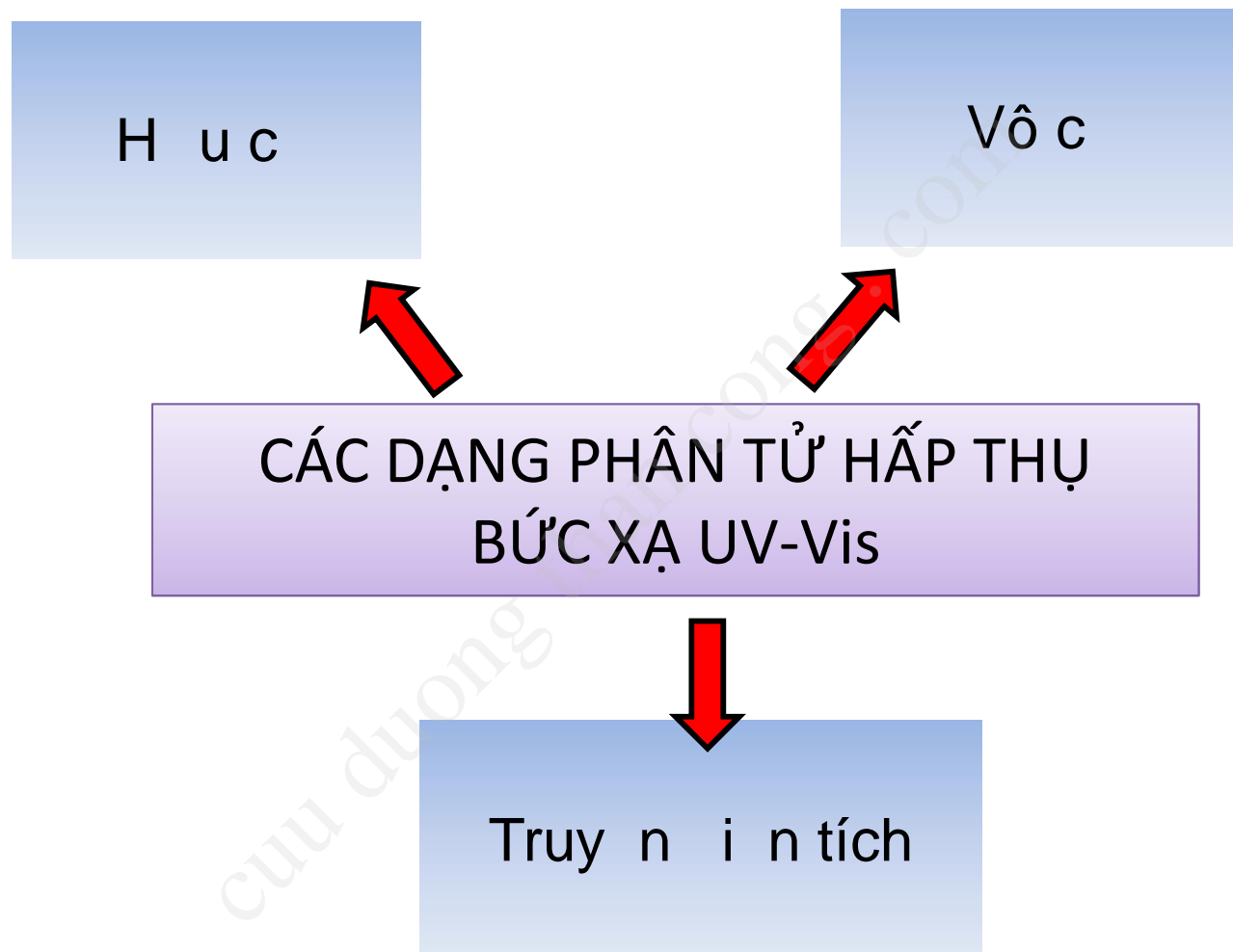


Chương 2: PHÂN TÍCH NGOẠI KHÍ N

(UV-Vis Spectroscopy)

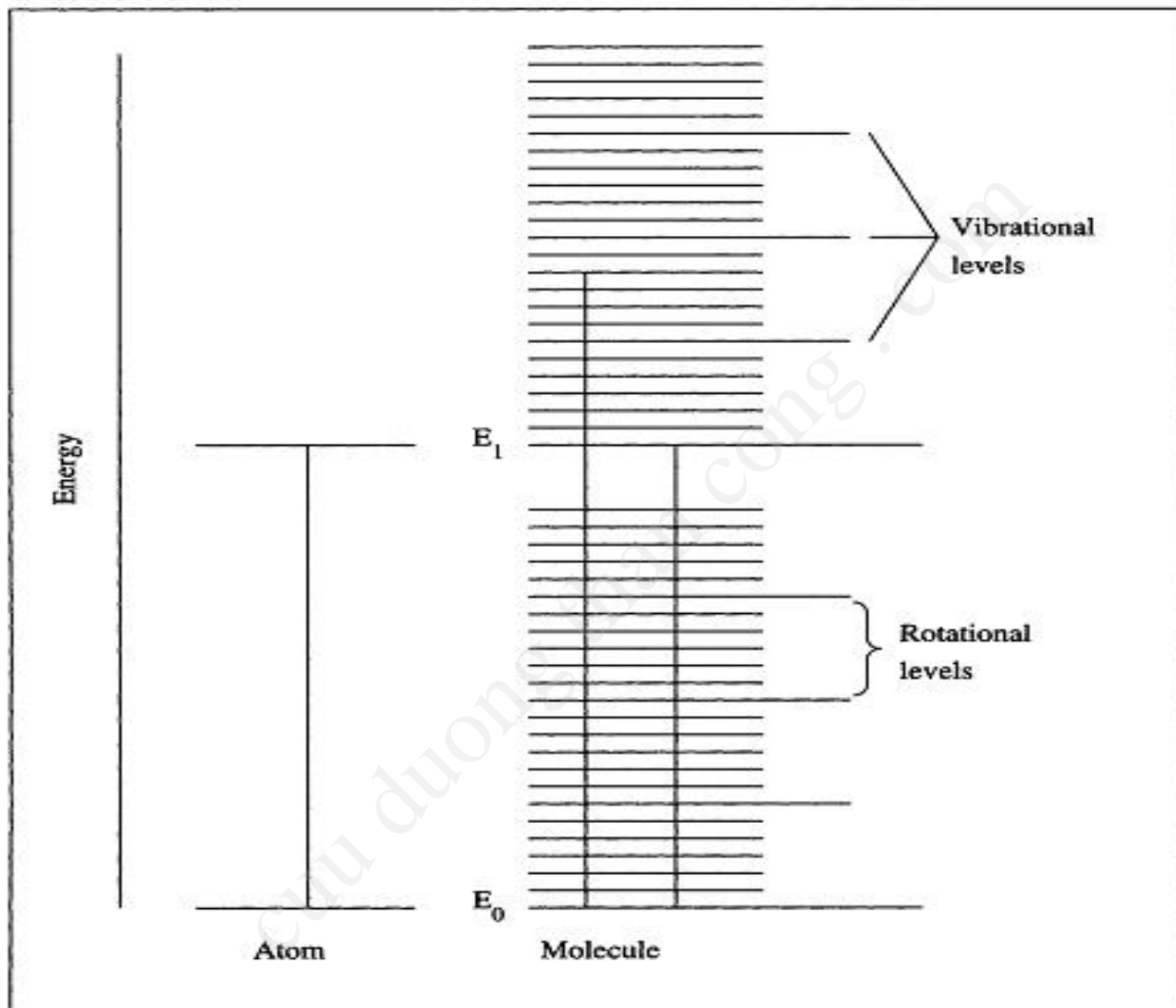


- Hợp chất hữu cơ
 - Là hợp chất mà phân tử có chứa nguyên tử C
 - Vd: C_6H_6 , C_3H_4
- Vô cơ
 - Hợp chất hóa học không chứa C
 - VD: kim loại chuyển tiếp, nguyên tố lanthanide and actinide
 - Cr, Co, Ni, etc..
- Truy nguyên tính

Là một phức mà trong đó một phần là tâm cho điện tử và phần khác nhận điện tử.

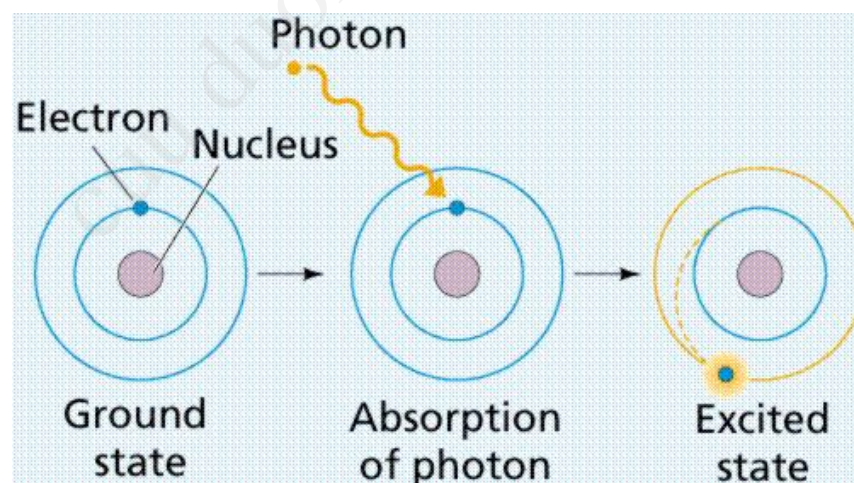
 - Vd. Phức s t (III) thiocyanate

- Vùng phổ UV-Vis thường được chia làm 3 vùng chủ yếu: cận UV (185–400 nm), khả kiến (400–700 nm) và cận hồng ngoại (700–1100 nm).
- Nguyên nhân của sự hấp thụ trong vùng này chủ yếu là sự tương tác của các photon bức xạ với các ion hay phân tử của mẫu.
- Sự hấp thụ xảy ra khi có sự tương tác giữa năng lượng photon và năng lượng các liên kết ngoài cùng (của ion hay phân tử) hấp thụ.
- Kết quả của sự hấp thụ là có sự biến đổi năng lượng liên kết của phân tử. Vì vậy phổ UV-Vis cũng gọi là phổ liên kết.



Gi n m c n ng l ng c a nguyên t và phân t

- Sự hấp thụ năng lượng trong vùng ánh sáng tử ngoại gần (190-400nm) và khả kiến (400-780nm) của các chất gây ra sự chuyển dịch của các electron từ trạng thái cơ bản sang trạng thái kích thích.
- Biểu hiện bên dưới sự tương quan giữa năng lượng hấp thụ theo bước sóng của một chất cho gọi là phổ UV-Vis của chất ấy trong interval xác định.



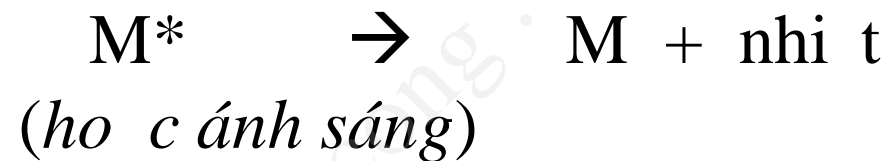
Ba dạng dịch chuyển của electron:

- Các electron liên kết (electron s, p, n)
- Các electron l p d, f
- Các electron truyền i n tích

Quá trình cảm biến

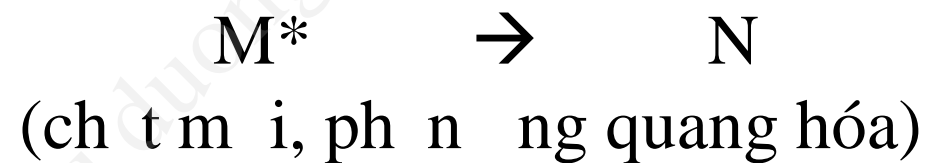


$$10^{-8} - 10^{-9}s$$



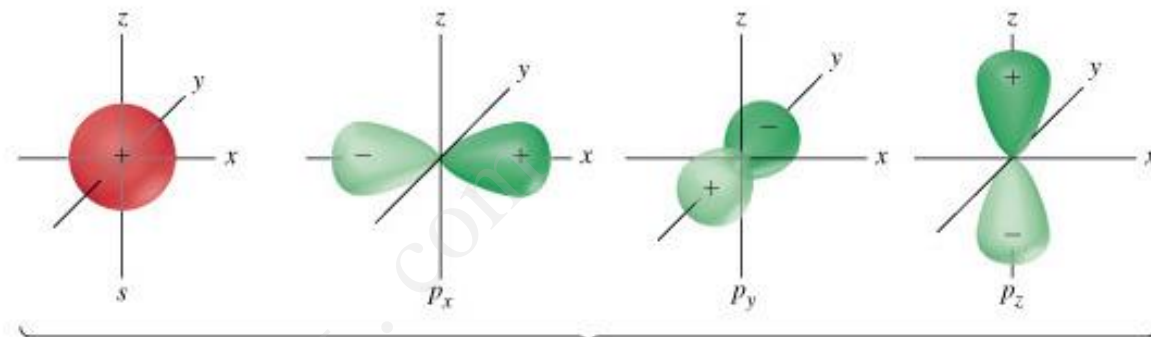
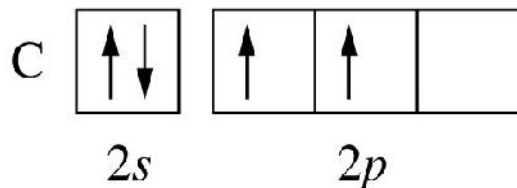
$$\frac{h\nu}{c}$$

$$10^{-8} - 10^{-9}s$$

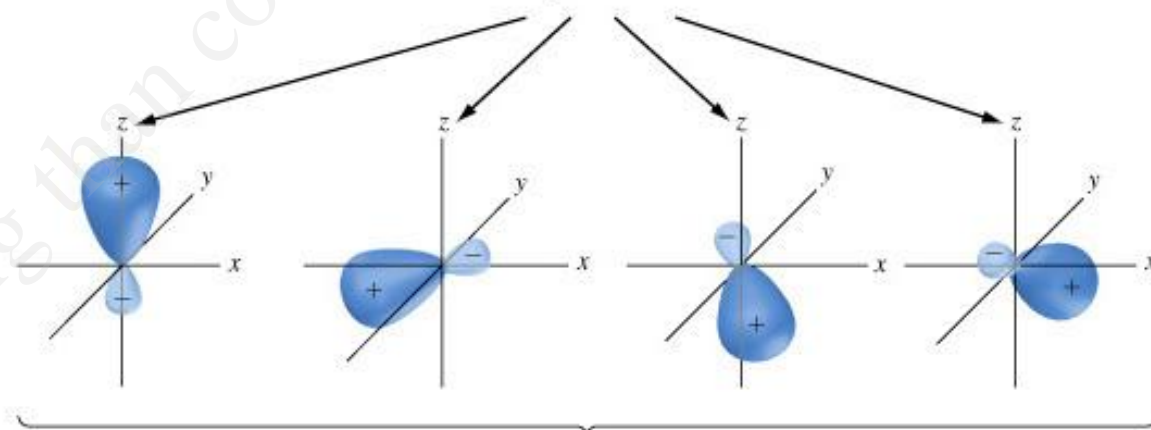


Lai hóa AO - sp^3 Hybridization

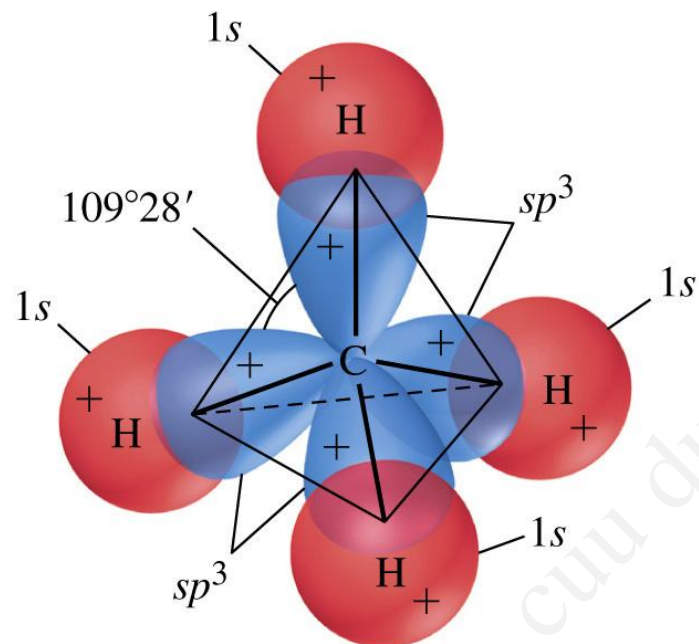
Ground state



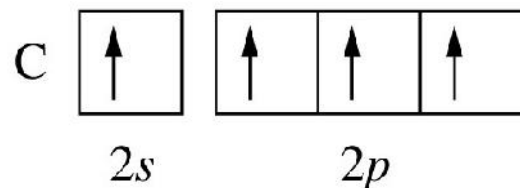
Combine to generate
four sp^3 orbitals



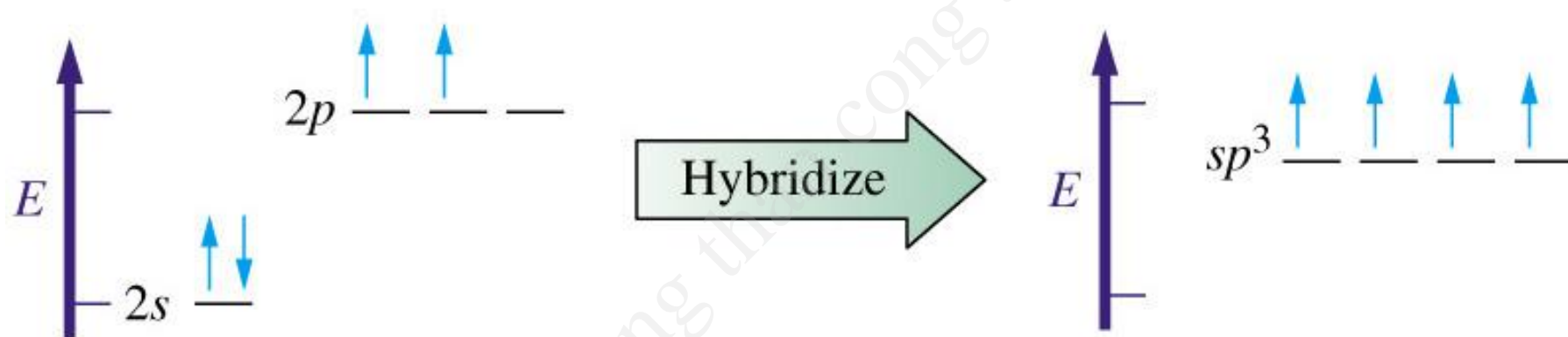
Which are represented
as the set



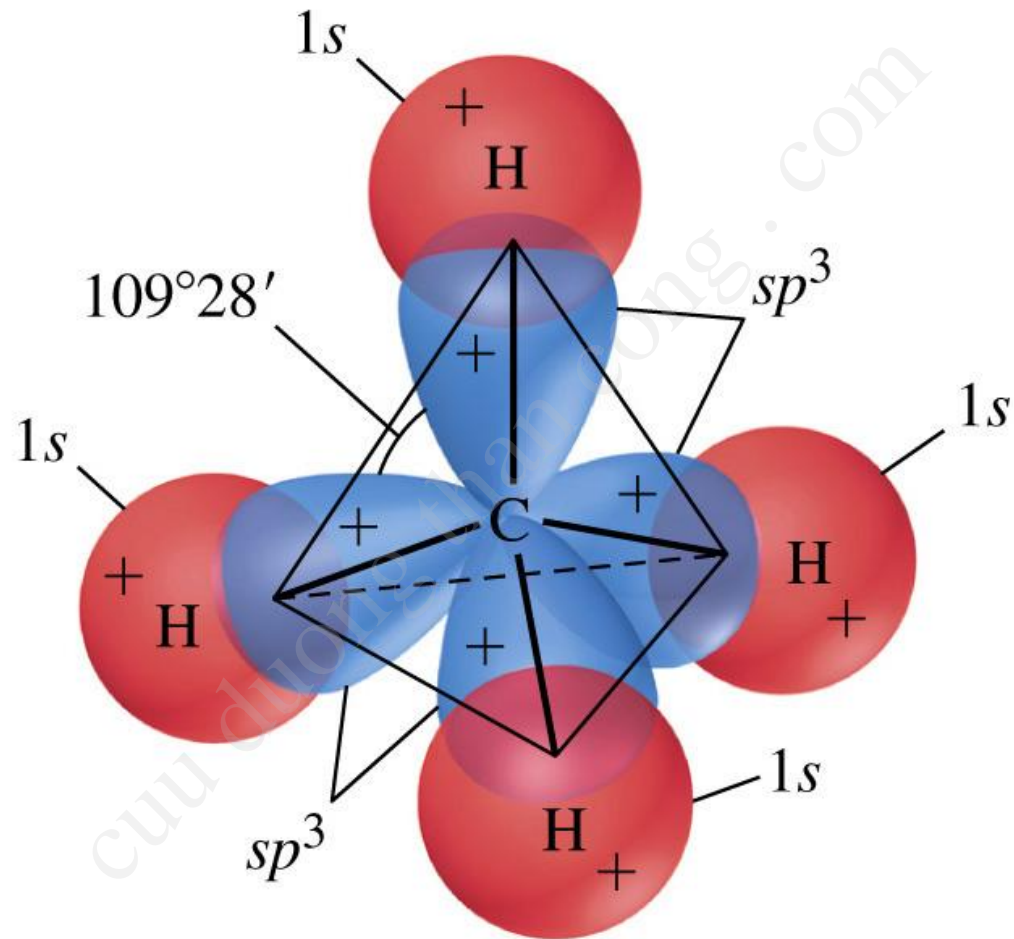
Excited state



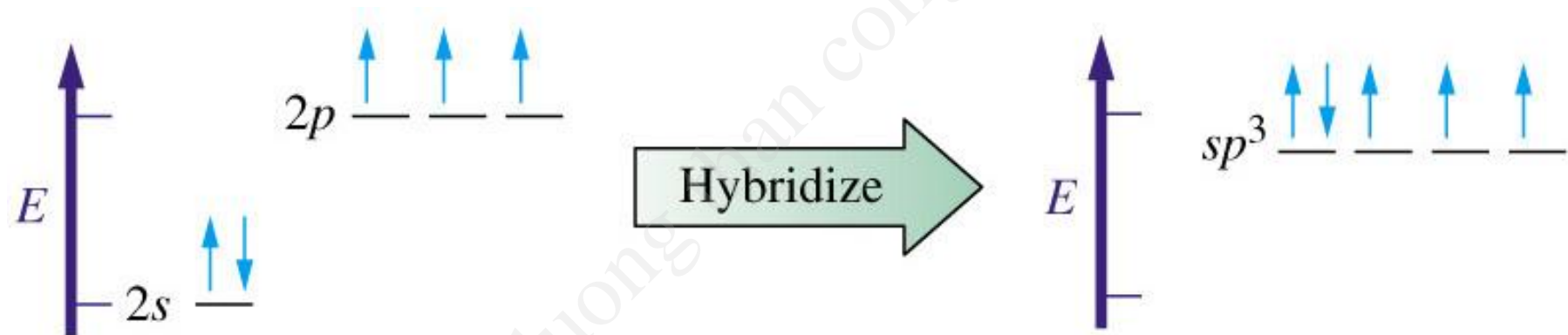
sp^3 Hybridization



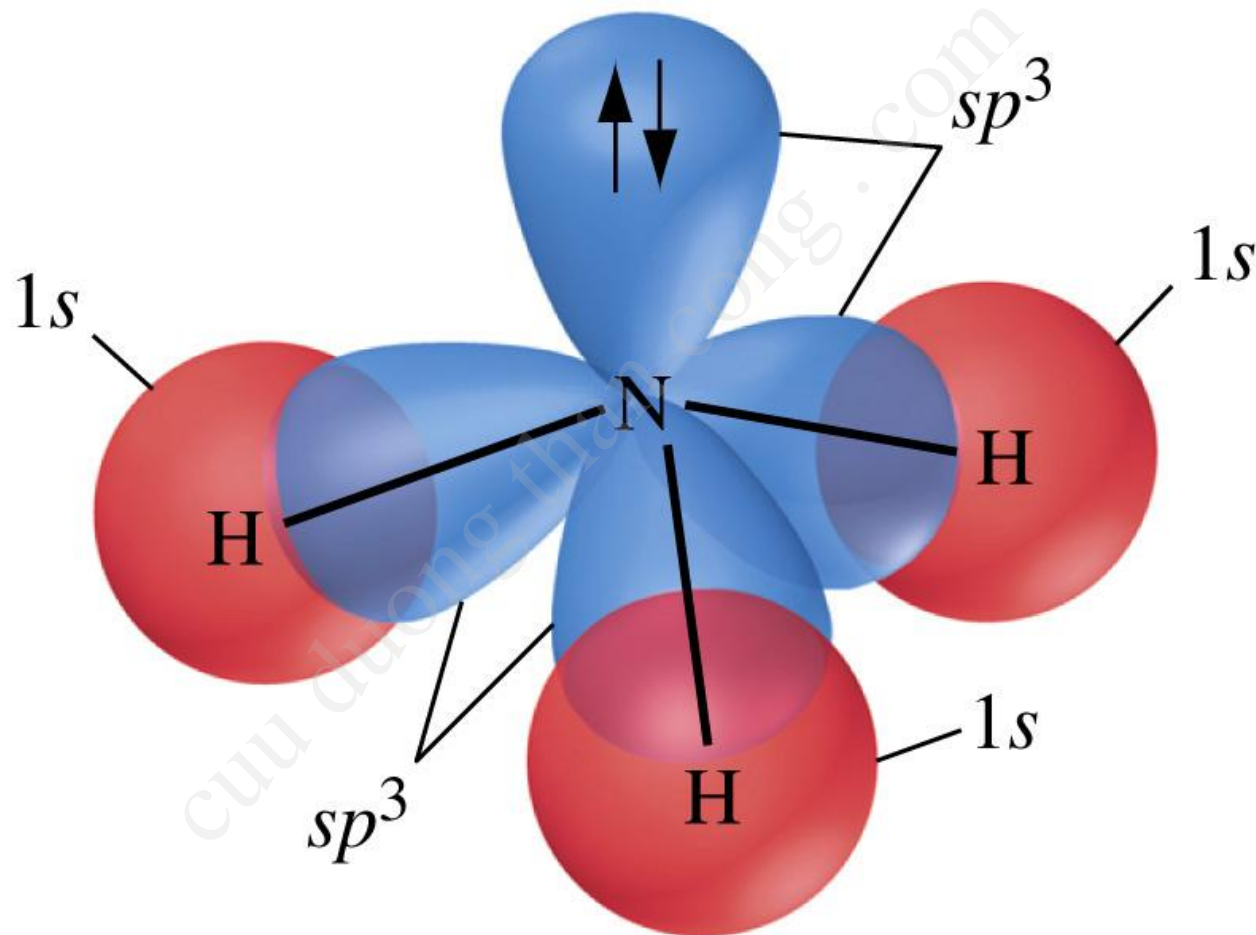
Bonding in Methane



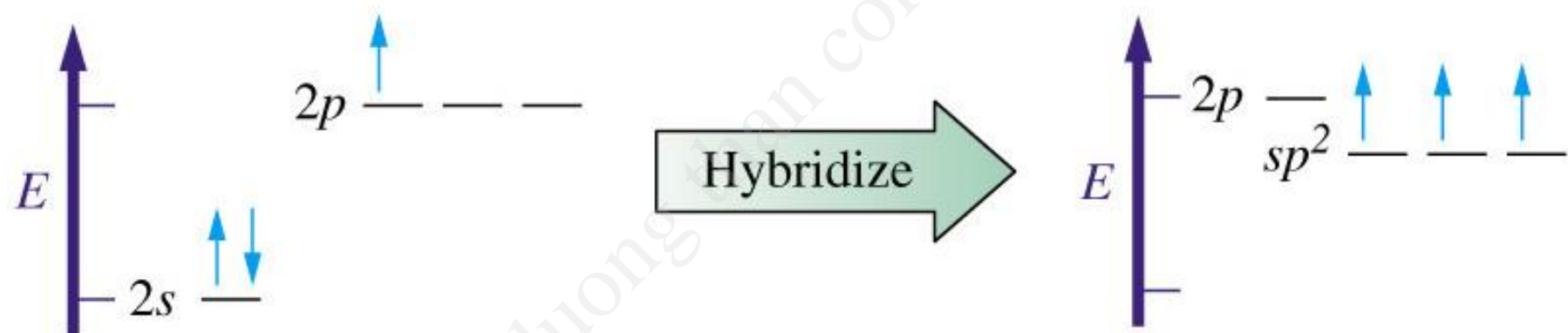
sp^3 Hybridization in Nitrogen



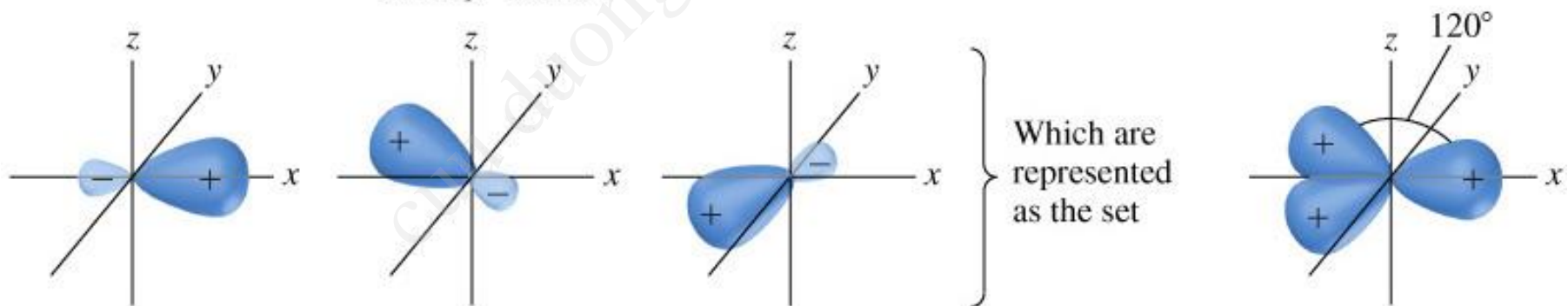
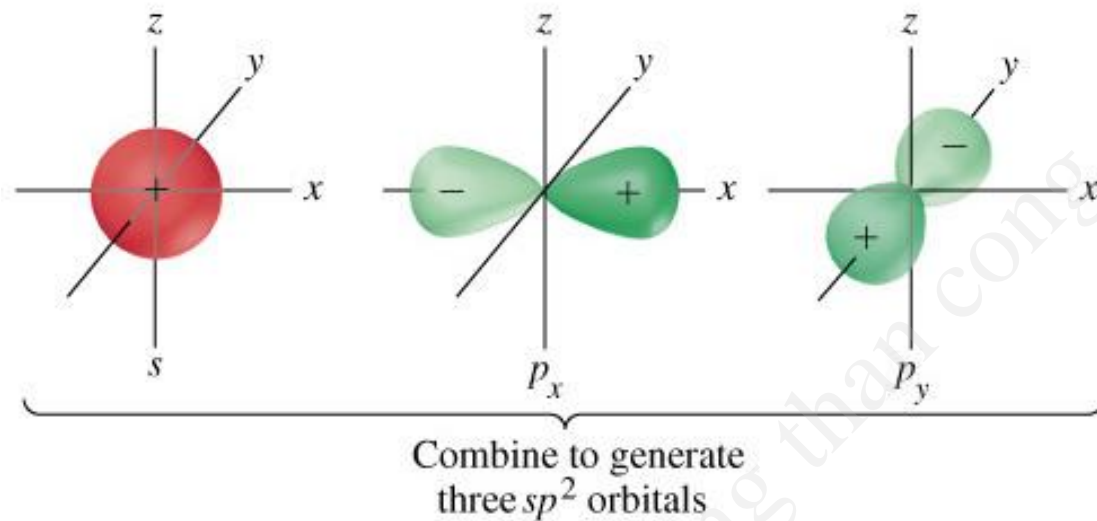
Bonding in Nitrogen



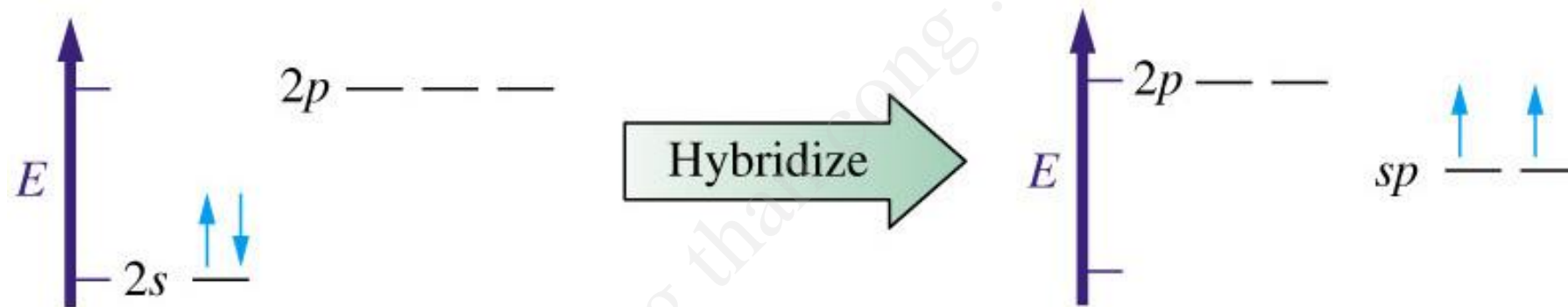
sp^2 Hybridization



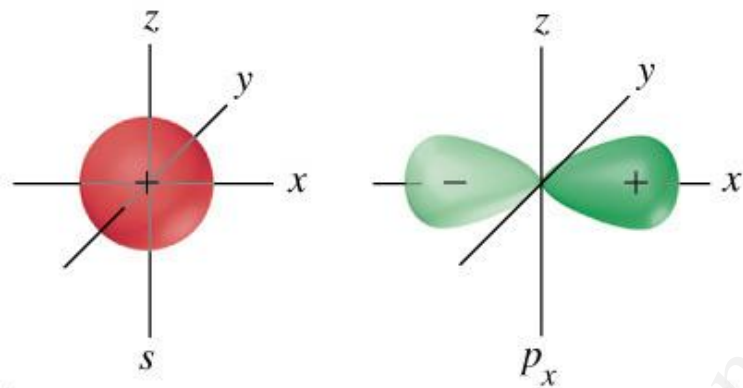
Orbitals in Boron



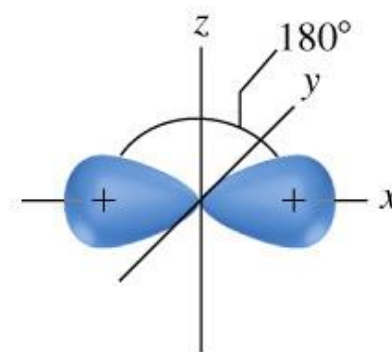
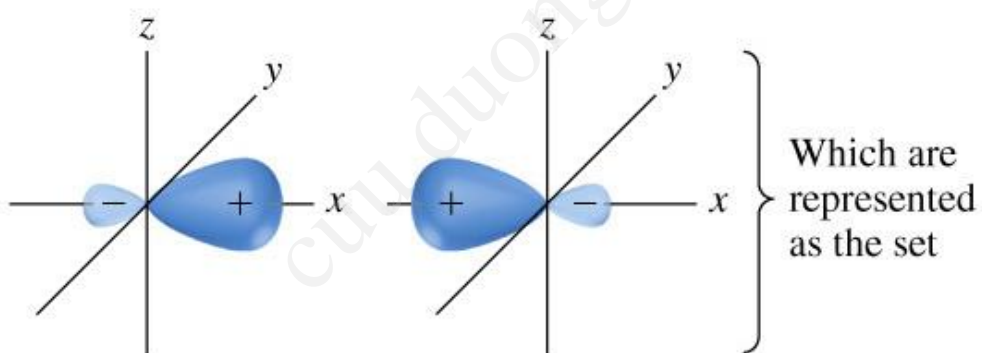
sp Hybridization



Orbitals in Beryllium



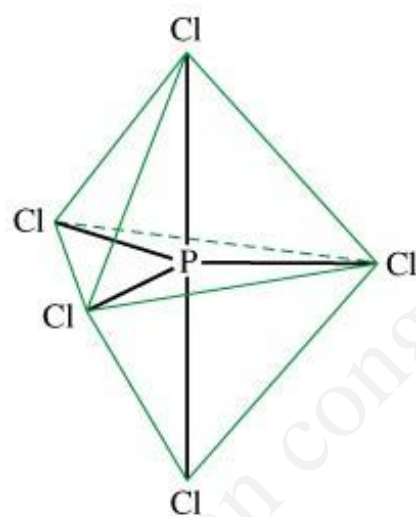
Combine to generate
two sp orbitals



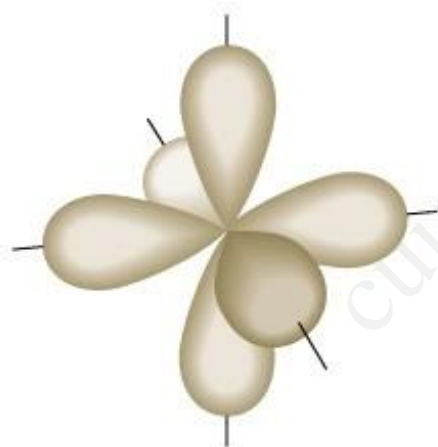
sp^3d and sp^3d^2 Hybridization



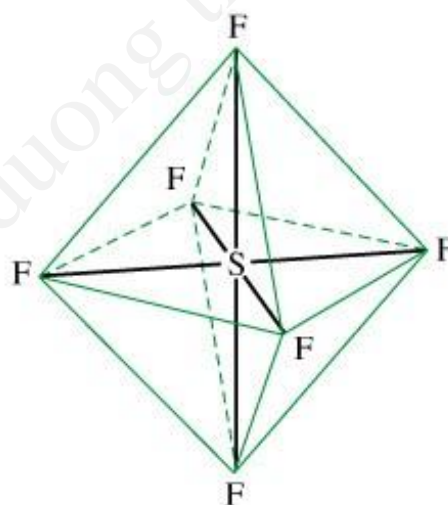
(a) sp^3d orbitals



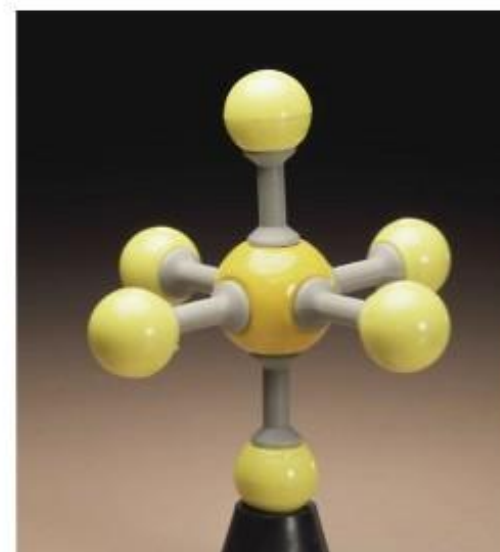
Trigonal-bipyramidal structure



(b) sp^3d^2 orbitals

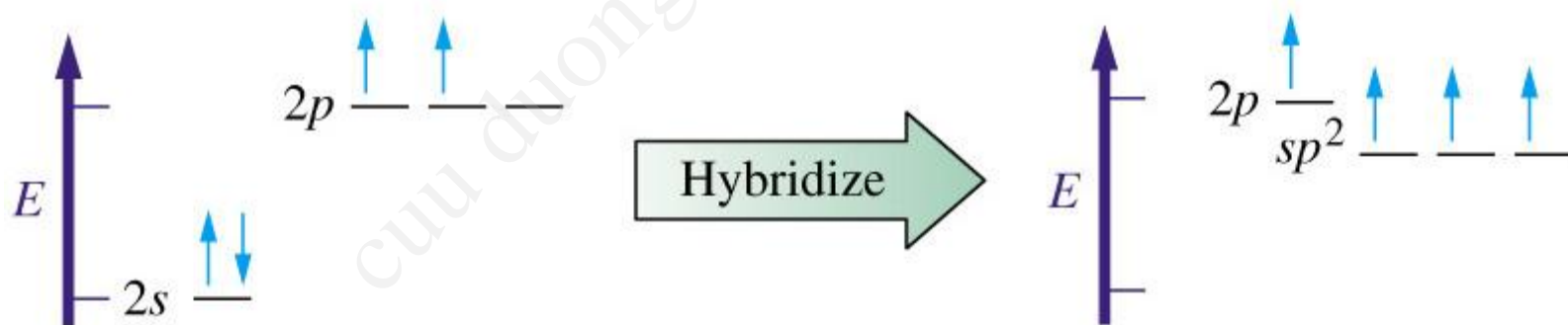


Octahedral structure

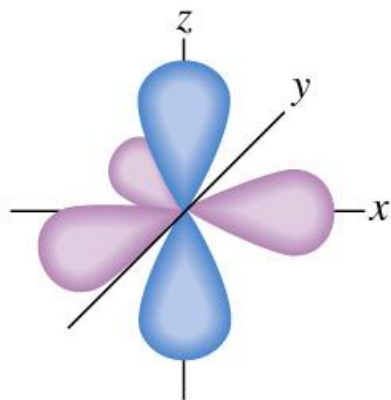


12-4 Multiple Covalent Bonds

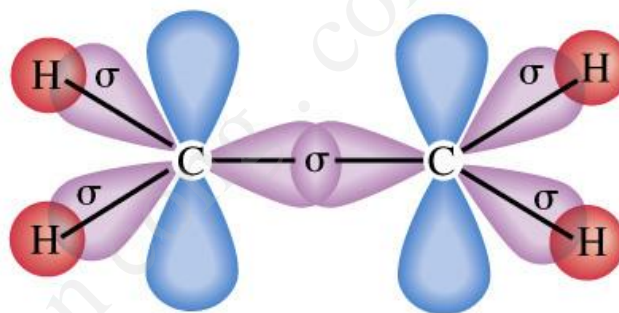
- Ethylene has a *double* bond in its Lewis structure.
- VSEPR says trigonal planar at carbon.



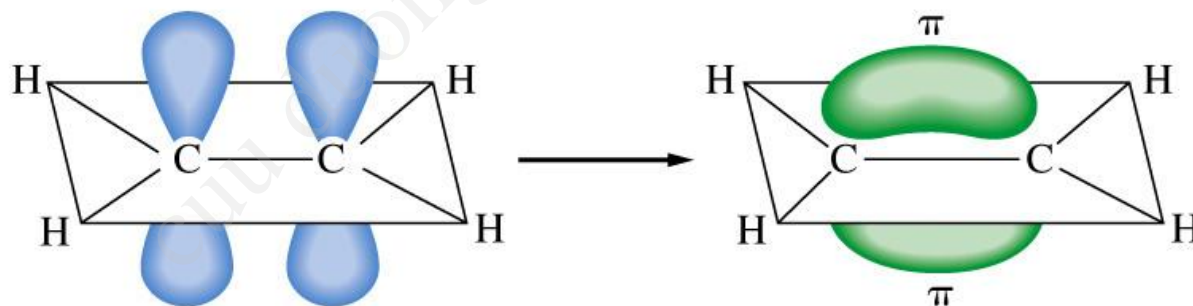
Ethylene



The set of orbitals $sp^2 + p$



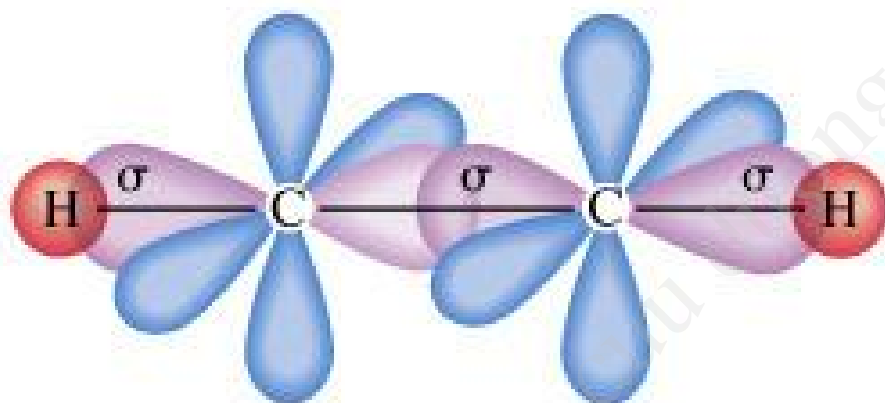
Sigma (σ) bonds



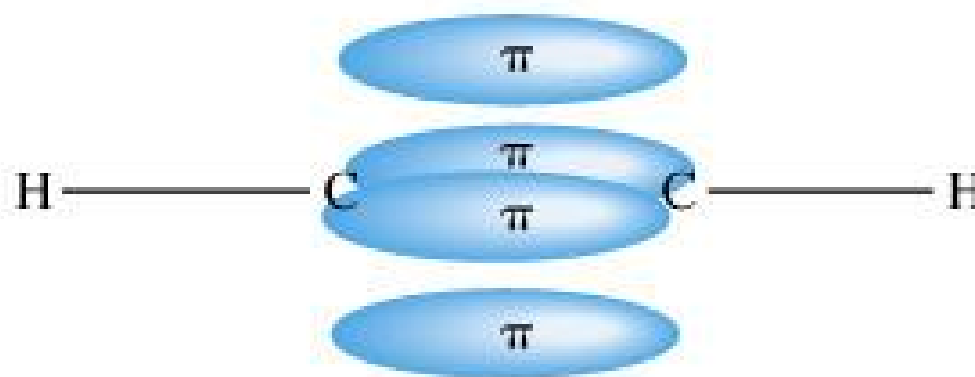
Overlap of p orbitals leading to pi (π) bond

Acetylene

- Acetylene, C_2H_2 , has a *triple* bond.
- VSEPR says linear at carbon.



Formation of σ bonds



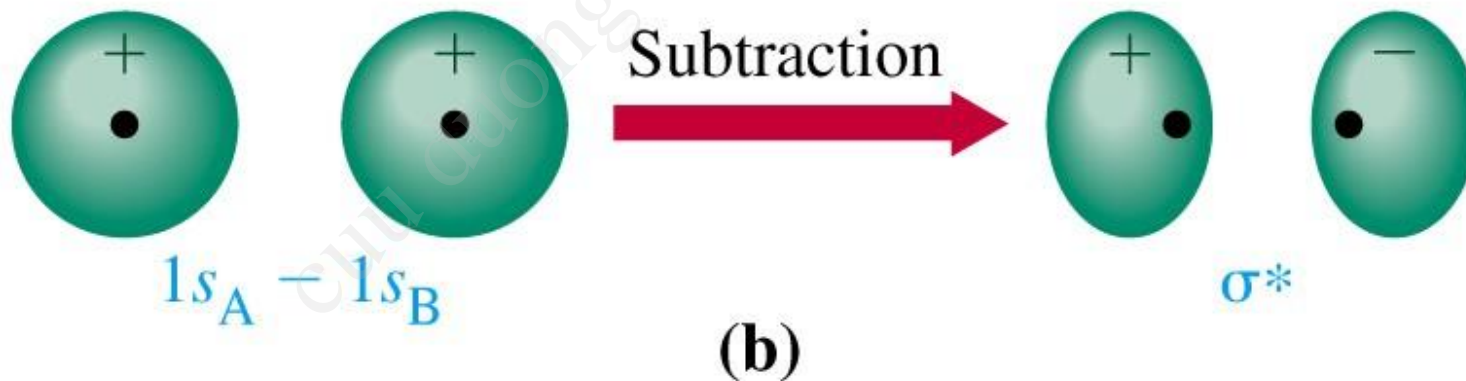
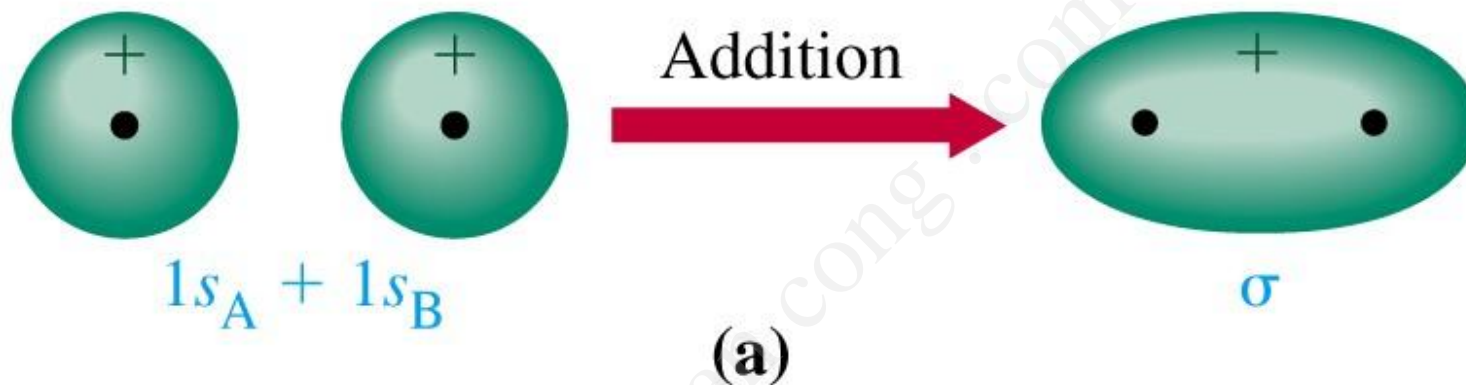
Formation of π bonds

12-5 Molecular Orbital Theory

- Atomic orbitals are isolated on atoms.
- Molecular orbitals span two or more atoms.
- LCAO
 - Linear combination of atomic orbitals.

$$\psi_1 = \psi_1 + \psi_2 \qquad \psi_2 = \psi_1 - \psi_2$$

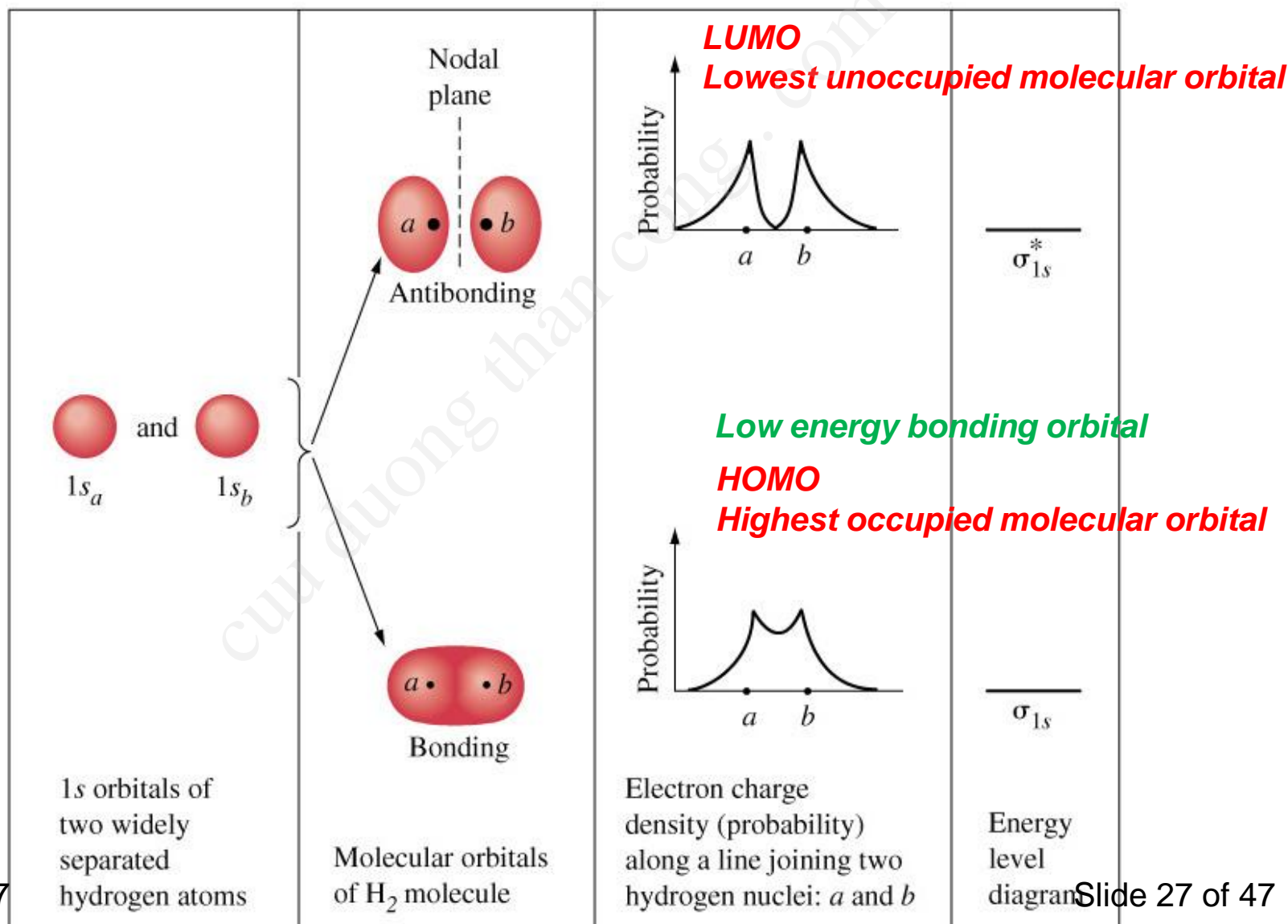
Combining Atomic Orbitals



Molecular Orbitals of Hydrogen

1. H p th c a các electron liên k t

Sigma (σ) – electron liên k t n

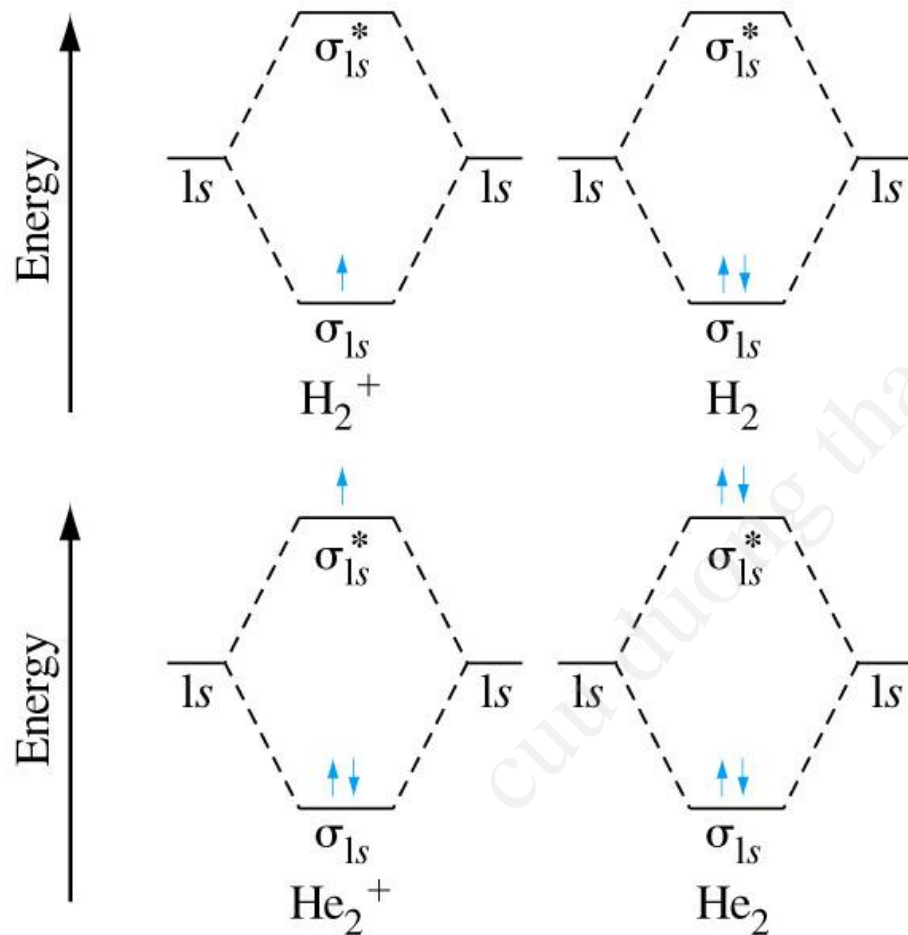


9/25/2017

Slide 27 of 47

Phân tử 2 nguyên tử chu kỳ 1

$$BO = (e^-_{bond} - e^-_{antibond})/2$$



$$BO_{H_2^+} = (1-0)/2 = 1/2$$

$$BO_{H_2} = (2-0)/2 = 1$$

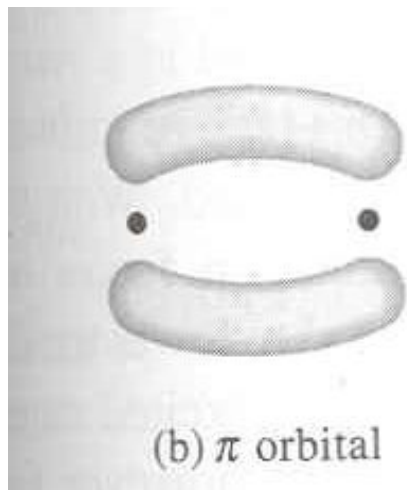
$$BO_{He_2^+} = (2-1)/2 = 1/2$$

$$BO_{He_2} = (2-2)/2 = 0$$

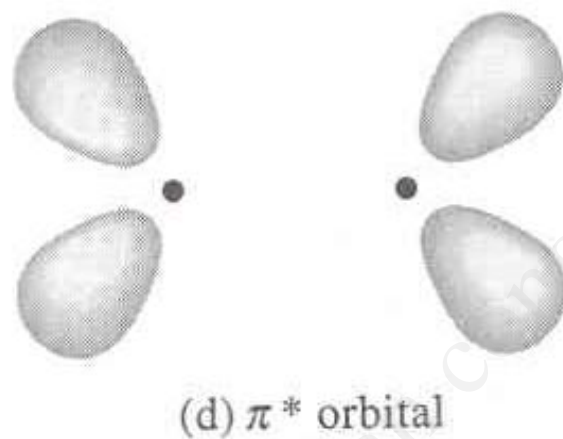
Molecular Orbitals nguyên t chu k 2

- First period use only 1s orbitals.
- Second period have 2s and 2p orbitals available.
- p orbital overlap:
 - End-on overlap is best – sigma bond ().
 - Side-on overlap is good – pi bond ().

Pi (π) – electron liên kết đôi và liên kết ba

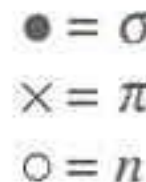
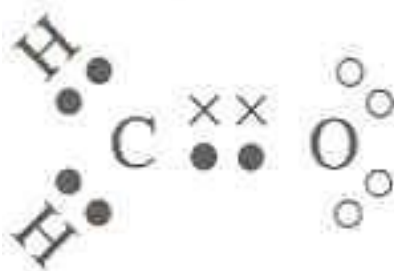


Low energy bonding orbital

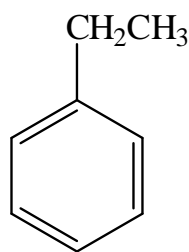


High energy anti-bonding orbital

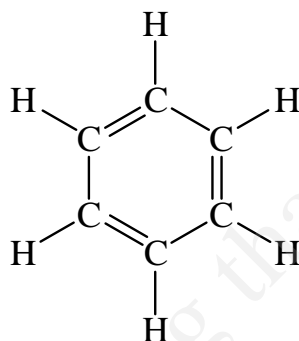
Ví dụ : **Formaldehyde**



- Examples of organic molecules containing π bonds.



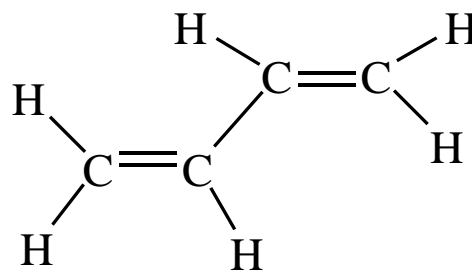
ethylbenzene



benzene

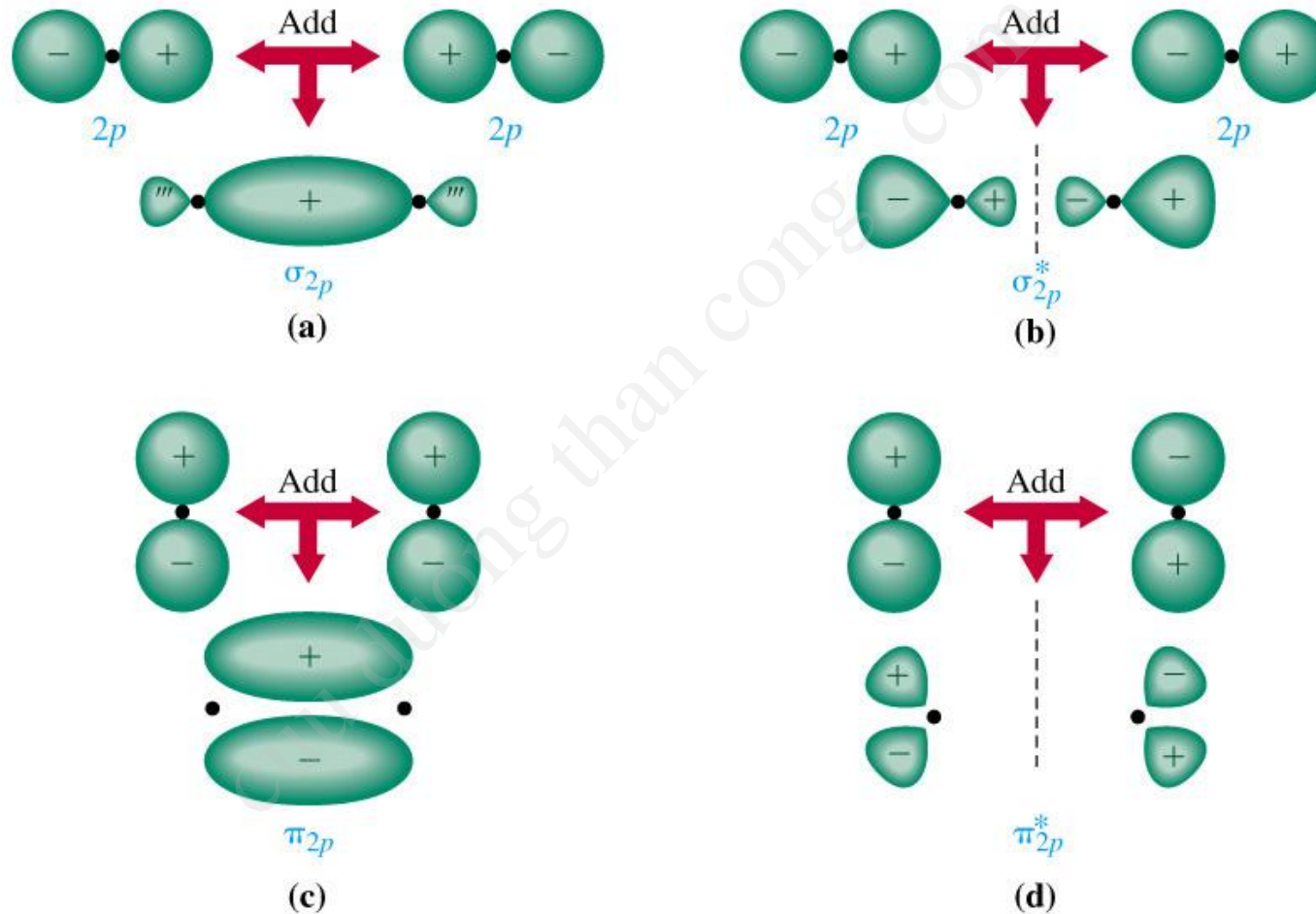


propyne



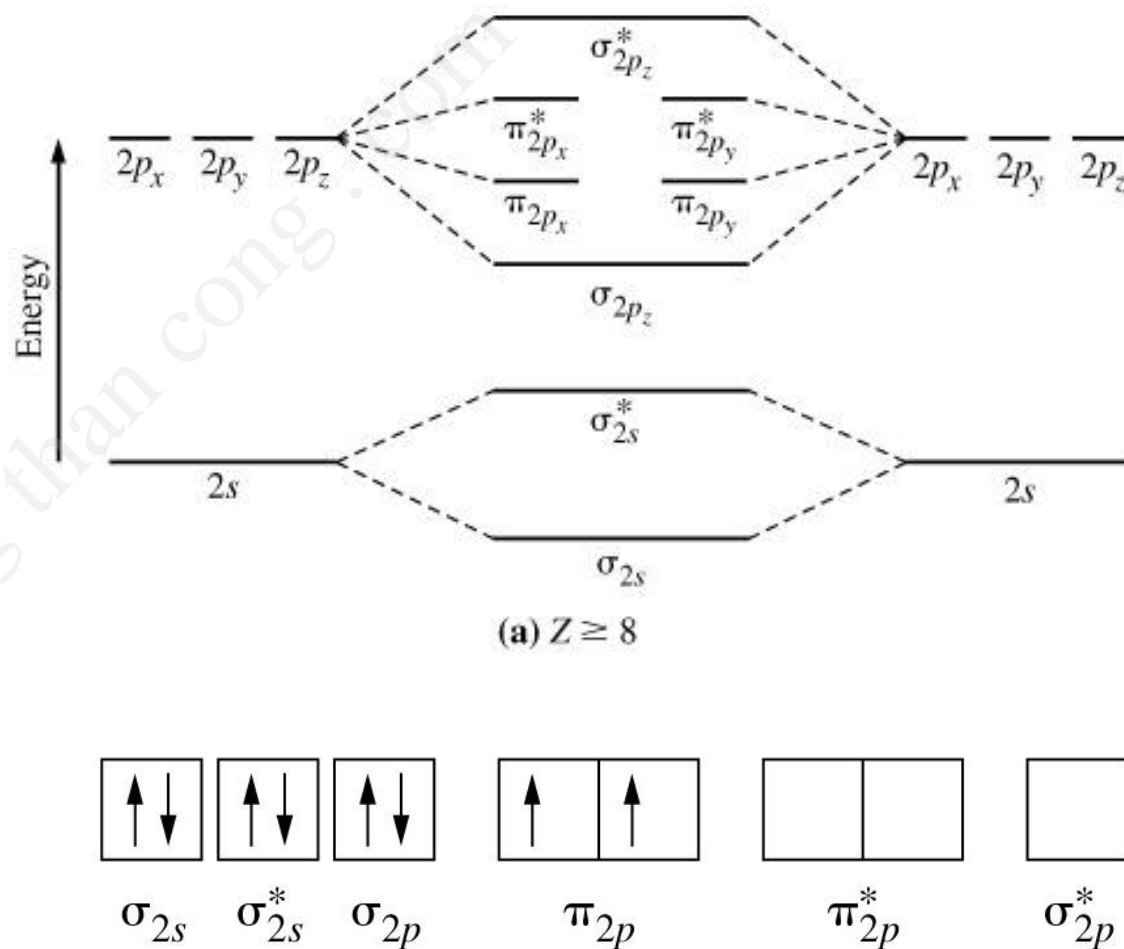
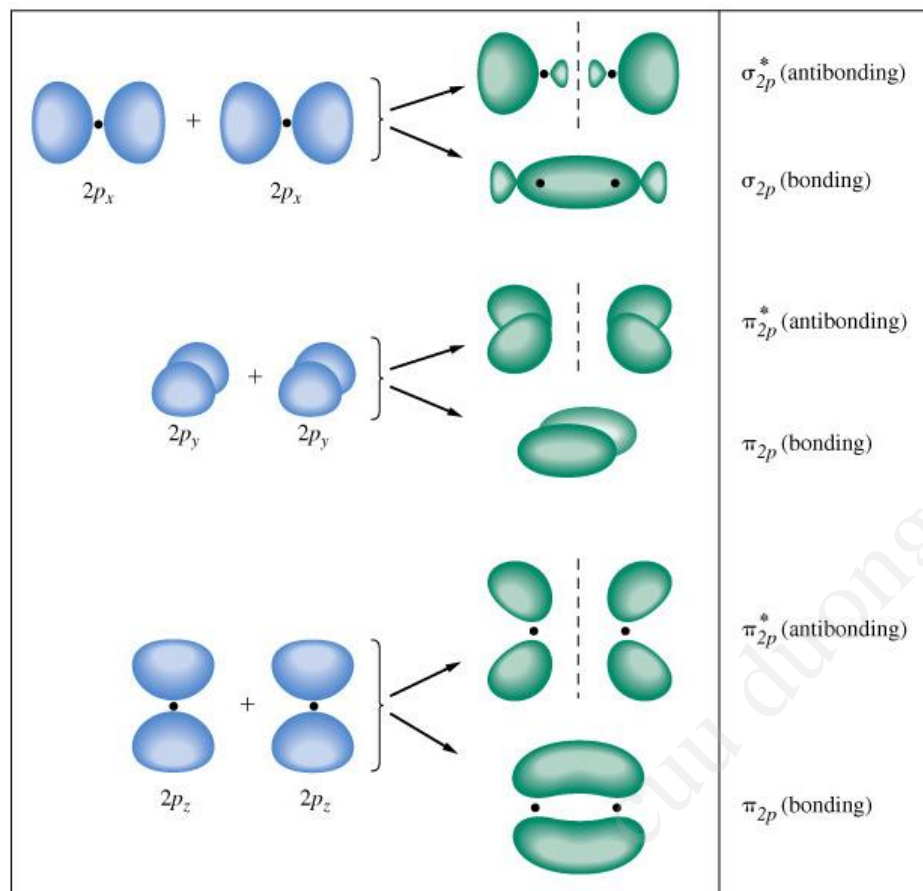
1,3-butadiene

Molecular Orbitals nguyên tử chu kỳ 2



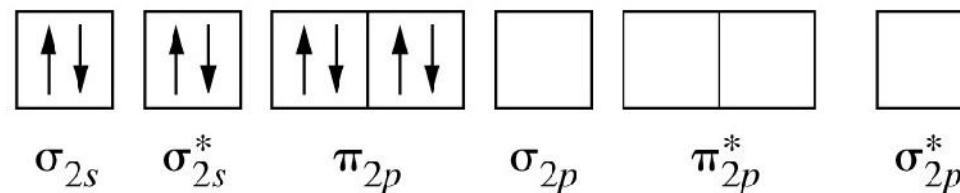
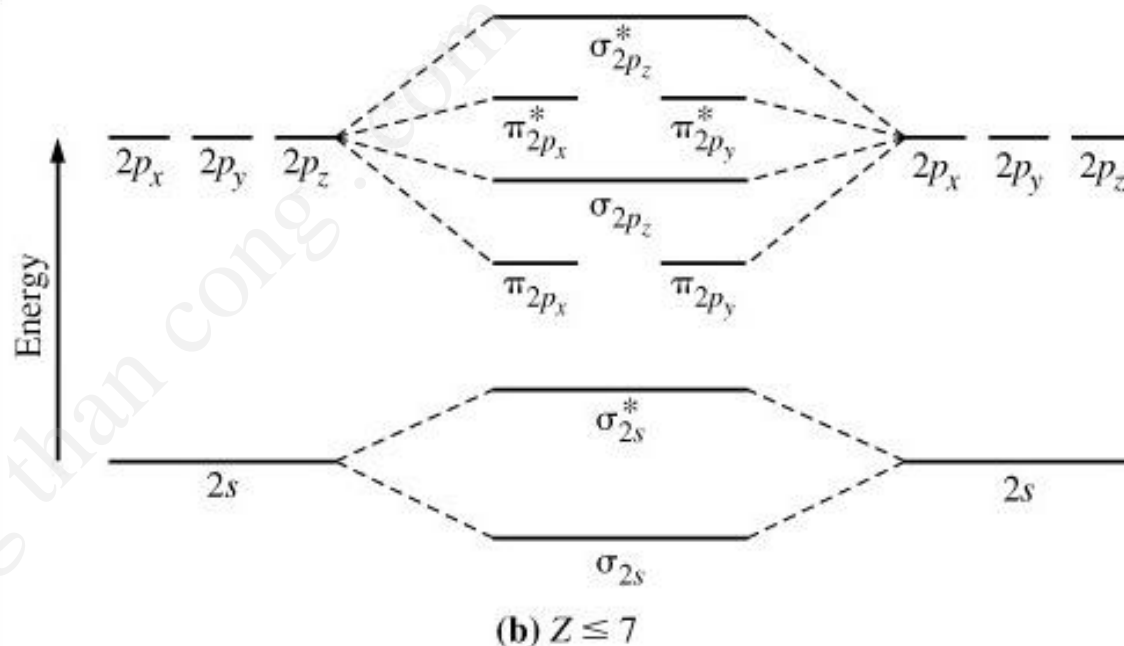
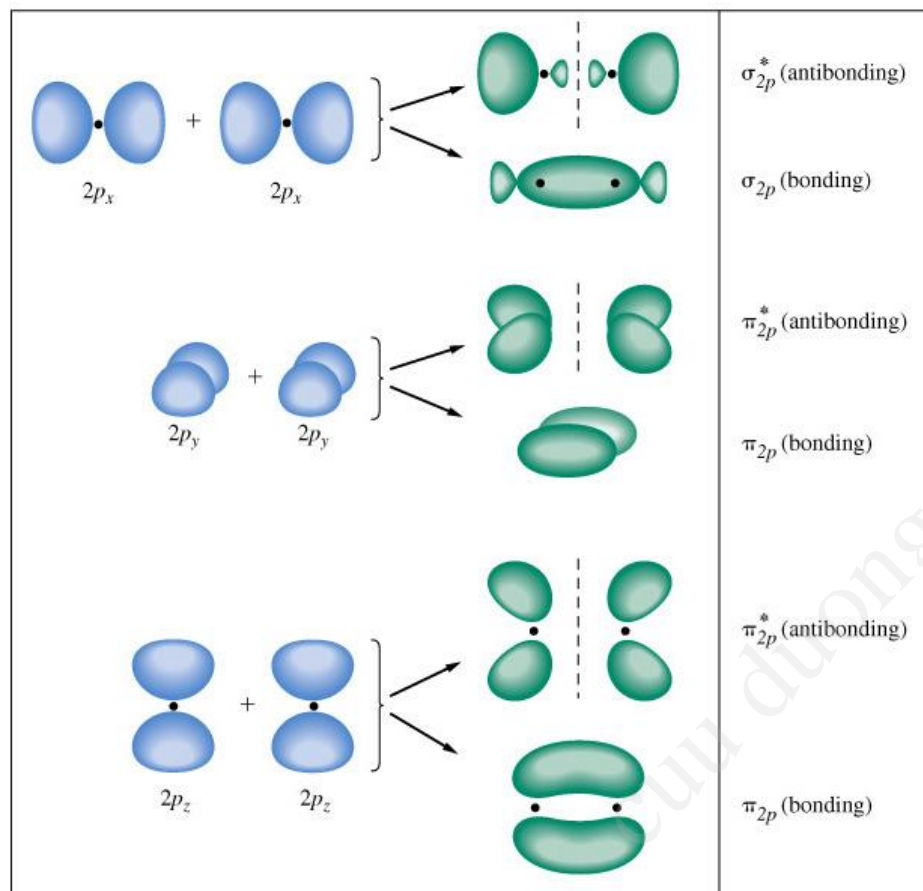
Combining p orbitals

Expected MO Diagram of C_2



Combining p orbitals

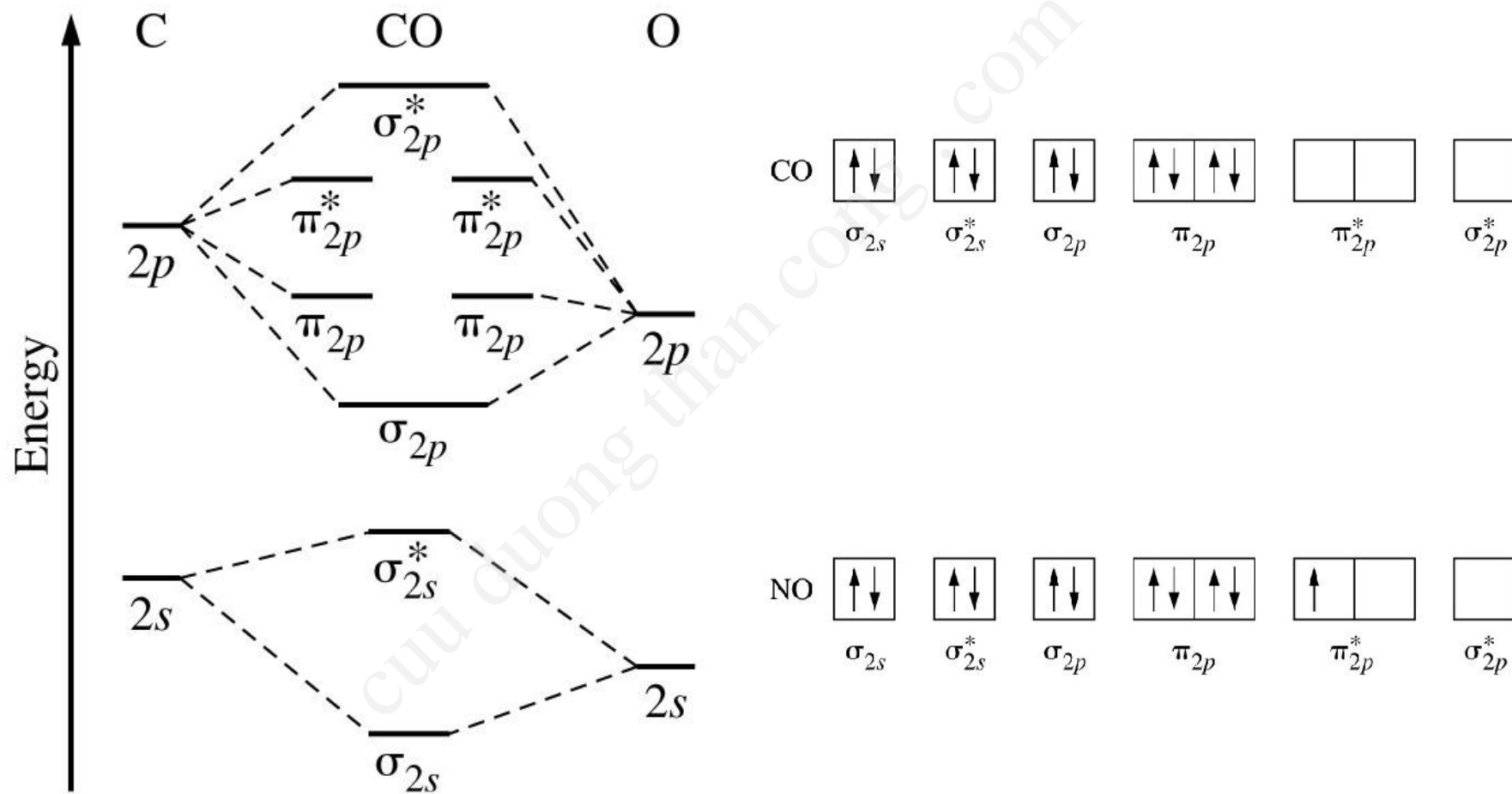
Modified MO Diagram of C₂



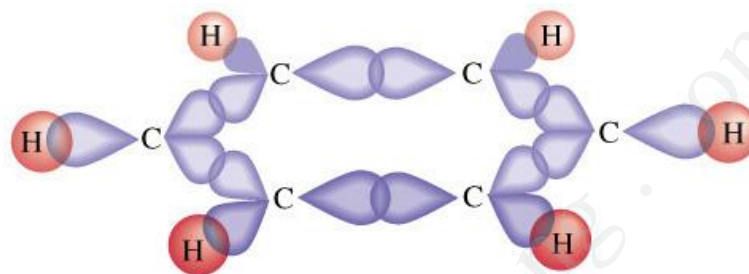
MO Diagrams of 2nd Period Diatomics

	$2p^*$	$2p^*$	$2p^*$	$2p^*$	$2p^*$		$2p^*$	$2p^*$	$2p^*$
	$2p'$	$2p'$	$2p'$	$2p'$	$2p'$		$2p'$	$2p'$	$2p'$
	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$	$2p$		$2p$	$2p$	$2p$
	$2p'$	$2p'$	$2p'$	$2p'$	$2p'$		$2p'$	$2p'$	$2p'$
	$2s^*$	$2s^*$	$2s^*$	$2s^*$	$2s^*$		$2s^*$	$2s^*$	$2s^*$
	$2s$	$2s$	$2s$	$2s$	$2s$		$2s$	$2s$	$2s$
	Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂		O ₂	F ₂	Ne ₂
Bond order	1	0	1	2	3	Bond order	2	1	0
Magnetism	Dia-magnetic	–	Para-magnetic	Dia-magnetic	Dia-magnetic	Magnetism	Para-magnetic	Dia-magnetic	–

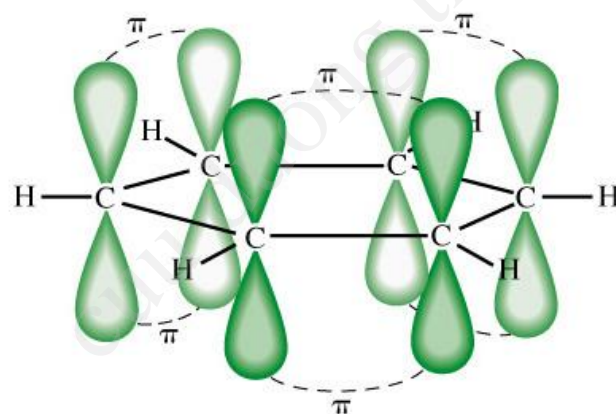
MO Diagrams of Heteronuclear Diatomics



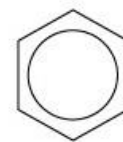
Benzene



(a) σ bond framework

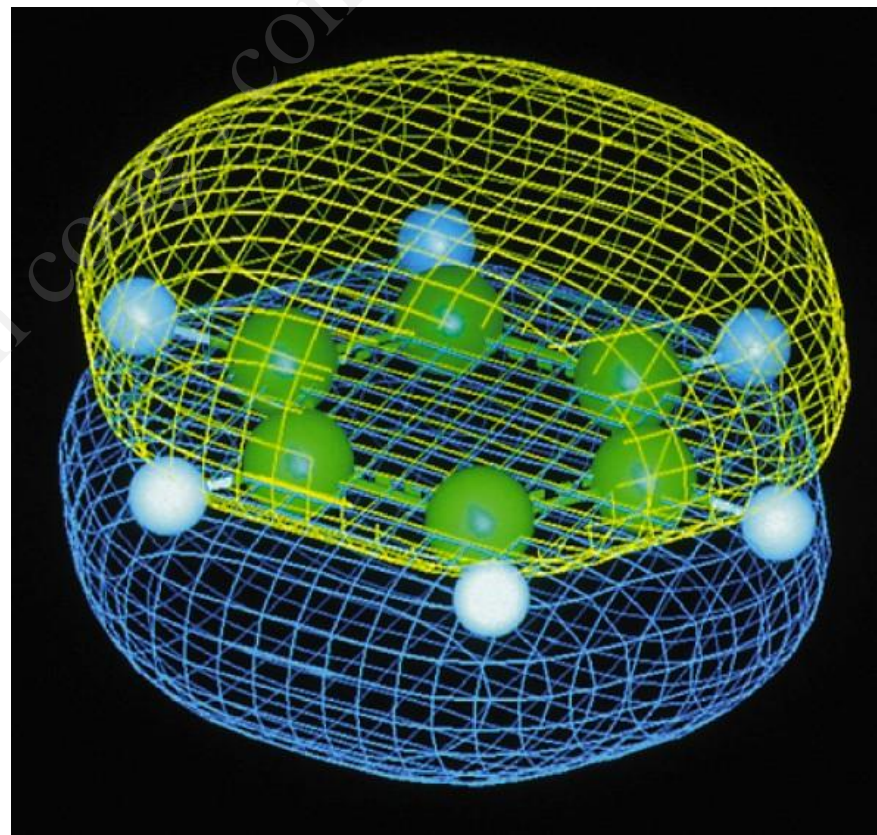
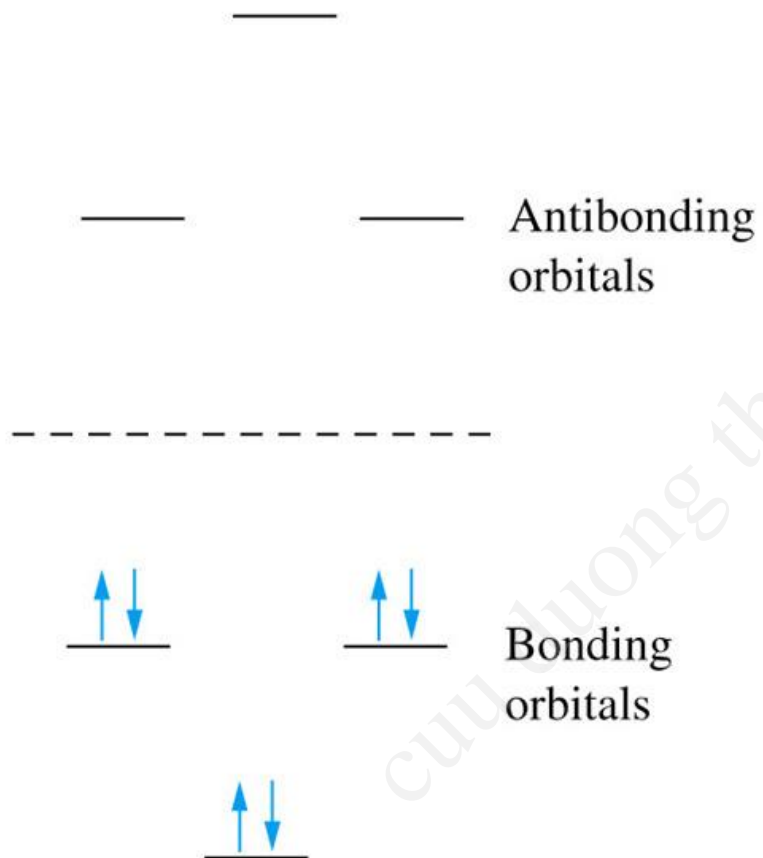


(b) π bonding

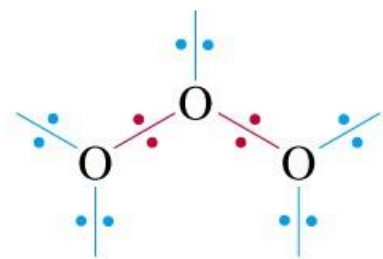


(c) Symbolic representation

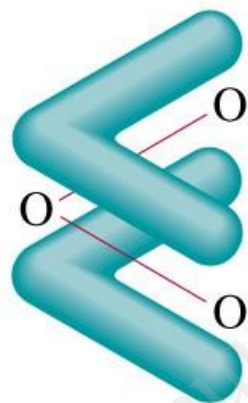
Benzene



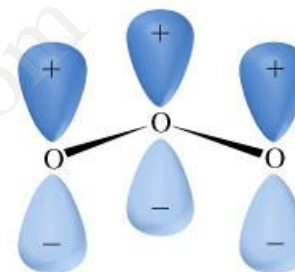
Ozone



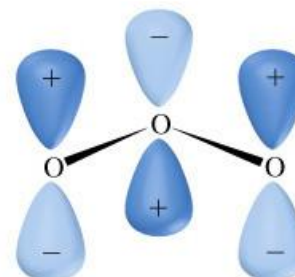
(a) σ bond framework



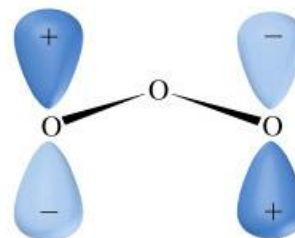
(b) Delocalized π molecular orbital



(a)



(b)



(c)

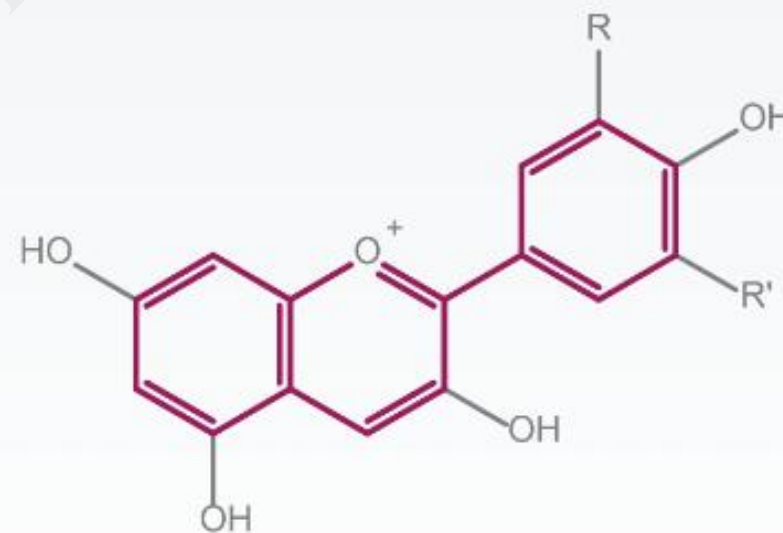
Conjugation



β -carotene

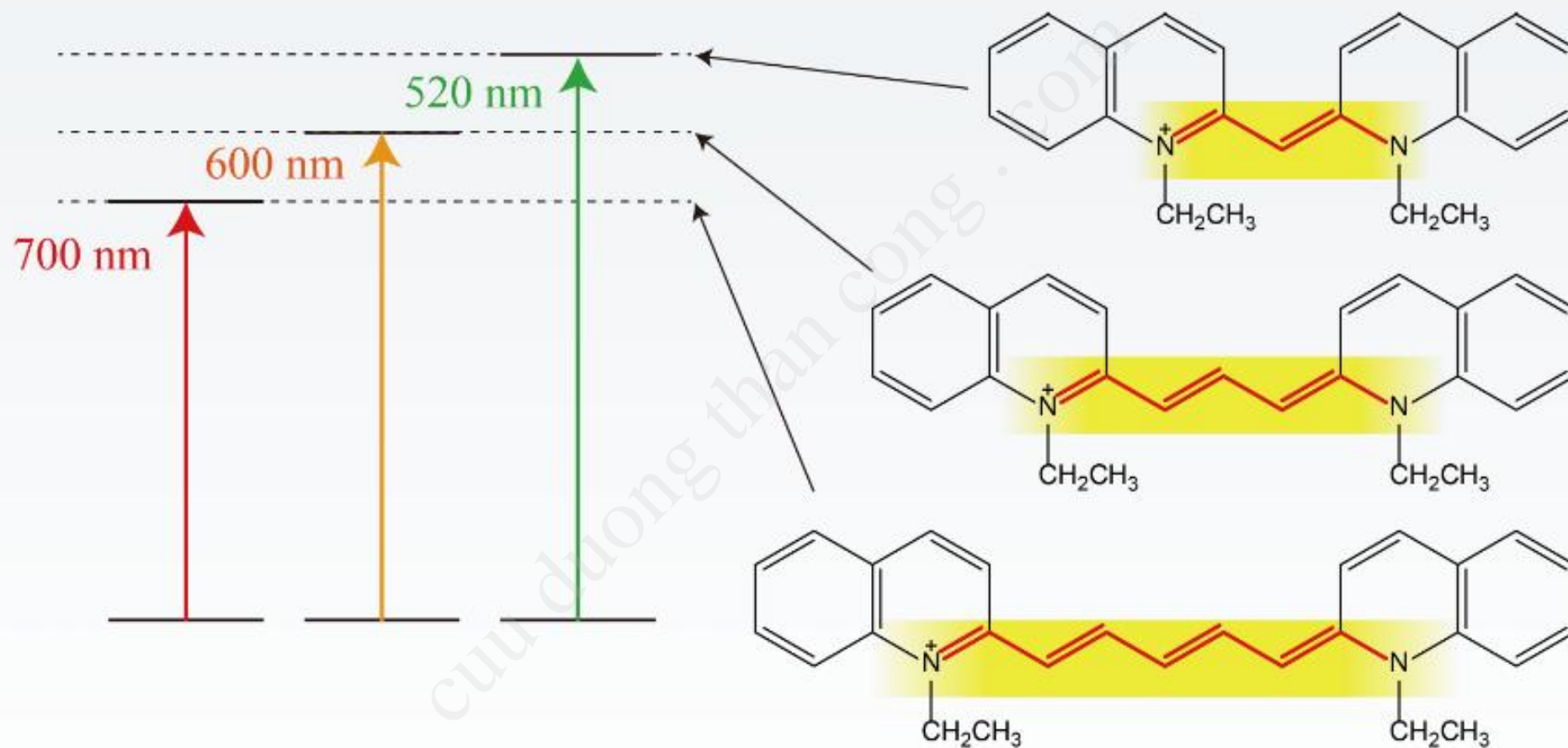


Cyanine Dye



Anthocyanin

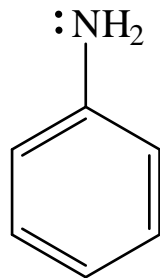
Relationship between Light Absorption and Conjugation Length



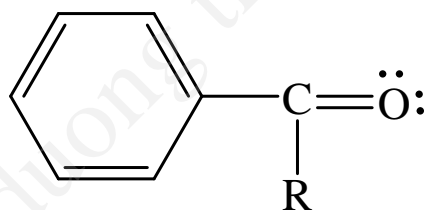
- **Electron không liên kết**: không tham gia bất kỳ liên kết nào, đây là m c n ng l ng trung hòa

(Các h p ch t h u c ch a N, O, S hay halogen th ng ch a các electron không liên kết)

- Examples of organic molecules with non-bonding electrons.



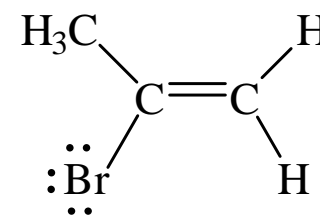
aminobenzene



Carbonyl compound

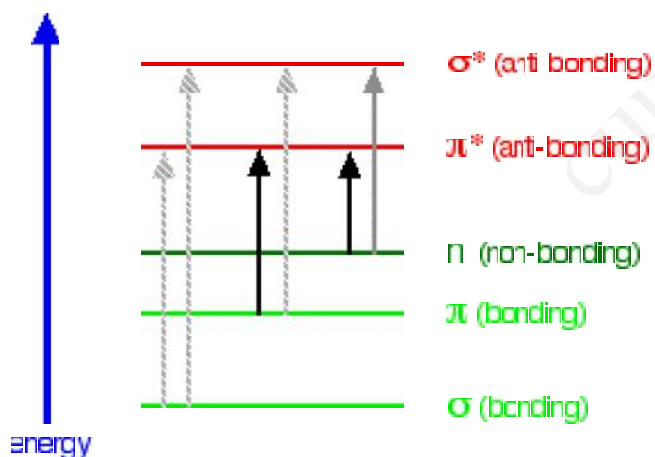
If $R = H \rightarrow$ aldehyde

If $R = C_nH_n \rightarrow$ ketone

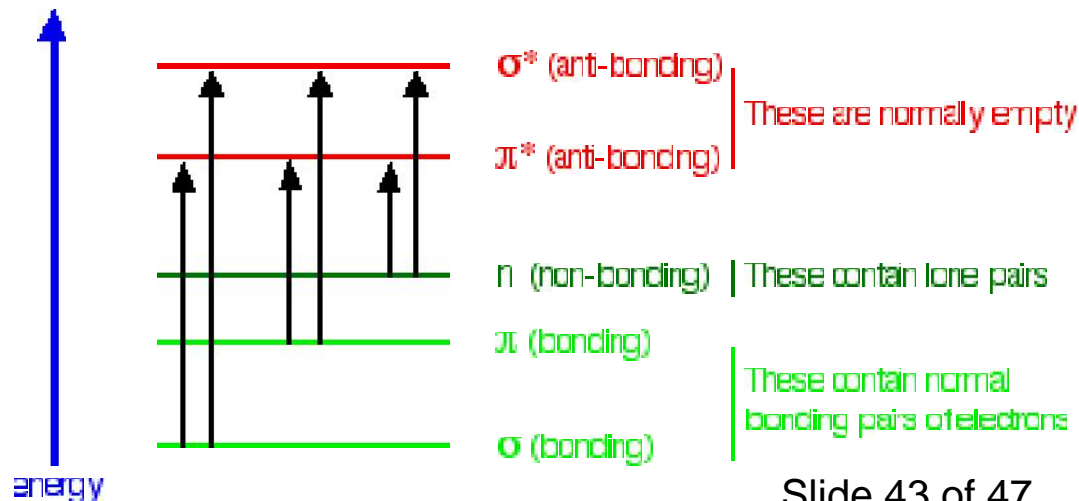
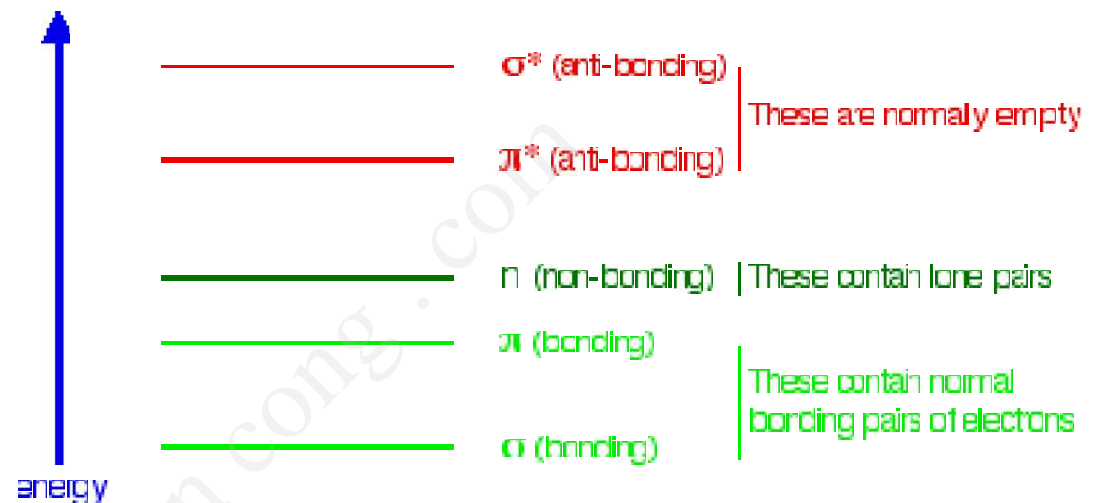


2-bromopropene

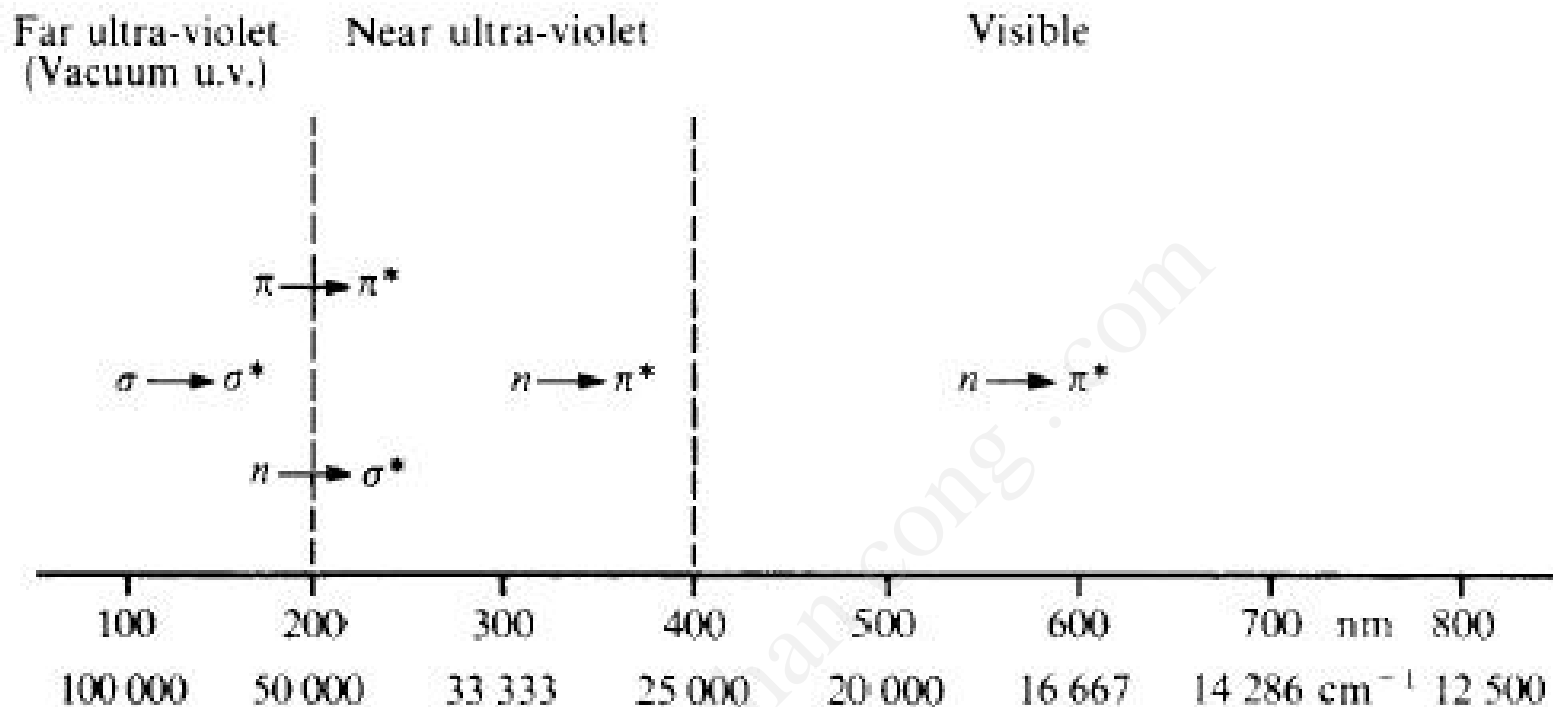
- Vùng ph UV-Vis có
b c sóng 200-800 nm
→ m t s electron h p th
ánh sáng trong vùng này
và th hi n b c nh y có
th thu nh n c trên
máy quang ph (m i tên
en hình d i)



9/25/2017

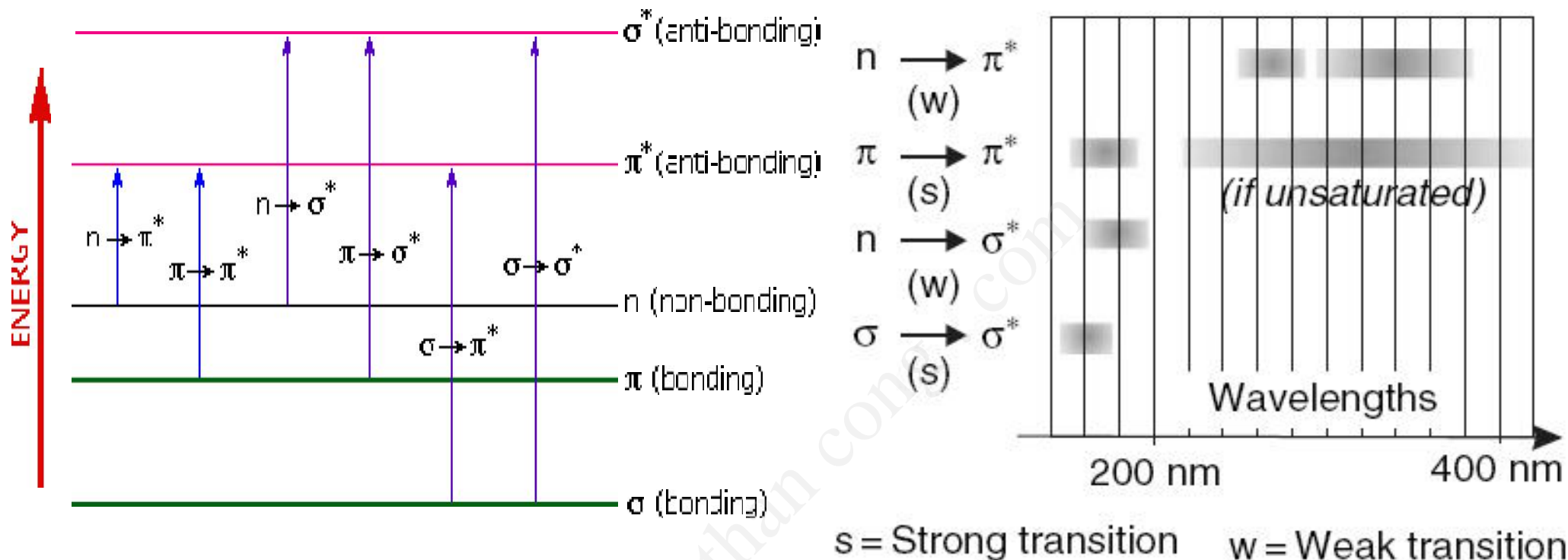


Slide 43 of 47



The regions of the electronic spectrum and the types of transitions that occur in each.

Năng lượng của photon kích thích liên kết σ lớn hơn năng lượng của photon trong vùng UV. Vì vậy, **alkan và các hợp chất bão hòa (hợp chất chỉ có liên kết đơn) không hấp thụ bức xạ UV nên thường có sắc độ ng nh các dung môi trong suốt UV nghiên cứu các phân tử khác.**



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ transition in vacuum UV

$n \rightarrow \sigma^*$ saturated compounds with non-bonding electrons

$\lambda \sim 150\text{-}250\text{ nm}$

$\epsilon \sim 100\text{-}3000$ (not strong)

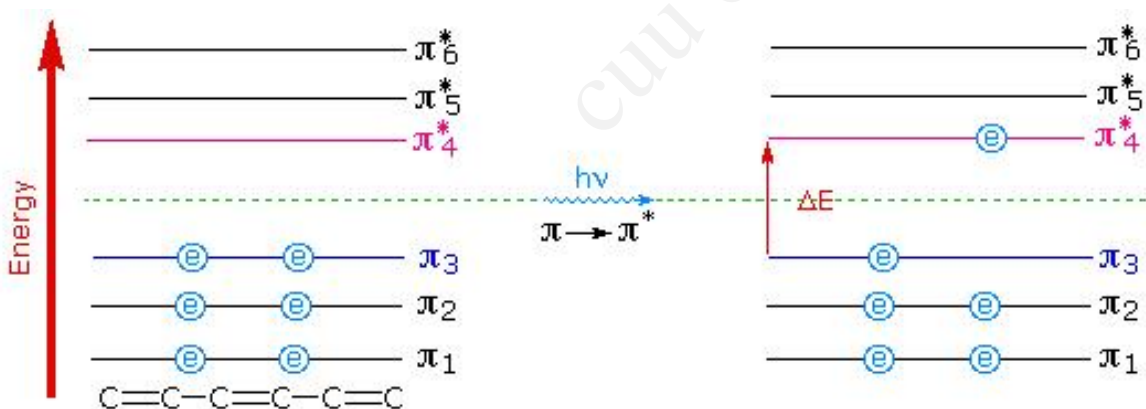
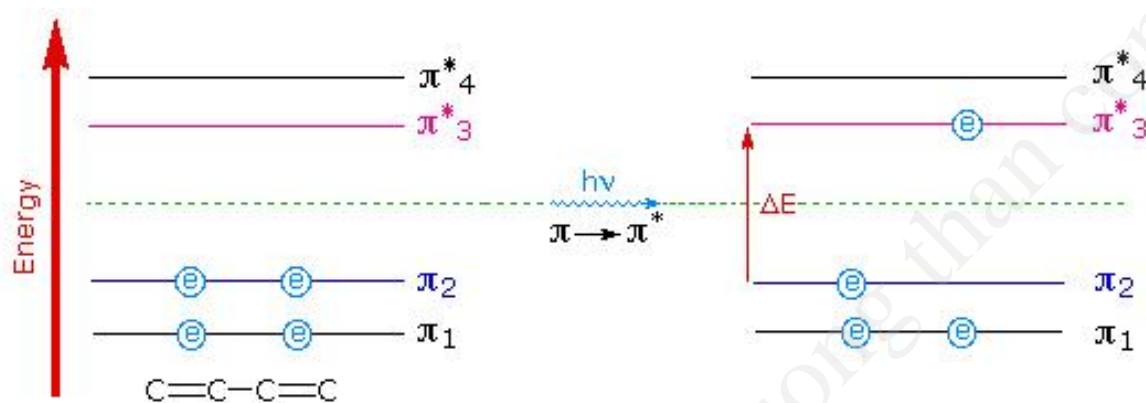
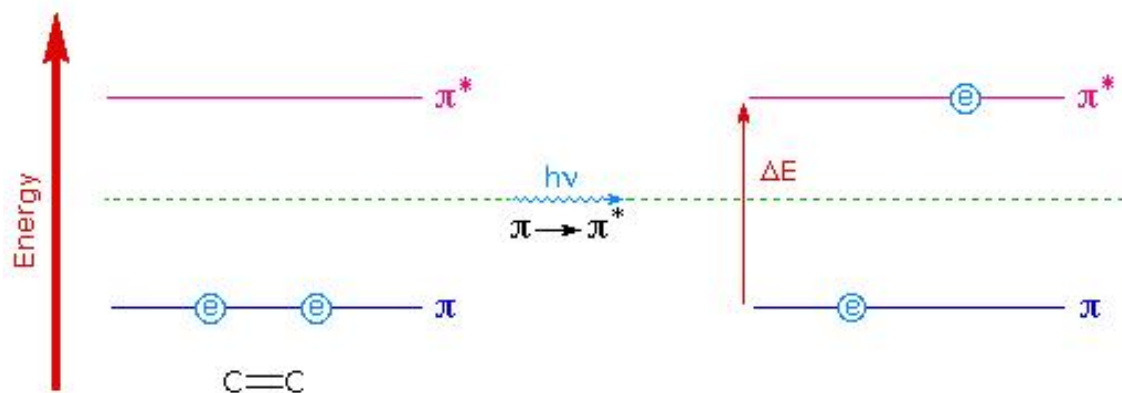
$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ requires unsaturated functional groups (eq. double bonds)

most commonly used, energy good range for UV/Vis

$\lambda \sim 200\text{ - }700\text{ nm}$

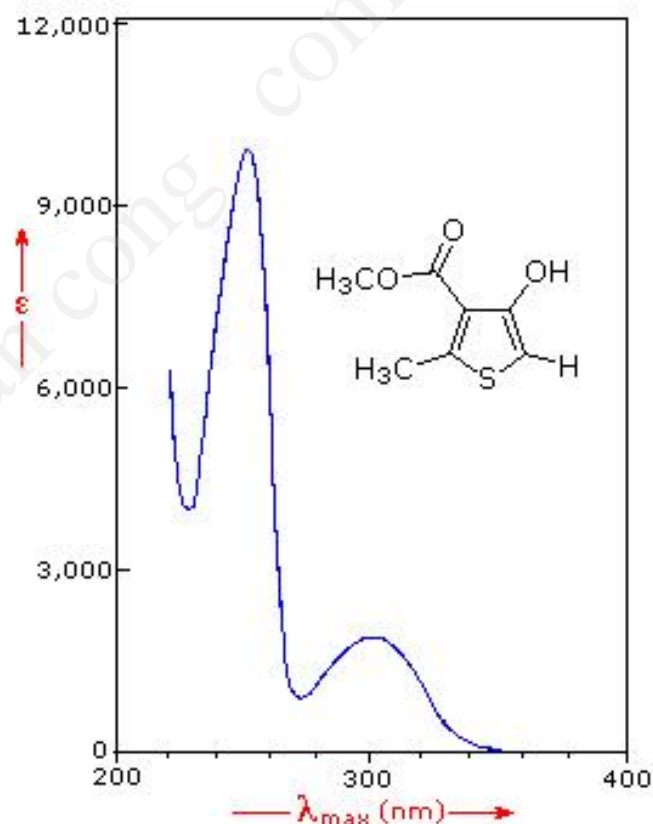
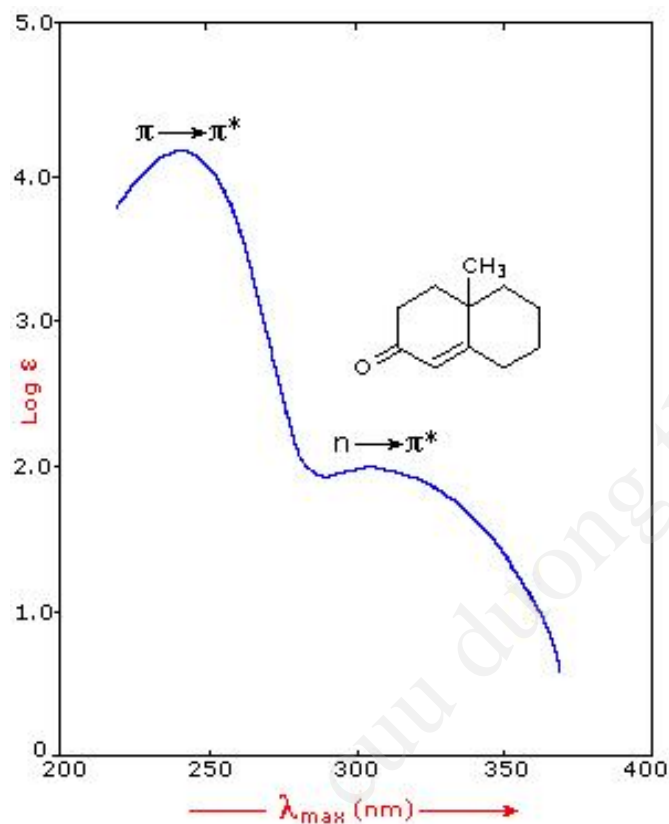
$n \rightarrow \pi^* : \epsilon \sim 10\text{-}100$

$\pi \rightarrow \pi^* : \epsilon \sim 1000\text{ - }10,000$



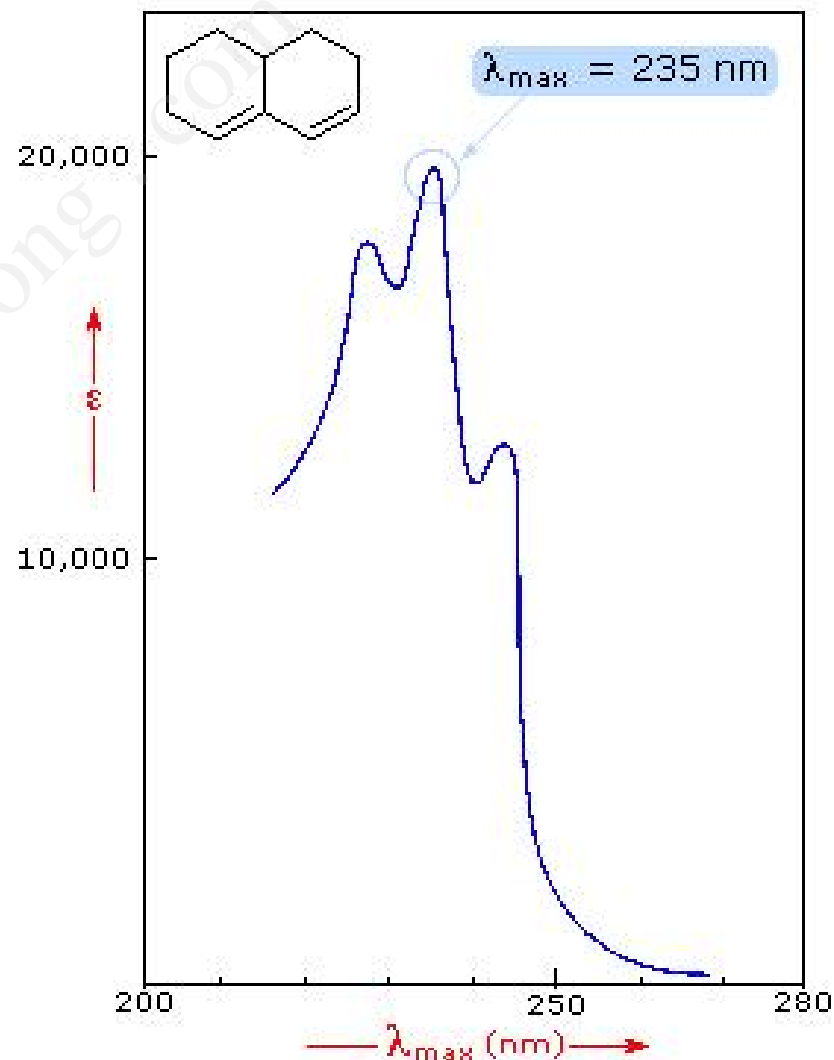
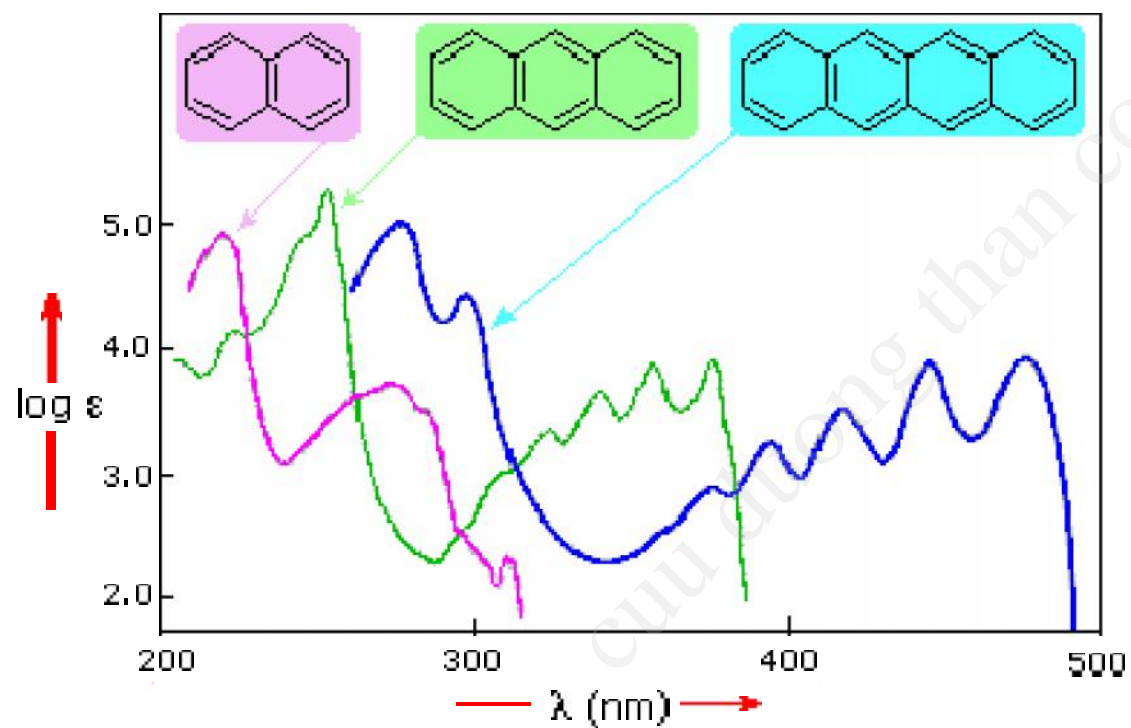
$n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ requires unsaturated functional groups (eq. double bonds) most commonly used, energy good range for UV/Vis

- $\lambda \sim 200 - 700 \text{ nm}$
- $n \rightarrow \pi^* : \epsilon \sim 10-100$
- $\pi \rightarrow \pi^* : \epsilon \sim 1000 - 10,000$

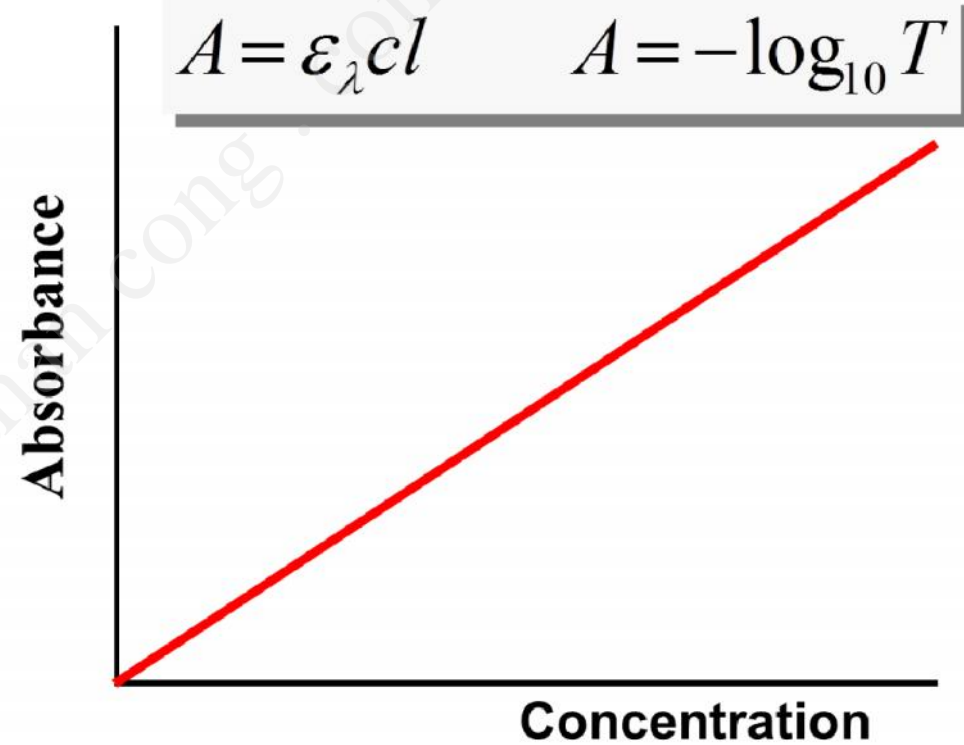
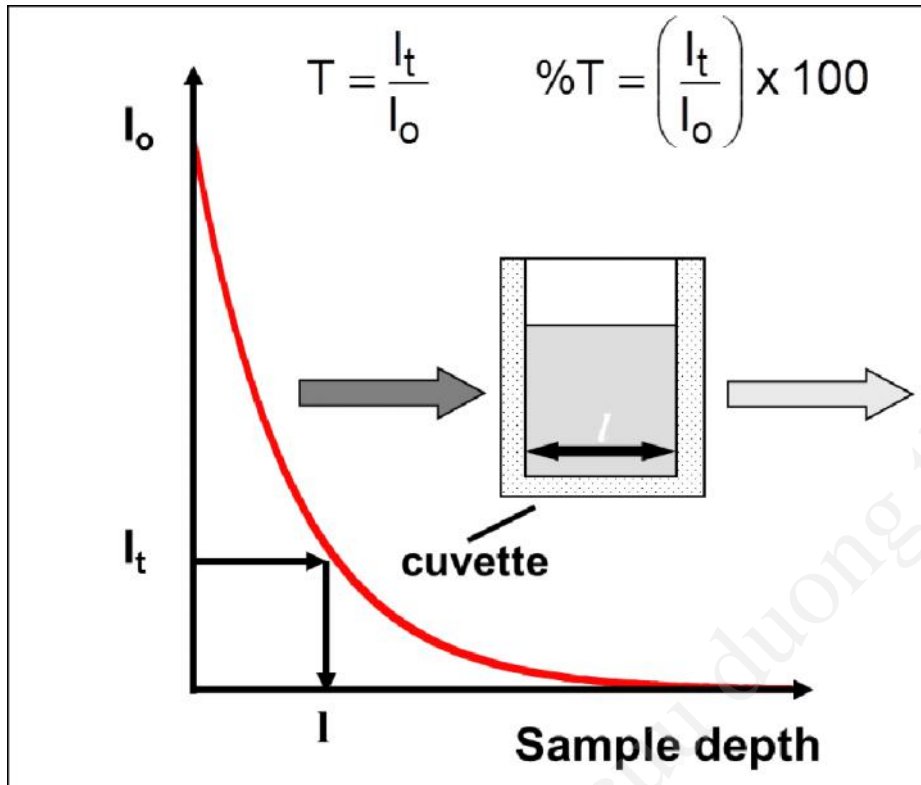


The $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption located at 242 nm is very strong, with an $\epsilon = 18,000$. The weak $n \rightarrow \pi^*$ absorption near 300 nm has an $\epsilon = 100$

bathochromic shifts

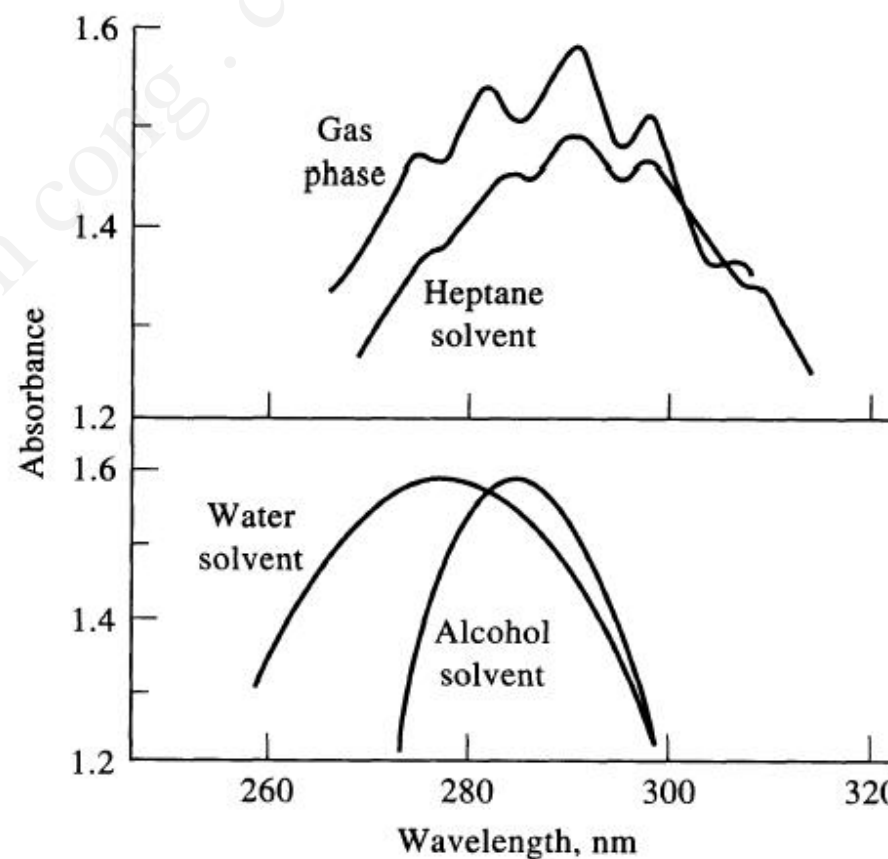


NGUYÊN TẮC CÁCH PHÂN PHT : NH LƯU T LAMBERT-BEER



Hình thức a định luật Lambert-Beer

- Ánh sáng đa sắc
- Dịch chuyển cân bằng hóa học phụ thuộc vào nồng độ.
- Tán xạ ánh sáng bởi các hạt
- Thay đổi chiết suất và có sự tương tác giữa các hạt khi ở nồng độ cao.
- Dung môi
- pH



c tr ng h p th c a m t s nhóm ch c ph bi n

Chromophore	Example	Solvent	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max}	Type of transition
Alkene	$C_6H_{13}HC=CH_2$	<i>n</i> -Heptane	177	13,000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkyne	$C_5H_{11}C \equiv C-CH_3$	<i>n</i> -Heptane	178 196 225	10,000 2,000 160	$\pi \rightarrow \pi^*$ — —
Carbonyl	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CCH_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CH \end{array}$	<i>n</i> -Hexane <i>n</i> -Hexane	186 280 180 293	1,000 16 Large 12	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Carboxyl	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3COH \end{array}$	Ethanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	$\begin{array}{c} O \\ \\ CH_3CNH_2 \end{array}$	Water	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$H_3CN=NCH_3$	Ethanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	Isooctane	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	C_4H_9NO	Ethyl ether	300 665	100 20	— $n \rightarrow \pi^*$
Nitrate	$C_2H_5ONO_2$	Dioxane	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

TABLE 9.1 Summary of UV λ_{\max} and Transition Types for Simple Chromophores

Chromophore	Compound	Transition	λ_{\max} (nm)	ϵ
C-H	CH ₄	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	122	
C-C	C ₂ H ₆	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	
C=C	C ₂ H ₄	$\pi \rightarrow \pi^*$	103	15000
			174	5500
C=C=C	C ₃ H ₄	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	4000
			227	630
C \equiv C	R-C \equiv C-R'	$\pi \rightarrow \pi^*$	178	10000
			196	2000
			223	160
C-O	R-O-R	$n \rightarrow \sigma^*$	180	500
C-O	R-O-R'	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3000
C-N	Amino	$n \rightarrow \sigma^*$	190-200	2500-4000
C-S	R-S-H	$n \rightarrow \sigma^*$	195	1800
C-S	R-S-R	$n \rightarrow \sigma^*$	235	180
C=O	Aldehyde/Ketone	$n \rightarrow \sigma^*$	166	16000
		$\pi \rightarrow \pi^*$	189	900
		$n \rightarrow \pi^*$	270	10-20
C=O	Carboxylic acid	$n \rightarrow \pi^*$	200	50
C=O	Carboxylate	$n \rightarrow \pi^*$	210	150
C=O	Ester	$n \rightarrow \pi^*$	210	50
C=O	Amide	$n \rightarrow \pi^*$	205	200
C=N	(NH ₂) ₂ C=NH	$n \rightarrow \pi^*$	265	15
C \equiv N	CH ₃ C \equiv N	$\pi \rightarrow \pi^*$	<170	
N=N	Me-N=N-Me	$n \rightarrow \pi^*$	350-370	15
N=O	Me ₃ NO	$n \rightarrow \pi^*$	300	100
			665	120
N=O	Me ₃ NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$	276	27
C=C=O	Et ₂ C=C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$	227	360
		$n \rightarrow \pi^*$	375	20
C-Cl		$n \rightarrow \sigma^*$	173	200
C-Br		$n \rightarrow \sigma^*$	208	300
C-I		$n \rightarrow \sigma^*$	259	400

Other Examples of Some
Common Chromophores

-H p th UV-Vis cho thông tin v các nhóm ch c trong h p
ph n.

-H u h t ph c a ch t h u c u ph c t p:

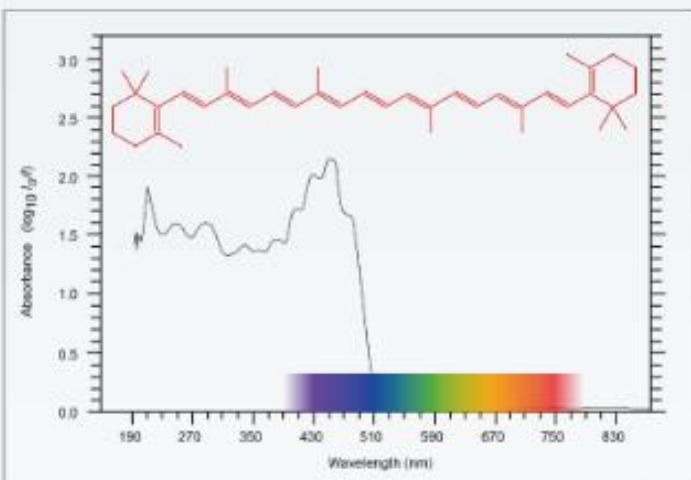
+ D ch chuy n i n t và d ch chuy n dao ng ch ng
ch p nhau.

+ Vùng h p th th ng r ng

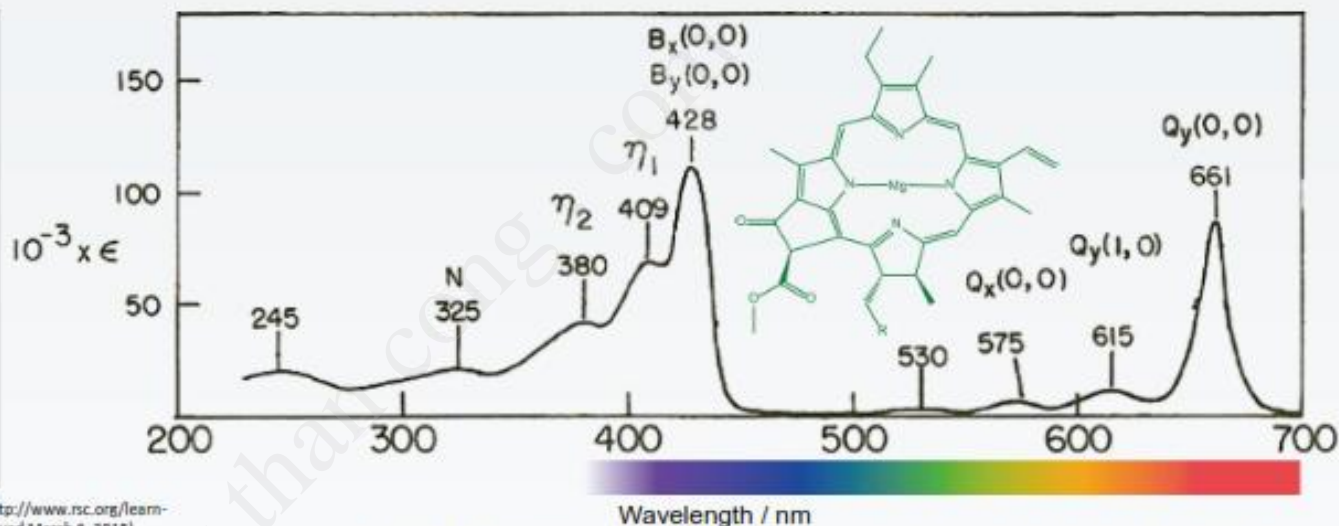
+ Có th phân tích bán nh l ng và nh tính các lo i
liên k t nh ng không th phân tích lý thuy t.

+ nh h ng c a dung môi r t l n.

Absorption Spectra



Modern chemical techniques: ultraviolet/visible spectroscopy, The Royal Society of Chemistry, <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00001300/ultraviolet-visible-spectroscopy?cmpid=CMPO0002749>, (retrieved March 6, 2015).



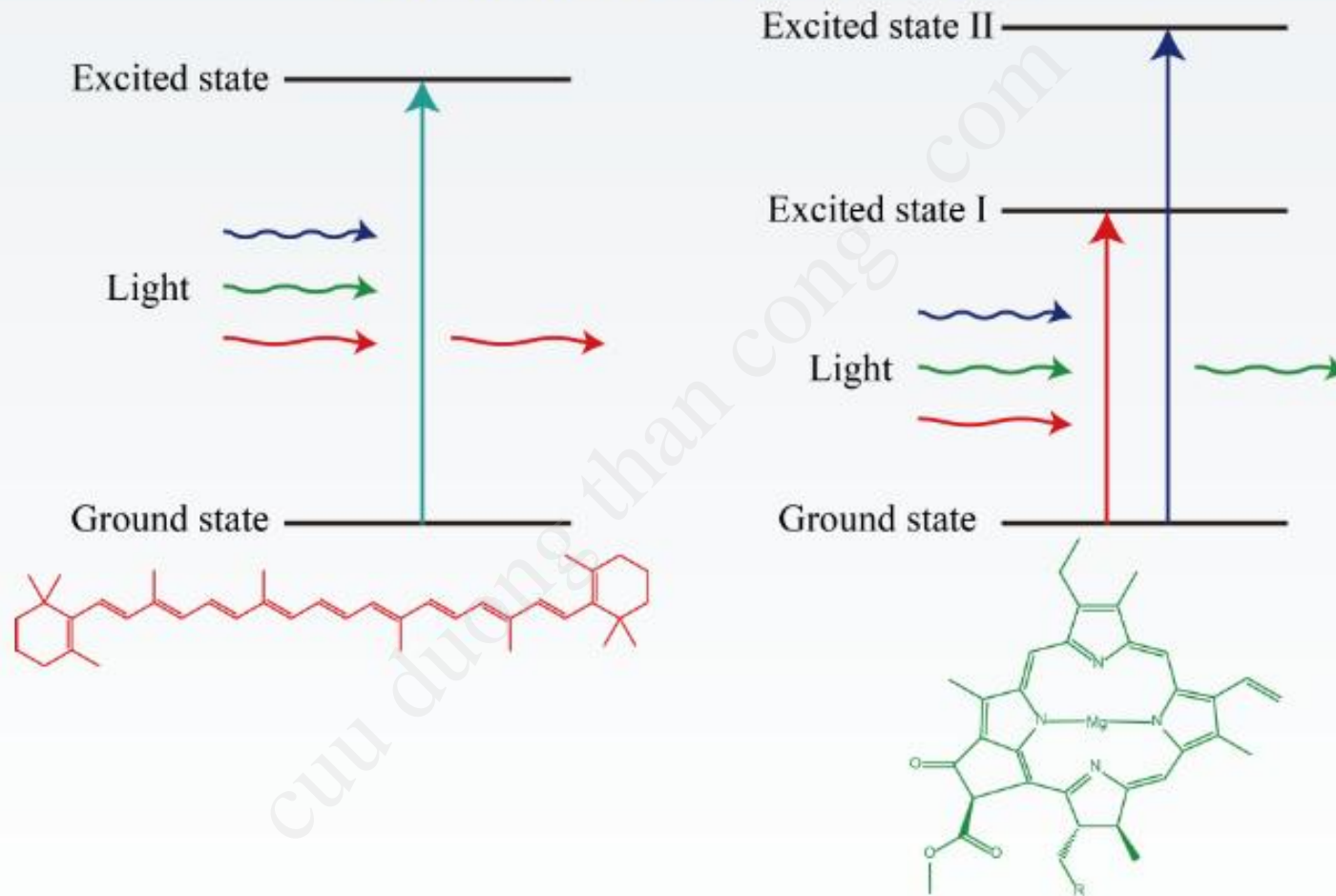
Reprinted with permission from Dolphin, D., *The Porphyrins V3: Physical Chemistry, Part A*, Page 210. Copyright (1978) Academic Press



http://ja.wikipedia.org/wiki/%E7%BB%A6%E8%90%B8#/media/File:Green_shiso_perilla.jpg

CC BY-SA 3.0 Full terms at <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.

Quantization of Energy Levels



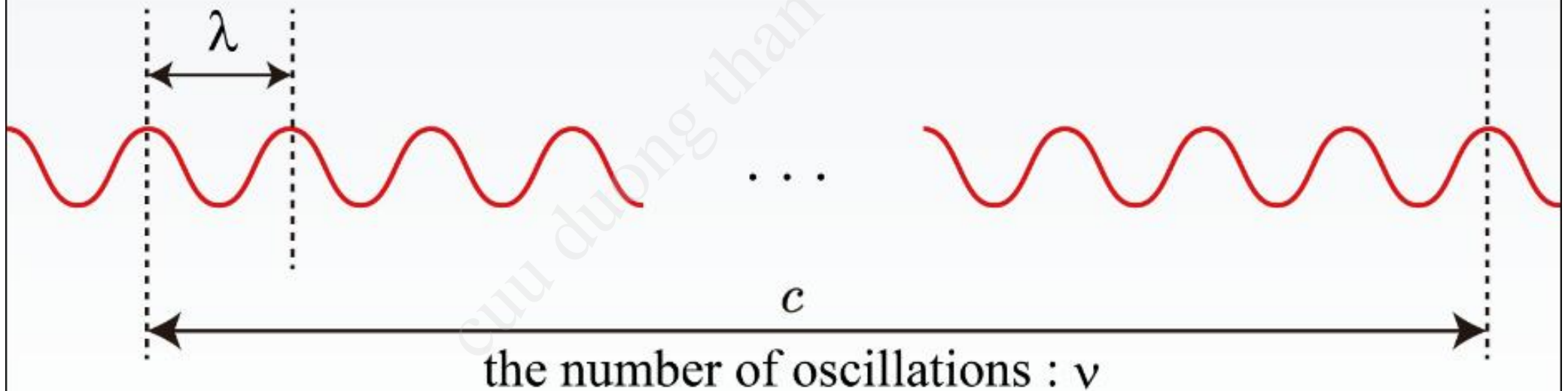
Wavelength, Energy and Wavenumber of Light

c (m/s) : Speed of light

ν (s⁻¹) : Frequency of light

λ (m) : Wavelength of light

$$\left. \begin{array}{l} c \text{ (m/s) : Speed of light} \\ \nu \text{ (s}^{-1}\text{) : Frequency of light} \\ \lambda \text{ (m) : Wavelength of light} \end{array} \right\} c = \lambda \nu \rightarrow \lambda \text{ (m)} = \frac{c \text{ (m/s)}}{\nu \text{ (s}^{-1}\text{)}}$$

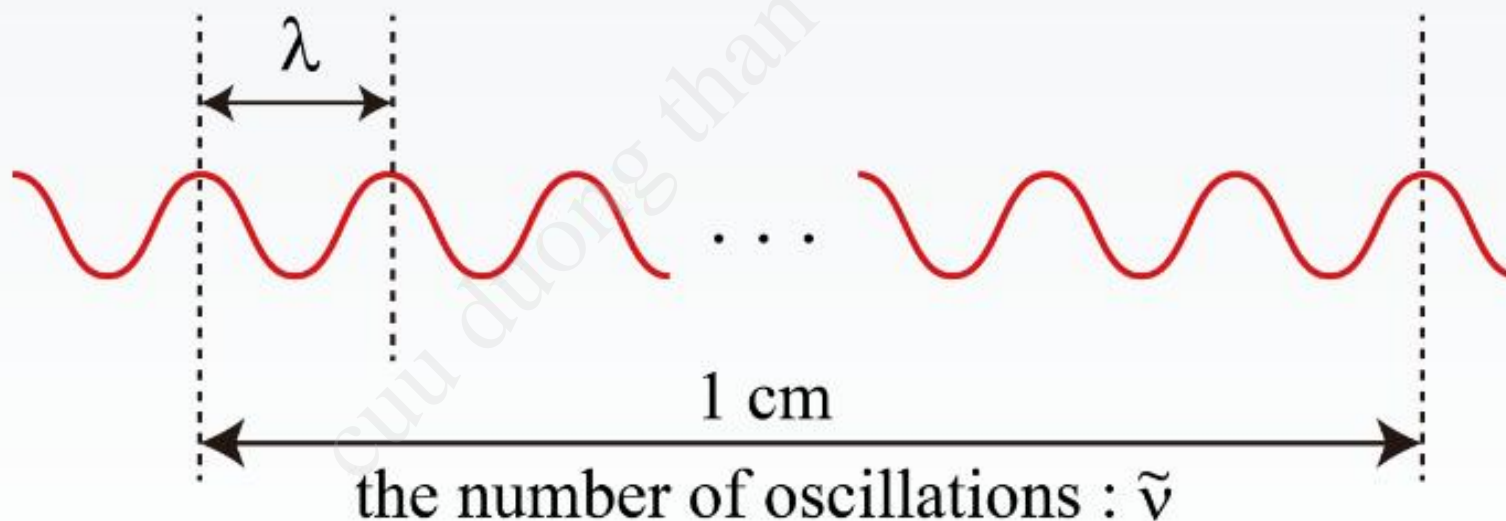


Wavelength, Energy and Wavenumber of Light

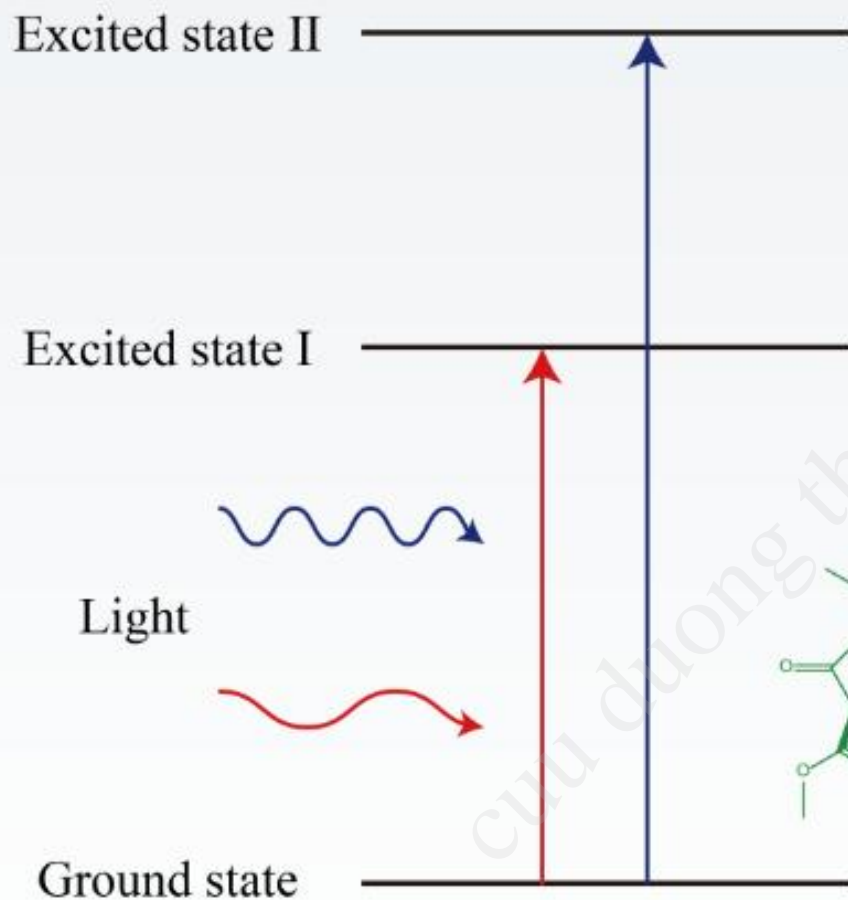
Energy of a photon : $E = h\nu$

h (J · s) : Planck's constant

$$\text{Wavenumber : } \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{\lambda \text{ (cm)}} = \frac{\nu \text{ (s}^{-1}\text{)}}{c \text{ (cm/s)}}$$



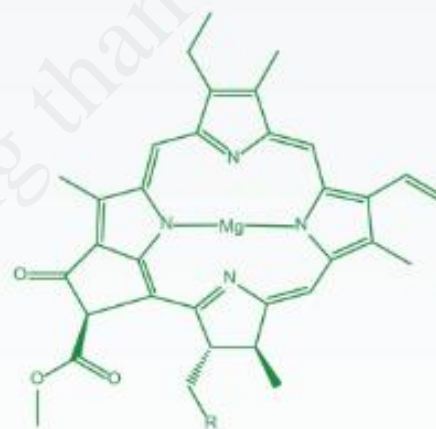
Excitation of Molecules by Light



Long \longleftrightarrow Wavelength \longrightarrow Short

Low \longleftrightarrow Energy \longrightarrow High

$$\left[E = h \frac{c}{\lambda} \right]$$



CÁC YẾU TỐ NH H NG NS D CH CHUY N I NT

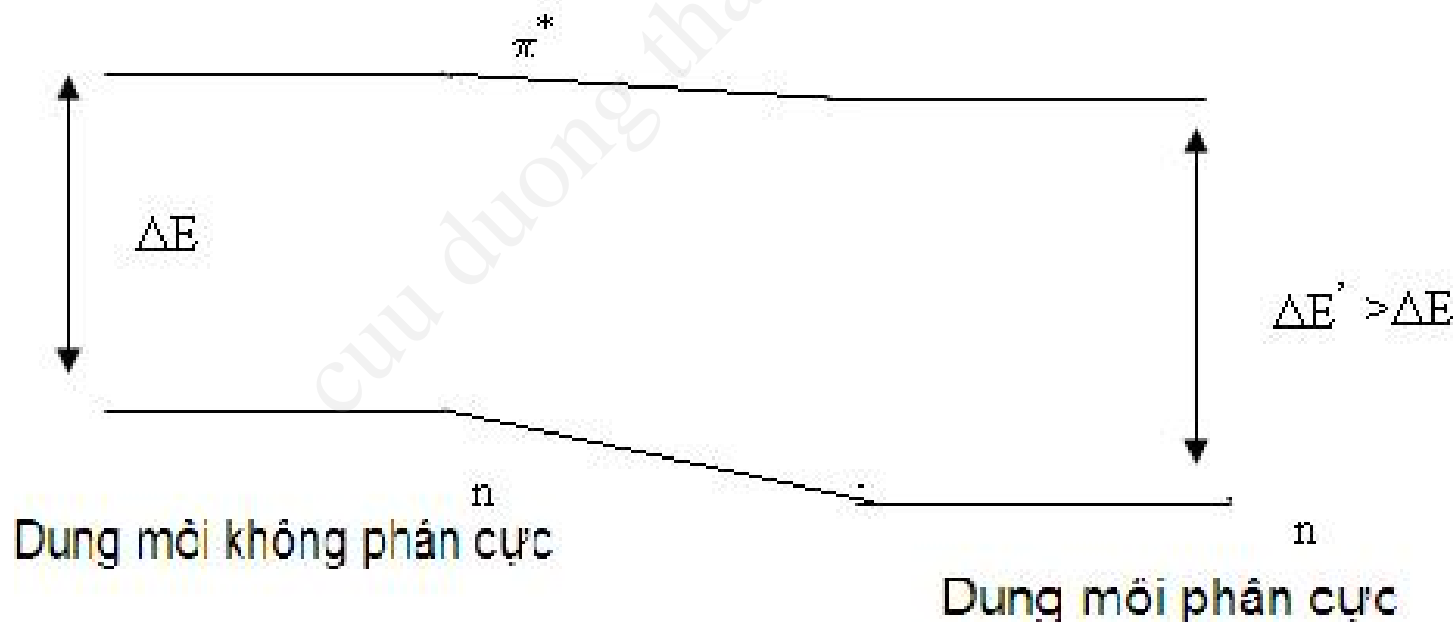
- nh h ng c a dung môi
- nh h ng c a s liên h p

NH H NG C A DUNG MÔI

- B c sóng h p thu và c ng h p thu c a các h p ch t ch u nh h ng c a dung môi.
- S tác ng c a nh ng dung môi khác nhau lên các phân t làm thay i m c n ng l ng gi a các tr ng thái kích thích và c b n.
- S tác ng c a dung môi lên phân t làm sinh ra: d ch chuy n xanh.

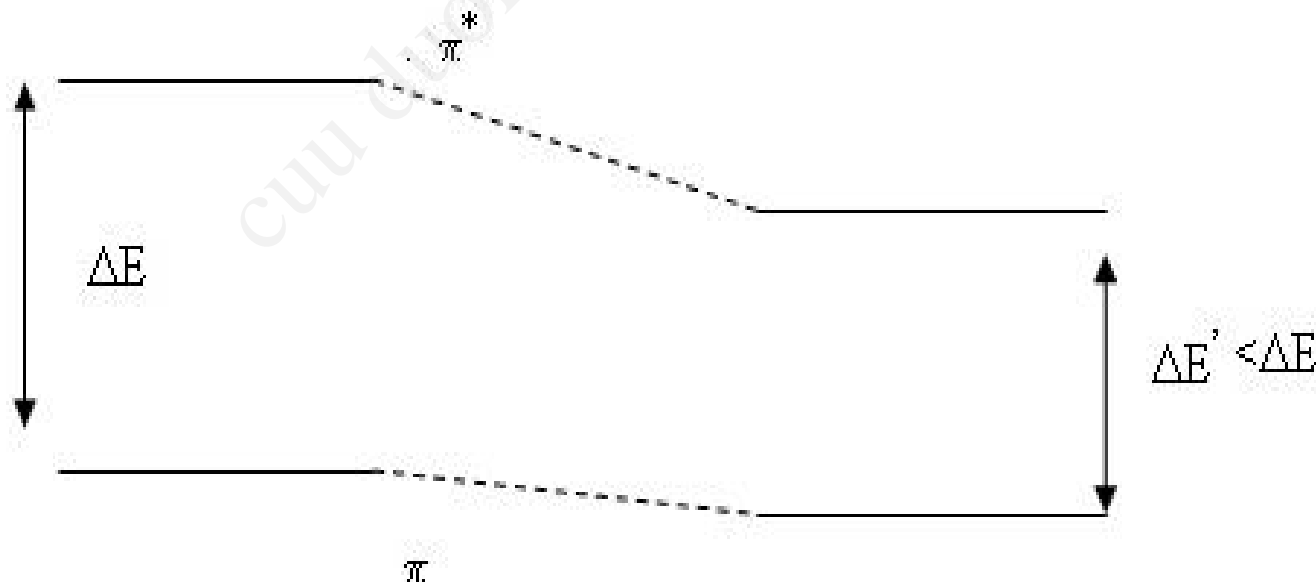
D CH CHUY N XANH

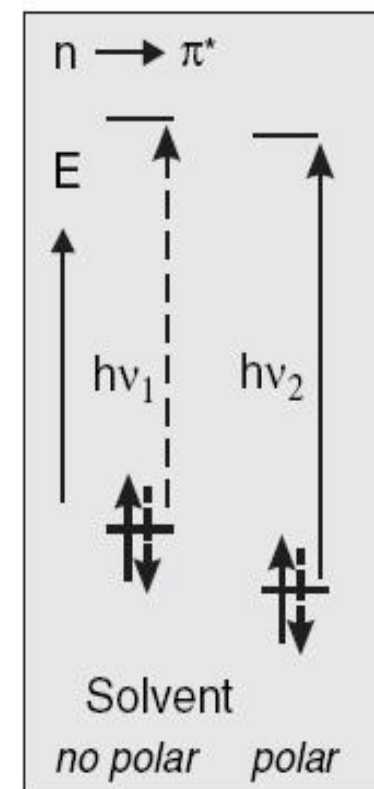
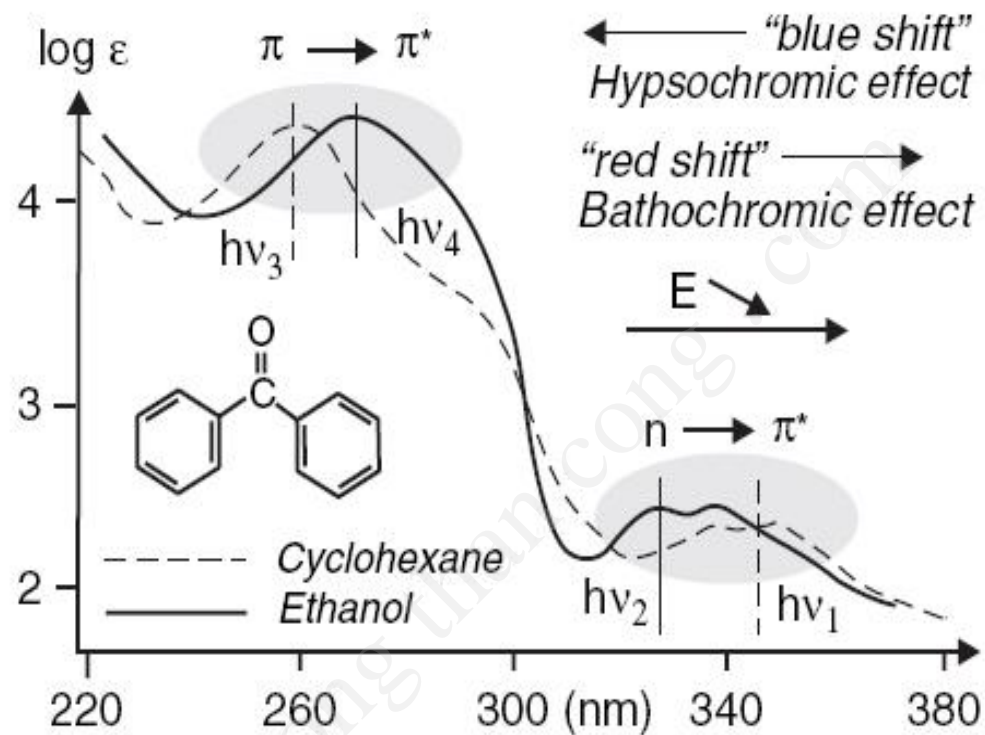
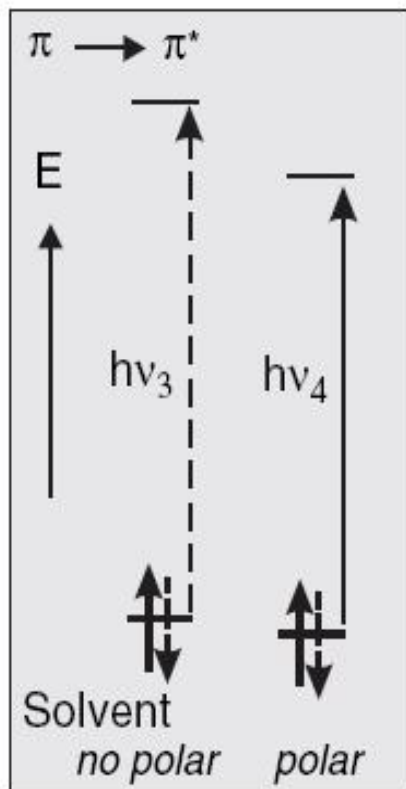
- Là hi n t ng h p thu b c x c a các h p ch t h u c có b c sóng ng n h n trong nh ng dung môi có tính phân c c cao
- Hi n t ng tìm th y quá trình chuy n d ch n * c a nhóm cacbonyl.
- Nguyên nhân là do s làm b n tr ng thái n c a dung môi.

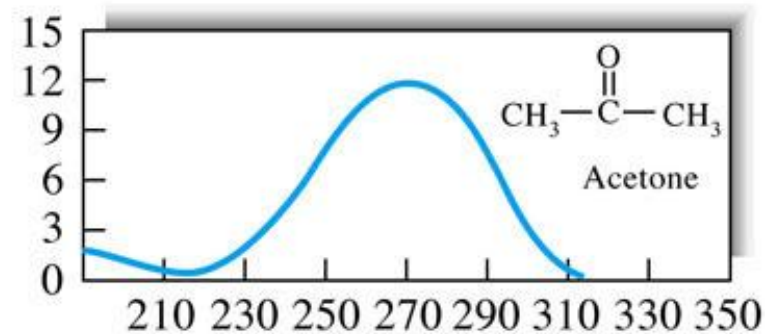
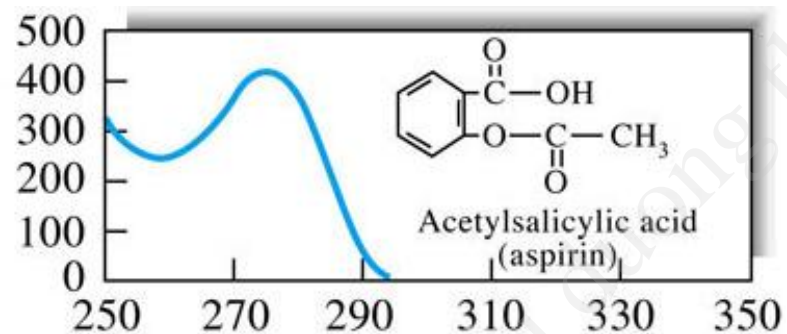
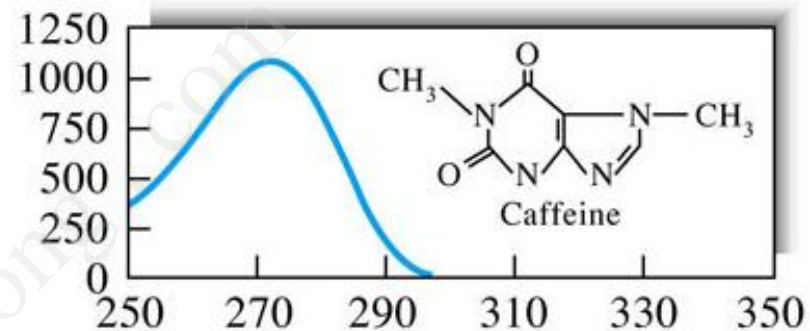
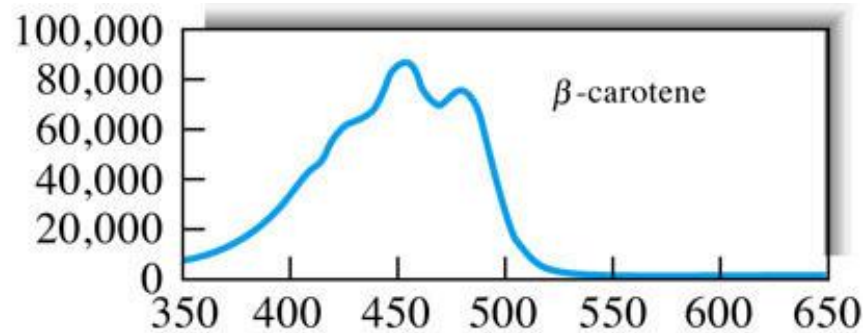


DỊCH CHUYỂN

- Hiện tượng tìm thấy các phân tử hợp mà trong cấu trúc phân tử của nó có sự liên hợp.
- + Do khi mạch C càng dài thì hiệu ứng liên hợp càng tăng, dẫn tới sự chênh lệch năng lượng giữa hai trạng thái giảm.
- + Trong phân tử hợp có hiệu ứng liên hợp càng dài thì bước sóng hấp thụ càng lớn.







2. Hình thức của các electron l p d/f

2. Hợp chất của các electron l p d/f

- Kim loại chuyển tiếp: electron cuối xếp vào phân lớp d chưa đầy

- Electron 3d & 4d

Sự dãn chuyển xảy ra các orbital d lấp đầy và chưa lấp đầy vì năng lượng phụ thuộc vào ligand như Cl^- , H_2O , NH_3 or CN^- liên kết với các ion kim loại chuyển tiếp.

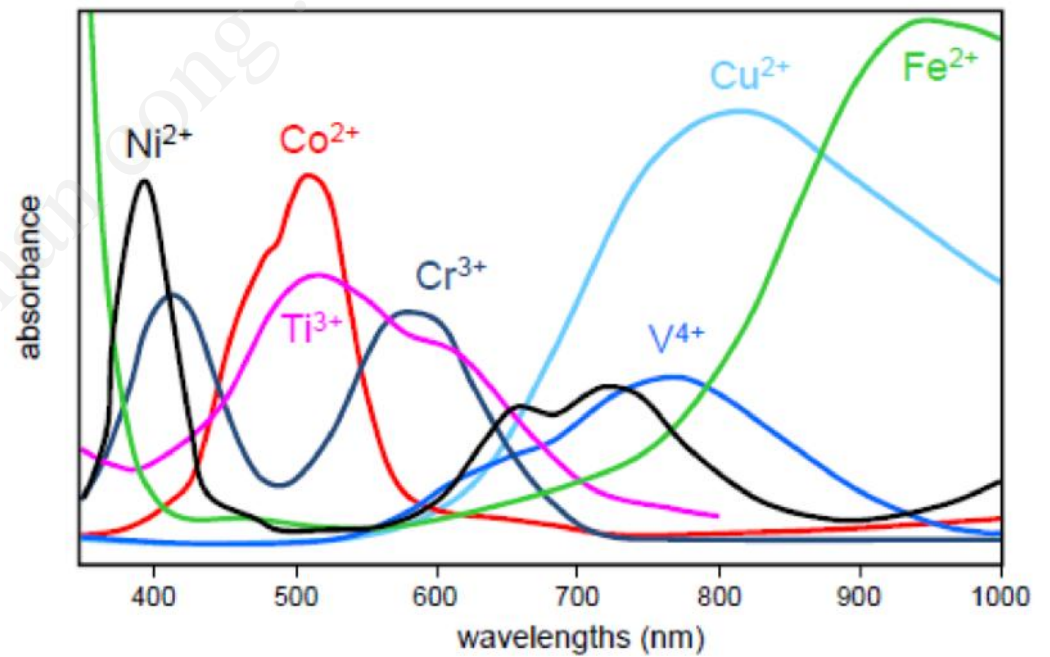
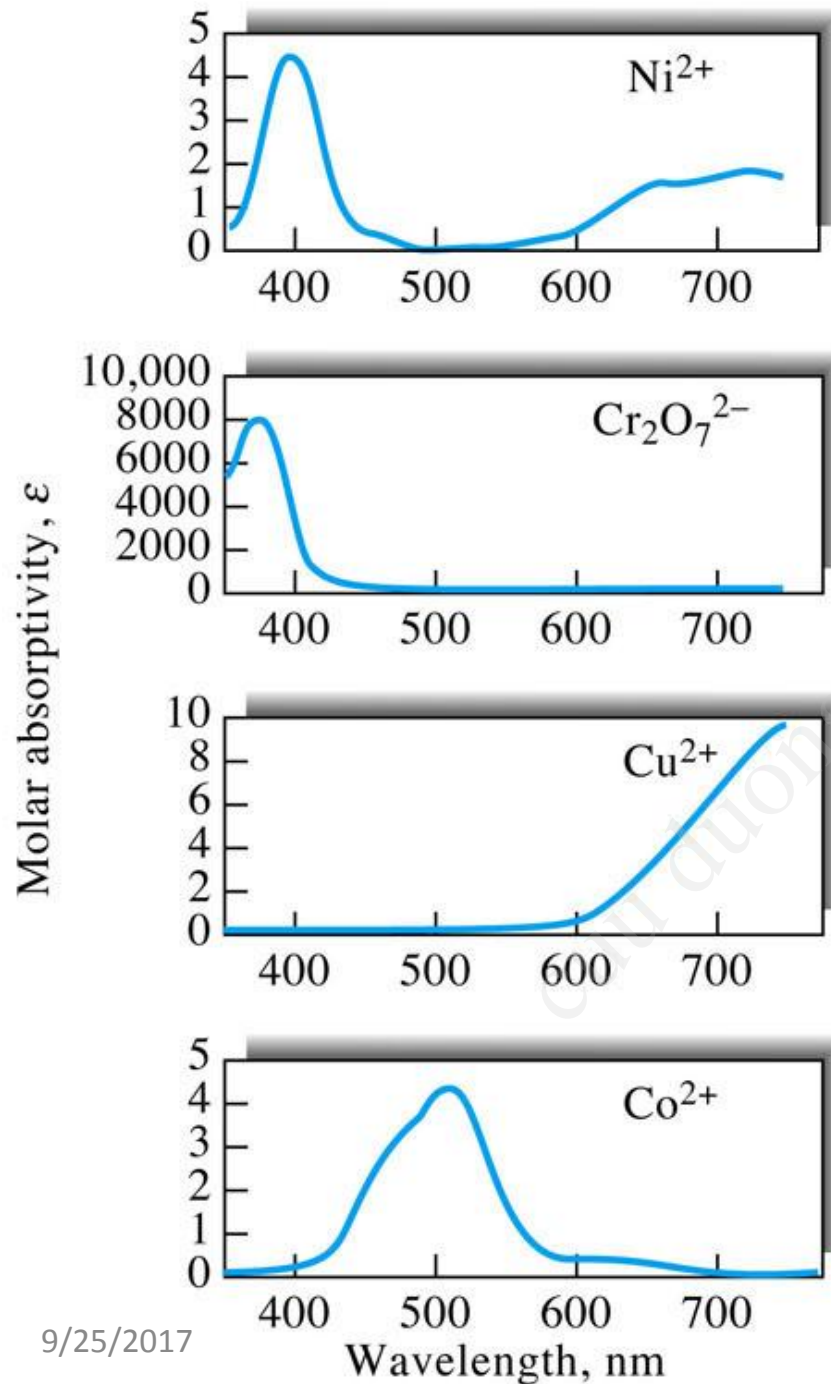
Vd: Cr, Co, Ni & Cu

- Hợp chất vùng r ng c a b c x Vis

2. Hệ thống của các electron l p d/f

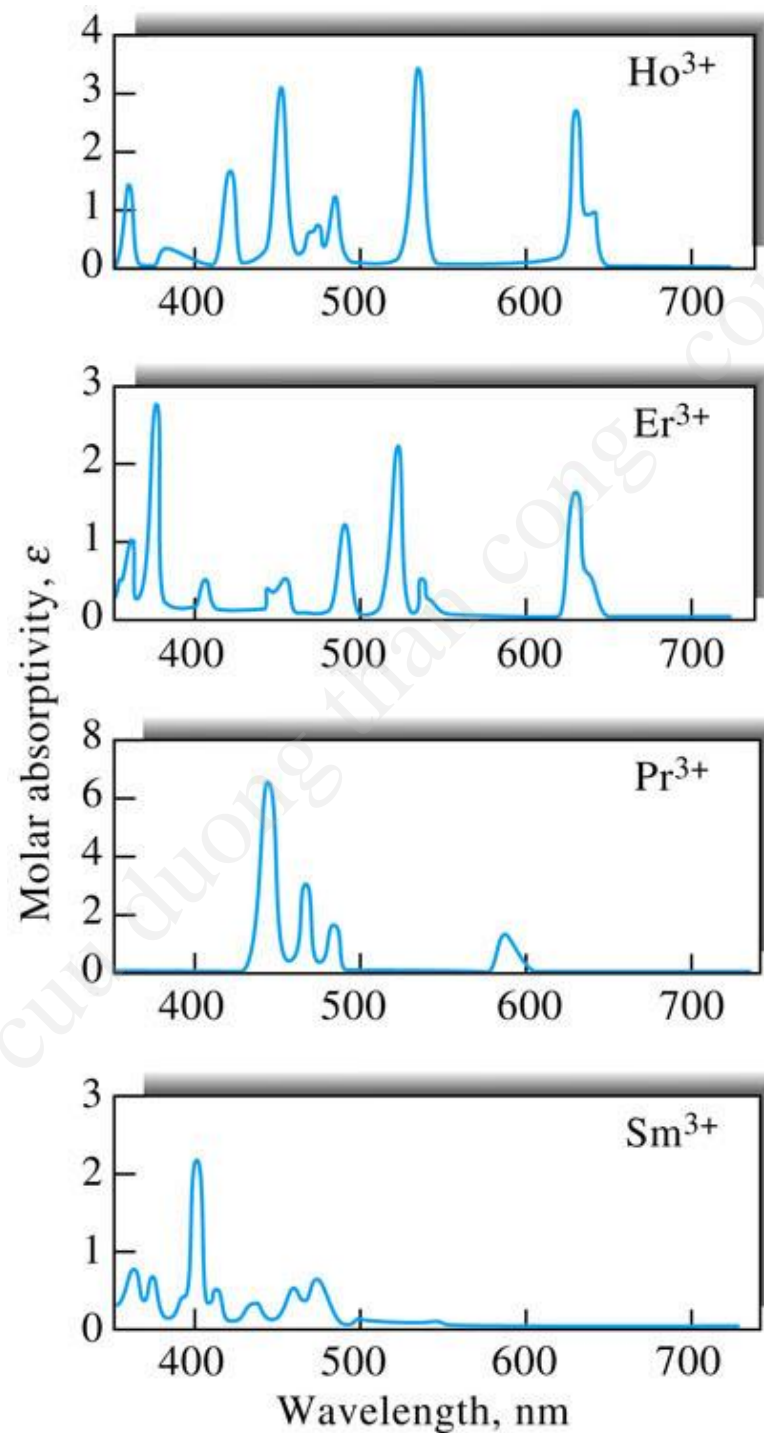
- Nguyên tắc chuyển tiếp quang học bất định và bất định

Ph h p th c a m t s ion kim lo i chuy n ti p



- Ion kim loại h lanthanide và actinide có electron l p ngoài cùng x p vào phân l p f ch a bão hòa
- Nguyên tố t hi m d ng mu i n gi n ã có màu: do electron 4f.
- Electrons 4f & 5f
 - D ch chuy n c a i n t trong các ion t hi m và ion actinide.
 - nh ph h p và các peak h p th c tr ng c xác nh m t cách rõ ràng.
- 4f n m sâu bên trong so v i 5p. 6s nên các nguyên tố này ít b nh h ng b i ph i t dung môi → ph h p ph thay i r t ít khi t o ph c

Phosphoric acid ion titrim

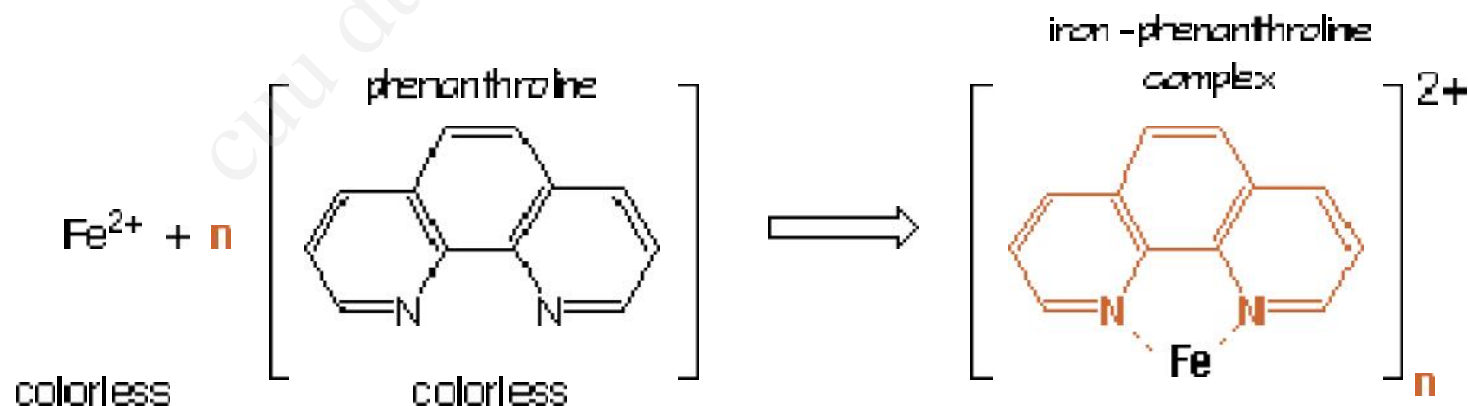
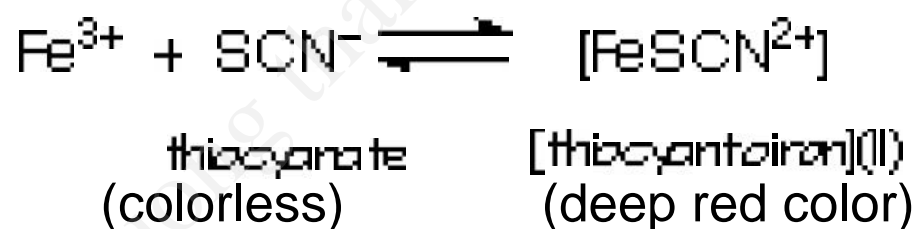


3. Truy n i n tích – Ph c

- H p th b c x là do s truy n electron t donor n orbital liên quan n acceptor.
- Các ph c vô c c a electron cho (th ng là h u c) và electron nh n (th ng kim lo i)

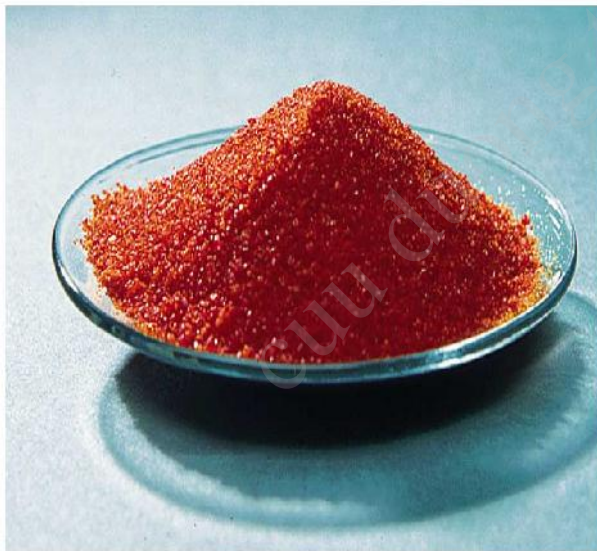
Vd: Iron III thiocyanate

Iron II phenanthroline



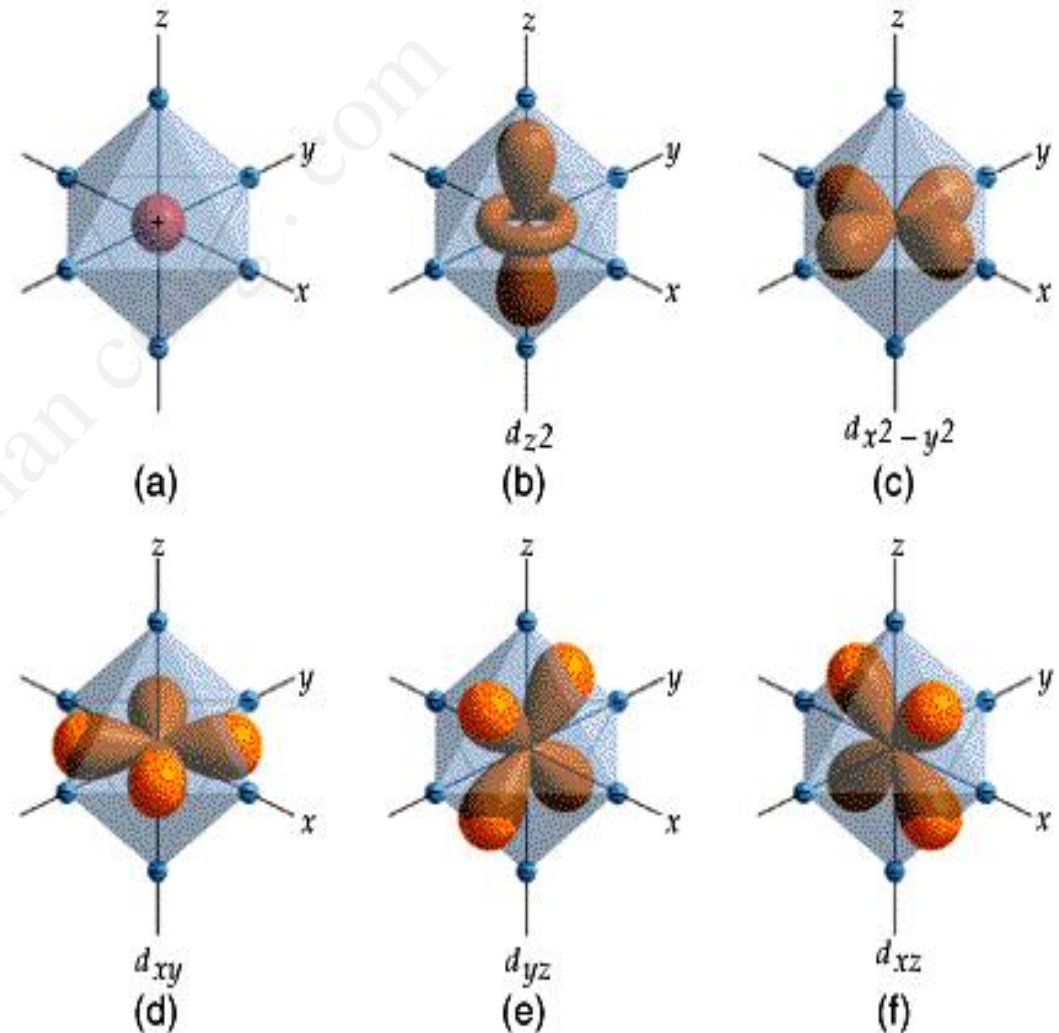
where n = the number of phenanthroline molecules reacting with the iron (II).

Ph c KL chuy n ti p



Cấu trúc của phức kim loại

- Crystal field theory
- Ligand theory
- MO theory – mức năng lượng



•Thuyết trường tinh thể:

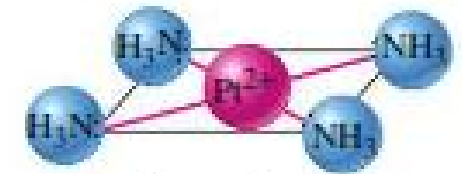
→ Mối quan hệ giữa màu sắc và phức kim loại

Thuyết trường tinh thể

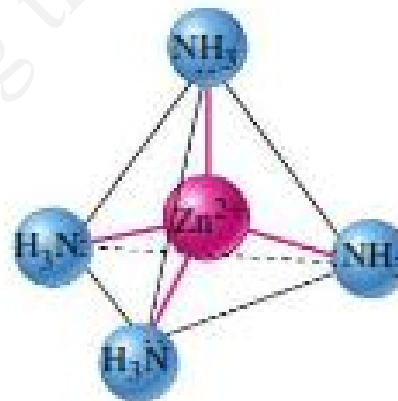
- Mô hình ion cho phức kim loại chuyển tiếp
- Ligand (phối tử) được xem như điểm điện tích
- Dự đoán sự tách mức năng lượng của orbital d
- Dùng để giải thích phổ hấp thụ và tính chất từ



Linear

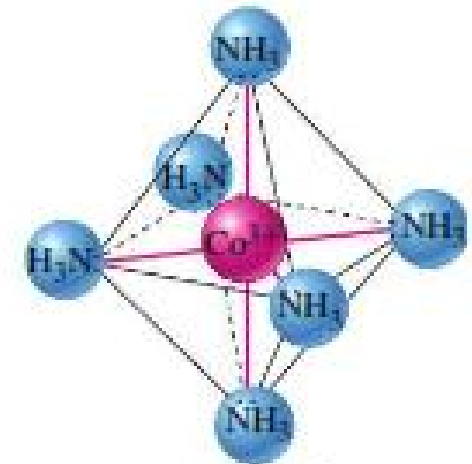


Square planar



Tetrahedral

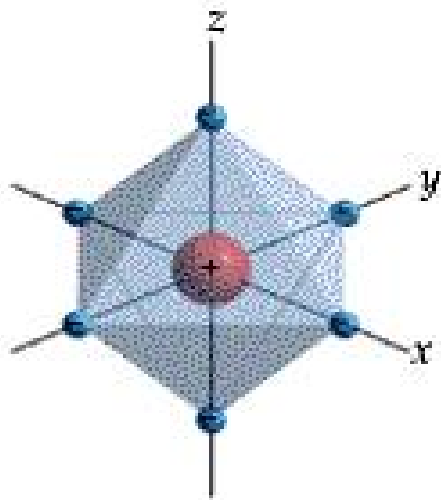
Ph c t di n



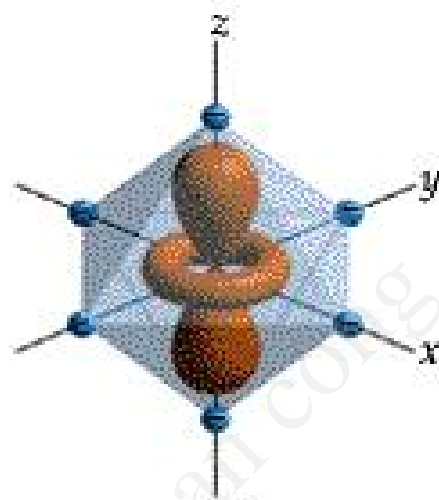
Octahedral

Ph c bát di n

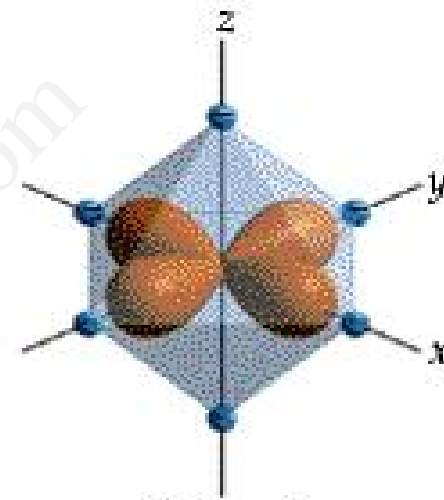
Cấu trúc của phức kim loại



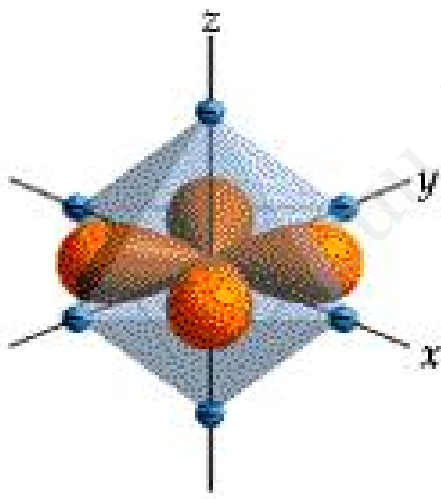
(a)



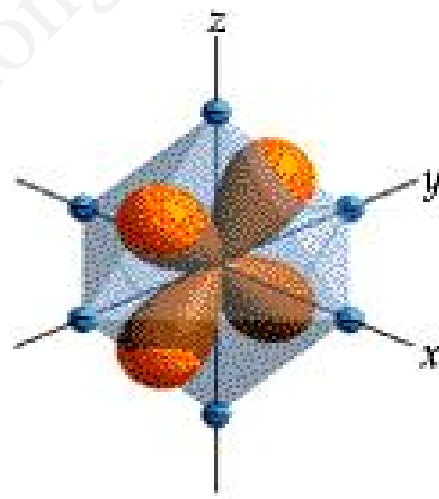
(b)



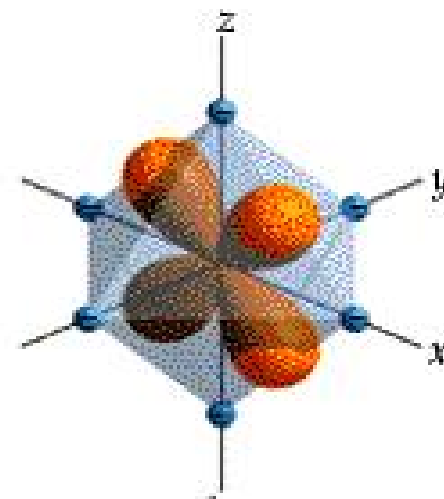
(c)



(d)

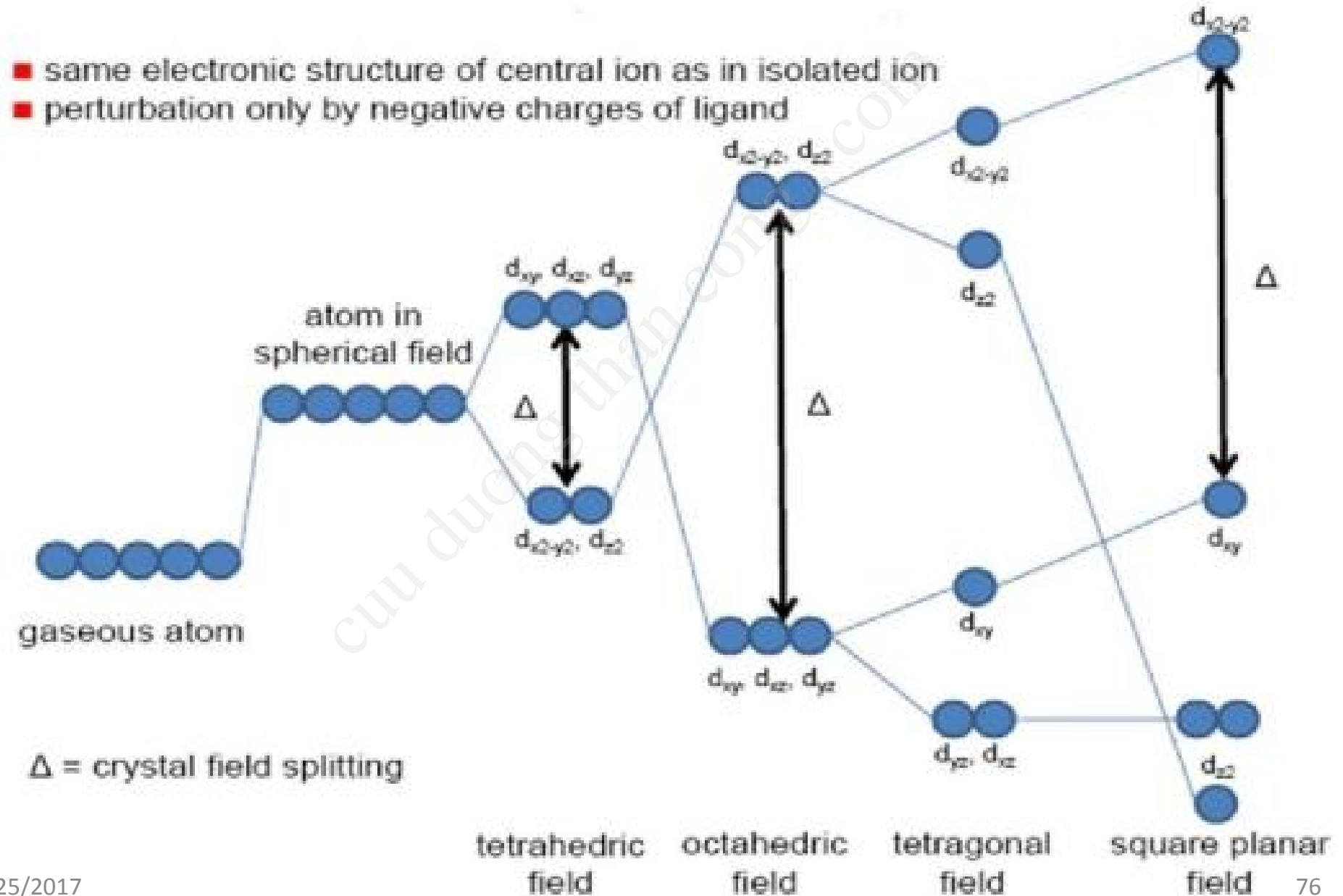


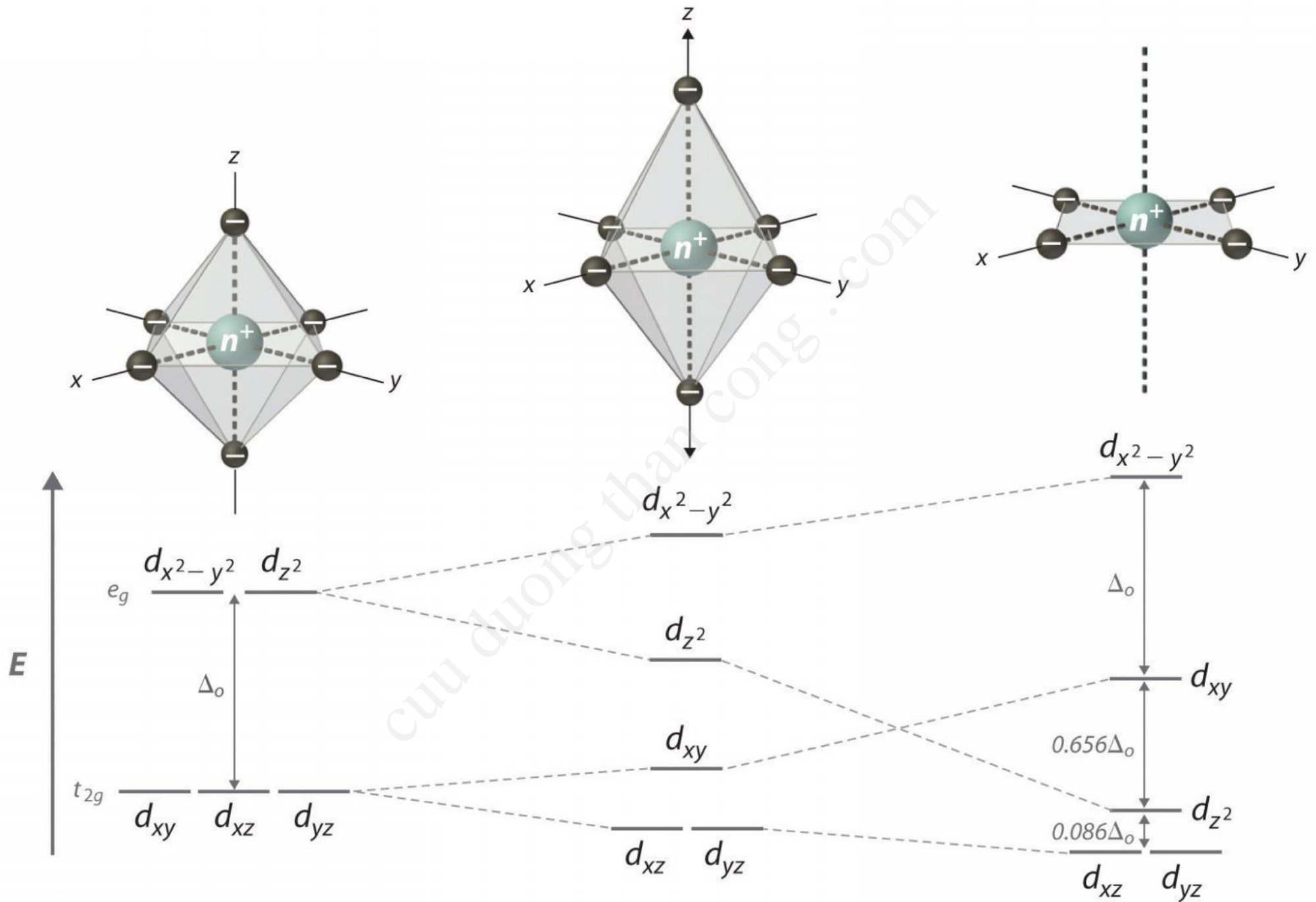
(e)



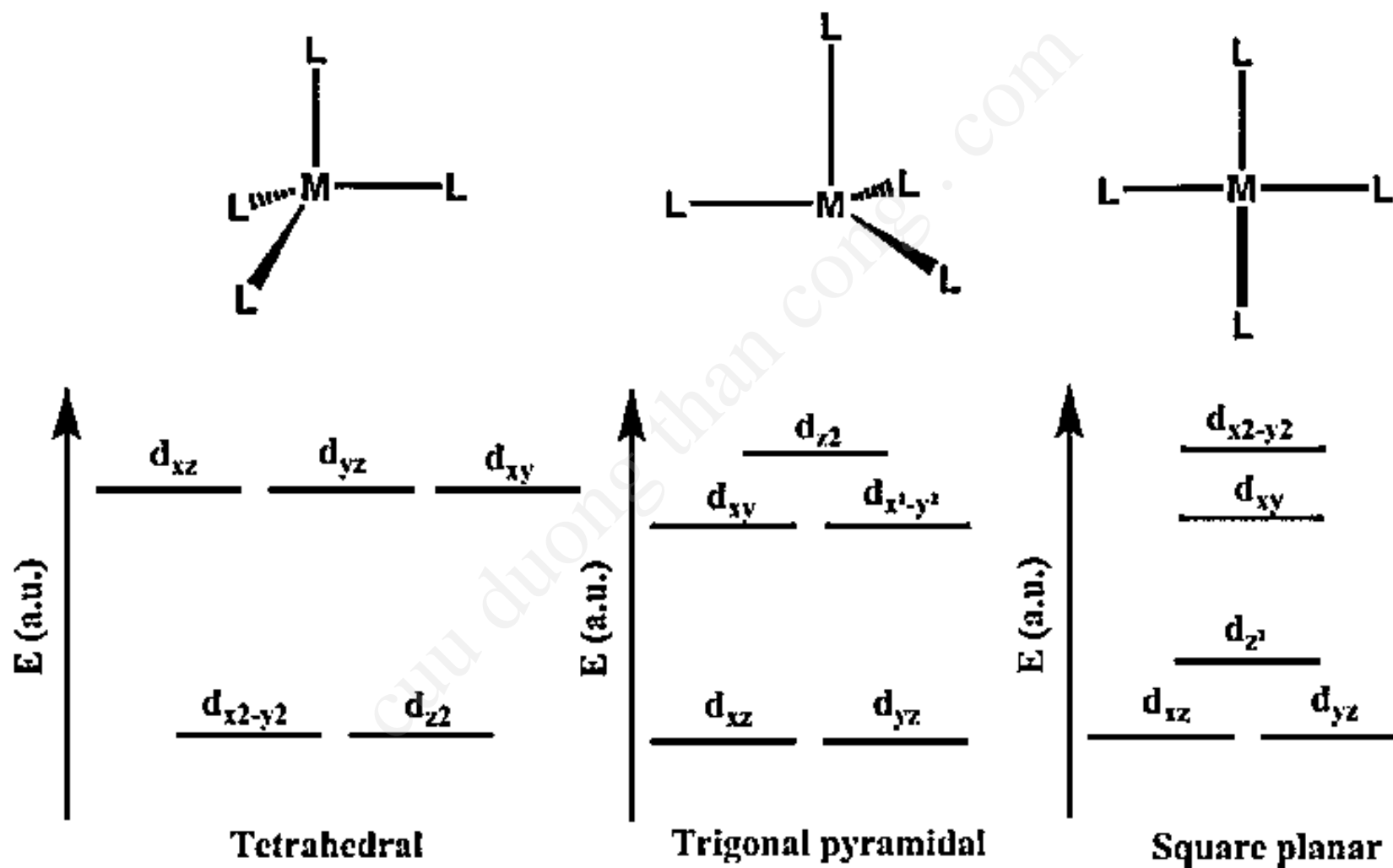
(f)

Sự tách mức năng lượng của các orbital d





Sự tách mức năng lượng của các orbital d

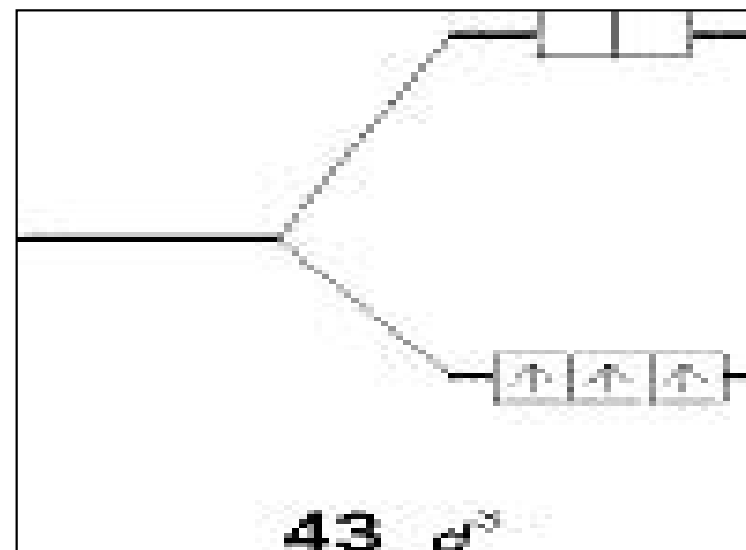
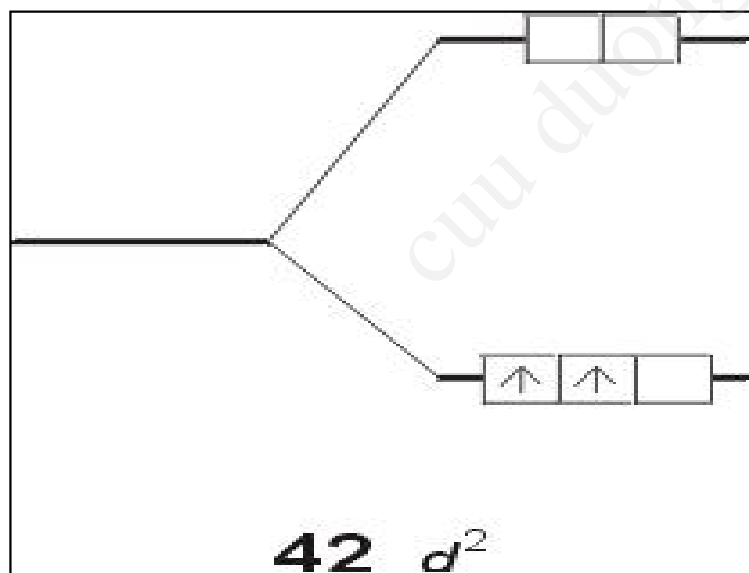


Coordination Chemistry Reviews
308(2):346-38 · February 2016

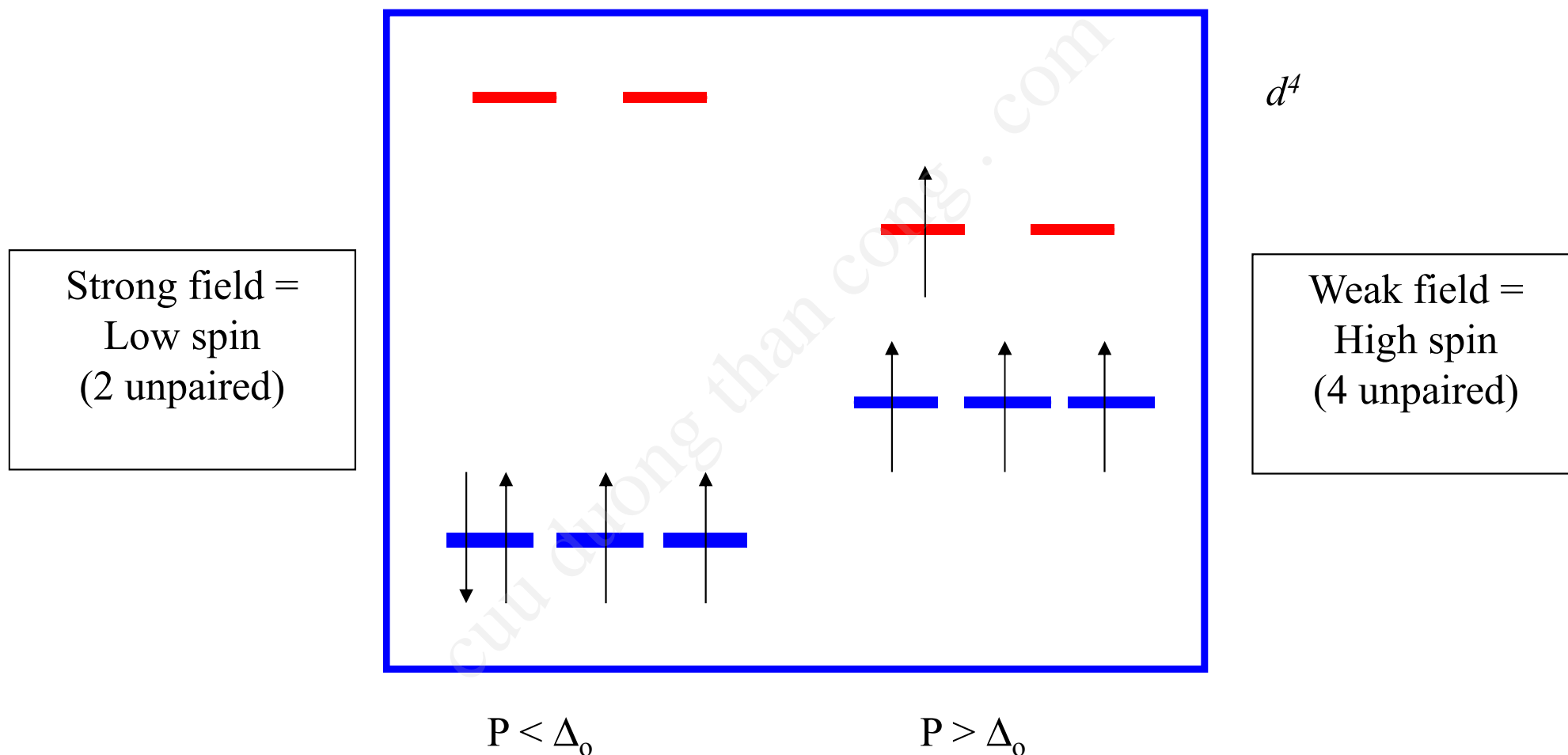
DOI: 10.1016/j.ccr.2015.06.013

Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản, tính từ và màu sắc

- Các orbital d tách thành 2: 2 orbital có mức năng lượng cao và 3 orbital có mức năng lượng thấp (khi liên kết với ligand)
- Hiệu 2 mức năng lượng nằm = năng lượng ánh sáng trong vùng UV-Vis
- Khi chiếu ánh sáng \rightarrow electron hấp thụ năng lượng ở tần số nhất định (màu hấp thụ) \rightarrow màu còn lại là màu quan sát được

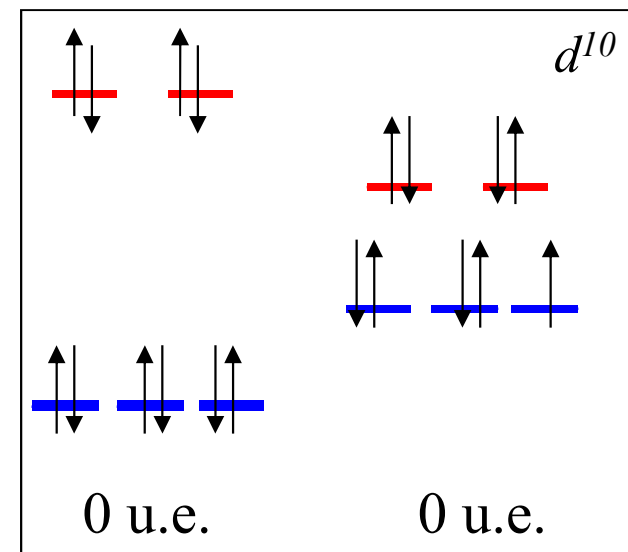
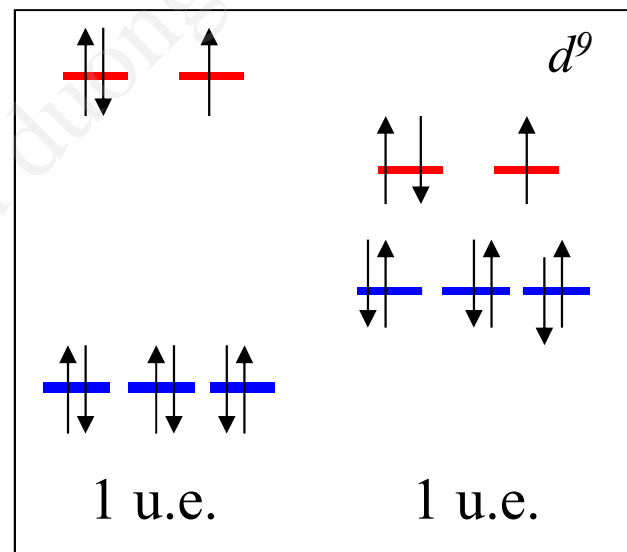
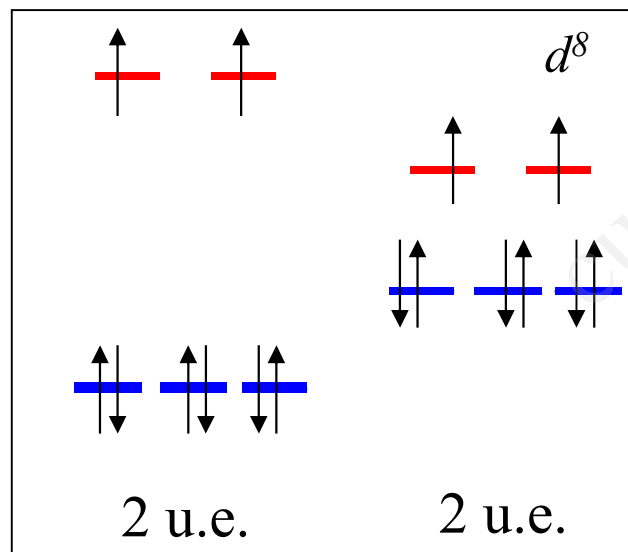
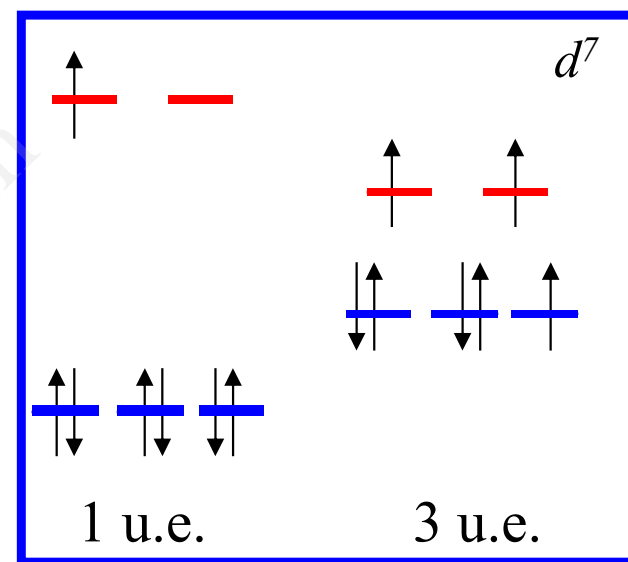
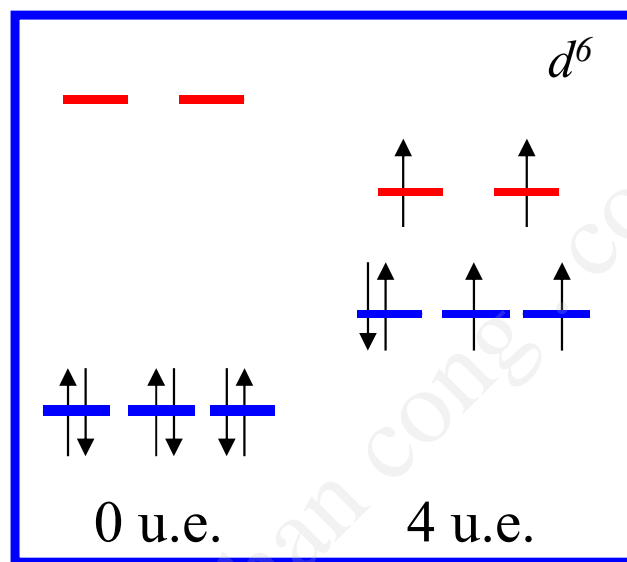
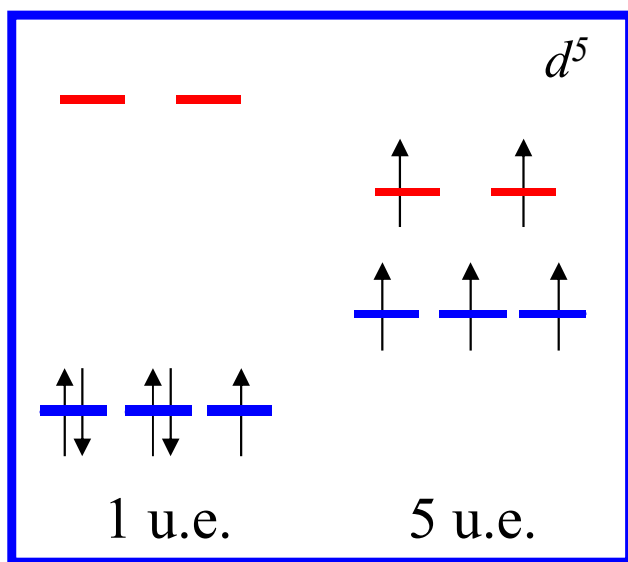


When the 4th electron is assigned it will either go into the higher energy e_g orbital at an energy cost of Δ_o or be paired at an energy cost of P , the pairing energy.

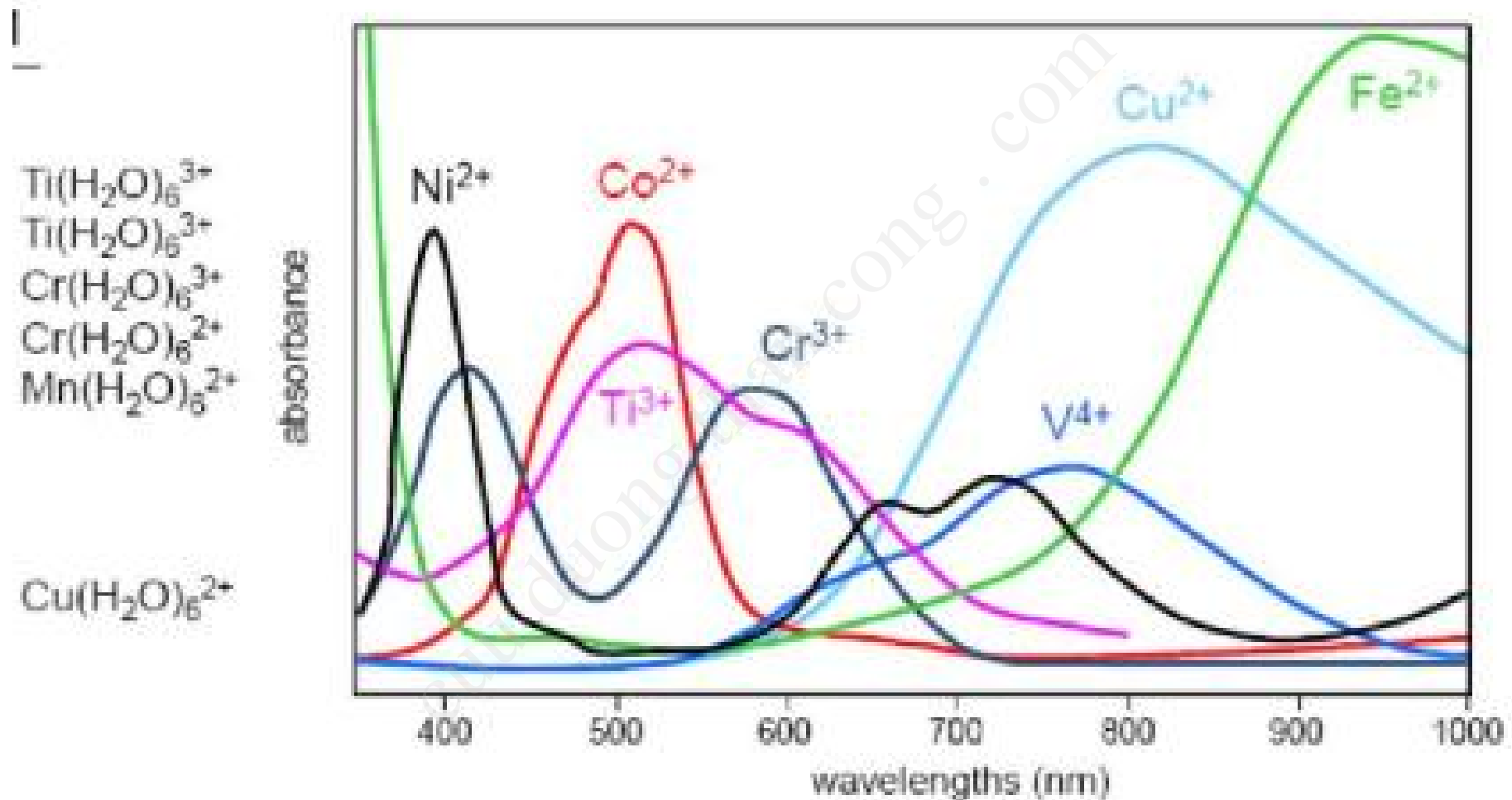


Coulombic repulsion energy and exchange energy

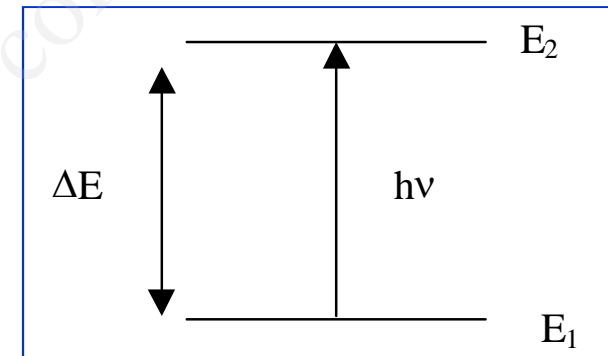
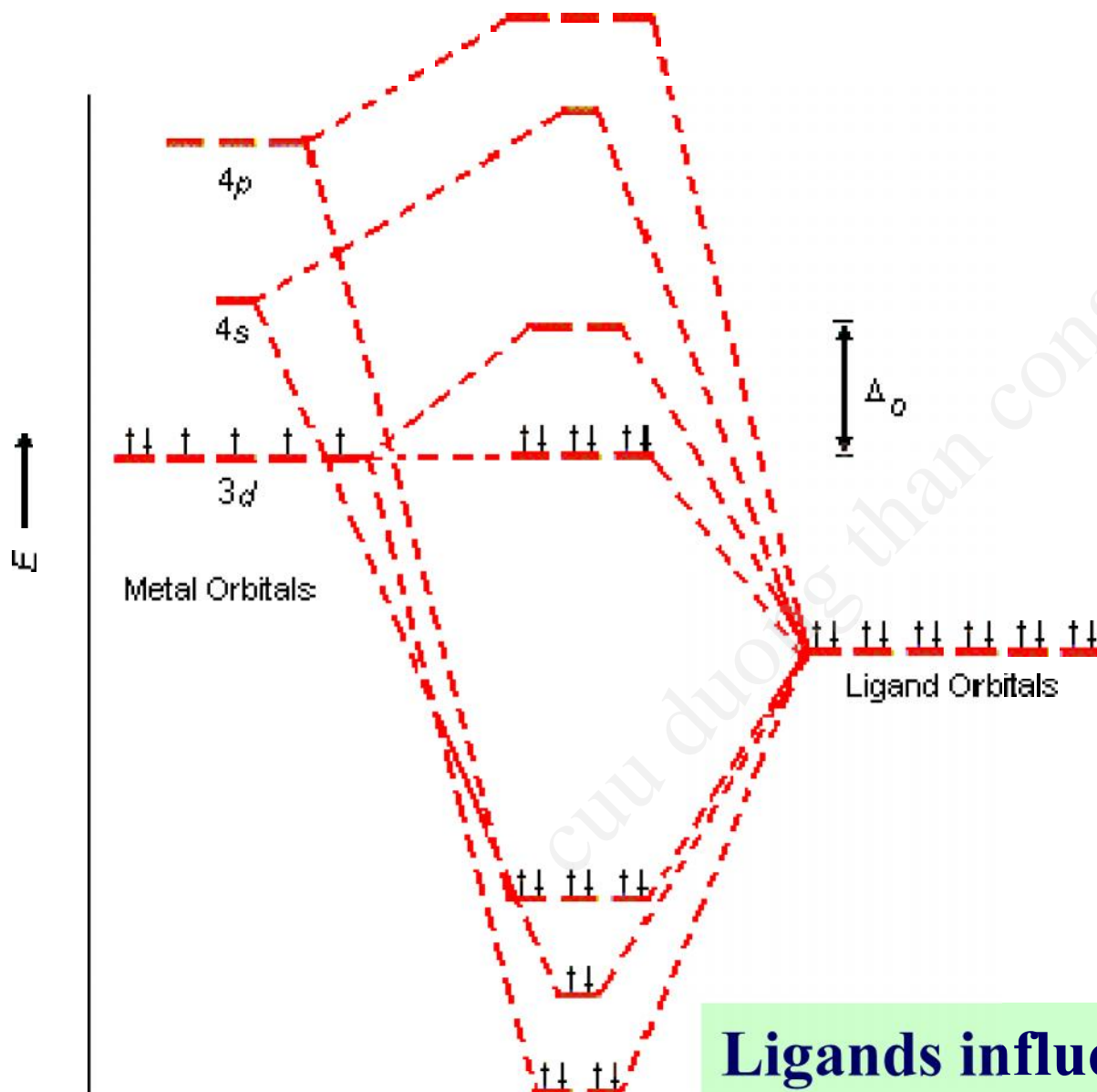
Placing electrons in d orbitals



Phổ UV-Vis của một số ion KL chuyển tiếp



Màu của hợp chất KL chuyển tiếp



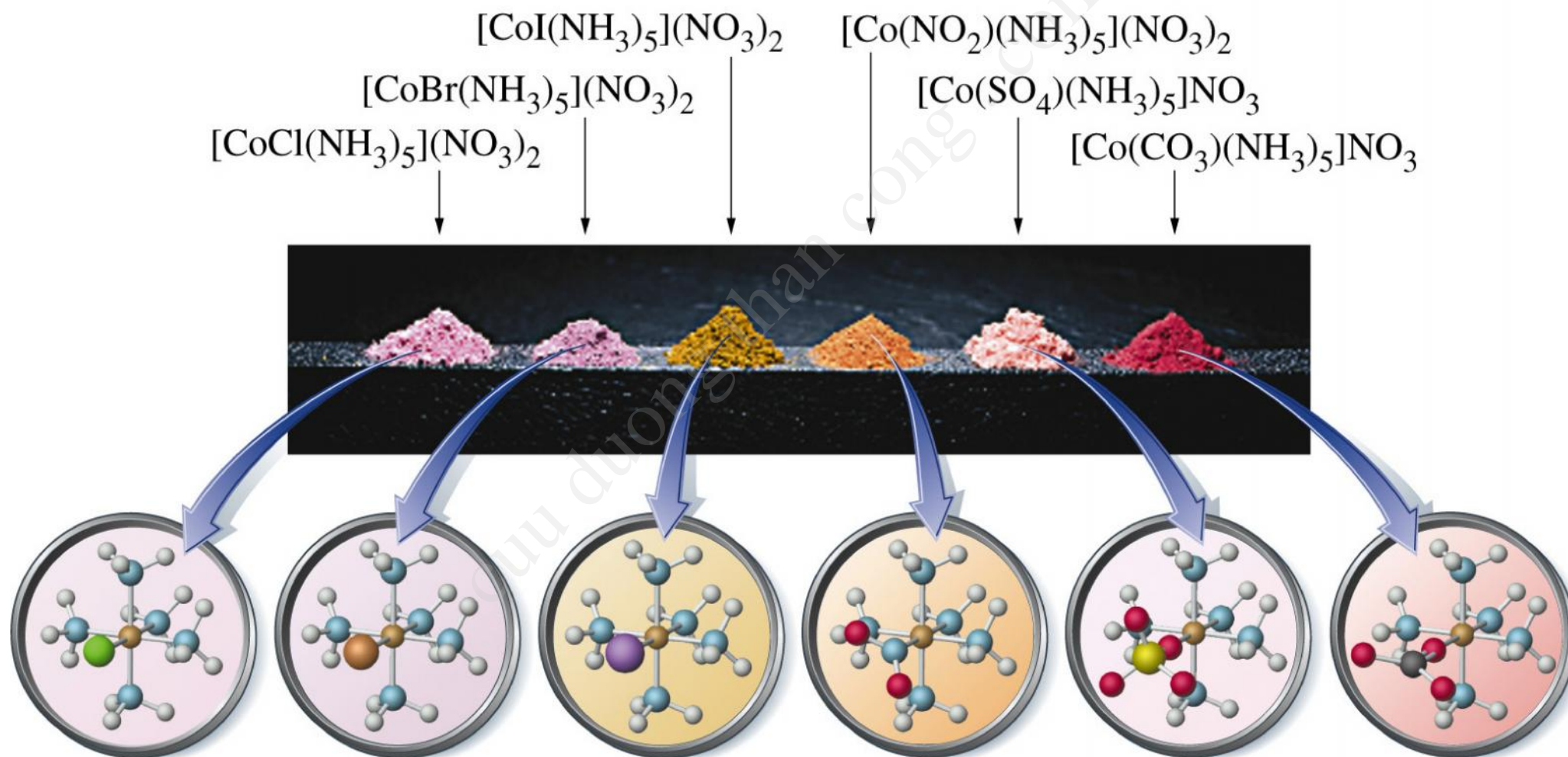
$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

Ligands influence U_o , therefore the colour

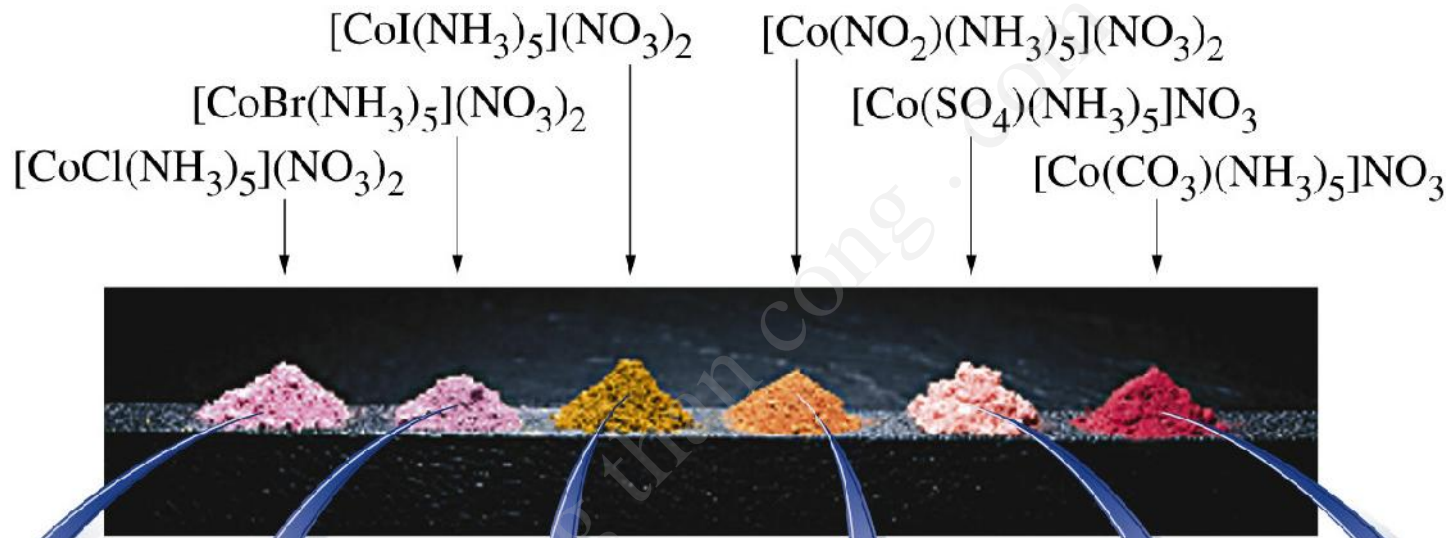
Màu sắc thay đổi tùy theo

1. ion tích KL

2. bản chất ligand



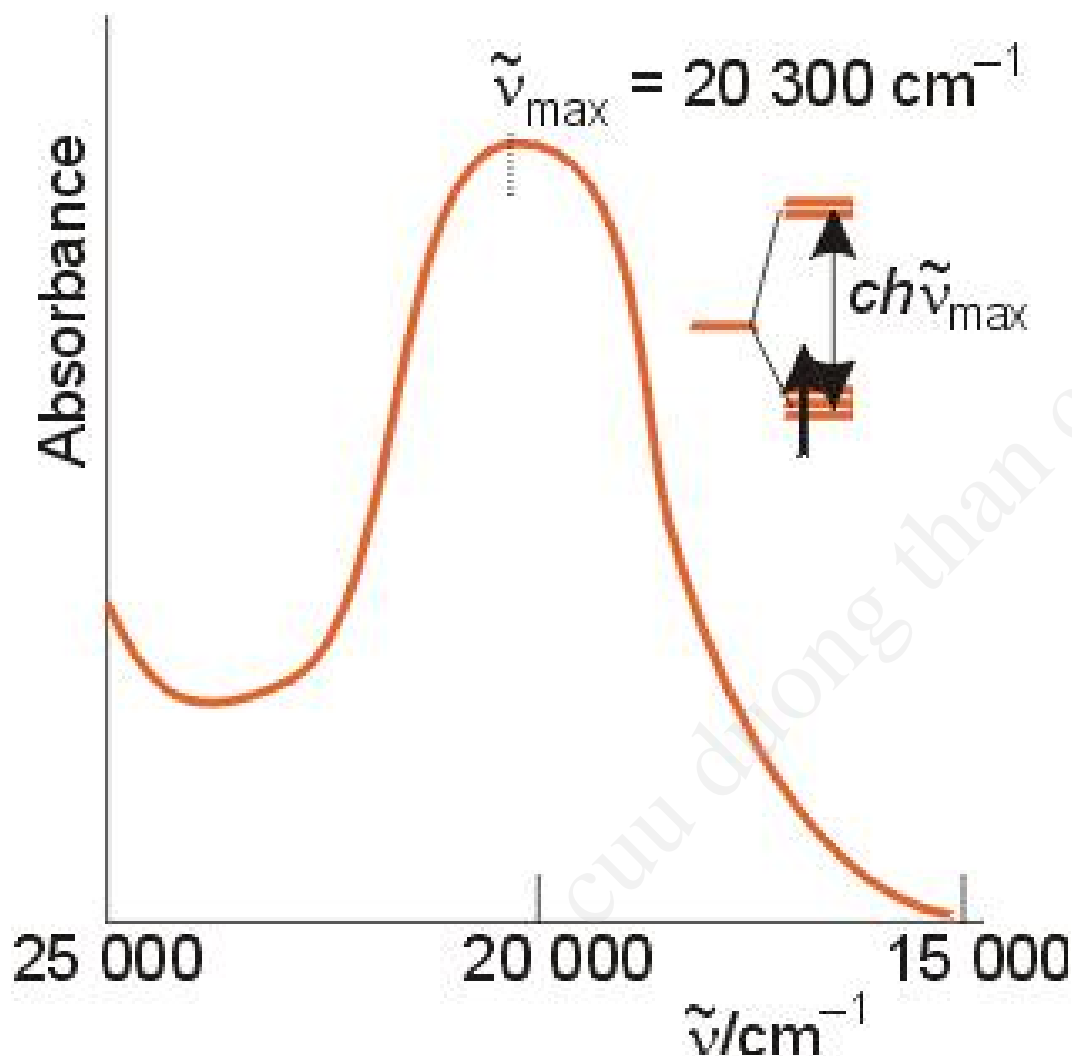
- Dải hấp thụ do sự dịch chuyển điện tích
- Dải hấp thụ do e của phối tử chuyển sang ion KL còn orbital d chưa lấp đầy



- Co: $3d^7 4s^2$ X Cl^- . Br^- . I^-

Trong dãy Cl, Br, I, khả năng khử của I^- là lớn nhất \rightarrow dễ dịch chuyển e (cần photon năng lượng nhỏ hơn) \rightarrow lần lượt thay X = Cl, Br, I có sự dịch chuyển dải hấp thụ về phía sóng dài $\lambda_{\text{max}(\text{I}^-)} > \lambda_{\text{max}(\text{Br}^-)} > \lambda_{\text{max}(\text{Cl}^-)}$

The optical absorption spectrum of $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



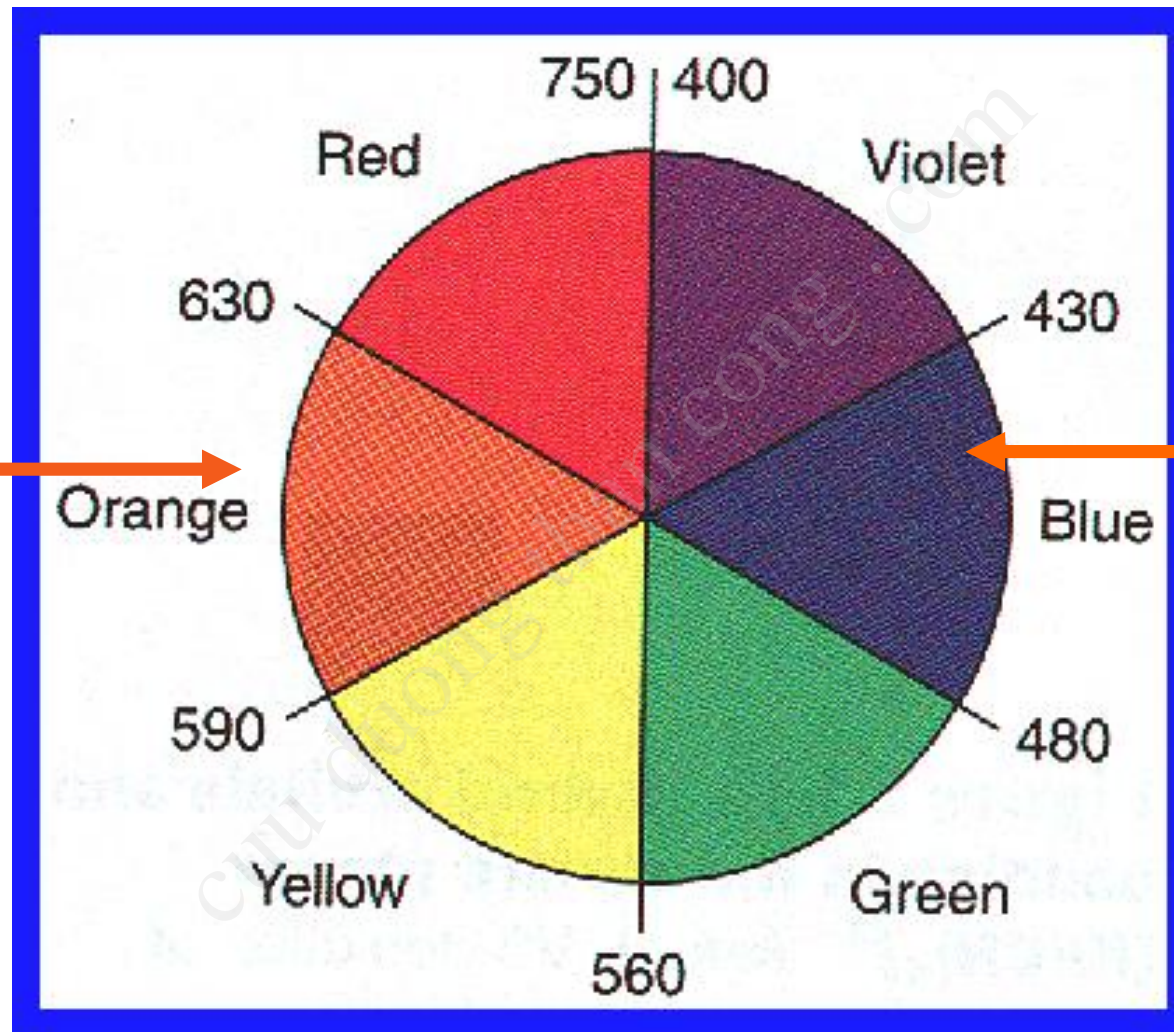
Assigned transition:



**This corresponds to
the energy gap**

$$U_o = 243\text{ kJ mol}^{-1}$$

**absorbed
color**



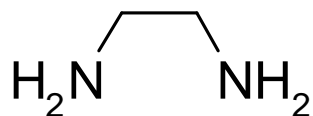
**observed
color**

- **Spectrochemical Series: An order of ligand field strength based on experiment:**

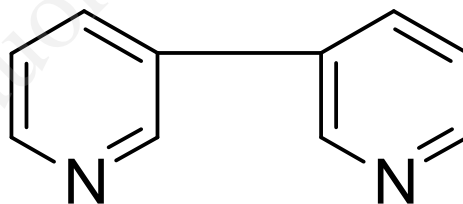
Weak Field

I^- M Br^- M S^{2-} M SCN^- M Cl^- M
 NO_3^- M F^- M $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ M H_2O M NCS^- M
 CH_3CN M NH_3 M en M bipy M phen M
 NO_2^- M PPh_3 M CN^- M CO

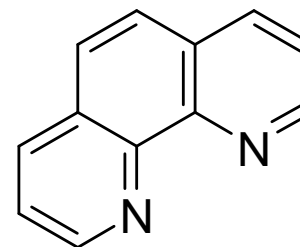
Strong Field



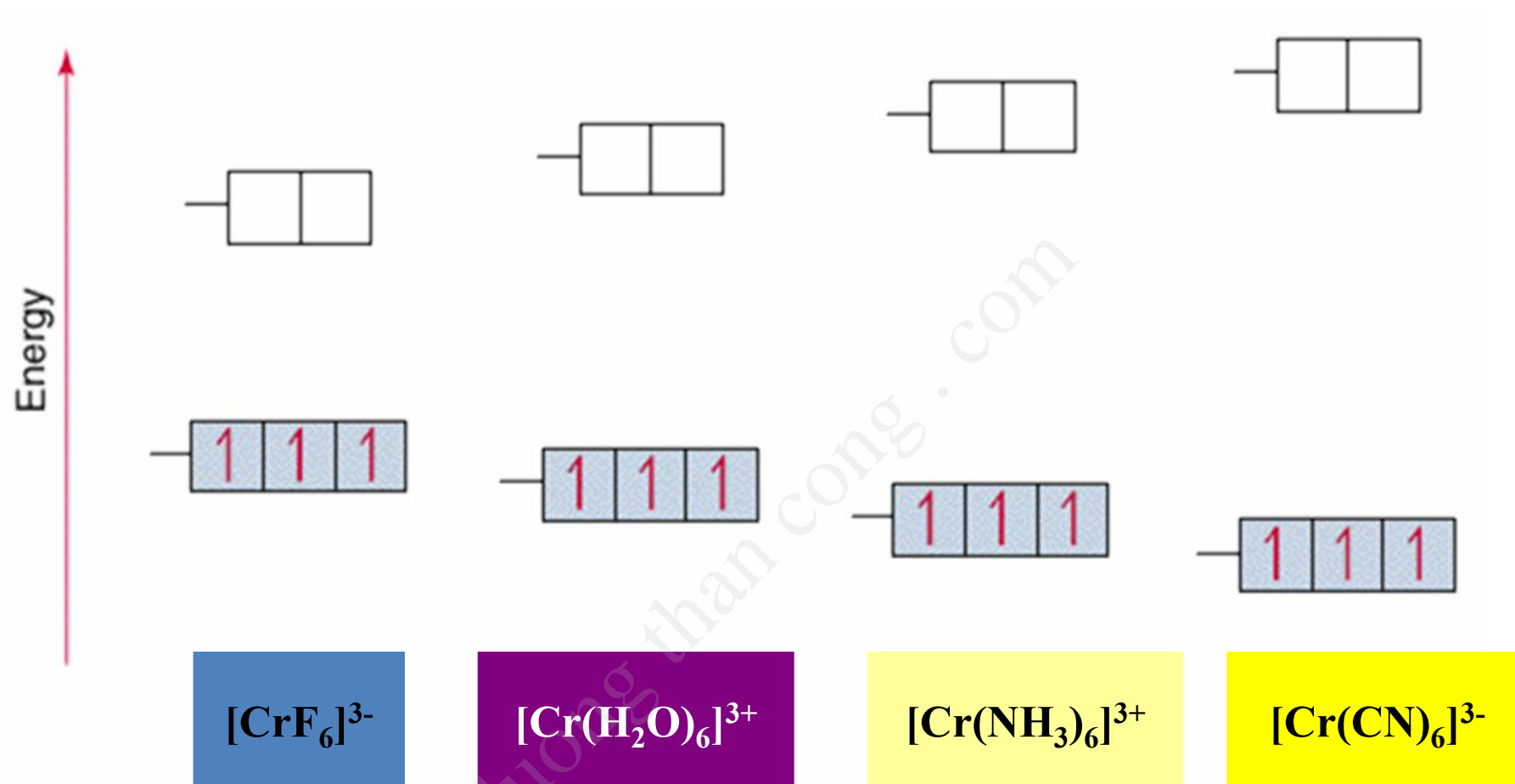
Ethylenediamine (en)



2,2'-bipyridine (bipy)

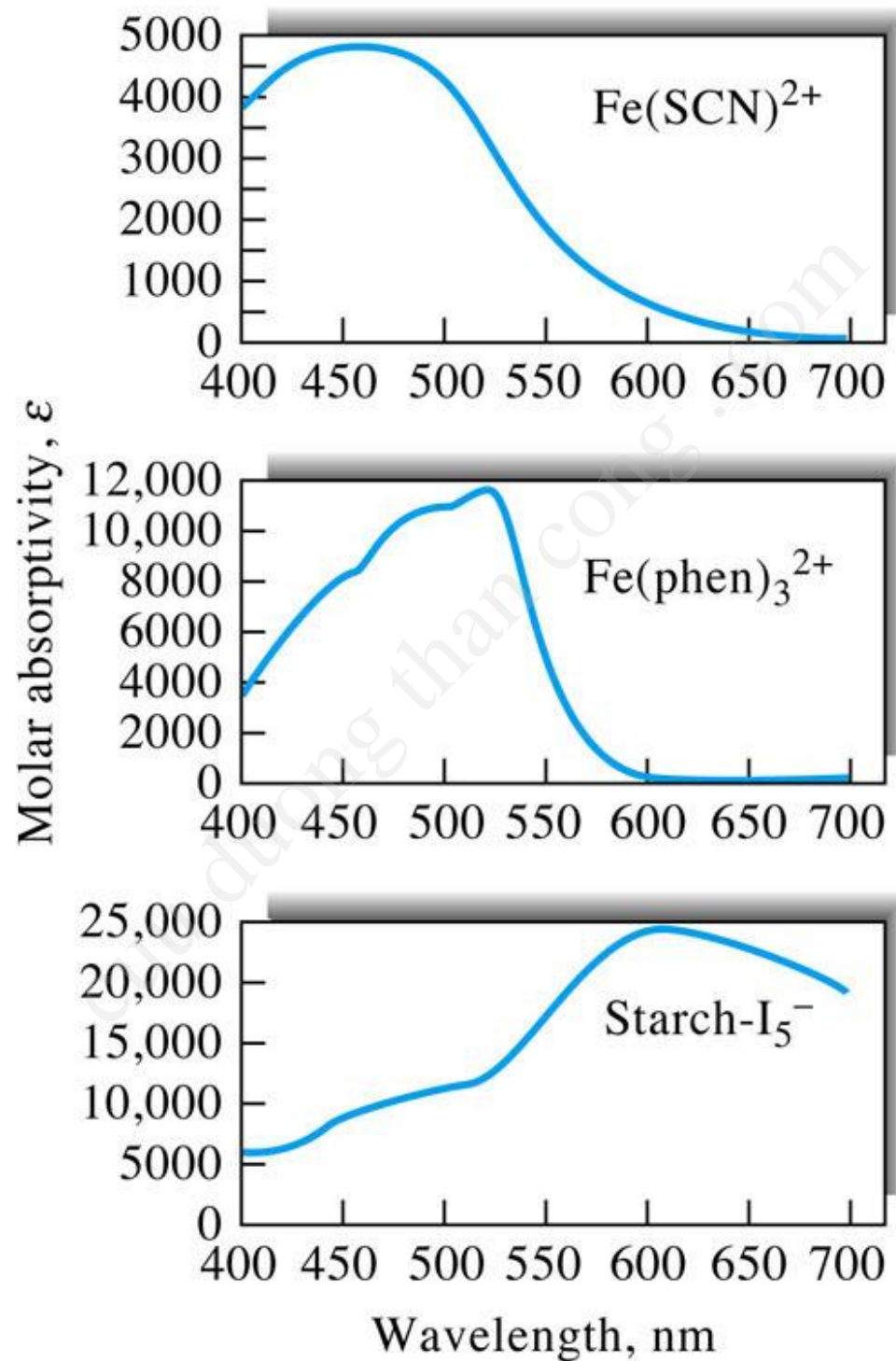


1,10-phenanthroline (phen)



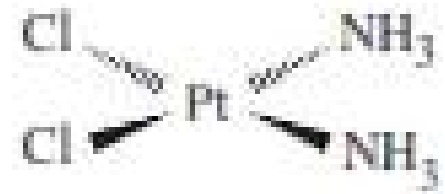
As Cr^{3+} goes from being attached to a weak field ligand to a strong field ligand, Δ increases and the color of the complex changes from green to yellow.

Ph h p th c a m t s ph c do truy n i n t ích

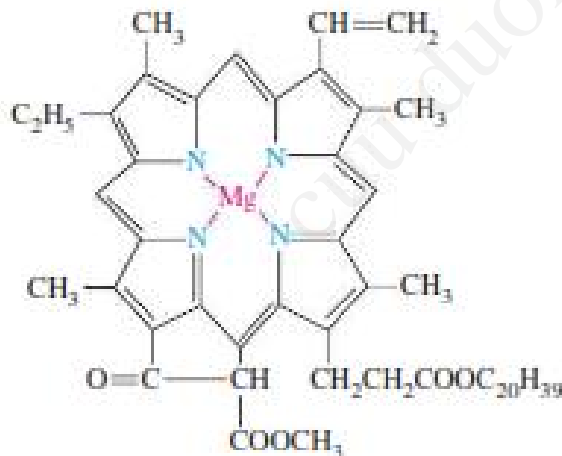


Ứng dụng hợp chất phức

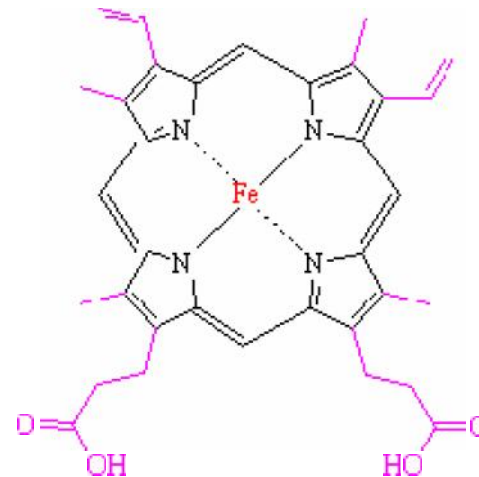
- Phim ảnh, sơn
- Chất xúc tác
- Phân tích định lượng: chuẩn độ thể tích, so màu (UV-Vis)
- Thuốc điều trị ung thư: Cisplatin
- Hợp chất sinh học



cis-[Pt(NH₃)₂Cl₂]
(cisplatin)

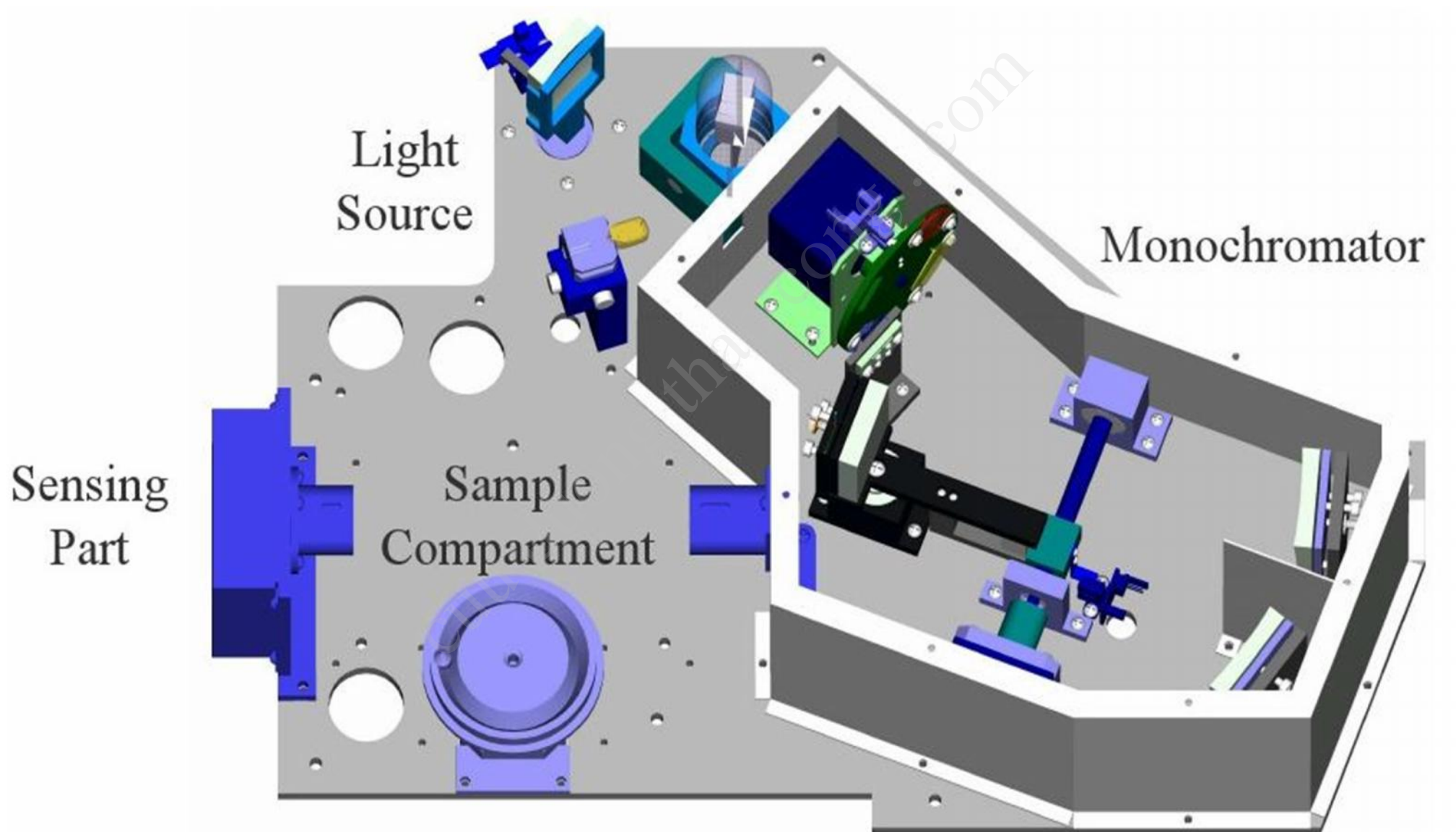


Chlorophyll



Hem trong phân t Hemoglobin 91

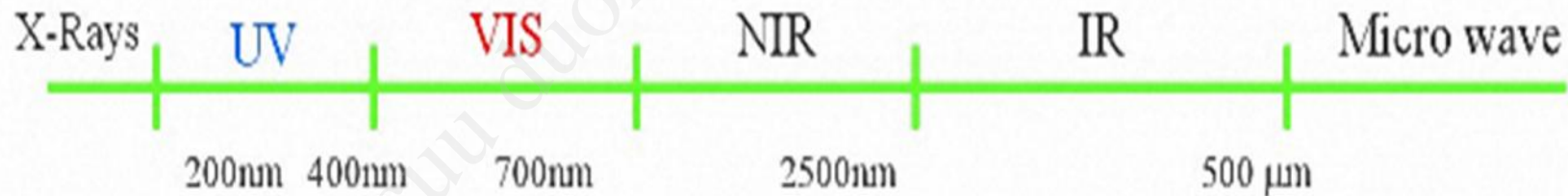
THI T B QUANG PH H P THU UV-VIS



NGU N SÁNG

Ngư n sáng có nhi m v cung c p b c x t ng thích v i quá trình o. B c x c cung c p b i ngư n sáng th ng là chùm b c x a s c, nó bao trùm m t kho ng r ng c a ph .

◆ Electromagnetic Spectrum



TUNGSTEN LAMP

+ Đèn Tungsten Halogen, là một nguồn sáng phổ biến dùng trong máy quang phổ. Đèn này chứa một sợi dây molybdenum tungsten có đặt trong ống thủy tinh. Bước sóng của nó mà đèn cung cấp là từ 330 đến 900 nm, có dùng trong vùng visible.

+ Thời gian sử dụng đèn này khoảng 1200h.

+ Với $U = 6V$ và có một rơ-tơ trên dây tungsten bằng nhôm hoặc đồng để khí trơ (neon, Argon) lên trên trạng thái kích thích và phát bức xạ



Hydrogen / Deuterium Lamps

Đèn hydrogen or deuterium cung cấp bức xạ trong vùng Ultraviolet
tầm ngắn với dải bức xạ từ 200 đến 450 nm.

Trong hai đèn thì đèn Deuterium nhỏ hơn và có thời gian sử dụng khoảng 500h. Đây là đèn cho phổ liên tục



THI T B T O B C X N S C

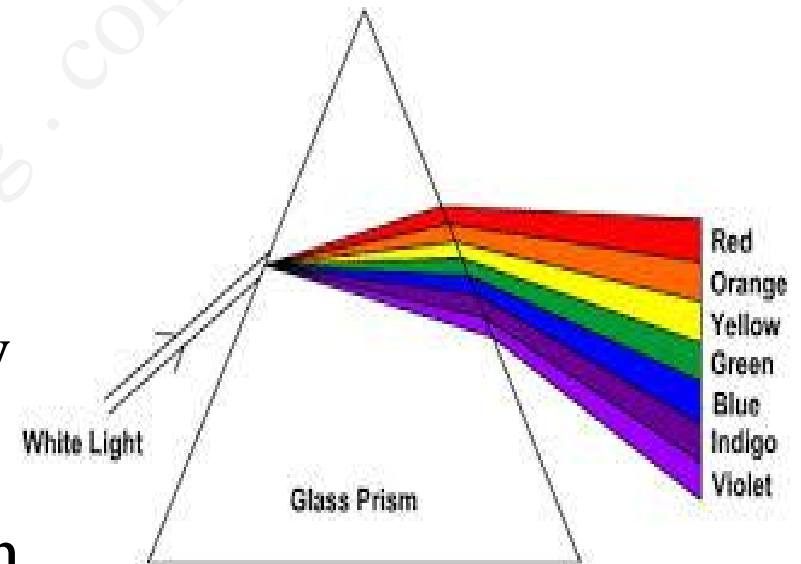
- Thu chùm b c x a s c phát ra t ền và cho b c x n s c i ra.
- Có hai lo i thi t b ph bi n: l ng kính và cách t

L ăng kính (Prism)

+ Nh ăng b ắc x ắc có b ắc sóng khác nhau s ắc b ắc nh ăng góc khác nhau khi i ra kh ắc l ắc.

+ L ăng kính có th ắc làm t ắc th ắc y ắc tinh hay th ắc ch ắc anh.

+ Tùy thu ắc vào v ắc t ắc li ắc u làm l ắc kính.. mà nó có th ắc tách nh ăng b ắc x ắc trong vùng nào (L ăng kính th ắc y ắc tinh phù h ắc p ắc v ắc i các b ắc x ắc trong vùng visible nh ăng l ắc kính th ắc ch ắc anh thì bao ph ắc c ắc hai vùng Ultraviolet và Visible) .

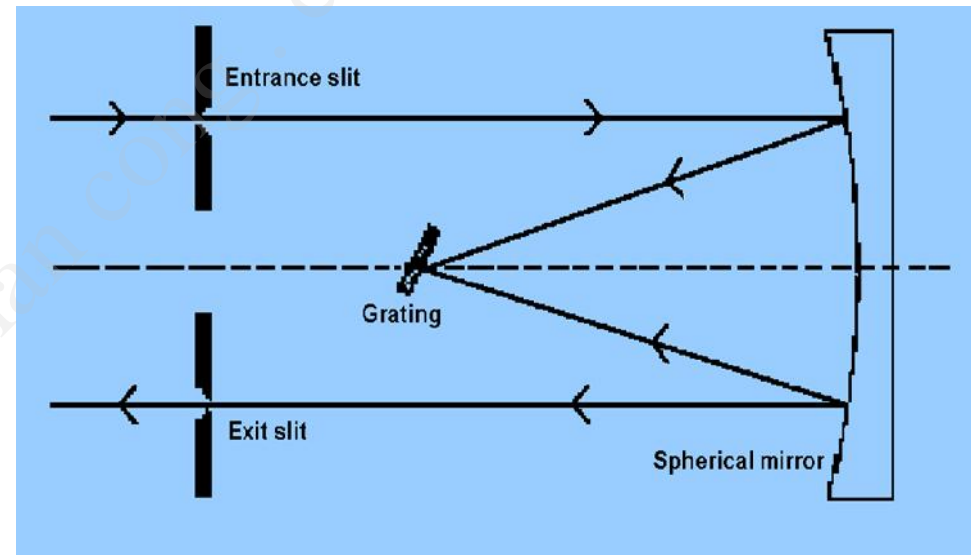


THI TB T O B C X N S C

CÁCH T (GRATINGS)

+ Cách t c c u t o v i vô s nh ng khe r t nh trên m t di n tích b m t kho ng 200 khe trên m t r ng 1cm

+ Tùy thu c vào góc t i c a chùm ánh sáng và b m t cách t mà h ng truy n c a chùm b c x khi ph n x trên b m t cách t theo nh ng h ng khác nhau.

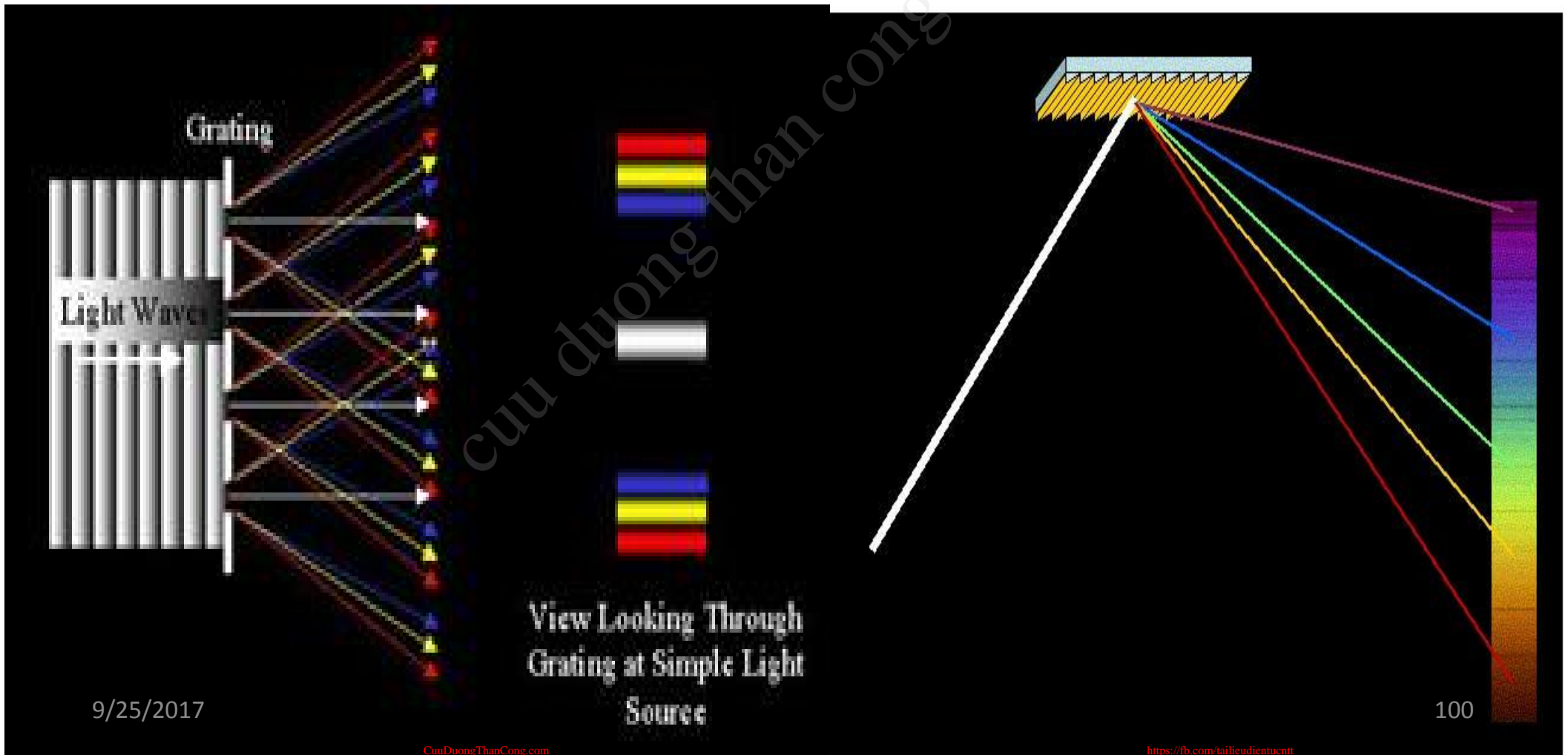


CÁCH T (GRATINGS)

Phân loại cách t :

- + Cách t truy n su t: c làm b ng th y tinh
- + Cách t ph n x : Làm b ng nhôm

Quan sát ph qua cách t



B PH N T M U

- + Tia b c x n s c sau i c tách ra s i qua m u.
- + Cuvettes c làm b ng nh a, th y tinh hay th ch anh ch a m u o l ng. Tr ng h p m u r n, gia công b m t m u ph ng và t vào v trí m u.



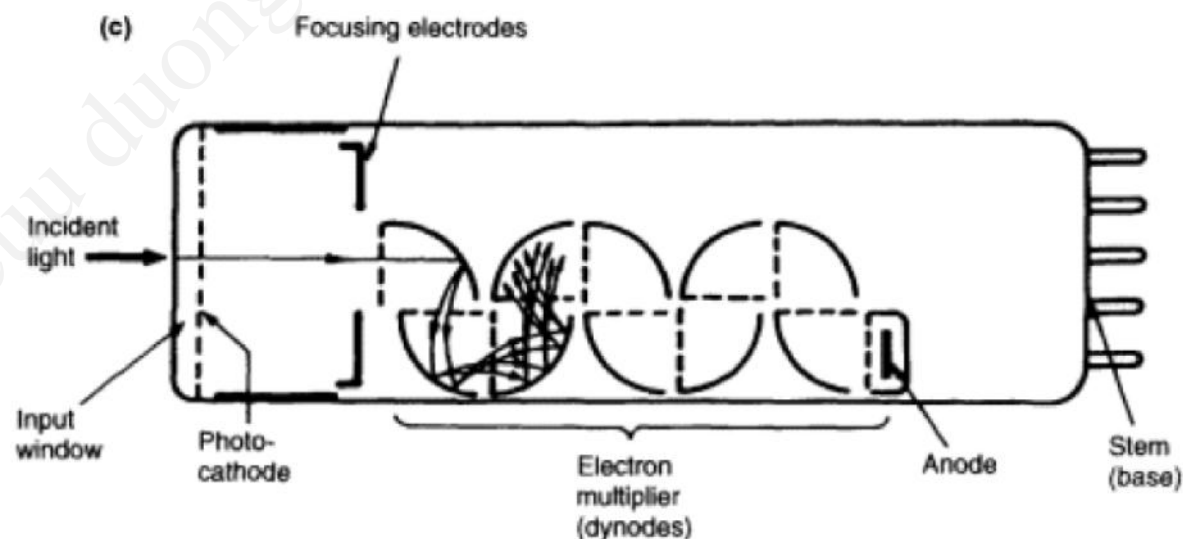
THI T B THU (DETECTORS)

- + Chuyển tín hiệu quang truyền qua môi trường thành tín hiệu điện.
- + Cường độ dòng điện thu được là tỉ lệ thuận với cường độ bức xạ chiếu vào bề mặt catot.
- + Tế bào quang điện hay ống nhân quang điện.

THI T B THU (DETECTORS)

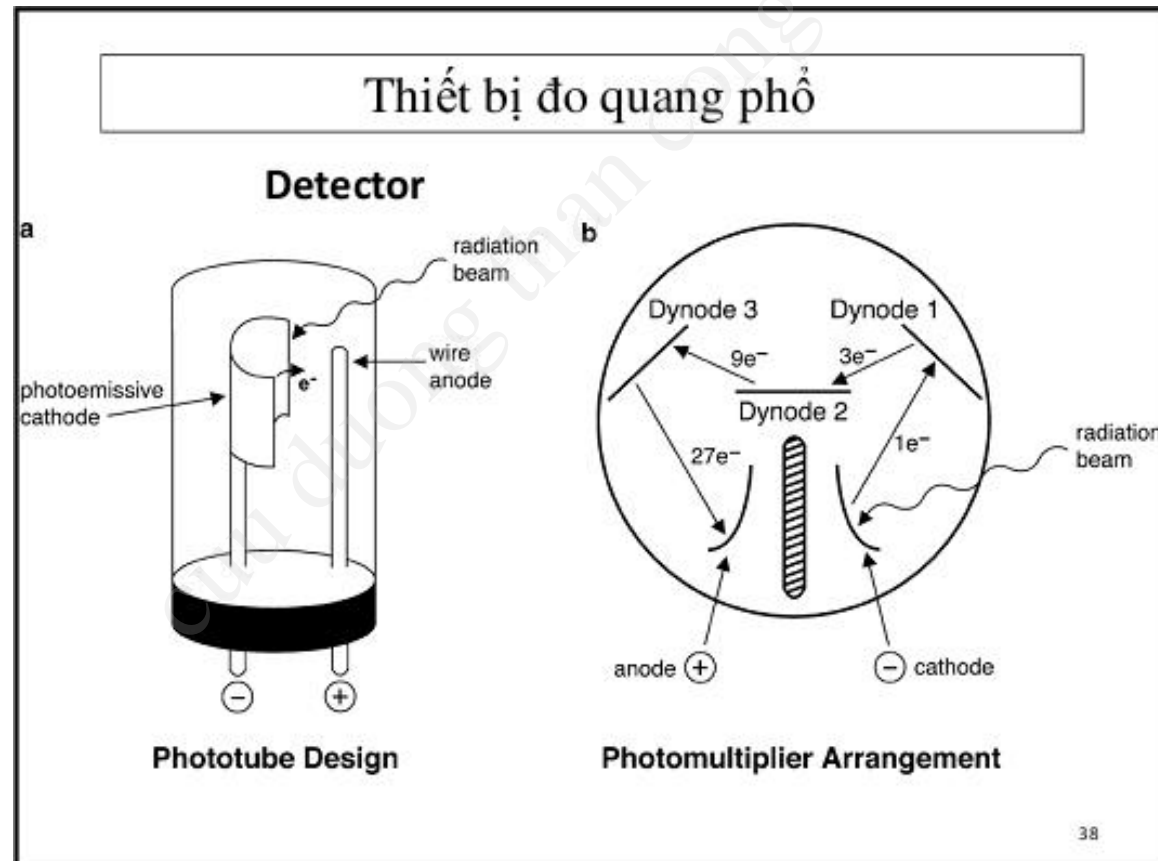
NG NHÂN QUANG I N

- ng nhân quang i n có ch c n ng t h p các tín hi u chuy n i qua vài giai o n khuy ch i trong thân c a ng. B n ch t c a nguyên li u làm cathode là xác nh nh y c a ph .



THI T B THU (DETECTORS)

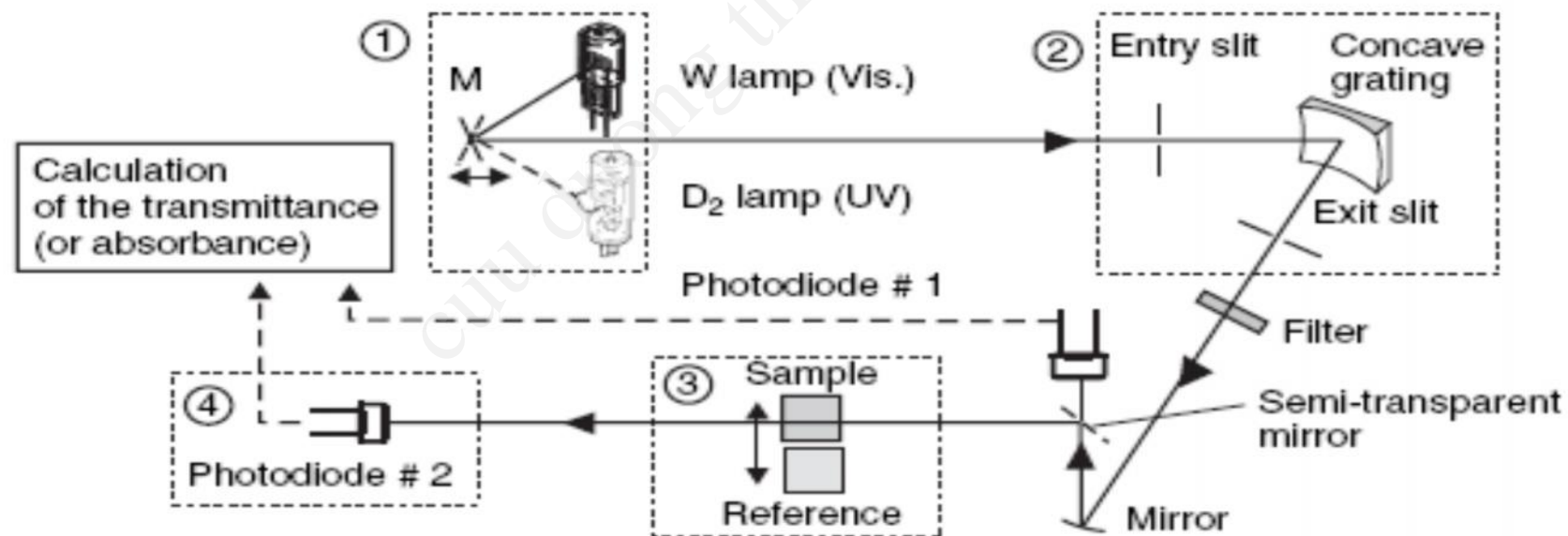
T bào quang i n



CÁC LO I MÁY QUANG PH

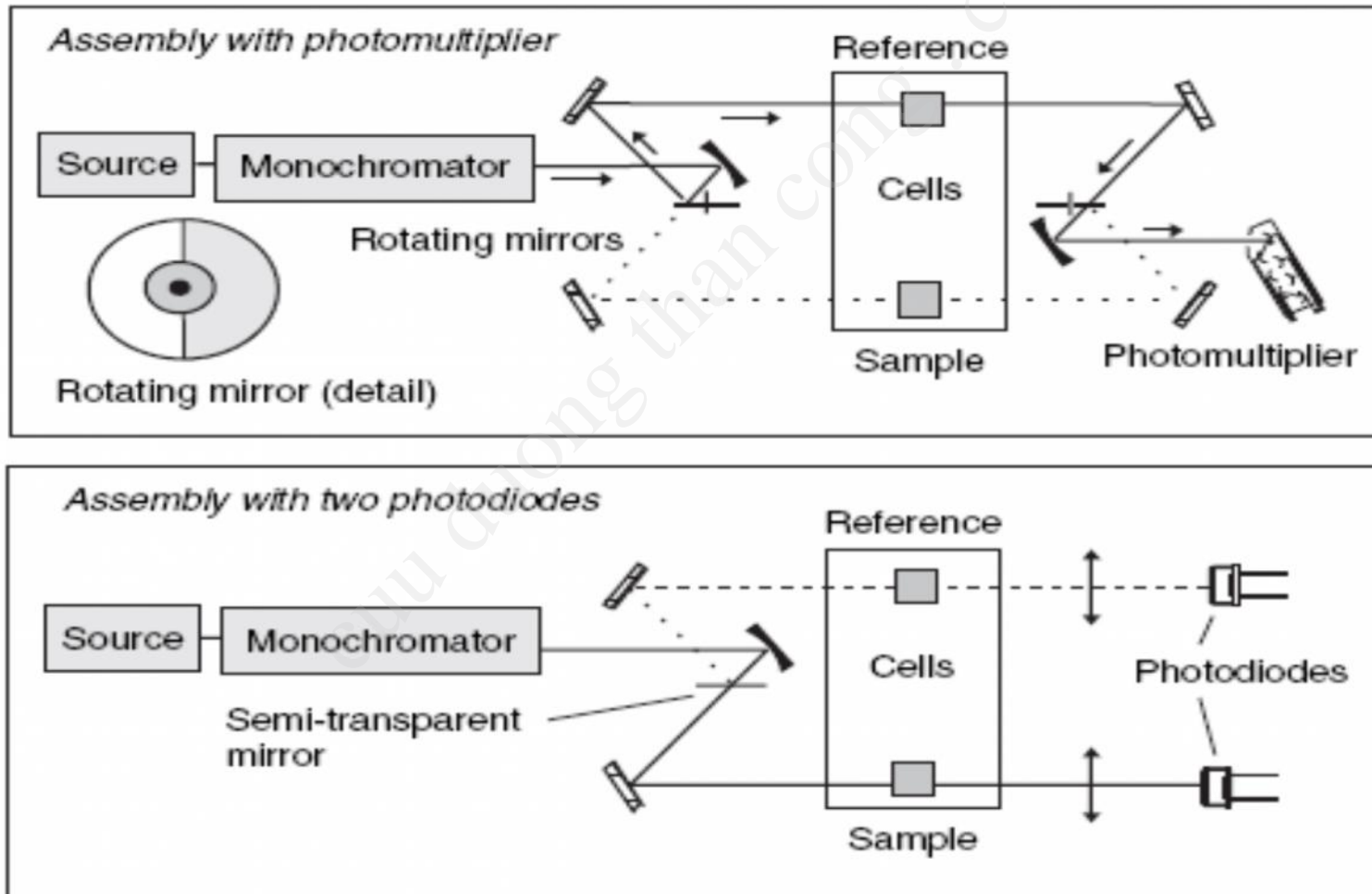
Có hai lo i : Máy m t chùm tia và hai chùm tia
Máy m t chùm tia

- + Máy quang ph chùm tia n là c phát minh ra u tiên, và toàn b ánh sáng i qua m u.
- + Lo i này là r h n vì nó c thi t k khá n g i n



CÁC LO I MÁY QUANG PH

Double beam



CÁC LOẠI MÁY QUANG PH

Double beam

- Ưu điểm của thiết bị hai chùm tia

Cho kết quả chính xác cao vì mẫu và mẫu trắng cùng đo cùng một lúc.

- Nhược điểm là giá thành cao, nhạy thụ động cấu trúc quang học phức tạp hơn, tin cậy thấp hơn.

NG D NG PH UV-VIS

- Phân tích protein
- Phân tích Carbonhydrat
- Phân tích hàm l ng kim lo i trong th c ph m
- Phân tích h p th và truy n qua c a màng, v t li u kh i...

Analysis

- UV of Benzene Derivative
- Beer Lambert Law
- $A = -\log(T) = \epsilon(\lambda) c l$
- $T = I/I_0$

