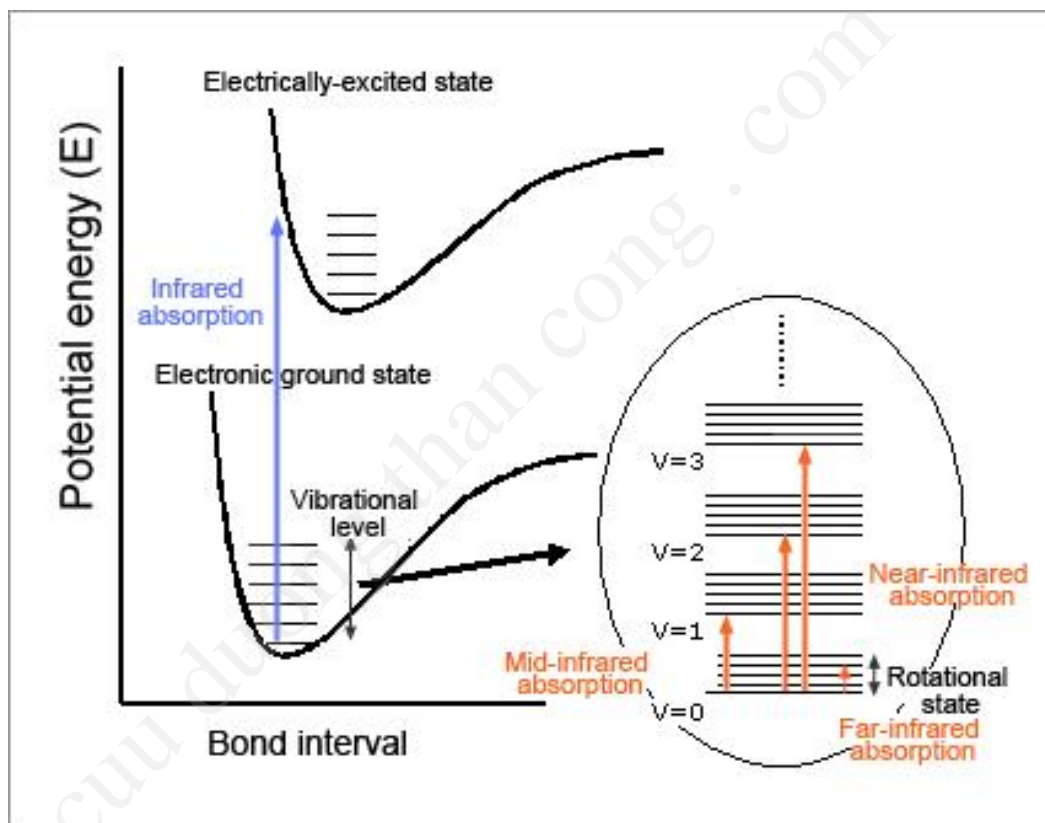


# **Chương 3: Phổ hồng ngoại (Infrared Spectroscopy)**

## Vùng IR

Region	Wavelength ( $\lambda$ ) Range, $\mu\text{m}$	Wavenumber ( $\bar{\nu}$ ) Range, $\text{cm}^{-1}$	Frequency ( $\nu$ ) Range, Hz
Near	0.78 to 2.5	12,800 to 4000	$3.8 \times 10^{14}$ to $1.2 \times 10^{14}$
Middle	2.5 to 50	4000 to 200	$1.2 \times 10^{14}$ to $6.0 \times 10^{12}$
Far	50 to 1000	200 to 10	$6.0 \times 10^{12}$ to $3.0 \times 10^{11}$
Most used	2.5 to 15	4000 to 670	$1.2 \times 10^{14}$ to $2.0 \times 10^{13}$

Chỉ có dịch chuyển giữa hai mức năng lượng có hiệu năng lượng thấp  
→ dịch chuyển giữa các mức năng lượng dao động và quay.



Phổ hồng ngoại đo được tần số dao động của liên kết trong phân tử và được sử dụng để xác định nhóm chức.

# Có 3 dạng dịch chuyển của phân tử nằm trong vùng IR

## a) Dịch chuyển quay

$\Delta E$  cho các dịch chuyển này tương ứng  $\bar{\nu} < 100 \text{ cm}^{-1}$

## b) Dịch chuyển dao động quay

Sự thay đổi momen lưỡng cực là do sự kết hợp giữa dịch chuyển dao động và quay của phân tử

## c) Dịch chuyển dao động

- $\bar{\nu} = 13,000 - 675 \text{ cm}^{-1}$  (0.78 – 15  $\mu\text{M}$ )

## Để phân tử hấp thụ IR xảy ra, cần thỏa mãn 2 điều kiện sau:

1. Momen lưỡng cực điện của phân tử phải thay đổi trong quá trình phân tử dao động hoặc quay bởi vì sự thay đổi của moment lưỡng cực sẽ cho phép tương tác với điện trường của bức xạ IR khi hấp thụ bức xạ IR.  
⇒ Phân tử của 2 nguyên tử cùng loại không thể hấp thụ bức xạ IR
2. Tần số của bức xạ bằng tần số dao động vốn có của phân tử. Khi photon IR bị hấp thụ thì biên độ của dao động sẽ tăng lên.

# DAO ĐỘNG CHUẨN CỦA PHÂN TỬ

Số dao động chuẩn tối đa của phân tử có N nguyên tử :

-  $3N - 5$  đối với phân tử thẳng hàng

-  $3N - 6$  đối với phân tử không thẳng hàng

} Có nhiều đỉnh trong phổ IR

Mỗi dao động chuẩn có một năng lượng nhất định

- Tuy nhiên có trường hợp 2, 3 dao động chuẩn có một mức năng lượng .

- Các dao động chuẩn có cùng một mức năng lượng gọi là dao động suy biến.

Tuy nhiên, các dao động nhận được từ phổ có thể ít hơn so với lý thuyết vì:

- ❖ Dao động đối xứng (không thay đổi momen lưỡng cực).
- ❖ Năng lượng của một số dao động giống nhau (dao động suy biến).
- ❖ Cường độ hấp thụ quá thấp.
- ❖ Tần số nằm ngoài vùng đo của thiết bị.

## Người ta phân biệt dao động chuẩn thành hai loại:

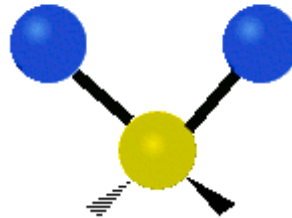
- Dao động hóa trị (kí hiệu là  $\nu$ ) là những dao động làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử nhưng không làm thay đổi góc liên kết.
- Dao động biến dạng (kí hiệu  $\delta$ ) là những dao động làm thay đổi góc liên kết nhưng không làm thay đổi chiều dài liên kết của các nguyên tử trong phân tử.

Mỗi loại dao động còn được phân chia thành dao động đối xứng và bất đối xứng.

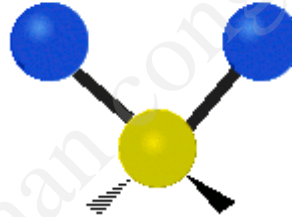


## Các mẫu dao động của nhóm $\text{CH}_2$

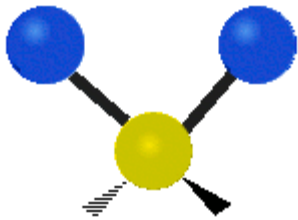
Dao động hóa trị đối xứng



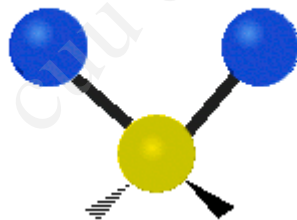
Dao động hóa trị bất đối xứng



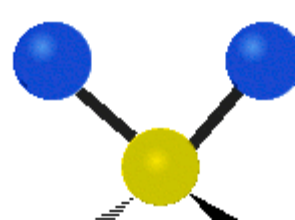
Dao động biến dạng



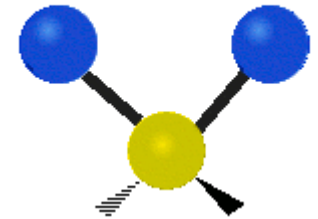
Scissoring (In plane)



Rocking (In plane)

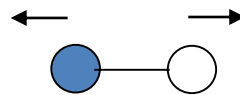


Wagging (Out of plane)

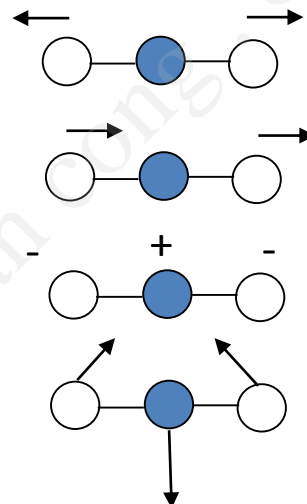


Twisting (Out of plane)

1) HCl:  $3(2)-5 = 1$  mode



2) CO<sub>2</sub>:  $3(3)-5 = 4$  modes



*moving in-out of plane*

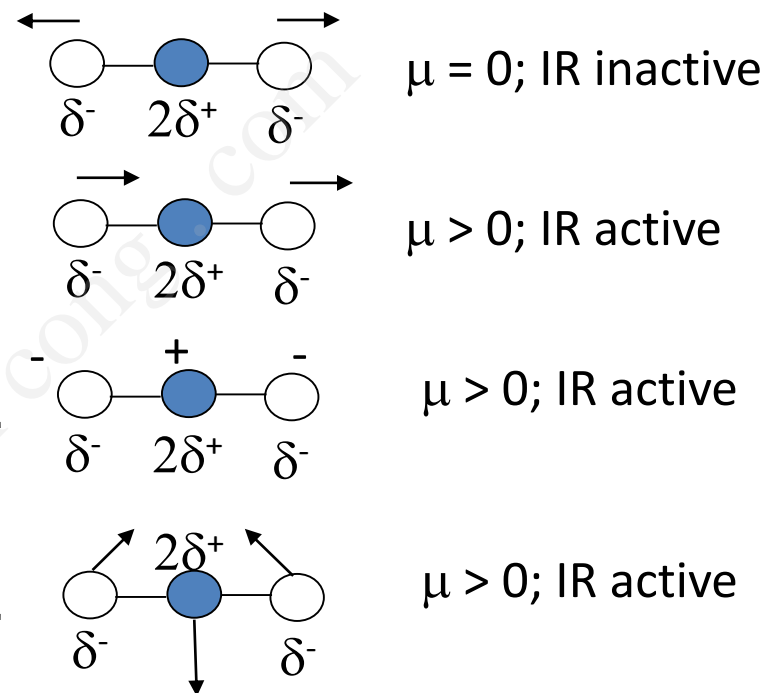
See web site for 3D animations of vibrational modes for a variety of molecules

<http://www.chem.purdue.edu/gchelp/vibs/co2.html>

## Ví dụ: Xác định số đỉnh phổ của CO<sub>2</sub>:

Số dao động:  $3(3)-5 = 4$

*degenerate – identical energy single IR peak*

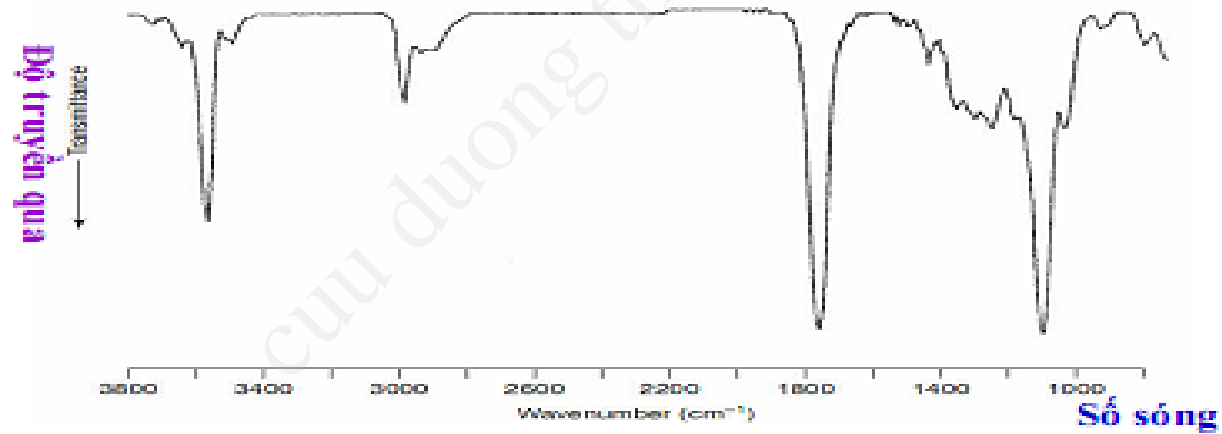
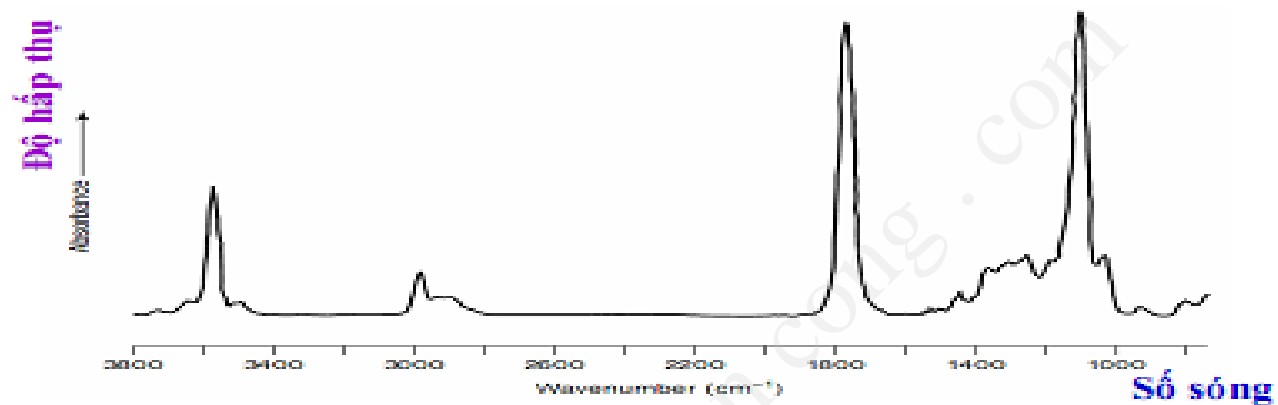


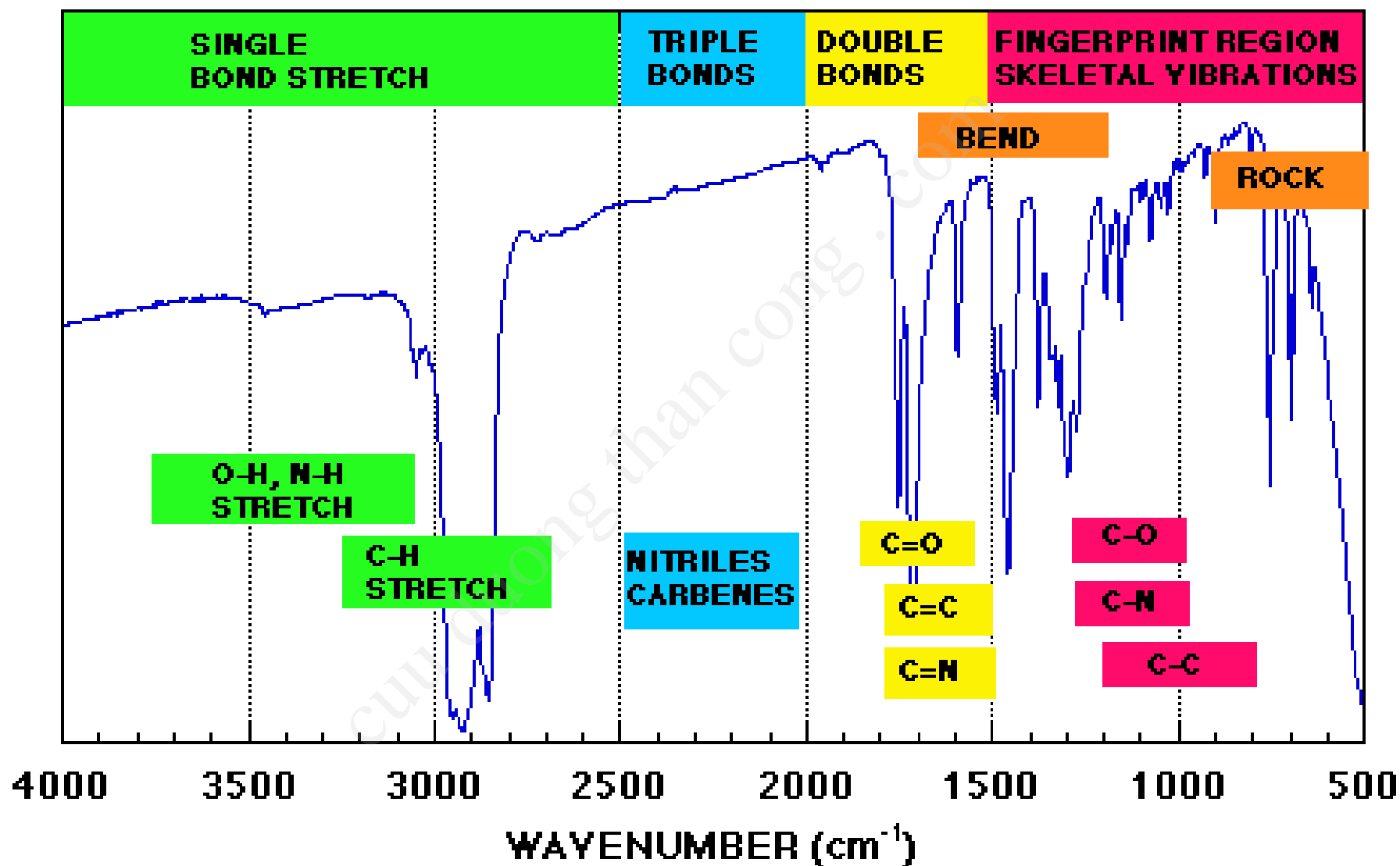
# Mối liên hệ giữa tần số dao động và khối lượng nguyên tử, năng lượng liên kết

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]		Stretching Frequency (cm <sup>-1</sup> )
<i>Frequency dependence on atomic masses</i>			
C—H	100	(420)	3000
C—D	100	(420)	2100
C—C	83	(350)	1200
<div>heavier atoms ↓ <math>\bar{\nu}</math> decreases</div>			
<i>Frequency dependence on bond energies</i>			
C—C	83	(350)	1200
C=C	146	(611)	1660
C≡C	200	(840)	2200
<div>stronger bond ↓ <math>\bar{\nu}</math> increases</div>			

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

# PHỔ ĐỒ

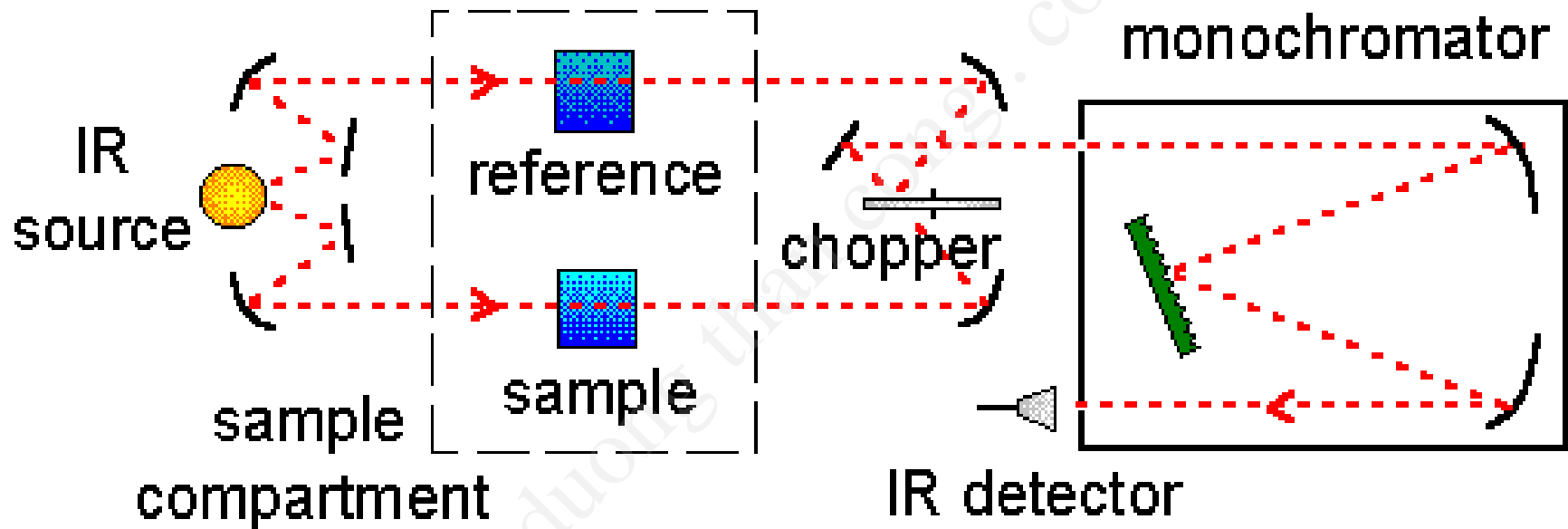




**TABLE 17-3** Abbreviated Table of Group Frequencies for Organic Functional Groups

Bond	Type of Compound	Frequency Range, $\text{cm}^{-1}$	Intensity
C—H	Alkanes	2850–2970 1340–1470	Strong Strong
C—H	Alkenes ( $\text{>C=C<H}$ )	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	1610–1680	Variable
C=C	Aromatic rings	1500–1600	Variable
C $\equiv$ C	Alkynes	2100–2260	Variable
C—N	Amines, amides	1180–1360	Strong
C $\equiv$ N	Nitriles	2210–2280	Strong
C—O	Alcohols, ethers, carboxylic acids, esters	1050–1300	Strong
C=O	Aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters	1690–1760	Strong
NO <sub>2</sub>	Nitro compounds	1500–1570 1300–1370	Strong Strong

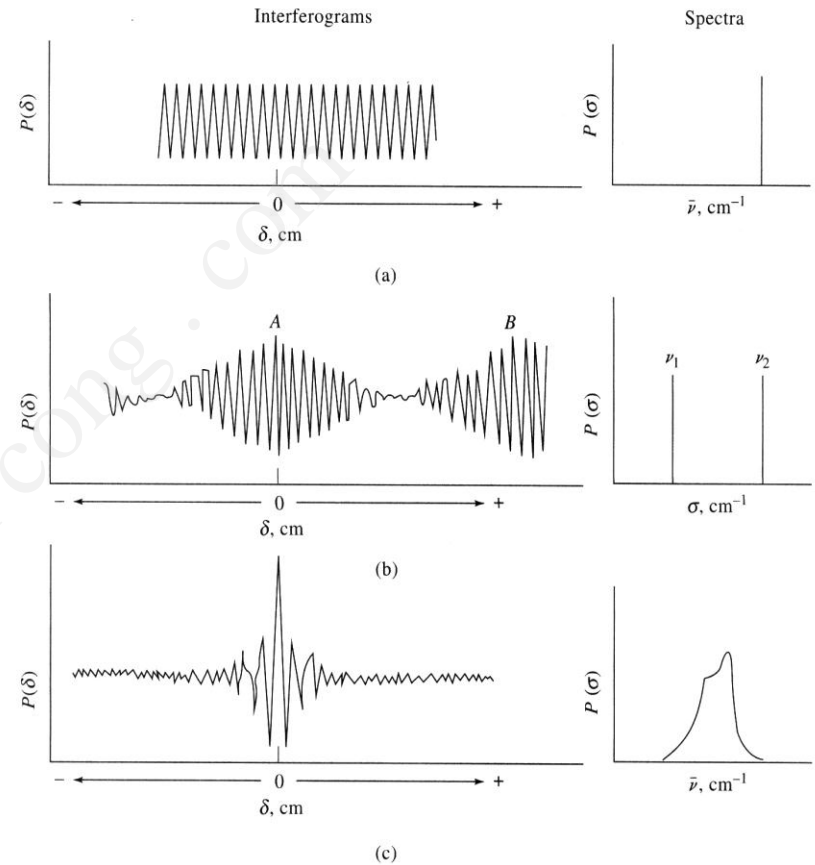
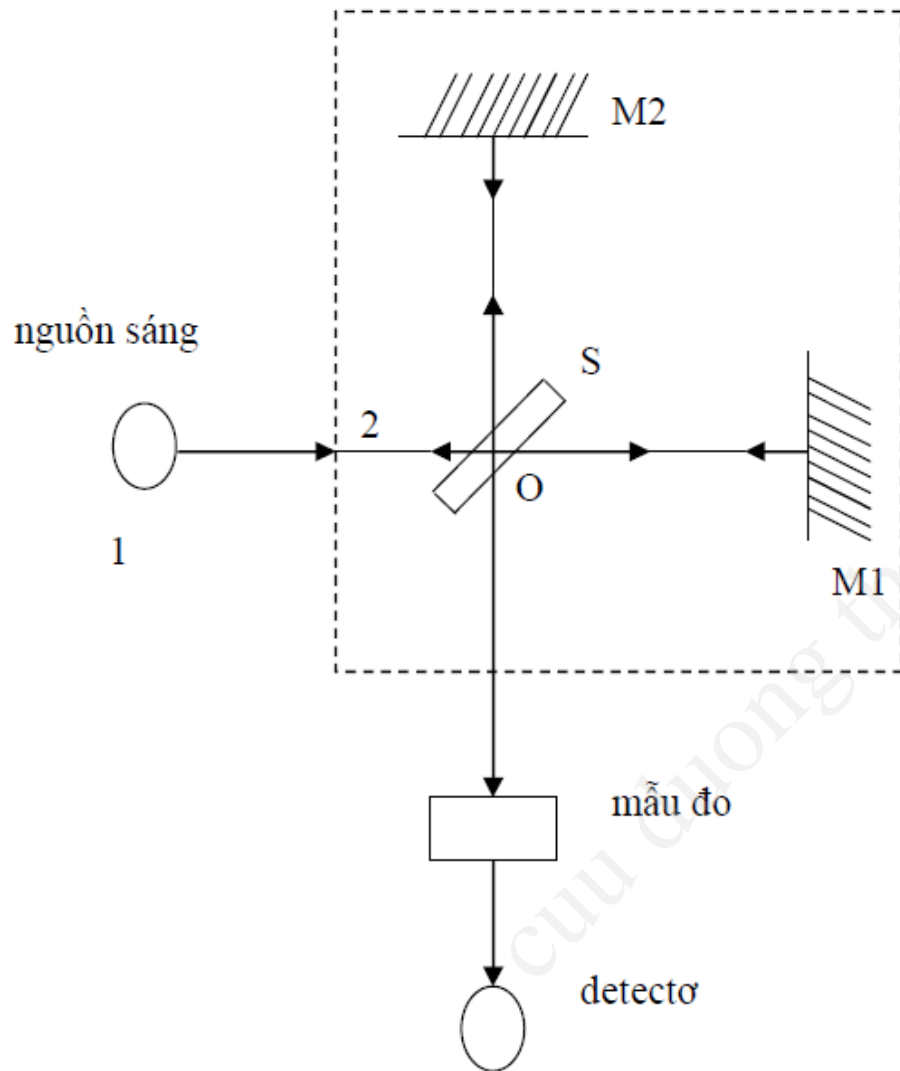
# PHỔ KẾ HỒNG NGOẠI TÁN SẮC



©1995 CHP



# PHỔ KẾ HỒNG NGOẠI BIẾN ĐỔI FOURIER (FTIR)

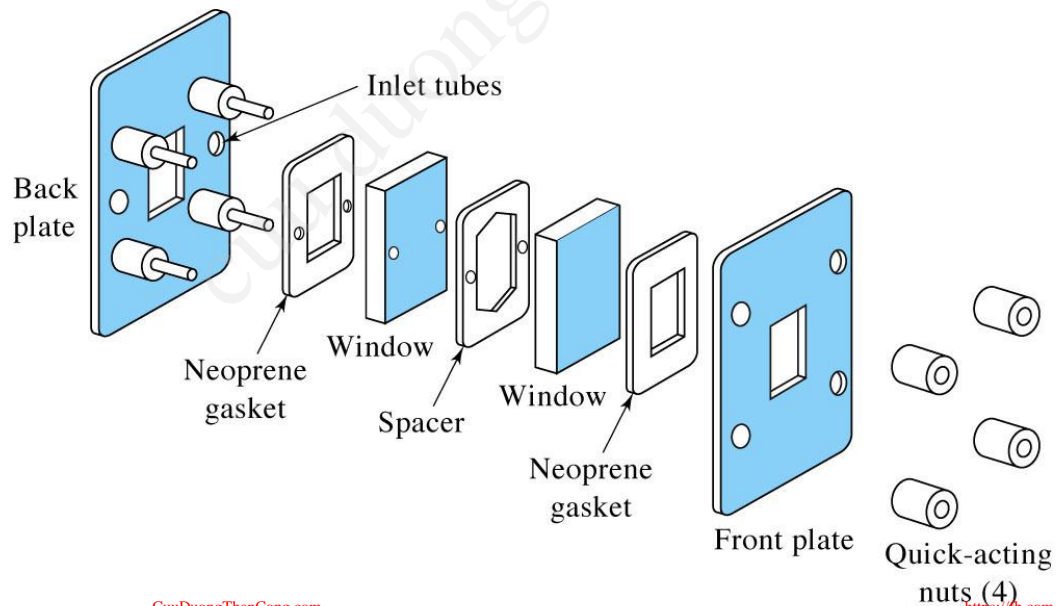
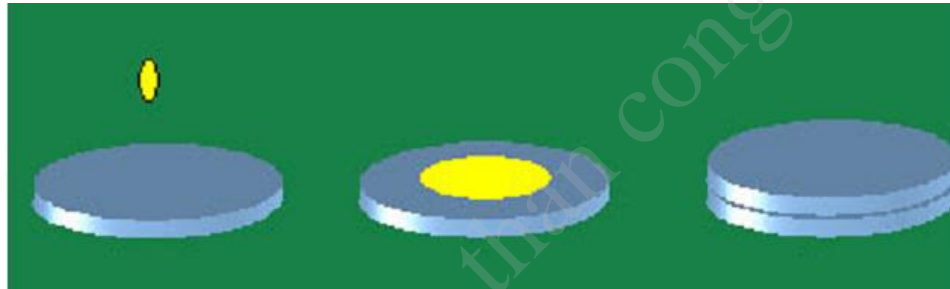


Phổ kế FTIR sử dụng nguồn đa sắc do đó thu nhận toàn bộ phổ cùng lúc và giải phổ bằng biến đổi Fourier  $\Rightarrow$  tốc độ đo phổ nhanh và độ phân giải cao.

# CHUẨN BỊ MẪU ĐO IR

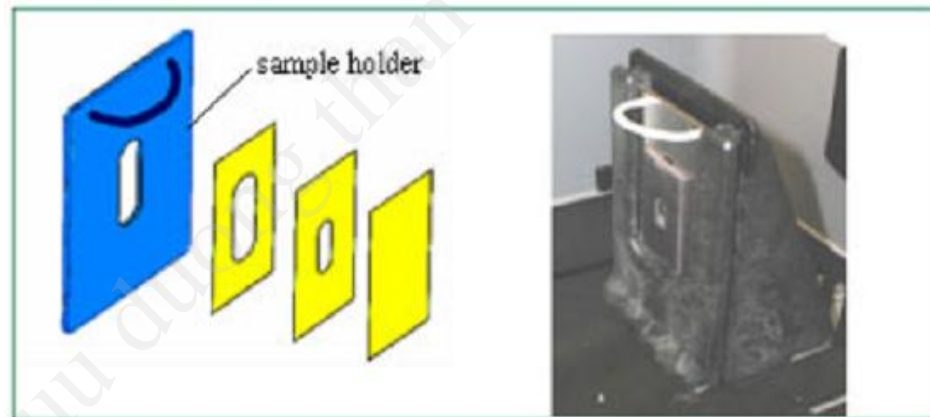
Mẫu lỏng

Lấy 1 lượng dung dịch đủ nhỏ



Mẫu rắn dạng màng:

Để truyền qua trong vùng IR (Si)

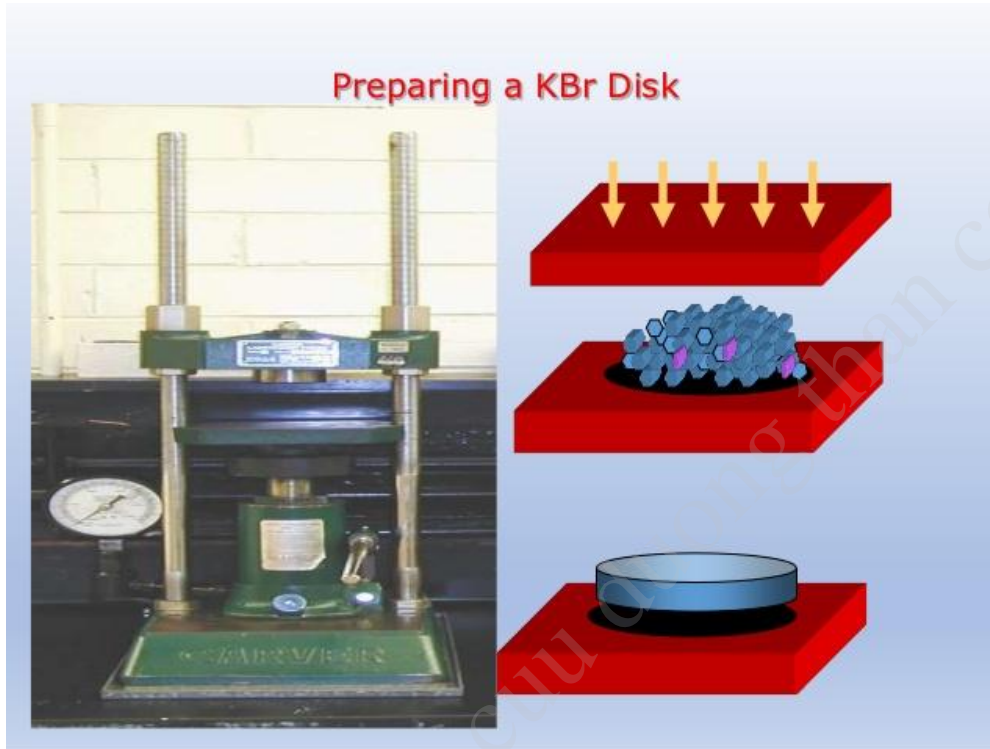


Mẫu rắn dạng bột:

- Ép viên nén KBr
- Hòa tan mẫu trong dung dịch phù hợp để tạo dung dịch ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )
- Nujol mulls

# Ép viên nén KBr

1-2%wt mẫu được trộn với KBr và ép thành viên mỏng trong suốt.



Nguyên nhân viên ép không đạt yêu cầu

- Hỗn hợp KBr không đủ mịn
- Mẫu không khô
- Tỷ lệ giữa mẫu:KBr cao
- Viên ép quá dày
- Lực ép chưa đủ

## Nujol mulls

Sử dụng khi mẫu rắn không thể hòa tan được trong dung dịch trong suốt IR và khó khăn trong việc tạo viên nén



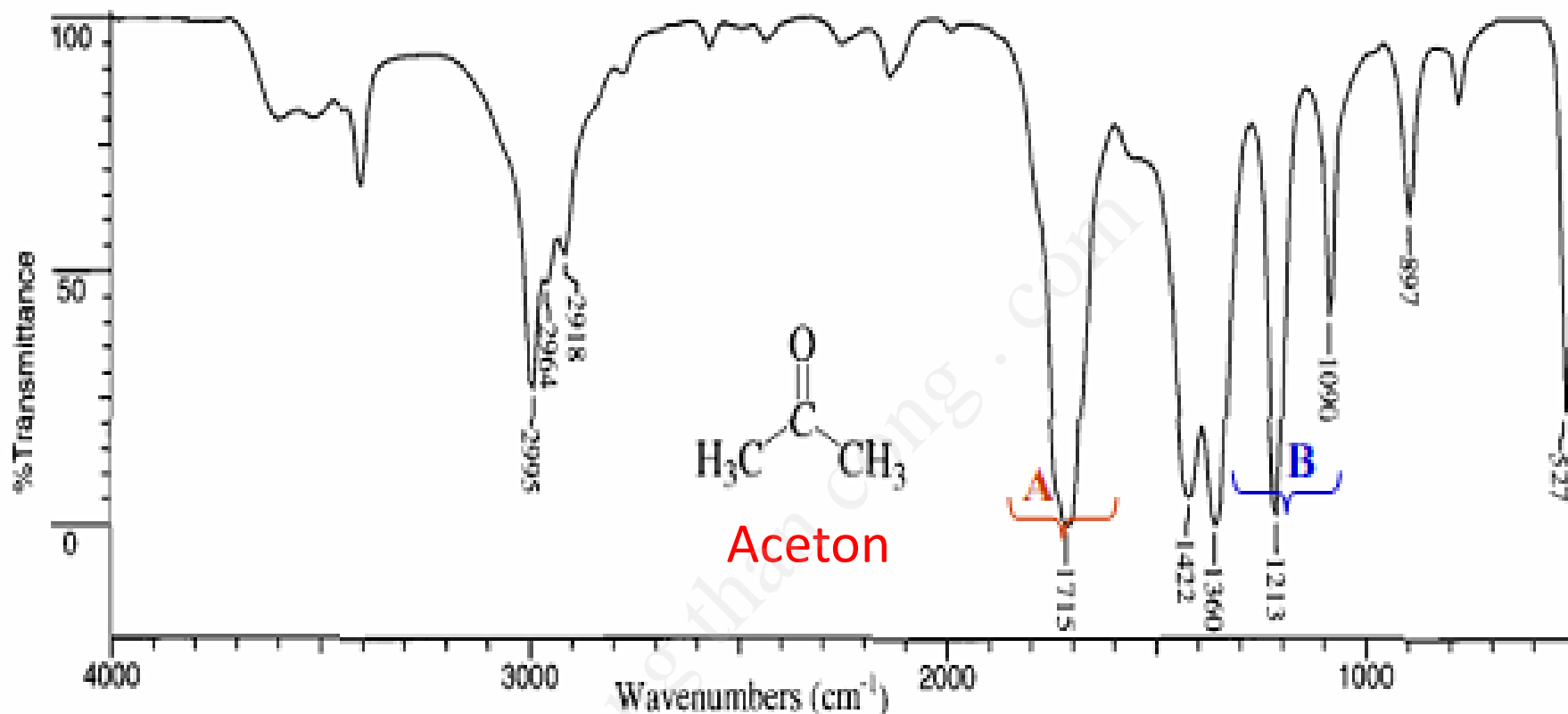


**TABLE 17-2** Common IR Window Materials

<b>Window Material</b>	<b>Applicable Range, <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>Water Solubility, g/100 g <math>\text{H}_2\text{O}</math>, <math>20^\circ\text{C}</math></b>
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	$1.51 \times 10^{-3}$
Barium fluoride	50,000–770	0.12 ( $25^\circ\text{C}$ )
Thallium bromide-iodide, KRS-5	16,600–250	<0.0476
Silver bromide	20,000–285	$1.2 \times 10^{-7}$
Zinc sulfide, Irtran-2	10,000–715	Insoluble
Zinc selenide, Irtran-4	10,000–515	Insoluble
Polyethylene	625–30	Insoluble

# Phổ IR của một số hợp chất

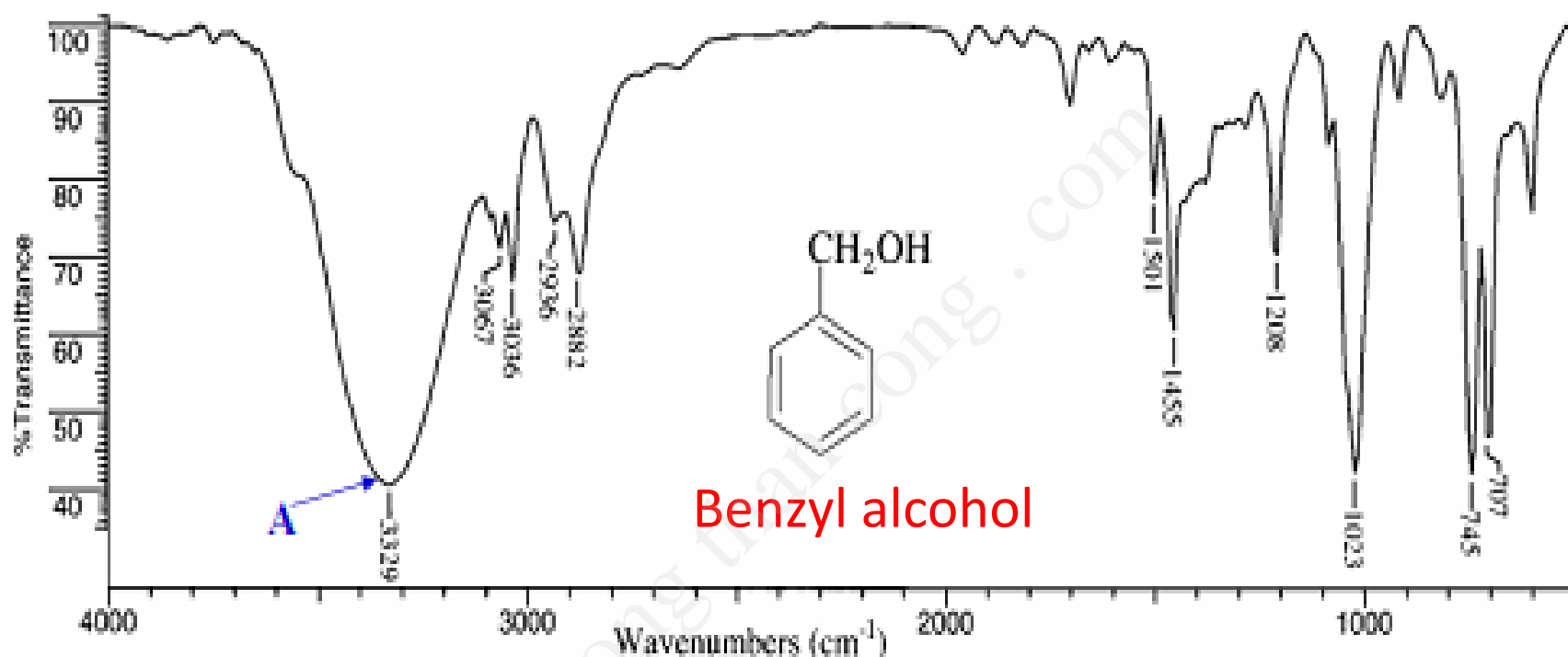




**FIGURE 2.20.** Acetone.  $\nu_{\text{as}}$ , Methyl, 2995  $\text{cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{as}}$ , Methylene, 2964  $\text{cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{s}}$ , Methyl, 2918  $\text{cm}^{-1}$ . Normal C=O stretch, 1715  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{as}}$ ,  $\text{CH}_3$  1422  $\text{cm}^{-1}$ .  $\delta_{\text{s}}$ ,  $\text{CH}_3$  1360  $\text{cm}^{-1}$ . C—CO—C stretch and bend, 1213  $\text{cm}^{-1}$ .

**A: Dao động giãn C=O: 1715  $\text{cm}^{-1}$**

**B: Dao động giãn và uốn C-CO-C: 1213  $\text{cm}^{-1}$**



**FIGURE 2.16.** Benzyl alcohol. O—H stretch: intermolecular hydrogen bonded,  $3329\text{ cm}^{-1}$ . C—H stretch: aromatic  $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . C—H stretch: methylene,  $2940\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ . Overtone or combination bands,  $2000\text{--}1667\text{ cm}^{-1}$ . C=C ring stretch,  $1501, 1455\text{ cm}^{-1}$ , overlapped by  $\text{CH}_2$  scissoring, about  $1471\text{ cm}^{-1}$ . O—H bend, possibly augmented by C—H in-plane bend,  $1209\text{ cm}^{-1}$ . C—O stretch, primary alcohol (see Table 2.5)  $1023\text{ cm}^{-1}$ . Out-of-plane aromatic C—H bend,  $745\text{ cm}^{-1}$ . Ring C=C bend,  $707\text{ cm}^{-1}$ .

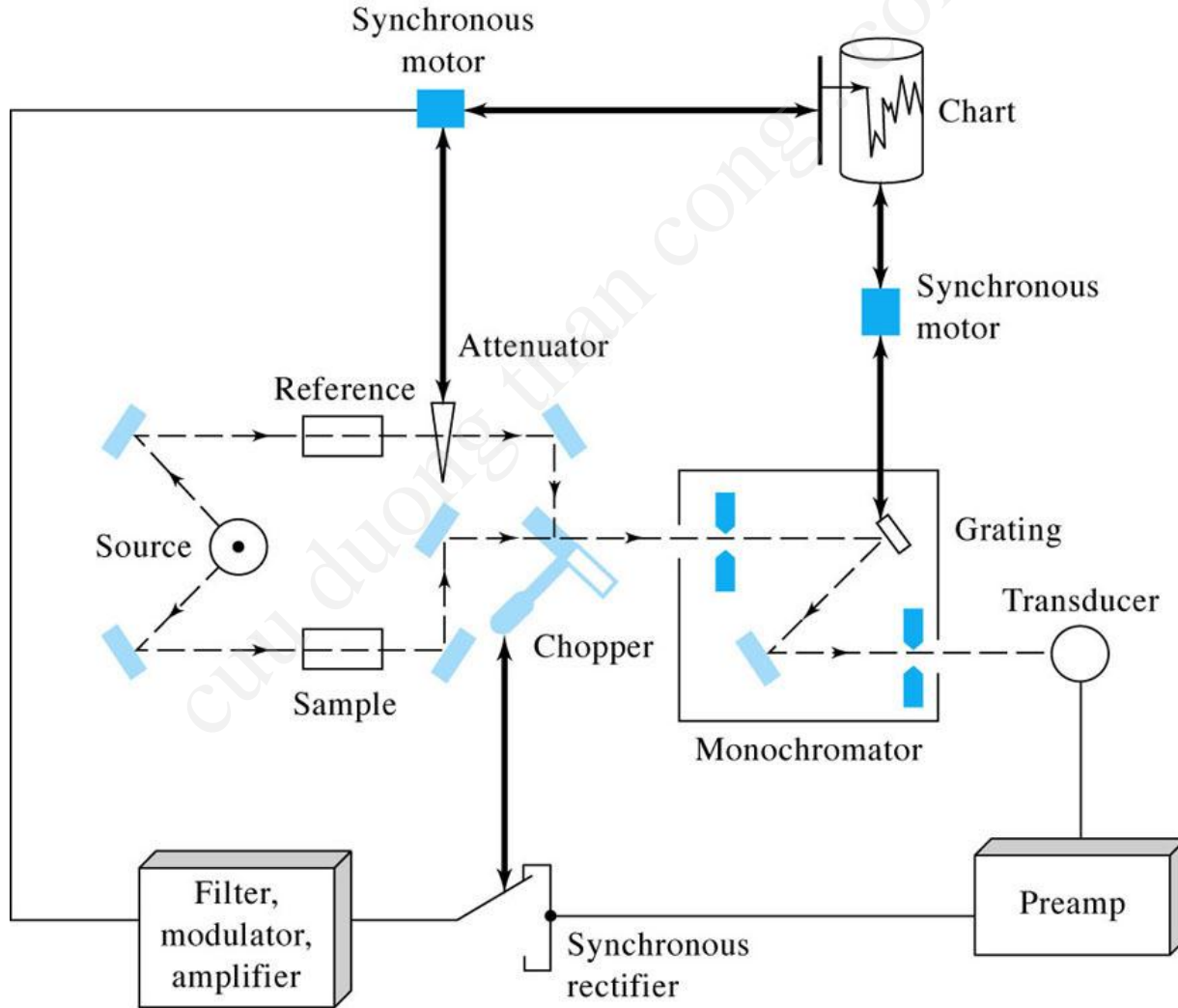
**A: Giãn O-H (Liên kết Hydrogen ngoại phân tử),  $3329\text{ cm}^{-1}$**

# **PHẦN ĐỌC THÊM VỀ CẤU TẠO CHI TIẾT CỦA NGUỒN SÁNG, BỘ PHẬN THU**

## C) Instrumentation

### 1.) Basic Design

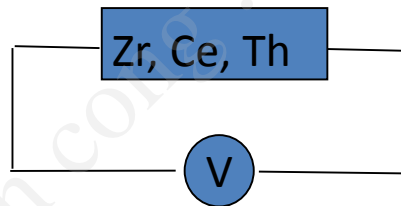
- normal IR instrument similar to UV-vis
- main differences are light source & detector



### i.) Light Source:

- must produce IR radiation
- can't use glass since absorbs IR radiation
- several possible types

#### a) Nernst Glower



- rare earth metal oxides (Zr, Ce, Th) heated electrically
- apply current to cylinder, has resistance to current flow generates heat ( $1200^{\circ} - 2200^{\circ} \text{C}$ ).
- causes light production similar to blackbody radiation
- range of use  $\sim 670 - 10,000 \text{cm}^{-1}$
- need good current control or overheats and damaged

#### b) Globar

- similar to Nernst Glower but uses silicon carbide rod instead of rare earth oxides
- similar usable range

### c) Incandescent Wire Source

- tightly wound nichrome or rodium wire that is electrically heated
- same principal as Nernst Glower
- lower intensity than Nernst Glower or Globar, but longer lifetime

### d) CO<sub>2</sub> Laser

- CO<sub>2</sub> laser gas mixture consists of 70% He, 15% CO<sub>2</sub>, and 15% N<sub>2</sub>
- a voltage is placed across the gas, exciting N<sub>2</sub> to lowest vibrational levels.
- the excited N<sub>2</sub> populate the asymmetric vibrational states in the CO<sub>2</sub> through collisions.
- infrared output of the laser is the result of transitions between rotational states of the CO<sub>2</sub> molecule of the first asymmetric vibrational mode to rotational states of both the first symmetric stretch mode and the second bending mode
- gives off band of  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ 's in range of  $900\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$
- small range but can choose which band used & many compounds have IR absorbance in this region
- much more intense than Blackbody sources

### e) Others

- mercury arc ( $\lambda > 50 \text{ }\mu\text{m}$ ) (far IR)
- tungsten lamp ( $4000\text{-}12,800\text{cm}^{-1}$ ) (near IR)

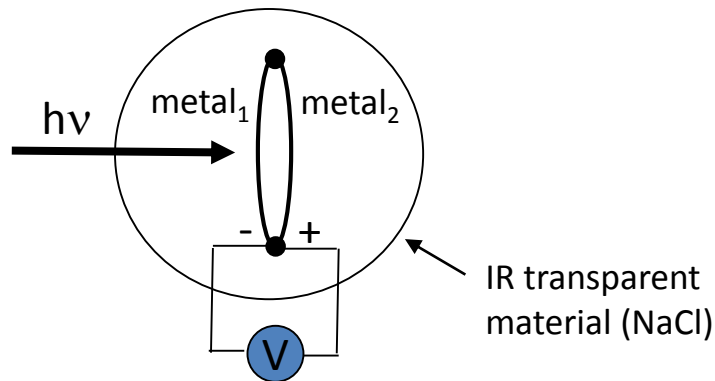
## ii.) Detectors:

- two main types in common IR instruments

### a) Thermal Detectors

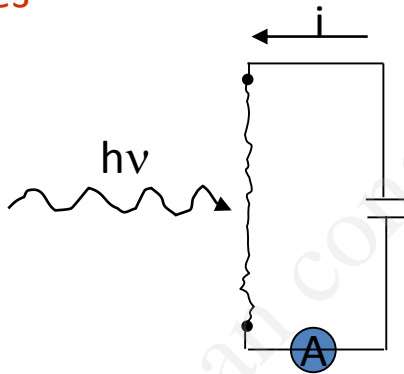
#### 1.) *Thermocouple*

- two pieces of dissimilar metals fused together at the ends
- when heated, metals heat at different rates
- potential difference is created between two metals that varies with their difference in temperature
- usually made with blackened surface (to improve heat absorption)
- placed in evacuated tube with window transparent to IR (not glass or quartz)
- IR “hits” and heats one of the two wires.
- can use several thermocouples to increase sensitivity.



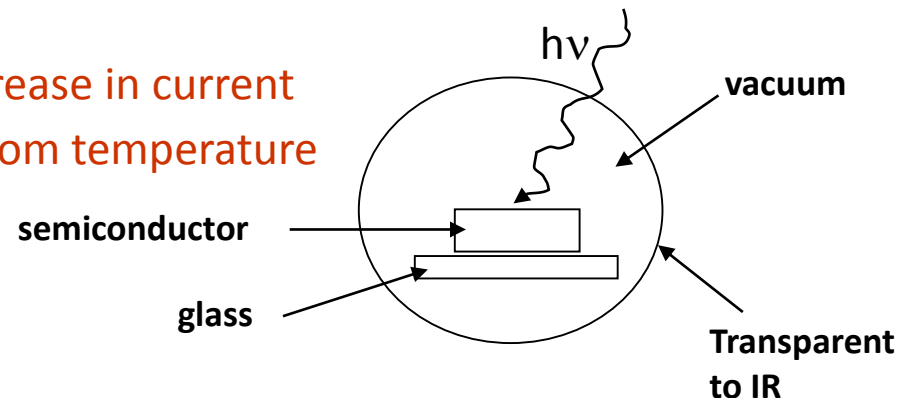
## 2.) Bolometer

- strips of metal (Pt, Ni) or semiconductor that has a large change in resistance to current with temperature.
- as light is absorbed by blackened surface, resistance increases and current decreases
- very sensitive



### b) Photoconducting Detectors

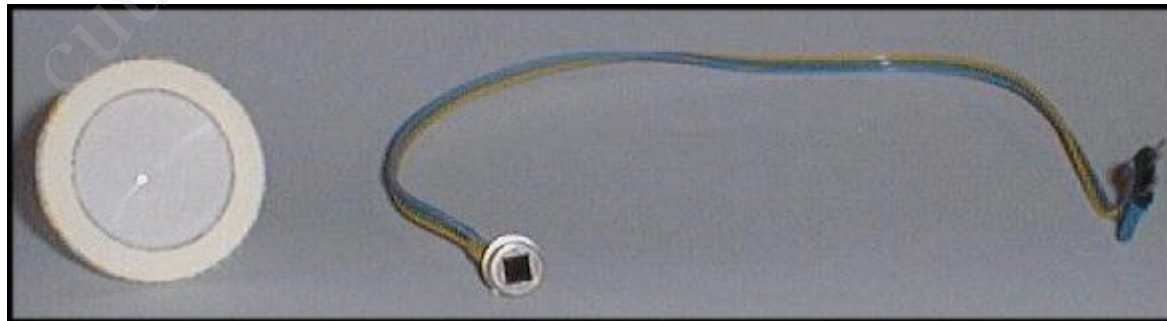
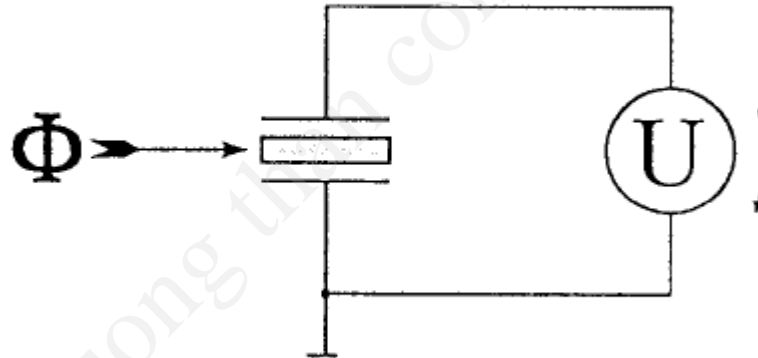
- thin film of semiconductor (ex. PbS) on a nonconducting glass surface and sealed in a vacuum.
- absorption of light by semiconductor moves from non-conducting to conducting state
- decrease in resistance  $\rightarrow$  increase in current
- range:  $10,000 - 333 \text{ cm}^{-1}$  at room temperature





### c) Pyroelectric Detectors

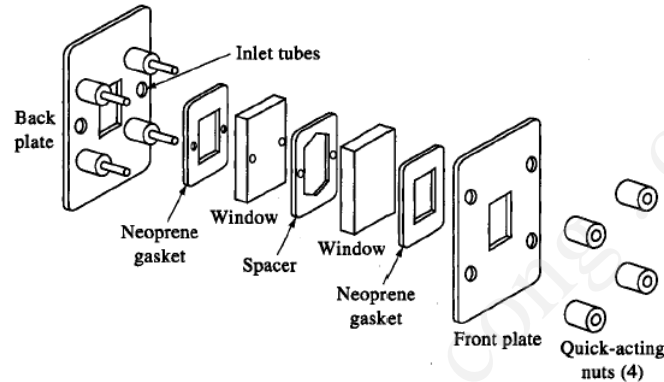
- pyroelectric (ceramic, lithium tantalate) material get polarized (separation of (+) and (-) charges) in presence of electric field.
- temperature dependent polarization
- measure degree of polarization related to temperature of crystal
- fast response, good for FTIR



### iii.) Other Components

#### a.) *Sample Cell*

- must be made of IR transparent material (KBr pellets or NaCl)



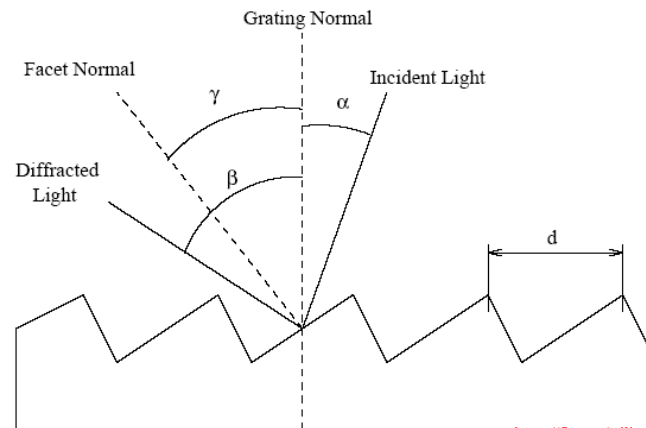
Liquid Sample Holder



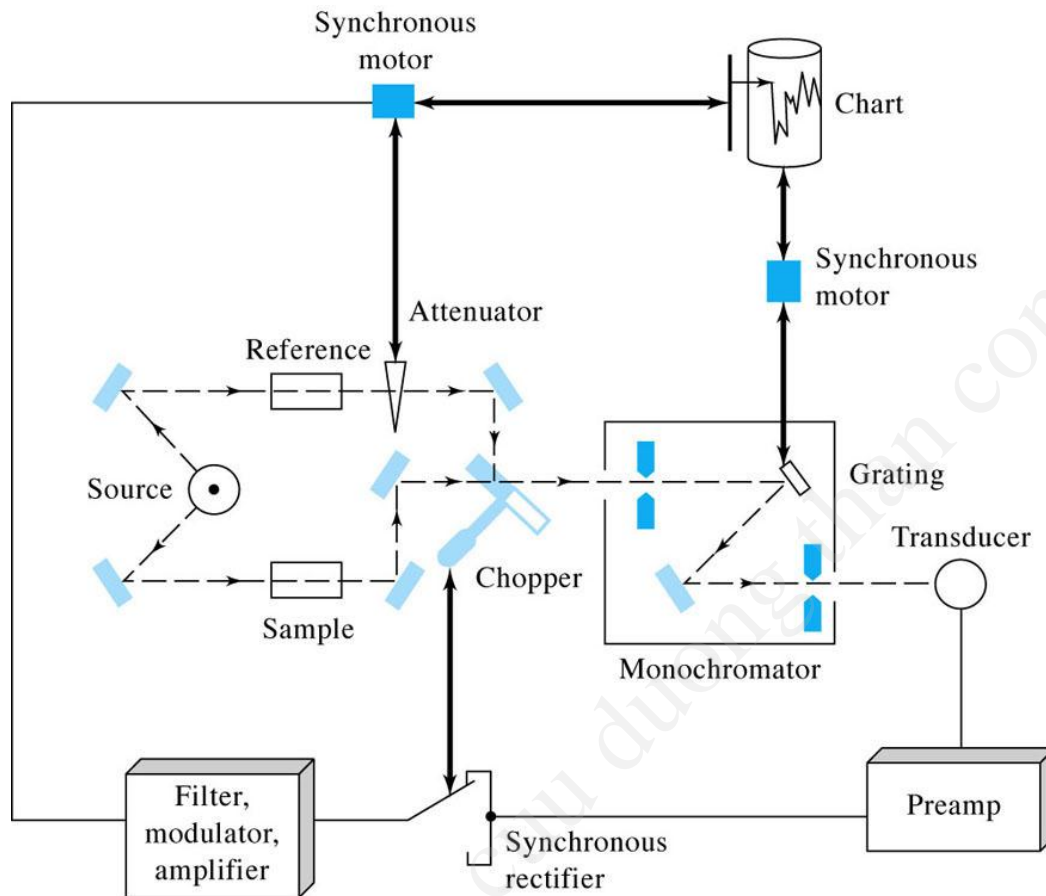
NaCl plates

#### b.) *monochromator*

- reflective grating is common
- car

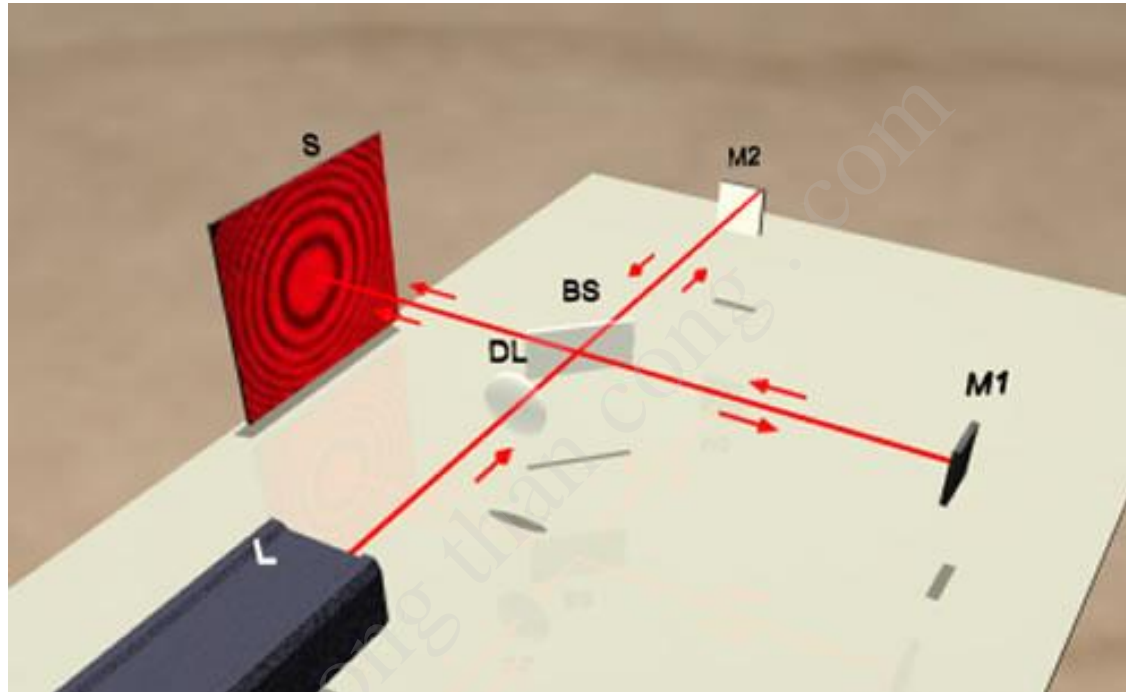


#### iv.) Overall Instrument Design



- Need chopper to discriminate source light from background IR radiation
- Monochromator after sample cell
  - Not done in UV-Vis since letting in all  $h\nu$  to sample may cause photodegradation (too much energy)
  - IR lower energy
  - Advantage that allows monochromator to be used to screen out more background IR light
- Problems:
  - Source weak , need long scans
  - Detector response slow – rounded peaks

v.) Fourier Transfer IR (FTIR) – *alternative to Normal IR*  
- Based on Michelson Interferometer



Principal:

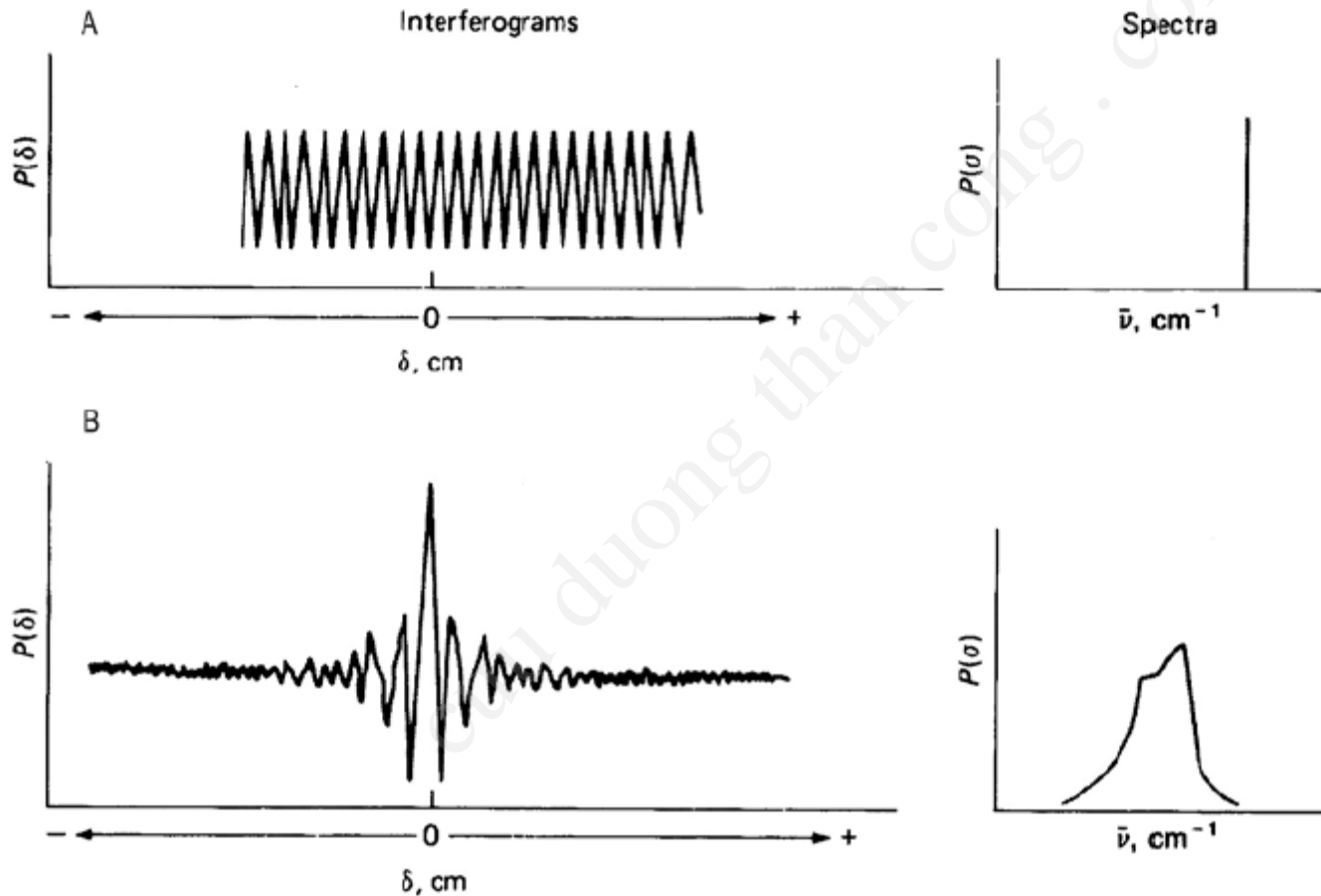
- 1) light from source is split by central mirror into 2 beams of equal intensity
- 2) beams go to two other mirrors, reflected by central mirror, recombine and pass through sample to detector
- 3) two side mirrors. One fixed and other movable
  - a) move second mirror, light in two-paths travel different distances recombined
  - b) constructive & destructive interference

before

- observe a plot of Intensity vs. Distance (interferograms)
- convert to plot of Intensity vs. Frequency by doing a Fourier Transform

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu x) d\nu$$

- resolution  $\Delta\nu = 1/\Delta\delta$  (interval of distance traveled by mirror)



**Fourier transform pairs for (A) a monochromatic source and (B) a broadband source.**

### Advantages of FTIR compared to Normal IR:

- 1) much faster, seconds vs. minutes
- 2) use signal averaging to increase signal-to-noise (S/N)

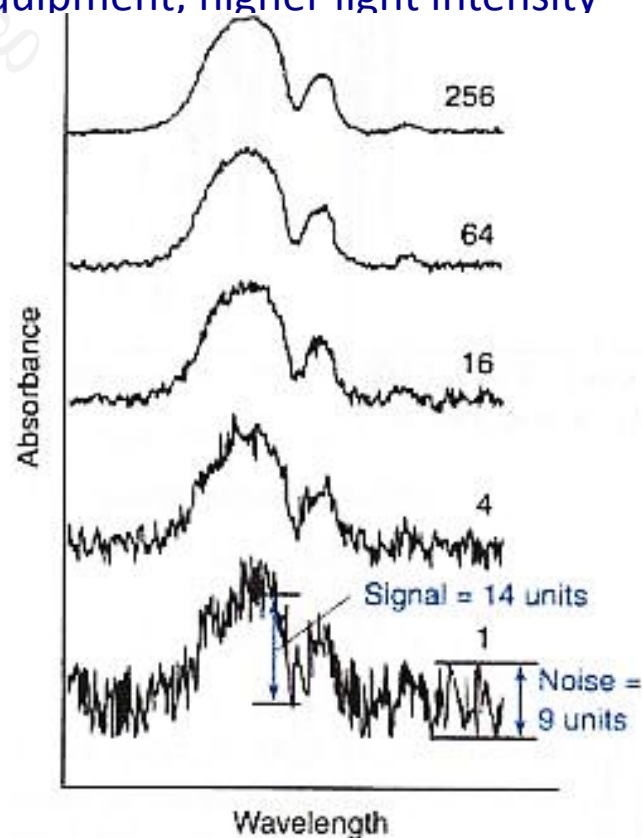
$$\text{increase } S / N \propto \sqrt{\text{number scans}}$$

- 3) higher inherent S/N – no slits, less optical equipment, higher light intensity
- 4) high resolution ( $<0.1 \text{ cm}^{-1}$ )

### Disadvantages of FTIR compared to Normal IR:

- 1) single-beam, requires collecting blank
- 2) can't use thermal detectors – too slow

*In normal IR, scan through frequency range. In FTIR collect all frequencies at once.*



## D) Application of IR

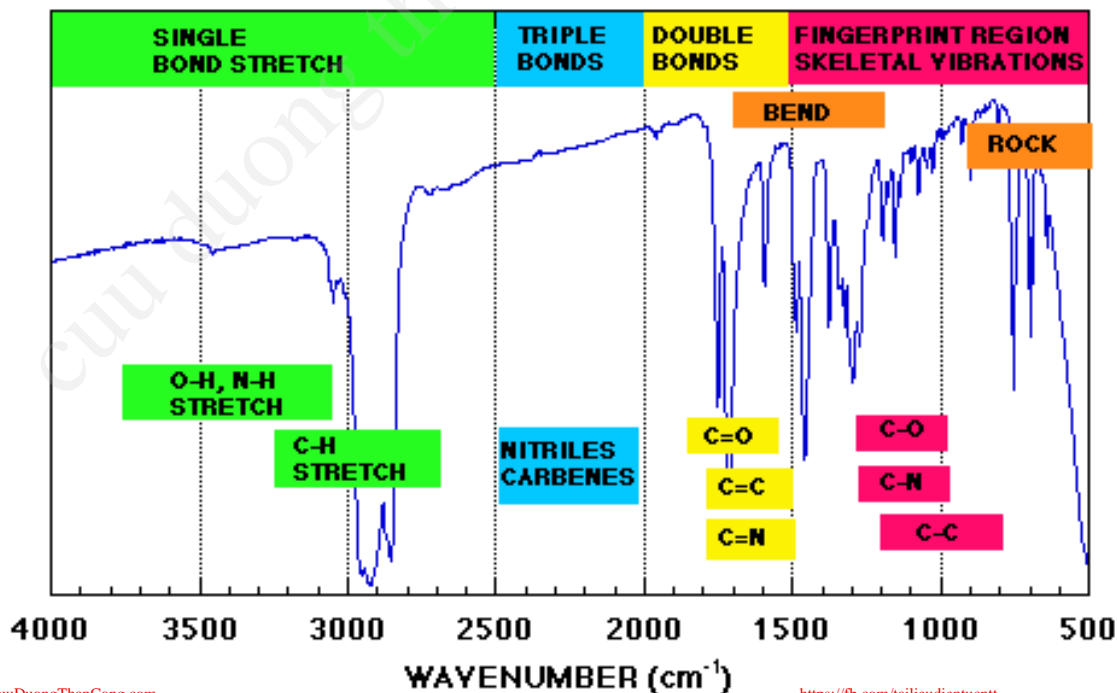
### 1.) Qualitative Analysis (Compound Identification)

- main application
- Use of IR, with NMR and MS, in late 1950's revolutionized organic chemistry
  - ▶ decreased the time to confirm compound identification 10-1000 fold

#### i.) General Scheme

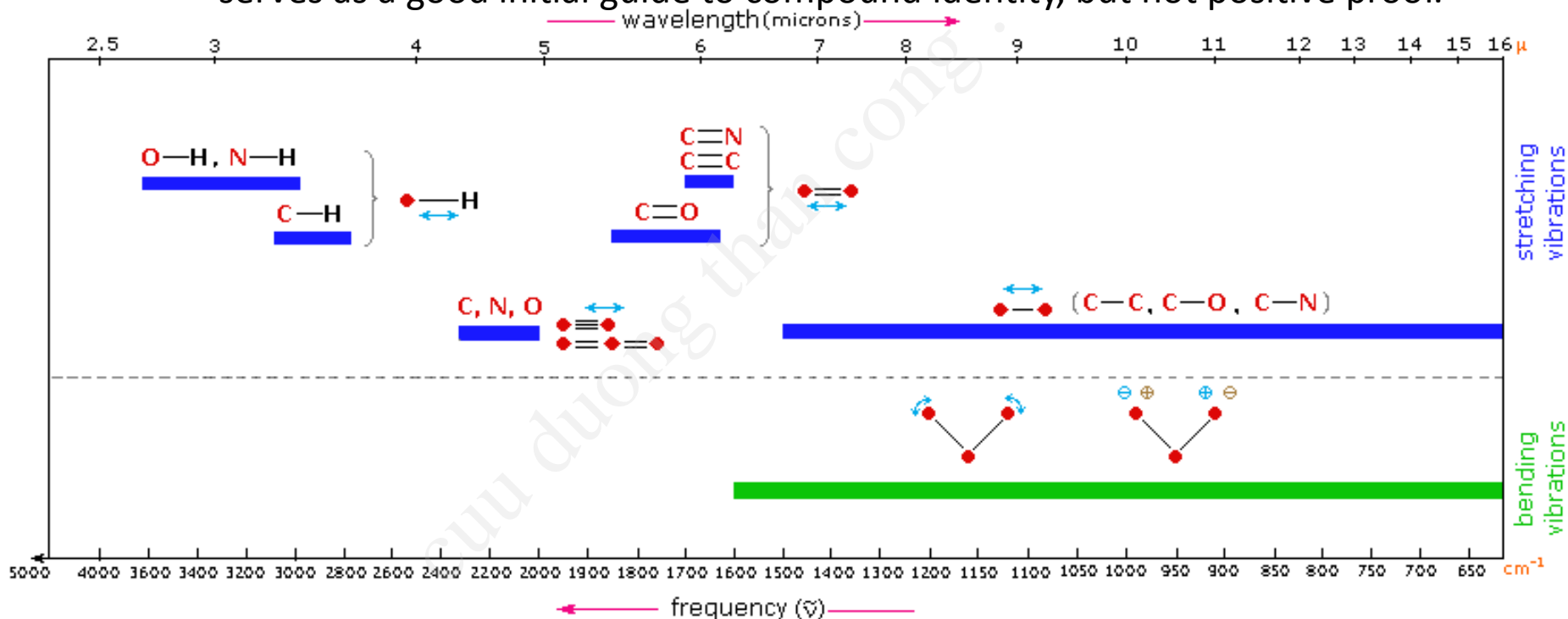
- 1) examine what functional groups are present by looking at group frequency region

- 3600  $\text{cm}^{-1}$  to 1200  $\text{cm}^{-1}$



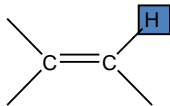
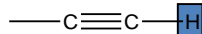
## ii.) Group Frequency Region

- approximate frequency of many functional groups (C=O, C=C, C-H, O-H) can be calculated from atomic masses & force constants
- positions changes a little with neighboring atoms, but often in same general region
- serves as a good initial guide to compound identity, but not positive proof.



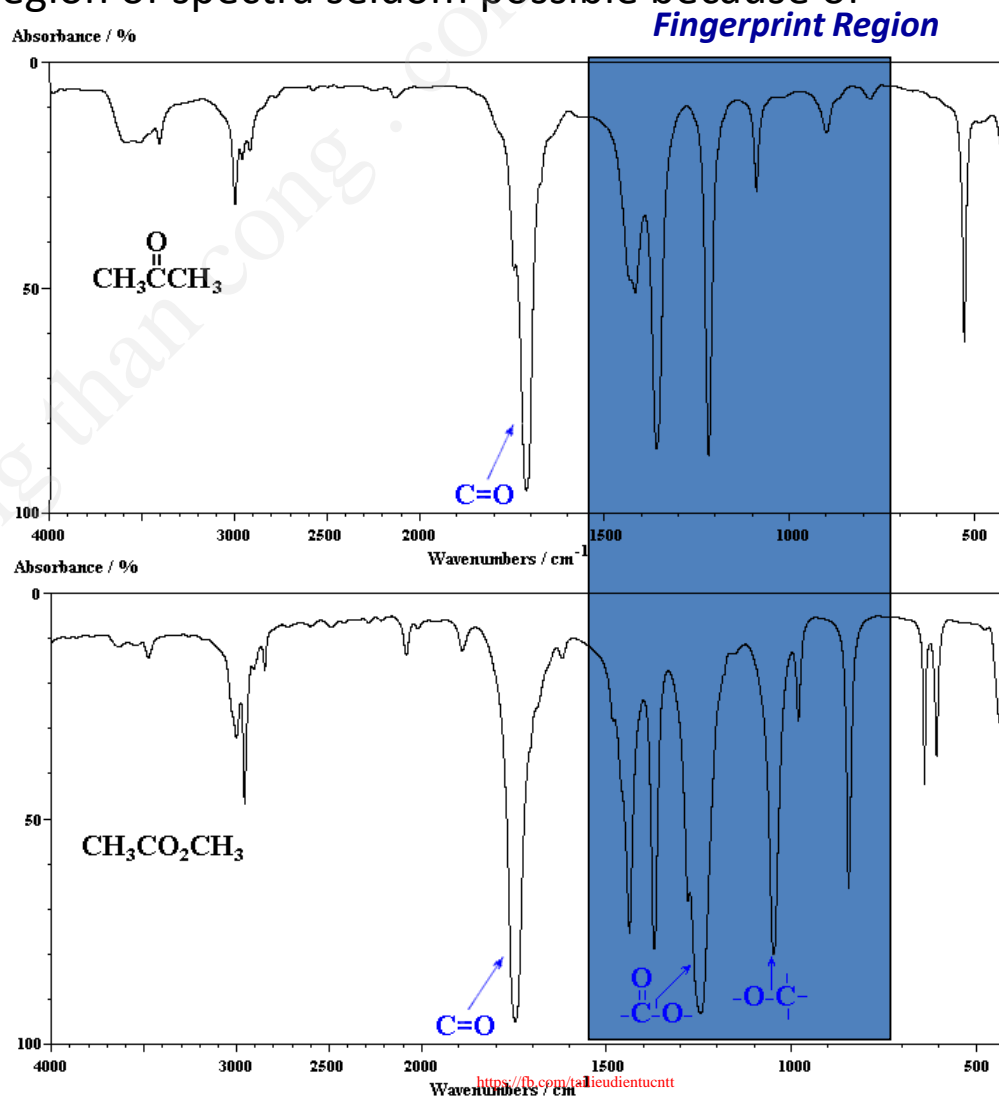


## Abbreviated Table of Group Frequencies for Organic Groups

Bond	Type of Compound	Frequency Range, cm <sup>-1</sup>	Intensity
C-H	Alkanes	2850-2970	Strong
C-H	Alkenes 	3010-3095 675-995	Medium strong
C-H	Alkynes 	3300	Strong
C-H	Aromatic rings	3010-3100 690-900	Medium strong
O-H	Monomeric alcohols, phenols Hydrogen-bonded alcohols, phenols Monomeric carboxylic acids Hydrogen-bonded carboxylic acids	3590-3650 3200-3600 3500-3650 2500-2700	Variable Variable, sometimes broad Medium broad
N-H	Amines, amides	3300-3500	medium
C=C	Alkenes	1610-1680	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	1690-1760	Strong
NO <sub>2</sub>	Nitro compounds	1500-1570 1300-1370	Strong

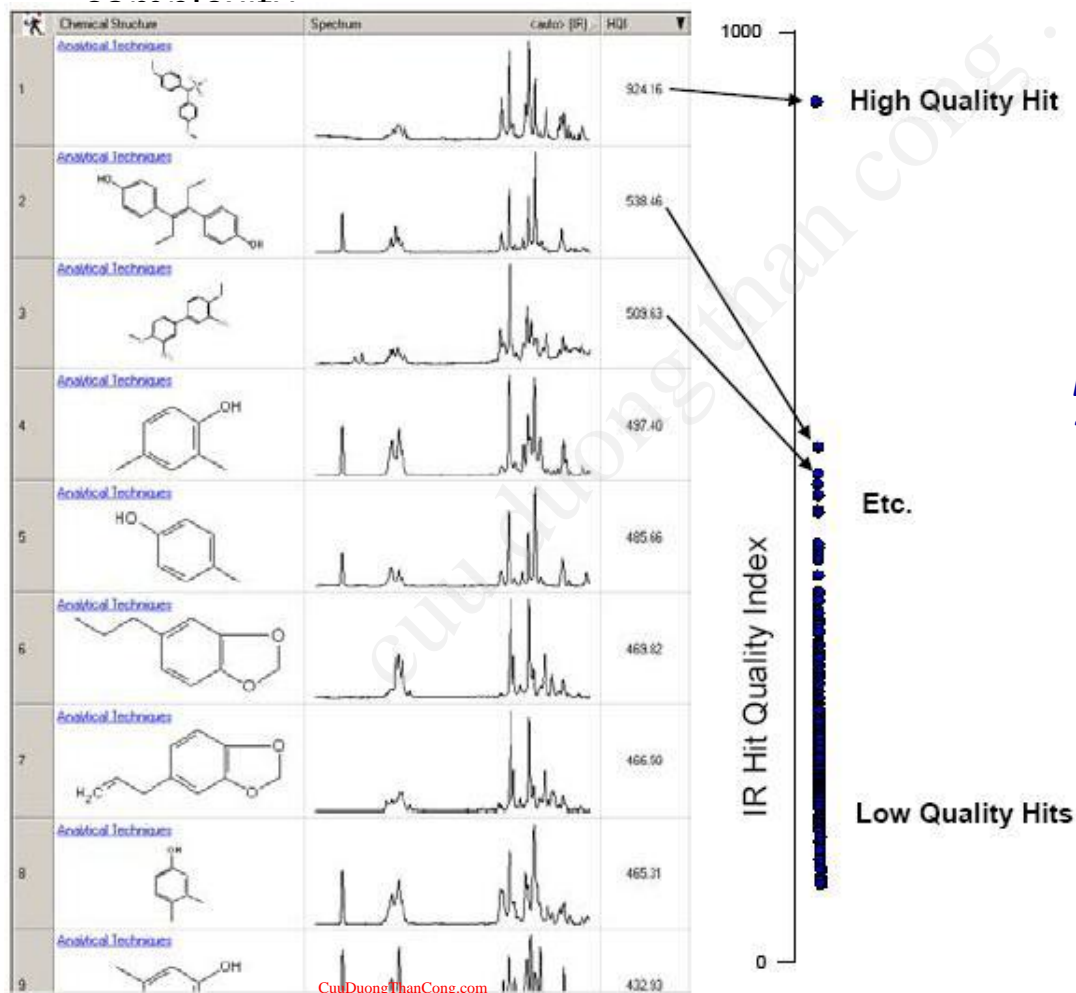
### iii.) Fingerprint Region (1200-700 $\text{cm}^{-1}$ )

- region of most single bond signals
- many have similar frequencies, so affect each other & give pattern characteristics of overall skeletal structure of a compound
- exact interpretation of this region of spectra seldom possible because of complexity
- complexity  $\rightarrow$  uniqueness



#### iv.) Computer Searches

- many modern instruments have reference IR spectra on file (~100,000 compounds)
- matches based on location of strongest band, then 2<sup>nd</sup> strongest band, etc overall skeletal structure of a compound
- exact interpretation of this region of spectra seldom possible because of



*Bio-Rad SearchIT database of  
~200,000 IR spectra*

Etc.

Low Quality Hits

## 2.) Quantitative Analysis

- not as good as UV/Vis in terms of accuracy and precision

- ▶ more complex spectra
- ▶ narrower bands (Beer's Law deviation)
- ▶ limitations of IR instruments (lower light throughput, weaker detectors)
- ▶ high background IR
- ▶ difficult to match reference and sample cells
- ▶ changes in  $\epsilon$  ( $A=\epsilon bc$ ) common

- potential advantage is good selectivity, since so many compounds have different IR

spectra

Contaminants	Concn, ppm	Found, ppm	Relative error, %
Carbon Monoxide	50	49.1	1.8
Methylethyl ketone	100	98.3	1.7
Methyl alcohol	100	99.0	1.0
Ethylene oxide	50	49.9	0.2
chloroform	100	99.5	0.5

▶ one common application is determination of air contaminants.

**Example 9:** The spectrum is for a substance with an empirical formula of  $C_3H_5N$ . What is the compound?

