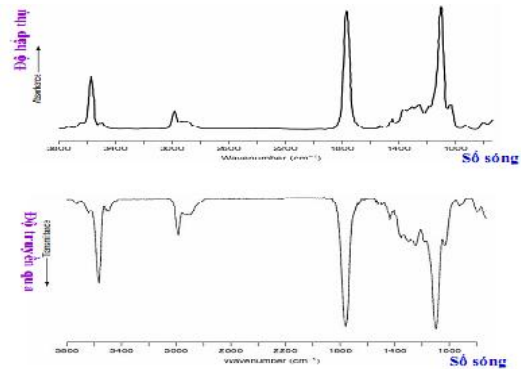


PH

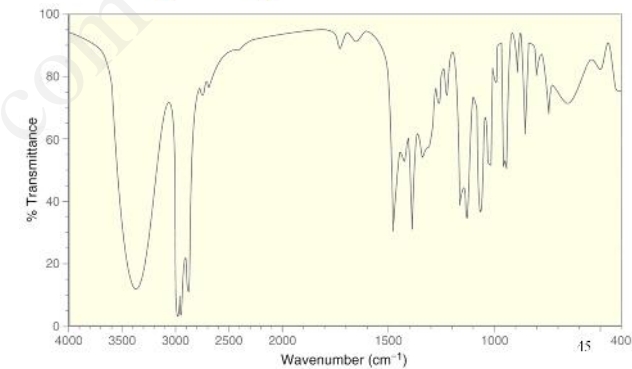
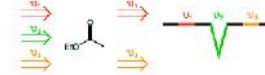


43

❖ M i l o i d a o n g t r o n g p h a n t h p t h m t t n s x á c

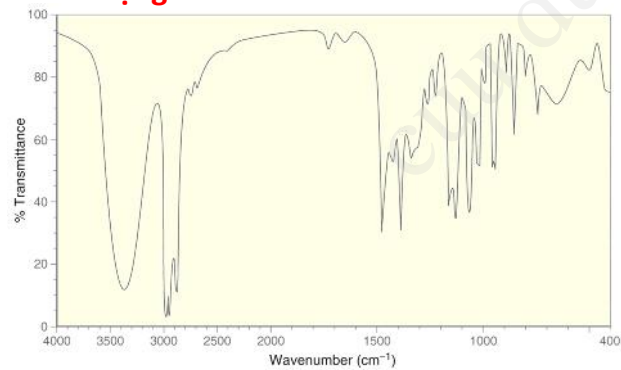
n h : % t r u y ̣ n q u a g i ̣ m d ̣ n k h i n ̣ n g l ̣ u ̣ n g ở t ̣ n s ̣ t ̣ u ̣ n g

ú n g b i h ̣ p t h u .



Đọc (giải) phổ IR

- Thông tin quan trọng trên phổ IR: **số sóng, cường độ và hình dạng mũi.**

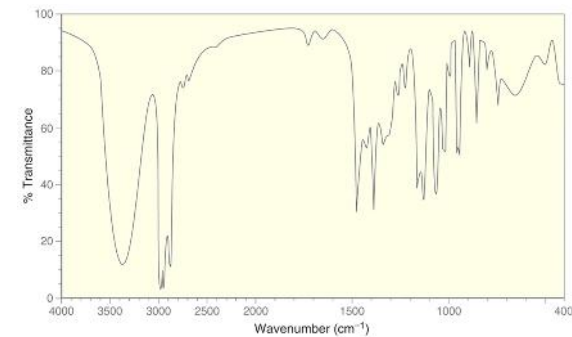


44

- Trục hoành biểu thị số sóng, cm^{-1}
- ν = tần số; c = vận tốc ánh sáng; λ = bước sóng

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda (\text{cm})}$$

- Số sóng tỉ lệ thuận với tần số \rightarrow tần số cao = năng lượng cao = số sóng cao**



46

Số sóng trên phổ IR

Định luật Hook

$$\tilde{\nu} = \left(\frac{1}{2\pi c} \right) \left(\frac{f}{m_{red}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

force constant (bond strength)

$$m_{red} = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)$$

- Liên kết **NGẮN** hơn, **BỀN** hơn và **NGUYÊN TỐ NHỎ** hơn sẽ hấp thụ năng lượng nhiều hơn → hấp thụ **TẦN SỐ CAO HƠN (SỐ SÓNG LỚN HƠN)**

Liên kết NGẮN hơn (mạnh hơn) sẽ hấp thụ năng lượng NHIỀU hơn (dao động nhanh hơn). Nguyên tố NHỎ hơn hấp thụ năng lượng NHIỀU hơn (dao động nhanh hơn). Khối lượng nguyên tử giảm nguyên tử Carbon **tăng** dần từ H → Cl dần dần giảm khối lượng → giảm năng lượng hấp thụ → số sóng giảm.

Giảm khối lượng, năng lượng liên kết còn lại trên **dài** hơn và yếu hơn → hấp thụ năng lượng → số sóng giảm.

Mối liên hệ giữa tần số dao động và khối lượng nguyên tử, năng lượng liên kết

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm ⁻¹)
<i>Frequency dependence on atomic masses</i>		
C—H	100 (420)	3000
C—D	100 (420)	2100
C—C	83 (350)	1200
<i>Frequency dependence on bond energies</i>		
C—C	83 (350)	1200
C=C	146 (611)	1660
C≡C	200 (840)	2200

- Tần số giảm khi khối lượng nguyên tử tăng
- Tần số tăng khi năng lượng liên kết tăng

Số sóng trên phổ IR

Định luật Hook

$$\tilde{\nu} = \left(\frac{1}{2\pi c} \right) \left(\frac{f}{m_{red}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

force constant (bond strength)

$$m_{red} = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)$$

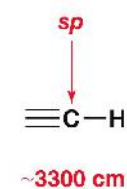
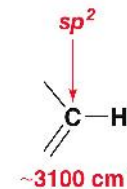
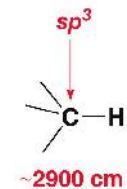
- Liên kết **NGẮN** hơn, **BỀN** hơn và **NGUYÊN TỐ NHỎ** hơn sẽ hấp thụ năng lượng nhiều hơn → hấp thụ **TẦN SỐ CAO HƠN (SỐ SÓNG LỚN HƠN)**

TABLE 2.1 IR Absorption Ranges

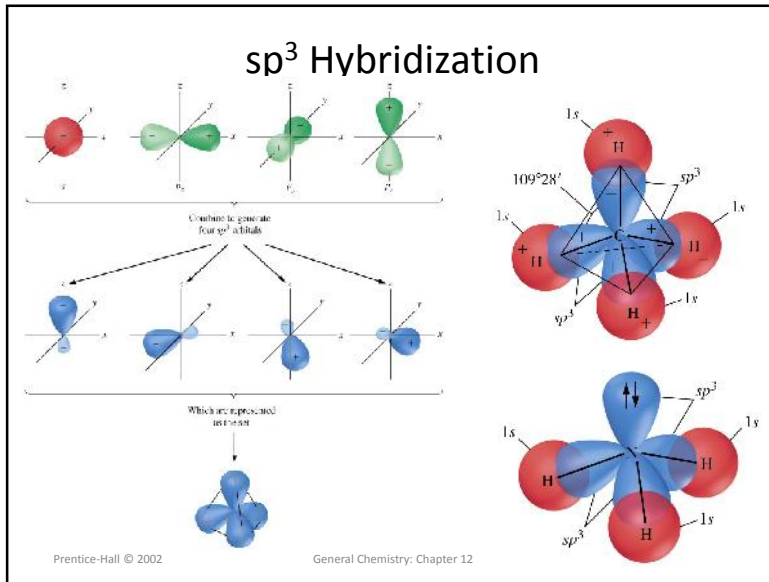
Bond Type	Force Constant / in dyn/cm	C—H	C—D	C—O	C—Cl
C—O	5.0 × 10 ⁵	~3000 cm ⁻¹	~2200 cm ⁻¹	~1100 cm ⁻¹	~700 cm ⁻¹
C=C	4.5 × 10 ⁵				
C=N	4.9 × 10 ⁵				
C≡C	9.7 × 10 ⁵				
C=O	12.1 × 10 ⁵				
C≡N	15.6 × 10 ⁵				
C—D	5.0 × 10 ⁵				
C—H	5.0 × 10 ⁵				
O—H	7.0 × 10 ⁵				

48

- ❖ Phổ IR giúp xác định các loại dao động có trong phân tử và các liên kết hay các nhóm chức có trong phân tử
- ❖ Các liên kết hay các nhóm chức: C-C; C=C; C≡C; C-H; C-O; C=O; C-N; O-H; N-H; C≡N ...

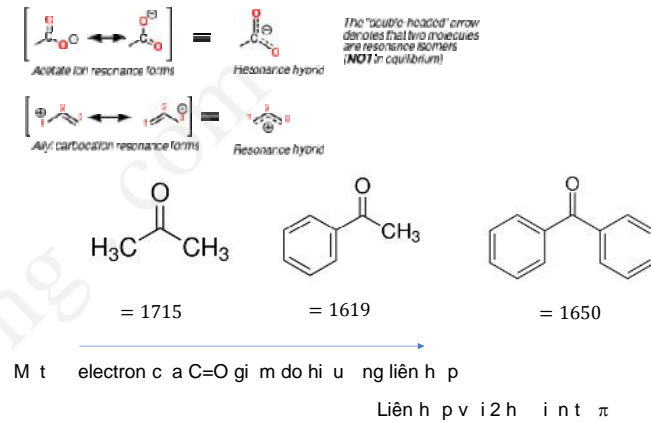


50



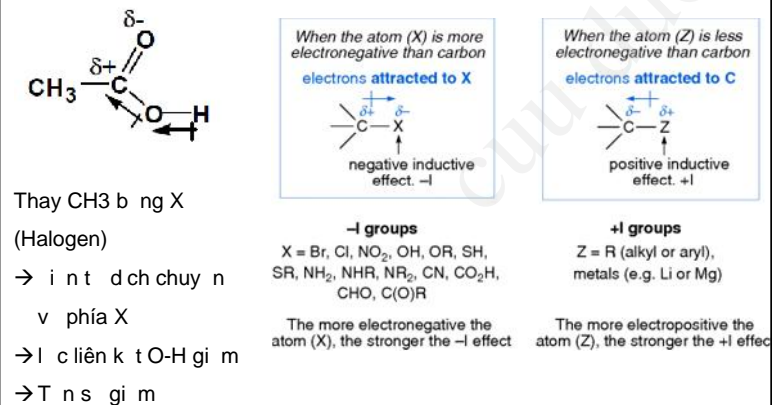
Các hiệu ứng ảnh hưởng đến tần số đặc trưng

• Hiệu ứng liên hợp (Conjugation effect)



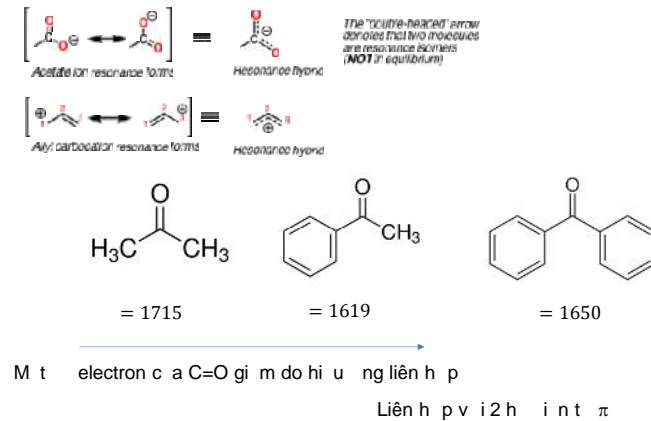
Các hiệu ứng ảnh hưởng đến tần số đặc trưng

• Hiệu ứng cảm ứng (Inductive effect)



Các hiệu ứng ảnh hưởng đến tần số đặc trưng

• Hiệu ứng liên hợp (Conjugation effect)



Các hiệu ứng ảnh hưởng đến tần số đặc trưng

• Hiệu ứng s-c-c ng m ch vòng

- H p ch t vòng 3 4, 5 c a hydrocarbon no, các góc liên k t u nh h n 90 \rightarrow h c s c c ng m ch vòng do b n hóa tr c a nguyên t Carbon không còn lai hóa ng u \rightarrow h ng s l c c àng l n \rightarrow t n s dao ng c àng l n

Các hiệu ứng ảnh hưởng đến tần số đặc trưng

• Hiệu ứng c u d ng

• Hiệu ứng dung môi và nh h ng c a tr ng thái t p h p

- T ng tác phân t ba tr ng thái t p h p khác nhau
 - Tr ng thái KHÍ, dao ng kéo giãn c a C=O s sóng 1742 cm^{-1}
 - Tr ng thái L NG, dao ng kéo giãn c a C=O s sóng 1718 cm^{-1} , do có s t ng tác gi a các nhóm phân c c
 - Tr ng thái R N, do có l c t ng tác gi a các phân t t ng dao ng kéo giãn gi m thêm 10 cm^{-1}
- phân c c a dung môi: DM phân c c: d ch chuy n t n s t ng i l n.

Các hiệu ứng ảnh hưởng đến tần số đặc trưng

• Hiệu ứng s-c-c ng m ch vòng

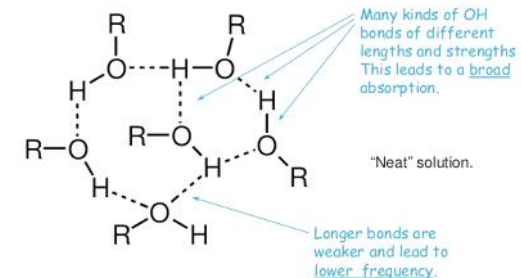
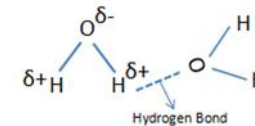
Lai hóa	Hằng số lực (Nm^{-1})
P	$4,09 \cdot 10^{-5}$
Sp^3	$4,79 \cdot 10^{-5}$
sp^2	$5,10 \cdot 10^{-5}$
Sp	$5,85 \cdot 10^{-5}$

Dao động hóa trị C-H (n_{as})	
Cyclopentan	2950 cm^{-1}
Cyclobutan	3000 cm^{-1}
Cyclopropan	3040 cm^{-1}

Dao động hóa trị C=O (n_{as})	
Cyclohexanone	1718 cm^{-1}
Cyclopentanone	1742 cm^{-1}
Cyclobutanone	1784 cm^{-1}

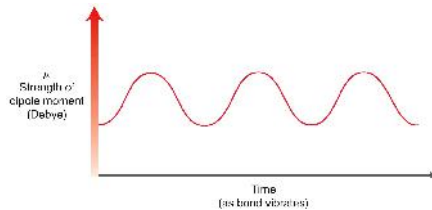
Các hiệu ứng ảnh hưởng đến tần số đặc trưng

• Liên kết hydro



Cường độ tín hiệu IR

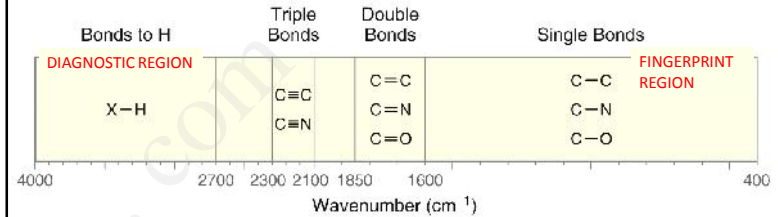
- Khi liên kết dao động kéo giãn, mô-men lưỡng cực cũng dao động
- Mô men lưỡng cực** $\mu = e \times d$; e: điện tích, d: khoảng cách giữa điện tích.
- Dao động của mô men lưỡng cực tạo nên điện trường quanh liên kết



59

Số sóng

- Vùng có số sóng $> 1500 \text{ cm}^{-1}$ gọi là **VÙNG NHÓM CHỨC**, vùng đặc trưng cho dao động các nhóm chức.

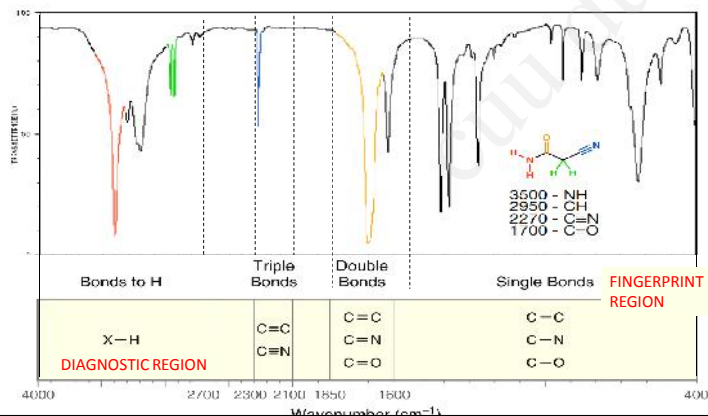


- Vùng có số sóng $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ gọi là **vùng vân tay**. Vùng này gồm nhiều dao động kéo giãn và dao động biến dạng của hầu hết liên kết đơn nên khó đọc hơn. Tuy nhiên, với hợp chất nhất định sẽ có vùng vân tay đặc trưng của các tín hiệu của hợp chất trùng lặp.

61

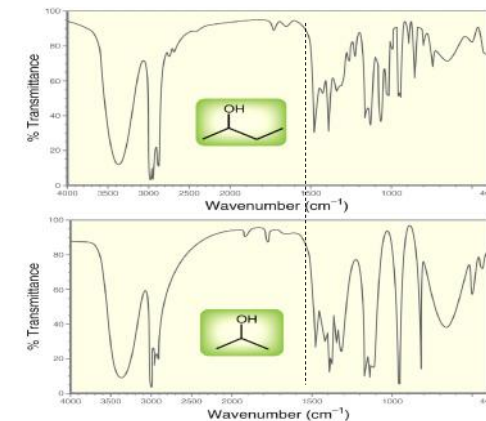
Số sóng

- Từ công thức định luật Hook và các đặc trưng liên kết, ta có được bảng xác định vùng số sóng của các liên kết



Số sóng

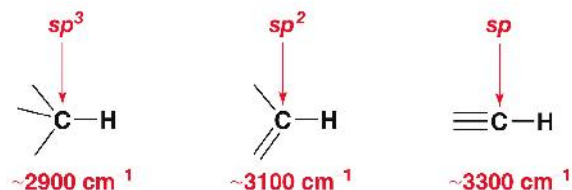
- Ví dụ: so sánh hai phổ



62

Số sóng vùng X-H

- So sánh số sóng của các liên kết sau



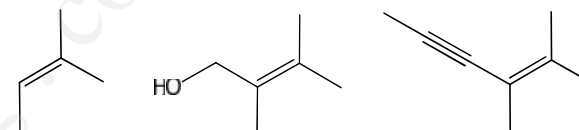
- Do sự lai hóa và che phủ của các orbital lai hóa tạo liên kết, liên kết trở nên ngắn hơn và bền hơn \rightarrow liên kết hấp thụ năng lượng ở số sóng cao hơn.

63

Số sóng vùng X-H

- Carbon bậc 4 không cho tín hiệu C-H trong vùng chức năng.

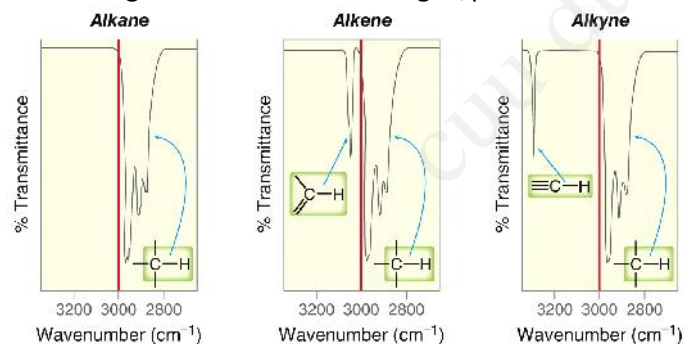
\rightarrow Dự đoán số sóng $> 3000\text{ cm}^{-1}$ (nếu có) thuộc các cấu trúc sau



65

Số sóng vùng X-H

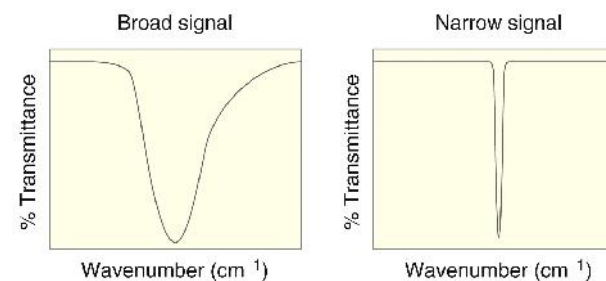
- Vùng số sóng $\approx 3000\text{ cm}^{-1}$ trên phổ hồng ngoại có thể cho thông tin về nhóm chức trong hợp chất



64

Hình dạng mũi IR – rộng – hẹp

- Dạng rộng và dạng nhọn

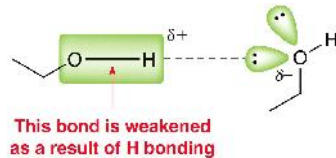


- Dao động kéo giãn O-H thường cho tín hiệu rộng

66

Hình dạng mũi IR – rộng – hẹp

- Liên kết O-H thường tạo liên kết Hydro \rightarrow làm yếu liên kết O-H

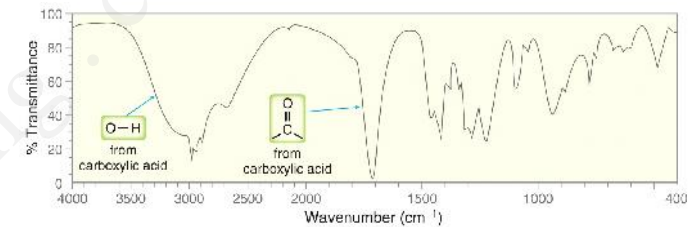
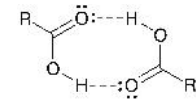


- Mẫu chứa **nhieu phân tử có liên kết O-H** ở các **cường độ khác nhau dẫn đến tín hiệu mũi O-H** trở nên dạng bầu tròn.
- Mũi của dao động kéo giãn O-H sẽ **nhọn và hẹp** nếu dung dịch **KHÔNG** tạo liên kết Hydro

67

Hình dạng mũi IR – rộng – hẹp

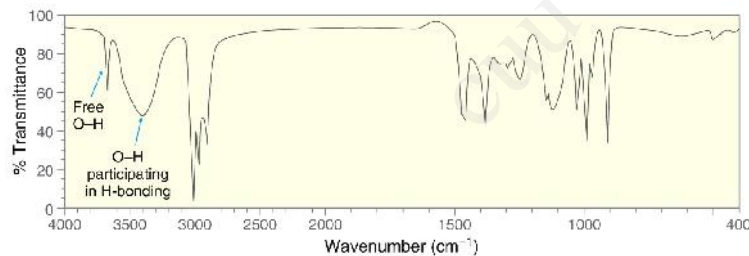
- Carboxylic acid cũng hình thành liên kết hydro \rightarrow mũi tròn bầu ở vùng 3000 cm^{-1} so với mũi bầu ở 3400 cm^{-1} đặc trưng của dao động kéo giãn của nhóm O-H.
- Mặt khác, do hình thành liên kết hydro giữa 2 phân tử acid \rightarrow tín hiệu rộng hơn.



69

Hình dạng mũi – rộng – hẹp

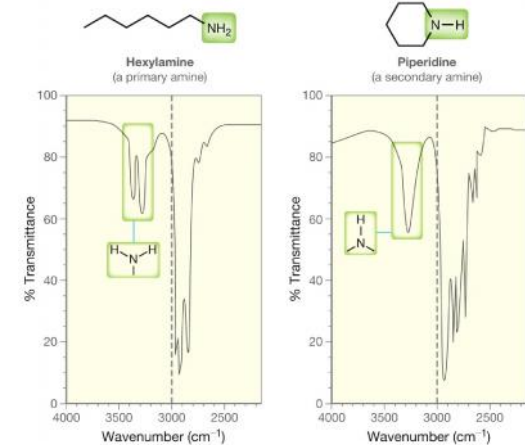
- Mẫu có nồng độ trung bình, cả mũi nhọn và tròn bầu đều xuất hiện do sự tồn tại của O-H liên kết hydro và O-H tự do.



68

Hình dạng mũi IR – mũi đôi

- Amin bậc 1 và bậc 2 có mũi dao động có cường độ mạnh.
- Ngoài ra, N-H cũng có khả năng tạo liên kết hydro nên mũi IR rộng.



70

Hình dạng mũi IR – mũi đôi

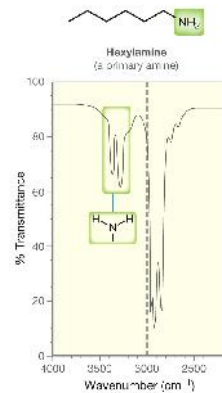
- Amin bậc 1 xuất hiện 2 đỉnh khá phức tạp.
- 2 liên kết N-H dao động theo 2 kiểu khác nhau nên tạo ra 2 tín hiệu khác nhau.



Symmetric stretching



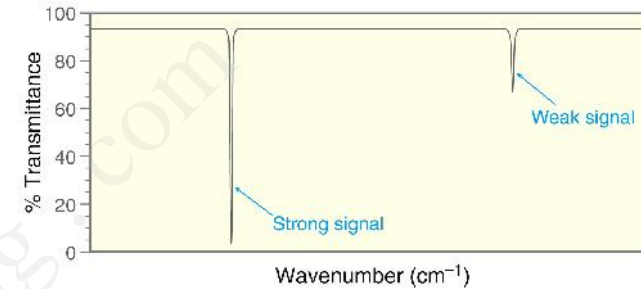
Asymmetric stretching



71

Cường độ mũi

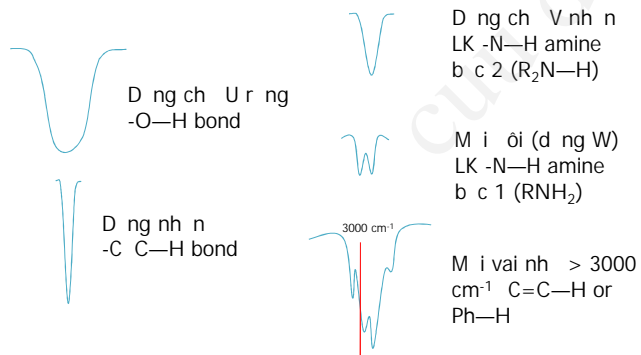
- Mũi hấp thu có nhiều cường độ: mạnh (s), yếu (w), trung bình (m)



73

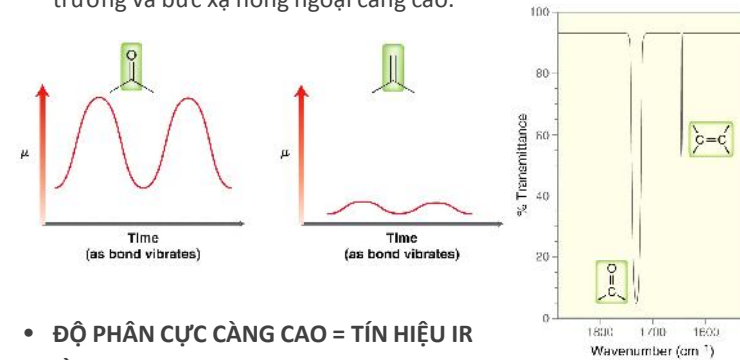
Tóm tắt dao động vùng có liên kết v i H (2700-4000 cm⁻¹)

- 2850-3000 dao động kéo giãn sp^3 C-H trong h u h t các h p ch t h u c
- > 3000 cm^{-1} hình d ã ng:



Cường độ tín hiệu IR

- Liên kết càng phân cực, khả năng tương tác giữa sóng điện trường và bức xạ hồng ngoại càng cao.



- ĐỘ PHÂN CỰC CÀNG CAO = TÍN HIỆU IR CÀNG MẠNH** (cường độ tăng)

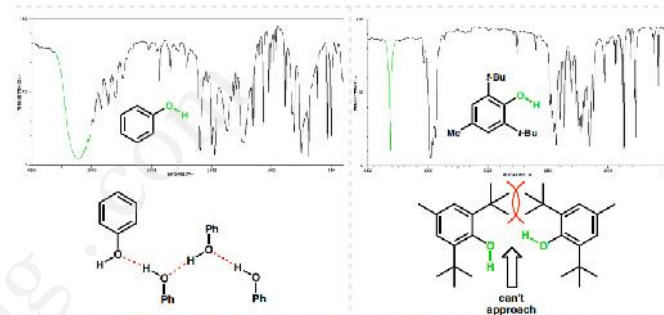
74

Cường độ tín hiệu IR

- Mũi có cường độ mạnh khi nhiều liên kết của cùng loại dao động
- Mặc dù liên kết C-H không phân cực nhiều, chúng thường có tín hiệu rất mạnh do có nhiều liên kết C-H.

75

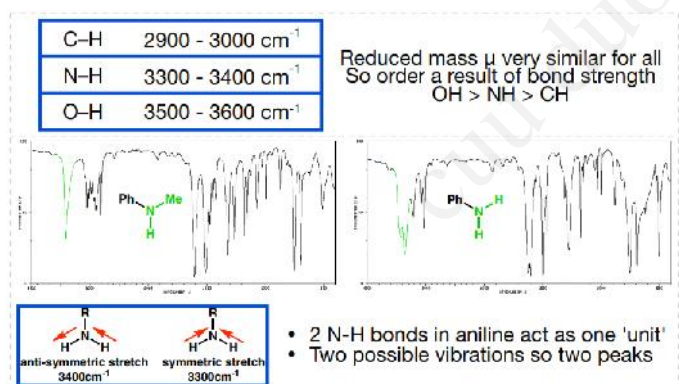
Số sóng vùng X-H & hình dạng mũi



- H-bonds vary in strength and length
- They cause a weakening of X-H bonds
- The range of strengths leads to a range of absorptions

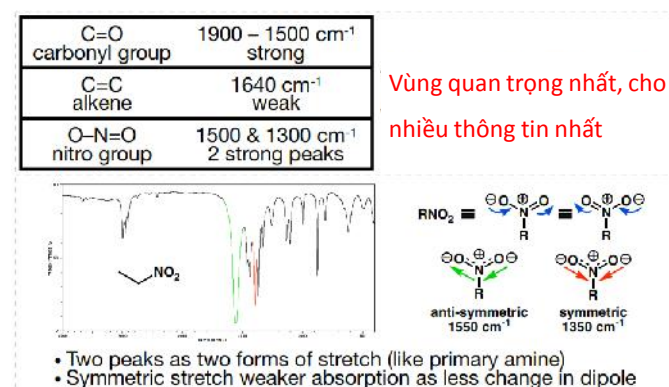
77

Số sóng vùng X-H & hình dạng mũi



76

Số sóng vùng liên kết đôi



78

Vùng nối đôi - Alkene

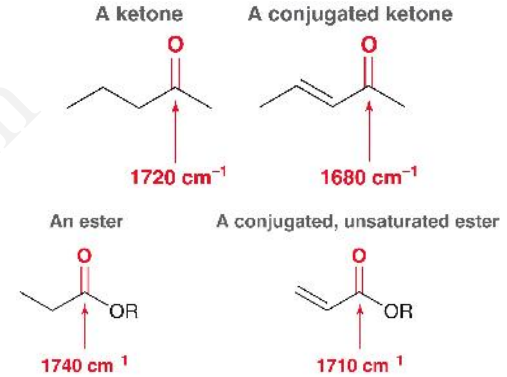
structure	wavenumber (cm ⁻¹)	comment
	1640 (m, sh)	m = medium sh = sharp
	1655 (m, sh)	More substituents the stronger the bond & higher absorption
 	1660 - 1675 (w)	<ul style="list-style-type: none"> More substituents = stronger bond But less change in dipole moment so reduced intensity Symmetrical alkenes close to no absorption

- sp² centres form stronger bonds as more s character ⇒ better orbital overlap
- C-H of alkene >3000 cm⁻¹
- C-H of alkyl <3000 cm⁻¹

79

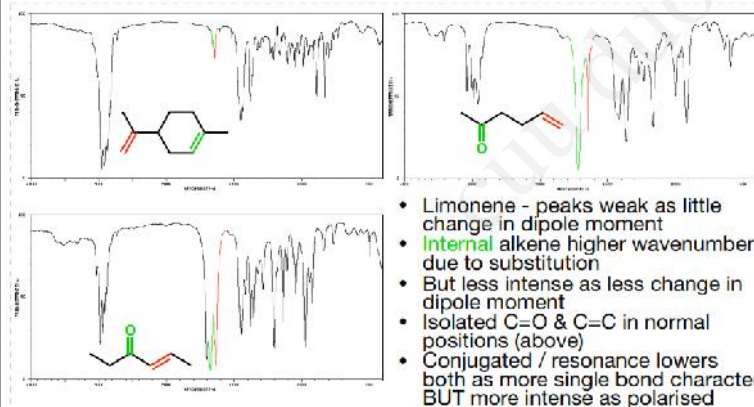
Số sóng vùng nối đôi – nhóm carbonyl

Ảnh hưởng của hệ liên hợp: **liên kết pi trong hệ liên hợp làm liên kết C=O yếu hơn** do hiệu ứng liên hợp → liên kết nghiêng về liên kết đơn hơn → **mũi dao động ở số sóng thấp hơn.**



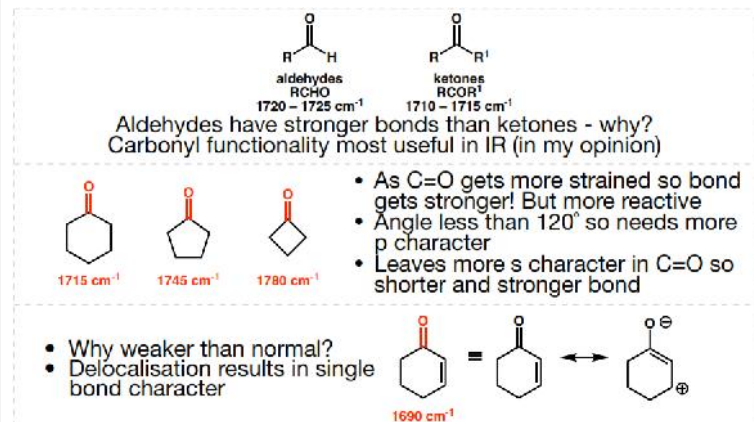
81

Vùng nối đôi – Alkene - Ví dụ



80

Vùng nối đôi – nhóm carbonyl



82

Carboxylic acid derivatives



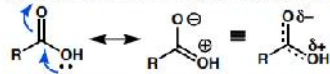
X = Cl 1815 cm^{-1}

Electronegative Cl drags electrons close making π bond shorter and stronger



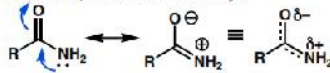
X = OH 1745 cm^{-1}

Stronger than ketone due to electronegative oxygen. But delocalisation of lone pair weakens π bond.



X = NH_2 1650 cm^{-1}

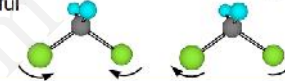
Amides have even weaker π bond due to increased delocalisation. Nitrogen is less electronegative so donates lone pair more readily.



83

Vùng vân tay

- 1500 cm^{-1} or less is fingerprint region - unique to a molecule
- But dull C-C, C-N & C-O roughly same reduced mass and bond strength - so nothing distinctive
- Deformations (or bending) occurs at low energy as well
- Very few are useful

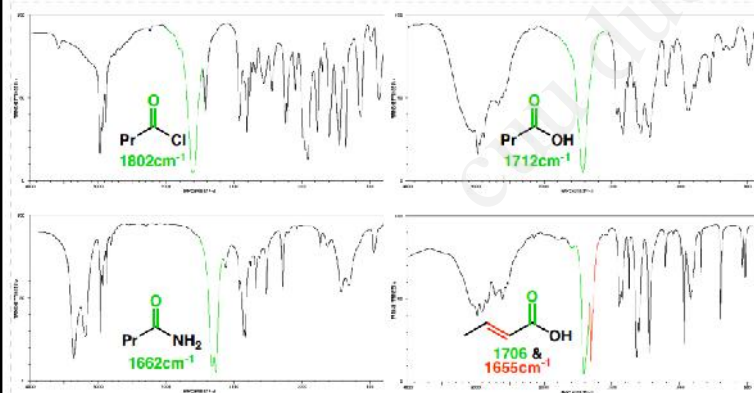


Summary of absorptions in IR spectra

Position of band	→ reduced mass	light atoms - high frequency
	→ bond strength	strong bond - high frequency
Strength of band	→ change in dipole moment	large dipole - strong band
Width of band	→ hydrogen bonding	strong H bond - weak band

85

Vùng nổi đôi – nhóm carbonyl-ví dụ



84

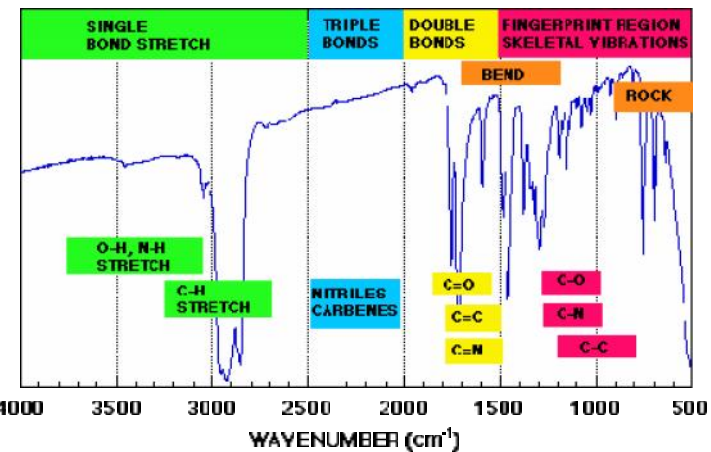
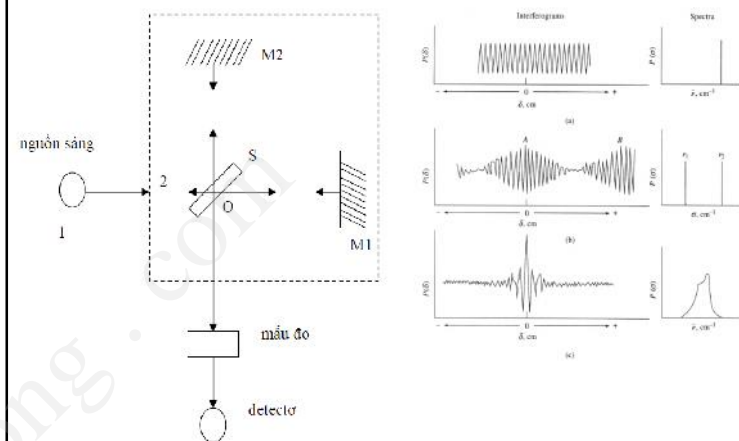


TABLE 17-3 Abbreviated Table of Group Frequencies for Organic Functional Groups

Bond	Type of Compound	Frequency Range, cm^{-1}	Intensity
C—H	Alkanes	2850–2970 1340–1470	Strong Strong
C=H	Alkenes ($>\text{C}=\text{C}<$)	3010–3095 675–995	Medium Strong
C≡H	Alkynes ($\text{—C}\equiv\text{C—H}$)	3300	Strong
C—H	Aromatic rings	3010–3100 690–900	Medium Strong
O—H	Monomeric alcohols, phenols	3590–3650	Variable
	Hydrogen-bonded alcohols, phenols	3200–3600	Variable, sometimes broad
	Monomeric carboxylic acids	3500–3650	Medium
	Hydrogen-bonded carboxylic acids	2500–2700	Broad
N—H	Amines, amides	3300–3500	Medium
C=C	Alkenes	1610–1690	Variable
C=C	Aromatic rings	1500–1600	Variable
C≡C	Alkynes	2100–2260	Variable
C—N	Amines, amides	1180–1360	Strong
C=N	Nitriles	2210–2280	Strong
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1050–1300	Strong
C=O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters	1600–1760	Strong
NO ₂	Nitro compounds	1500–1570 1300–1370	Strong Strong

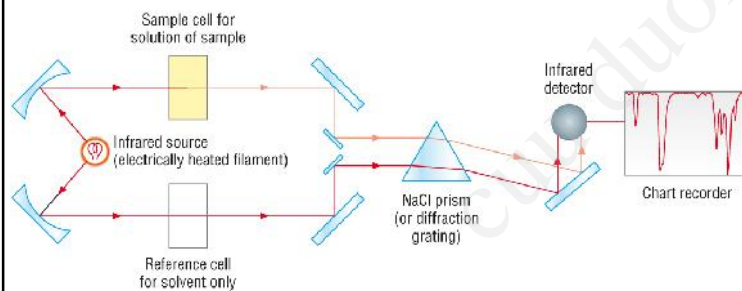
© 2007 Thomson Higher Education

PH K H NG NGO I B I N I FOURIER (FT-IR)



Ph k FTIR s d ng ngu n a s c do ó thu nh n toàn b ph cùng lúc và
gi i ph b ng bi n i Fourier \Rightarrow t c o ph nhanh và phn gi i cao.

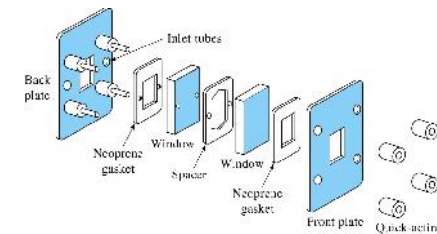
PH K H NG NGO ITÁN S C



CHU N B M U O I R

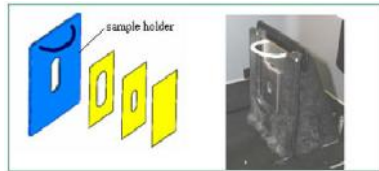
1. M u l ng

L y l l ng dung d ch nh



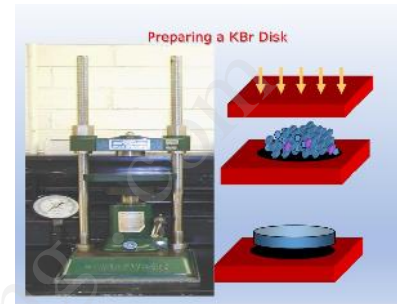
2. M u r n d n g m à n g:

truy n qua trong vùng IR (Si)



Ép viên nén KBr

1-2%wt m u c tr n v i KBr và ép thành viên m n g trong su t.



**Nguyên nhân viên ép không t
yêu c u**

- H n h p KBr không m n
- M u ch a khô
- T l g i a m u:KBr cao
- Viên ép quá dày
- L c ép ch a l n

M u r n d n g b t:

- Ép viên nén KBr
- Hòa tan m u trong dung d ch phù h p t o dung d ch (CH_2Cl_2)
- Nujol mulls

Nujol ($\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-2}$) mulls

S d n g khi m u r n không th hòa tan c trong dung d ch trong su t IR và khó kh n trong v i c t o viên nén

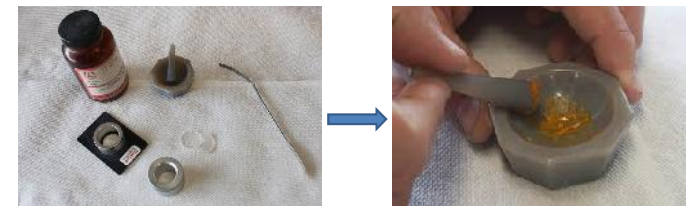


TABLE 17-2 Common IR Window Materials

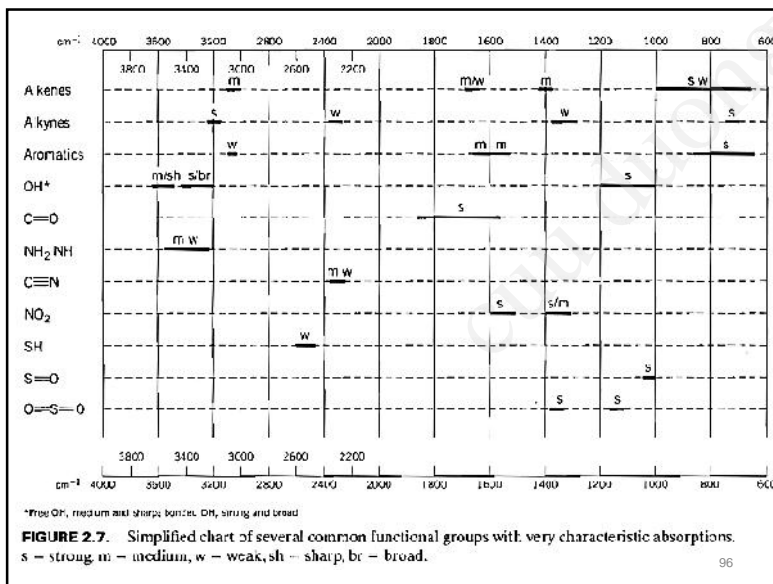
Window Material	Applicable Range, cm^{-1}	Water Solubility, g/100 g H_2O , 20°C
Sodium chloride	40,000–625	36.0
Potassium bromide	40,000–385	65.2
Potassium chloride	40,000–500	34.7
Cesium iodide	40,000–200	160.0
Fused silica	50,000–2,500	Insoluble
Calcium fluoride	50,000–1,100	1.51×10^{-3}
Barium fluoride	50,000–770	0.12 (25°C)
Thallium bromide-iodide, KRS-5	16,600–250	<0.0476
Silver bromide	20,000–285	1.2×10^{-7}
Zinc sulfide, Irtran-2	10,000–715	Insoluble
Zinc selenide, Irtran-4	10,000–515	Insoluble
Polyethylene	625–30	Insoluble

© 2007 Thomson | Springer Education

Hạn chế

- Mặc dù phương pháp phổ dao động là một trong những phương pháp hữu hiệu nhất để xác định các chất vô cơ tính chất của nó, nhưng cũng đáng lưu ý rằng trong nghiên cứu khoa học các ngành trong khi tìm kiếm công nghệ, phương pháp này cũng có những hạn chế nhất định:
- Bản đồ phổ phương pháp phổ hồng ngoại KHÔNG cho biết phân tử lượng (trừ trường hợp đặc biệt).
- Nói chung phổ hồng ngoại KHÔNG cung cấp thông tin về các vị trí liên kết của các nhóm chức khác nhau trên một phân tử.
- Chỉ riêng phổ hồng ngoại thì đôi khi chưa thể biết đó là chất nguyên chất hay chất hỗn hợp vì có trường hợp 2 chất có phổ hồng ngoại giống nhau.

•97



96

Ứng dụng:

1. Nhận biết các chất

- Trước khi ghi phổ hồng ngoại, nói chung ta đã có thể có nhiều thông tin về hợp chất hóa học nhờ phân tích nghiên cứu, như: trạng thái vật lý, độ bền ngoài, tan, điểm nóng chảy, điểm sôi. Nếu có thể thì cần biết thành phần của chất nguyên chất hay hỗn hợp.
- Sau khi ghi phổ hồng ngoại, nội dung nghiên cứu là hợp chất thu được thì trước tiên nghiên cứu vùng dao động cơ bản của H để xác định xem mẫu thu được là hợp chất vòng thơm hay mạch thẳng hay khác.

•98

Ứng dụng :

- Sau đó nghiên cứu các **vùng tần số nhóm** xác định có hay không có các nhóm chức.
- Trong môi trường hợp ví dụ cụ thể (giải thích) và tìm các tần số đặc trưng không nhầm lẫn với các tần số toàn diện về mặt nghiên cứu, nhưng có lẽ có thể suy đoán các kiểu hoặc loại hợp chất.

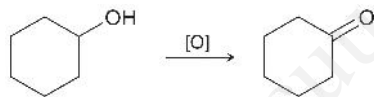
2. Xác định tính khí.

3. Phân tích định lượng.

•99

Sử dụng phổ IR để phân biệt hợp chất

- Phổ IR có thể được dùng để nhận biết các phản ứng chuyển nhóm chức. VD



- Xác định nhóm chức và mô tả cách sử dụng IR để xác định thành phần sản phẩm phản ứng

