



PHỔ HỒNG NGOẠI **(Phổ Dao Động Quay)**



CHƯƠNG 11

Phổ hồng ngoại IR

- Bức xạ hồng ngoại
- Phổ quay của phân tử 2 nguyên tử
- Phổ dao động của phân tử 2 nguyên tử
- Phổ IR của phân tử 2 nguyên tử
- Phổ IR của phân tử nhiều nguyên tử
- Kỹ thuật thực nghiệm
- Ứng dụng
- Phổ IR của 1 số hợp chất hữu cơ

BỨC XẠ IR

BỨC XẠ IR

Cận IR (near infrared)

$$\lambda = 0,8 - 2,5 \text{ } \mu\text{m}$$

Trung IR (medium infrared)

$$\lambda = 2,5 - 50 \text{ } \mu\text{m}$$

Viễn IR (far infrared)

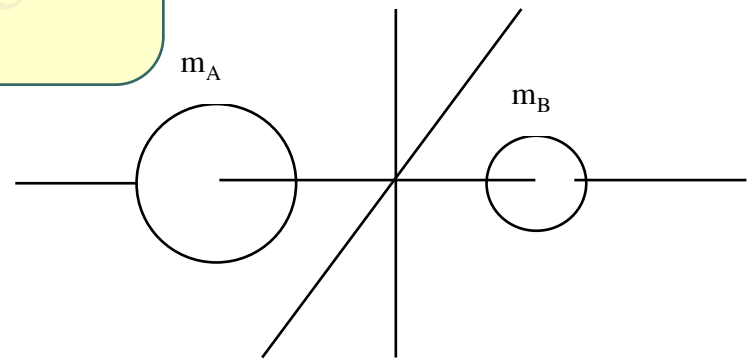
$$\lambda = 50 - 1000 \text{ } \mu\text{m}$$

**Phổ IR thường được ghi với trục tung
T%, trục hoành là số sóng σ (4000 –
400cm⁻¹)**

PHỔ QUAY CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

Xét phân tử AB được tạo thành từ hai nguyên tử A và B có khối lượng m_A và m_B cách nhau một khoảng r_0

Phân tử AB có khả năng quay xung quanh những trục đi qua trọng tâm của hệ, cách các tâm hạt nhân các khoảng r_1 và r_2 , dưới dạng quay tử cứng



Mô hình quay tử cứng phân tử hai nguyên tử

PHỔ QUAY CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

Sự quay của quay tử cứng được xem tương đương với sự quay của khối lượng rút gọn μ đặt cách trục quay một khoảng r_0 với moment quán tính I :

$$I = \mu r_0^2$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

hoặc

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

PHỔ QUAY CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

Theo cơ học lượng tử, năng lượng quay E_q của phân tử hai nguyên tử:

$$E_q = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hBJ(J+1)$$

J là số lượng tử quay ($J = 0, 1, 2, 3, \dots$)

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad \text{:hằng số quay}$$

PHỔ QUAY CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

Các mức NL quay ứng với J càng lớn sẽ càng cách xa nhau:

J	: 0	1	2	3	4	5
J(J + 1)	: 0	2	6	12	20	30
E_q	: 0	2hB	6hB	12hB	20hB	30hB

[E_q = h B J(J + 1)]

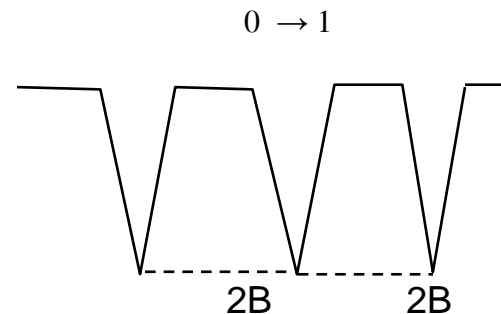
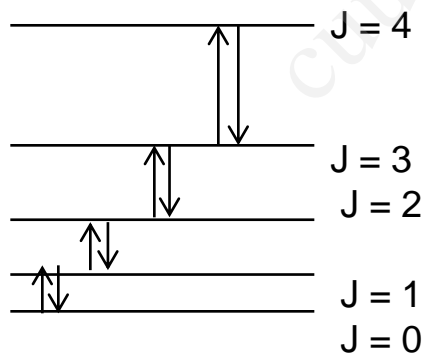
PHỔ QUAY CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

Phổ quay của phân tử hai nguyên tử

Do sự chuyển dịch giữa các mức NL E_q chịu tác động của bức xạ IR xa hoặc bức xạ vi sóng

Tuân theo qui tắc chọn lọc $\Delta J = 1$
(+ 1: hấp thụ; -1: phát xạ)

Là một dãy vạch phân bố cách đều nhau với các tần số $2B$ ($0 \rightarrow 1$); $4B$ ($1 \rightarrow 2$); $6B$ ($2 \rightarrow 3$)...



PHỔ DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

**Dao động (DD) của
phân tử gồm
hai nguyên tử**

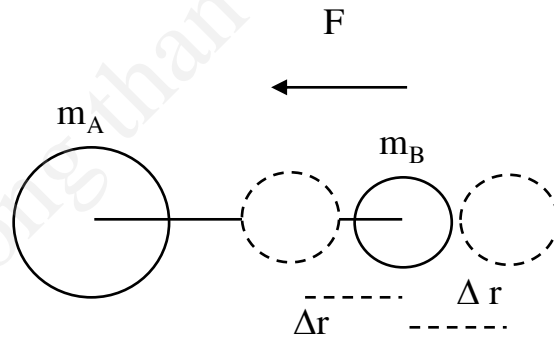
**DD giãn (stretching)
hay DD hóa trị**



**Làm thay đổi độ dài
liên kết của các nguyên tử**

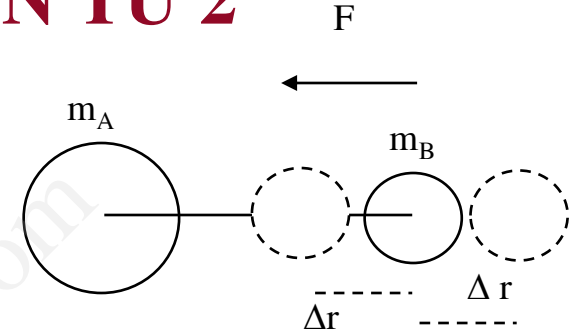
PHỔ DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

Hai nguyên tử A và B được xem như hai quả cầu khối lượng m_A , m_B nối với nhau bởi một lò xo không khối lượng



Khoảng cách giữa tâm A và tâm B ở vị trí cân bằng là r_0

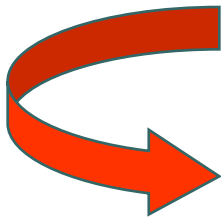
PHỔ DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ



Giữ chặt A, ép B vào
rồi bỏ tay ra: sẽ dao
động quanh vị trí cân
bằng ban đầu với một
độ lệch Δr
(biên độ dao động):

Δr không đổi:
(dao động điều hòa)

Δr thay đổi (dao
động không điều hòa)



Trong hệ sẽ xuất hiện một lực F
có khuynh hướng kéo chúng về vị trí
cân bằng gọi là lực hồi phục

PHỔ DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

DAO ĐỘNG ĐIỀU HÒA

Phân tử 2 nguyên tử A, B DD □ i a:

Lực hồi phục F tỉ lệ với Δr

$$F = -k \Delta r$$

Tần số V_m dao động tự nhiên của phân tử:

$$V_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k – lực liên kết giữa hai nguyên tử;
 μ – khối lượng thu gọn của phân tử

Khi phân tử dao động, dưới tác dụng của lực hồi phục sẽ có thế năng E_r

$$F = \frac{\partial E_r}{\partial r} = -k \Delta r = -k (r - r_0)$$

PHỔ DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

DAO ĐỘNG ĐIỀU HÒA



$$E_r = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 + E_0$$

E_r – thế năng của hệ ứng với sự chuyển dịch khỏi vị trí cân bằng

E_0 – thế năng của hệ ứng với vị trí cân bằng (tức $r=r_0$), có giá trị cực tiểu

Theo cơ học lượng tử, E_{dd} có các giá trị gián đoạn:

$$E_{dd} = E_r = (n + \frac{1}{2}) h \nu_m$$

n – số lượng tử dao động ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$)

* $n = 0$: $E_0 = E_{r0} = \frac{1}{2} h \nu_m > 0$

*Hiệu giữa hai mức NL kế nhau bằng $h \nu_m$

PHỔ DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

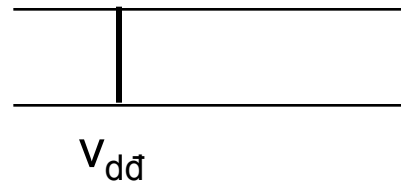
DAO ĐỘNG ĐIỀU HÒA

Sự chuyển mức NL trong DĐ điều hòa tuân theo qui tắc chọn lọc với $\Delta n = 1$:

$$E_{\text{IR}} = h\nu_{\text{IR}} = E_{\text{dd}}(n) - E_{\text{dd}}(n-1) = h\nu_m$$

$$\text{Tức } \nu_{\text{IR}} = \nu_m$$

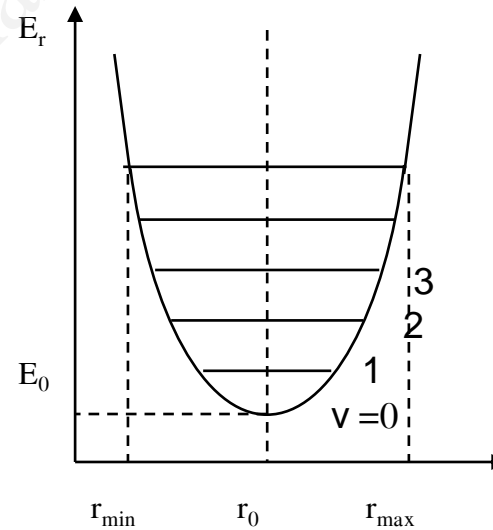
Phổ DĐ chỉ gồm một vạch duy nhất biểu diễn cho sự biến thiên giữa hai mức NL E_{dd} cạnh nhau



PHỔ DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

DAO
ĐỘNG
ĐIỀU
HÒA

Phổ dao động có tần số bằng tần số dao động riêng của phân tử



PHỔ ĐẠO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

DAO
ĐỘNG
KHÔNG
ĐIỀU
HÒA

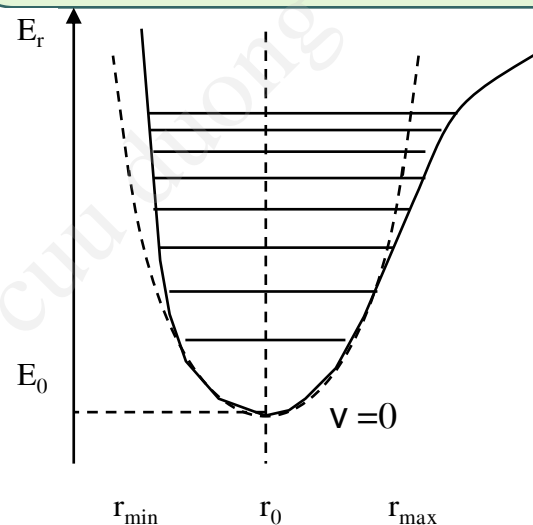
DĐ của phân tử trong thực tế **không phải là DĐ điều hòa** vì khi hai hạt nhân tiến lại gần nhau thì lực tương tác giữa chúng lớn hơn khi chúng ở cách xa nhau

PHỔ DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

DAO
ĐỘNG
KHÔNG
ĐỀU
HÒA

Phân tử hai nguyên tử A, B dao động **không** **đều** **hòa**:

Đường biểu diễn thế năng theo r là một đường cong không đối xứng với sự biến thiên các mức NL dao động không đều nhau



Mọi sự chuyển mức NL ($\Delta n = 1, 2, 3\dots$) đều có thể xảy ra

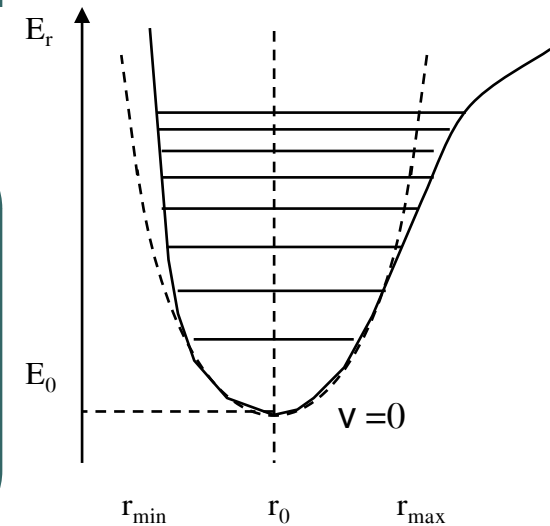
PHỔ DAO ĐỘNG CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

**DAO
ĐỘNG
KHÔNG
ĐIỀU
HÒA**

Phổ DĐ gồm một tập hợp nhiều dãy vạch:

**Vạch cơ bản ($0 \rightarrow 1$) có
cường độ mạnh nhất**

**Vạch họa tần thứ nhất
($0 \rightarrow 2$) ; vạch họa tần
thứ hai ($0 \rightarrow 3$)...có cường
độ yếu dần theo thứ tự**



PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ 2 NGUYÊN TỬ

Là phổ DĐ không điều hòa

Là phổ DĐ quay

Có “vạch” hấp thụ bao gồm nhiều tập hợp
vạch nhỏ tần số $V = V_{dd} + V_q$

(các máy quang phổ phân giải kém không
cho thấy các vạch riêng lẻ của đám mà chỉ
cho thấy một đường cong viền quanh các
vạch đó)



PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

Rất phức tạp

**Được đơn giản hóa bằng cách phân một
chuyển động phức tạp thành một số hữu
hạn các DĐ đơn giản hơn gọi là
dao động cơ bản hay dao động riêng**

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

Các phân tử có lưỡng cực μ : *Chỉ những dao nào làm thay đổi moment lưỡng cực này mới kích thích bởi bức xạ hồng ngoại*

Các ĐĐ riêng có cùng mức NL: ĐĐ suy biến

Số ĐĐ cơ bản trong phân tử gồm N nguyên tử:

Tổng quát: $3N - 6$

Phân tử thẳng hàng:
 $3N - 5$

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

CÁC DAO ĐỘNG CƠ BẢN

DD HÓA TRỊ:

DD làm thay đổi
độ dài liên kết của
các nguyên tử
trong phân tử

*Hóa trị đối xứng V_{dx}
(hai liên kết cùng dài ra
hoặc cùng ngắn lại)*

*Hóa trị bất đối xứng V_{bdx}
(một liên kết dài ra, liên
kết kia ngắn lại)*

DD BIẾN DẠNG (deformation):

DD làm thay đổi
góc liên kết của
các nguyên tử
trong phân tử

*Biến dạng trong mặt phẳng
 δ_{tmp} (sự thay đổi góc liên kết
xảy ra trong cùng mặt phẳng)*

*Biến dạng ngoài mặt phẳng
 δ_{nmp} (sự thay đổi góc liên kết
xảy ra không cùng mặt phẳng)*

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

CÁC DAO ĐỘNG CƠ BẢN

Thay đổi góc liên kết
để hơn là thay đổi
độ dài liên kết



Mũi hấp thu do
ĐĐ hóa trị xuất hiện
ở số sóng lớn hơn
so với ĐĐ biến dạng

Mũi hấp thu do ĐĐ hóa trị bất đối xứng xuất hiện
ở số sóng lớn hơn (nhưng không nhiều) so với
mũi hấp thu do ĐĐ hóa trị đối xứng

Mũi hấp thu do ĐĐ biến dạng trong mặt phẳng
xuất hiện ở số sóng lớn hơn so với mũi hấp thu
do ĐĐ biến dạng ngoài mặt phẳng

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

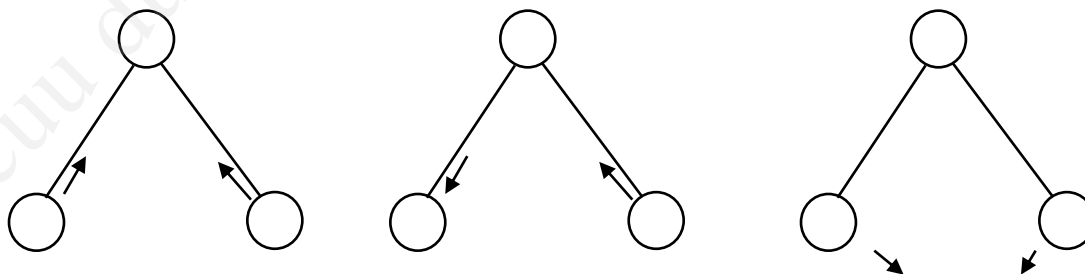
CÁC DAO ĐỘNG CƠ BẢN

Ví dụ: Phổ IR của hơi nước có:

-Hai vân (3756 và 3652 cm^{-1} : DĐ hóa trị bất đối xứng và đối xứng của hai nhóm OH

-Một vân hấp thụ ở 1596 cm^{-1} : DĐ biến dạng Trong mặt phẳng của góc HOH

(H_2O gồm ba nguyên tử không thẳng hàng: Số DĐ cơ bản trong phân tử H_2O là $3.3-6 = 3$)



Các kiểu dao động trong phân tử nước: a) dao động hóa trị đối xứng; b) dao động hóa trị bất đối xứng; c) dao động biến dạng trong mặt phẳng

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

DAO ĐỘNG NHÓM & TẦN SỐ ĐẶC TRÚNG NHÓM

Các phân tử phức tạp, ngoài các ĐĐ cơ bản còn có nhiều kiểu ĐĐ khác

Các ĐĐ trong phân tử có khả năng tương tác với nhau làm biến đổi lẫn nhau nên tần số không còn tương ứng với tần số của những ĐĐ cơ bản nữa

Nhiều ĐĐ gần giống nhau có thể cùng thể hiện ở một vùng tần số hẹp dưới dạng một vân phổ chung

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

DAO ĐỘNG NHÓM & TẦN SỐ ĐẶC TRƯNG NHÓM

Để bớt phức tạp một vài DD của các liên kết riêng rẽ hoặc của các nhóm chức **c** xem độc lập đối với các DD khác trong toàn phân và gọi là DD định vị

Những nhóm nguyên tử giống nhau trong các phân tử có cấu tạo khác nhau có dao \square ng định vị thể hiện ở tần số giống nhau
(*tần số đặc trưng nhóm*)

Số sóng DD hóa trị lý thuyết của “dao động nhóm”:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

c – vận tốc của bức xạ trong chân không

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
TẦN SỐ
ĐẶC
TRƯNG
NHÓM

Ảnh hưởng do cấu trúc của phân tử

Lực liên kết k
(số sóng tăng
theo k)

$$V_{C \equiv C} > V_{C = C} > V_{C - C}$$
$$V_{C = O} > V_{C = C}$$

Khối lượng
thu gọn và
sự thay thế
đồng vị

Phân tử có khối lượng thu gọn
nhỏ hấp thụ ở số sóng cao hơn
phân tử có khối lượng thu gọn lớn

Tần số đặc trưng nhóm thay đổi
phụ thuộc vào loại đồng vị trong
công thức phân tử

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

Ảnh hưởng do cấu trúc của phân tử

CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
TẦN SỐ
ĐẶC
TRÚNG
NHÓM

Hiệu ứng electron:

Sự liên hợp làm giảm bậc của liên kết bội và tăng bậc của liên kết đơn xen giữa các liên kết bội. Khi các liên kết bội liên hợp với nhau thì tần số của chúng đều giảm

Loại hợp chất	Bậc liên kết	Số sóng (cm^{-1})
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	3	2260 – 2150
$>\text{C}=\text{C}<$	2	1680 – 1620
$>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$	1,9	1650 – 1600
Arene	1,7	1600 – 1500
$-\text{C}-\text{C}-$	1	1100 – 700

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

Ảnh hưởng do cấu trúc của phân tử

CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
TẦN SỐ
ĐẶC
TRÚNG
NHÓM

Yếu tố không gian:
Các đồng phân cis – trans có thể được nhận biết nhờ vân hấp thụ do dao động biến dạng ngoài mặt phẳng của các liên kết = CH

Đồng phân trans
 $\text{RCH} = \text{CHR}$ có vân mạnh ở $970 - 960 \text{ cm}^{-1}$

Đồng phân cis
 $\text{RCH} = \text{CHR}$ có một vân trung bình ở $730 - 675 \text{ cm}^{-1}$

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

Ảnh hưởng do cấu trúc của phân tử

CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
TẦN SỐ
ĐẶC
TRÚNG
NHÓM

Ảnh hưởng của liên kết hydro nội phân tử:

Liên kết hydro là liên kết kiểu ba trung tâm, H đóng vai trò của cầu nối làm cho hai liên kết hai bên đều bị yếu đi làm cho số sóng ĐĐ hóa trị của hai nhóm tham gia liên kết đều giảm xuống

Vân hấp thụ của nhóm X – H (X : F,O,N) thường trải rộng ra so với trường hợp không tạo liên kết hydro. Liên kết hydro gây khó khăn cho ĐĐ biến dạng nên làm tăng số sóng của ĐĐ biến dạng

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

CÁC
YẾU
TỐ
ẢNH
HƯỞNG
ĐẾN
TẦN SỐ
ĐẶC
TRÚNG
NHÓM

Ảnh hưởng do tương tác giữa các phân tử

Ở TT khí, các phân tử hầu như không tương tác với nhau nên phổ IR phản ánh khá trung thực cấu trúc của phân tử, nhưng đôi khi rất phức tạp do sự hiện diện của phổ quay gây ra → thường đo mẫu IR ở dạng rắn, dạng lỏng hoặc dung dịch

Đo phổ IR ở thể rắn vừa cung cấp thông tin về cấu trúc phân tử, vừa phản ánh sự thay đổi tương tác giữa các phân tử do thay đổi mạng tinh thể

Phổ IR của polimer như polyethylene terephthalate, một số vân phổ của chất này ở dạng vô định hình có cường độ mạnh hơn rất nhiều so với dạng tinh thể

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

**CƯỜNG
ĐỘ &
HÌNH
DẠNG
CỦA
VÂN
PHỔ
IR**

Các vân phổ IR nói chung thường mảnh và nhọn, nhưng cũng có các vân phổ trải ra trong một khoảng tần số khá rộng

Ví dụ, vân O–H liên kết hydro thường là một vân tù kéo dài vài trăm cm^{-1} , đôi khi có tới vài đỉnh cực đại và không thể chỉ chọn một cực đại nào đó đặc trưng cho sự hấp thụ của nhóm O–H

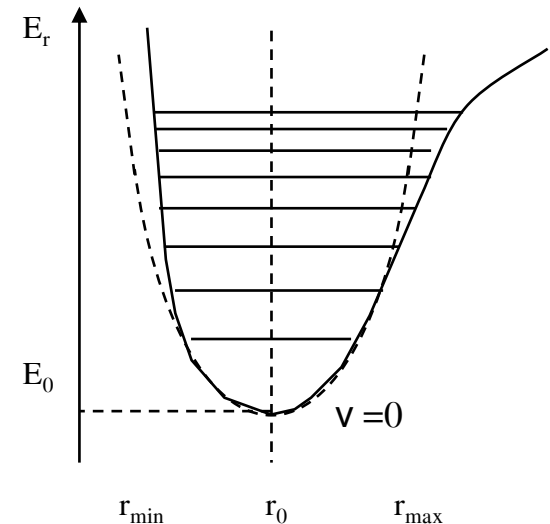
PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

CÁC
VÂN
PHỔ
IR
KHÔNG
CƠ
BẢN

Vân không cơ bản là các vân hấp thụ không liên quan trực tiếp đến một dao động cơ bản nào cả

Vân họa tần:

(Cường độ yếu, số sóng gần bằng bội số của vân cơ bản, do sự chuyển mức NL $\Delta n = 2, 3...$ ngoài chuyển mức NL $\Delta n = 1$)



VD: vân $V_{C=O}$ (khoảng 1700cm^{-1}) có vân họa tần bậc một cường độ yếu khoảng 3300cm^{-1} ; vân V_{C-Cl} (khoảng 770cm^{-1}) có vân họa tần khoảng 1540cm^{-1}

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

**CÁC
VÂN
PHỔ
IR
KHÔNG
CƠ
BẢN**

Vân kết hợp:

Thường yếu, có số sóng bằng tổng hoặc hiệu của số sóng của hai dao động cơ bản, do NL của bức xạ có khả năng kích thích hai dao động cơ bản

Vân cộng hưởng Fermi:

Do sự cộng hưởng giữa một vân cơ bản với một vân họa tần hoặc một vân kết hợp

Sự tương tác giữa các DD trong phân tử cũng có thể dẫn đến sự thay đổi đáng kể số sóng của các vân phổ cơ bản

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

CÁC VÂN PHỔ IR KHÔNG CƠ BẢN

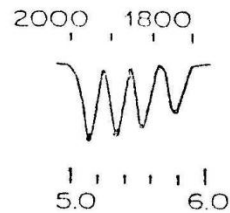
Một số vân không cơ bản rất có giá trị trong việc phân tích cấu trúc

VD: phổ IR của các arene, ở vùng từ 2000 – 1650 cm^{-1} có thể xuất hiện từ hai đến sáu vân yếu là các vân hoặ tần và kết hợp ứng với các dao động biến dạng $\delta_{C=H}$ (khoảng 800 -900 cm^{-1}) của vòng benzene

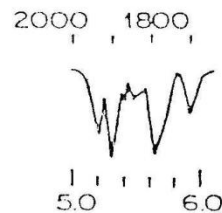
Số lượng và hình dạng các vân hoặ tần và kết hợp nói trên cung cấp rất nhiều thông tin về mức độ thế trong vòng benzene

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

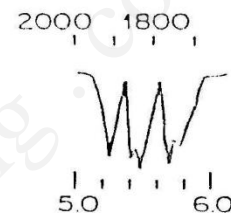
CÁC VÂN PHỔ IR KHÔNG CƠ BẢN



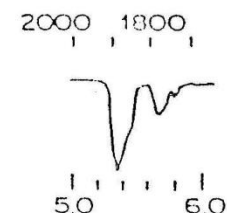
Một nhóm thế



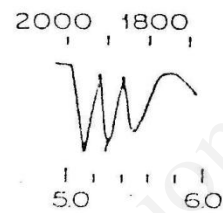
Hai nhóm thế ortho



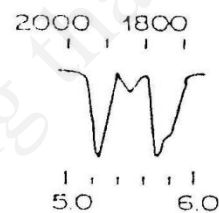
Hai nhóm thế meta



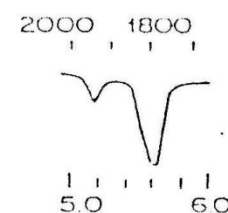
Hai nhóm thế para



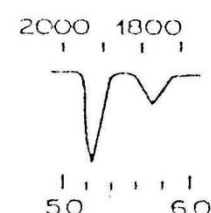
Ba nhóm thế -1, 2, 3



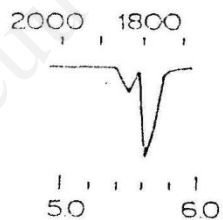
Ba nhóm thế -1, 2, 4



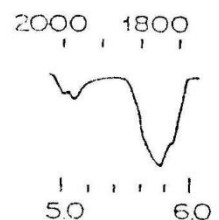
Ba nhóm thế -1, 3, 5



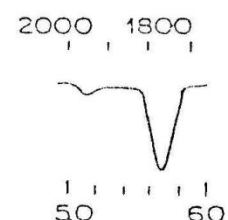
Bốn nhóm thế -1, 2, 3, 4



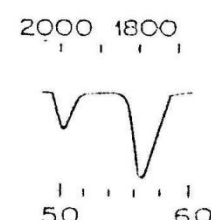
Bốn nhóm thế 1, 2, 4, 5



Bốn nhóm thế -1, 2, 3, 5



Năm nhóm thế



Sáu nhóm thế

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

CÁC
VÙNG
PHỔ
IR
4000

–
650cm⁻¹

Từ 4000–1500 cm⁻¹:
vùng nhóm chức

Chứa các mũi hấp thụ của
OH, NH, C = O, C = N, C = C...)

Từ 1500–700 cm⁻¹:
vùng chỉ vân tay
(dùng để nhận dạng
toàn phân tử)

Chứa các mũi hấp thụ
ĐĐ hóa trị của C–C, C–N,
C–O..., ĐĐ biến dạng C–H,
C–C

Từ 650–250 cm⁻¹:
c/c các thông tin có
giá trị đ/v hợp chất
vô cơ & phức chất

Chứa các mũi hấp thụ
ĐĐ hóa trị của C–Br, C–I
và M–X (M: kim loại ;
X : O, N, S, C...)

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

C C V NG PH IR (ĐĐ hóa trị v)

CÁC
VÙNG
PHỔ
IR
4000
–
650 cm^{-1}

O – H
(3600 -
3300)

– C \equiv N
(2250)

C = N –
(1870 -
1540)

C – N
(1360 -
1020)

N – H
(3500 -
3400)

C = O
(1870 -
1540)

C – O
(1300 -
1000)

C – H
(3100 -
2900)

C \equiv C
(2200 -
2100)

C = C
(1700 -
1400)

C – C
(1200 -
700)
Yếu

4.000

3.000

2.000

1.000

400

σ, cm^{-1}

PHỔ HỒNG NGOẠI CỦA PHÂN TỬ NHIỀU NGUYÊN TỬ

**C C V NG PH IR (ĐĐ biến dạng d-
mũi hoạ tần /kết hợp)**

**CÁC
VÙNG
PHỔ
IR
4000
–
650cm⁻¹**

**Mũi hoạ
tần của
C = O
(~3300)
Yếu**

**Mũi hoạ tần+kết
hợp của C – H
1 nhân thơm
(2000 -1650)**

**Mạch C
-(CH₂)_n-
n=2: 745-735
n=3: 735-725
n>3: 725 -720**

**d(tmp) ,
d(bđx);
d(đx)
C – H (CH₂ ,
CH₃)
(1480 -1370)**

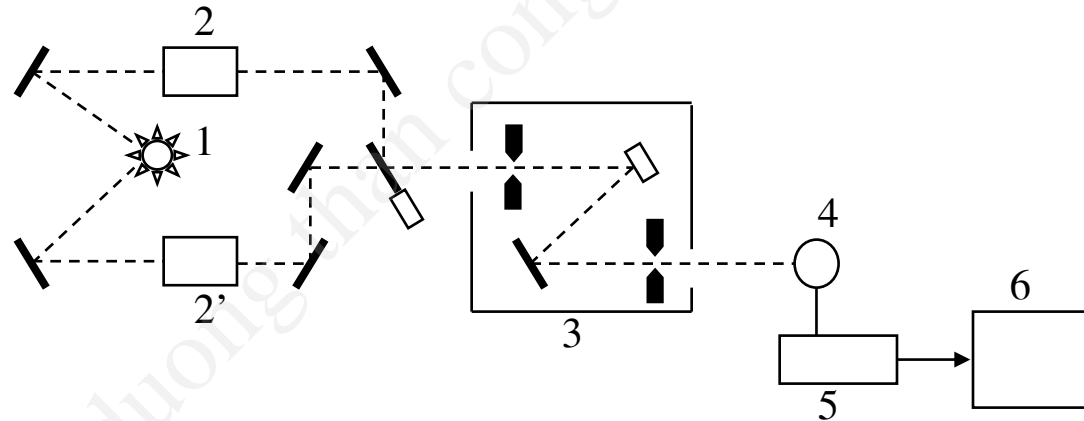
**d(nmp) C – H
(Arene 1 nhân
thơm)
(900 -675)**

0 3.000 2.000 1.000 400 σ, cm^{-1}

KT THỰC NGHIỆM

MÁY PHỔ IR 2 CHÙM TIA

THIẾT
BỊ
PHÂN
TÍCH
HỒNG
NGOẠI



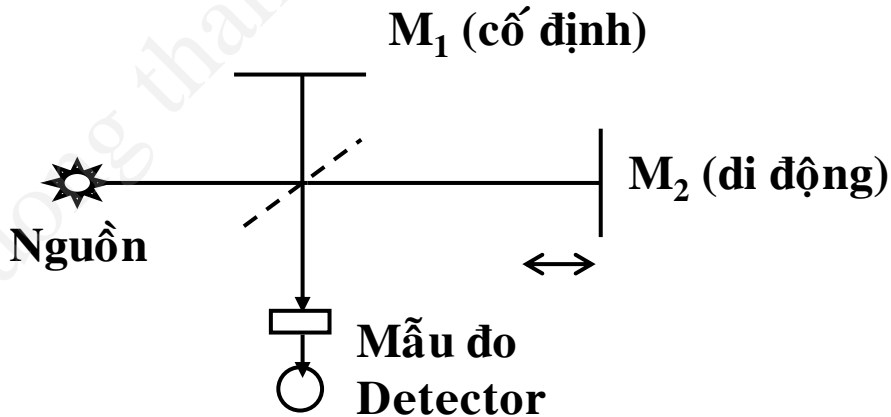
(1) Nguồn phát tia IR; (2) Mẫu; (2') Dung môi; (3) Bộ tạo đơn sắc; (4) Detector); (5) Bộ khuếch đại ; (6) Bộ phận tự ghi

KT THỰC NGHIỆM

MÁY PHỔ IR BIẾN ĐỔI FOURIER

THIẾT BỊ PHÂN TÍCH HỒNG NGOẠI

Bộ phận chính của máy IR biến đổi Fourier là Giao thoa kế Michelson, gồm một gương cố định M_1 , gương di động M_2 đặt vuông góc nhau và bộ phận chia chùm sáng S

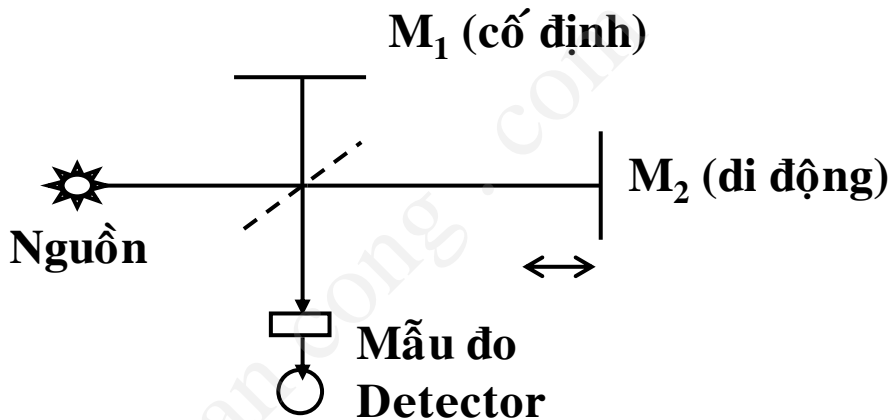


Chùm bức xạ từ nguồn đến bộ tách S được chia thành hai chùm bức xạ vuông góc, một chùm đi đến M_1 còn một chùm đi đến M_2

KT THỰC NGHIỆM

MÁY PHỔ IR BIẾN ĐỔI FOURIER

THIẾT
BỊ
PHÂN
TÍCH
HỒNG
NGOẠI



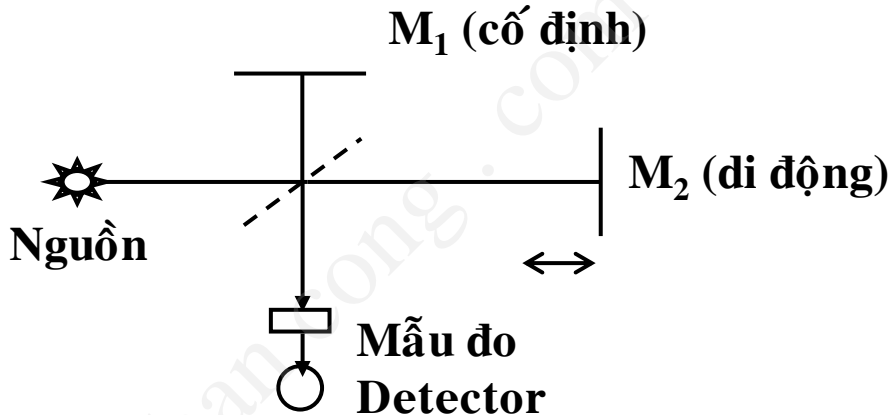
Khi gặp gương chúng phản xạ trở lại bộ tách S, mỗi chùm lại chia đôi, một nửa đi về nguồn còn một nửa đi qua mẫu đo đến detector

Như vậy, chùm bức xạ đến mẫu đo gồm hai bức xạ nhập lại có thời gian trễ khác nhau nên cường độ bức xạ thay đổi theo thời gian, phụ thuộc vào quãng đường d của bức xạ đến gương di động M_2

KT THỰC NGHIỆM

MÁY PHỔ IR BIẾN ĐỔI FOURIER

THIẾT
BỊ
PHÂN
TÍCH
HỒNG
NGOẠI



Detector sẽ ghi nhận sự biến đổi cường độ bức xạ rồi chuyển thành tín hiệu điện, ban đầu dưới dạng hàm của điện thế V theo quãng đường $V = f(d)$

Được máy tính dùng phép biến đổi Fourier chuyển thành hàm của cường độ I theo nghịch đảo của quãng đường d (tức d^{-1} hay số sóng ν)

KT THỰC NGHIỆM

CÁCH CHUẨN BỊ MẪU

Mẫu ở dạng rắn

1. Nghiền vài mg mẫu + vài giọt parafin lỏng (nujol) và ép phần thu được giữa hai tấm NaCl

(Khi nghiền cứu các nhóm C-H, thay parafin bằng hexachlor butadien để tránh các vân hấp thụ mạnh của parafin ở $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ và $1450\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$)

KT THỰC NGHIỆM

Mẫu ở dạng rắn

CÁCH CHUẨN BỊ MẪU

2. Trộn mẫu thật đồng đều với KBr theo tỉ lệ 1:10 hoặc 1:100 rồi ép thành các viên mỏng trong suốt bằng máy ép thủy lực

Do KBr có tính hút ẩm, trên phổ IR thường xuất hiện các vân hấp thụ của nước ở 3450cm^{-1}

3. Làm nóng chảy chất nghiên cứu hoặc làm bay hơi dung môi từ DD chất nghiên cứu đối với các chất có khả năng tạo được màng rồi đo phổ ở dạng màng

KT THỰC NGHIỆM

CÁCH CHUẨN BỊ MẪU

Mẫu ở thể lỏng tinh khiết

Ép một giọt nhỏ chất lỏng giữa hai tấm NaCl để có một màng mỏng dày khoảng 0,01 - 0,1 mm, gọi là màng lỏng

KT THỰC NGHIỆM

Mẫu trong dung dịch

CÁCH CHUẨN BỊ MẪU

Hòa tan mẫu bằng dung môi thành DD nồng độ 1–5%. Cho DD và dung môi nguyên chất vào hai cuvet có bề dày 0,1–1 mm và so sánh hai chùm tia đi qua DD và qua dung môi để loại vân hấp thụ của dung môi (Các cuvet thường có cửa sổ bằng NaCl, CaF₂ hoặc AgCl)

Những dung môi thường được sử dụng là CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, Cl₂C = CCl₂ ...

Dung môi không được hấp thụ quá 65% bức xạ chiếu vào vì cường độ bức xạ còn lại sẽ quá yếu

KT THỰC NGHIỆM

CÁCH CHUẨN BỊ MẪU

Mẫu ở thể hơi

Hơi mẫu được đưa vào một ống đặc biệt có chiều dài khoảng 10cm với hai đầu ống được bịt bằng các tấm NaCl



ỨNG DỤNG

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG

Ghi phổ hấp thu ứng với một miền phổ nào đó trong từng khoảng thời gian thích hợp sẽ nhận được đường biểu diễn sự thay đổi cường độ hấp thu theo thời gian do sự tạo thành sản phẩm phản ứng hay mất đi tác chất ban đầu



ỨNG DỤNG

ĐỒNG NHẤT CHẤT

Từ sự đồng nhất về phổ IR của hai mẫu hợp chất có thể kết luận sự đồng nhất về bản chất của hai mẫu

XĐ CẤU TRÚC PHÂN TỬ

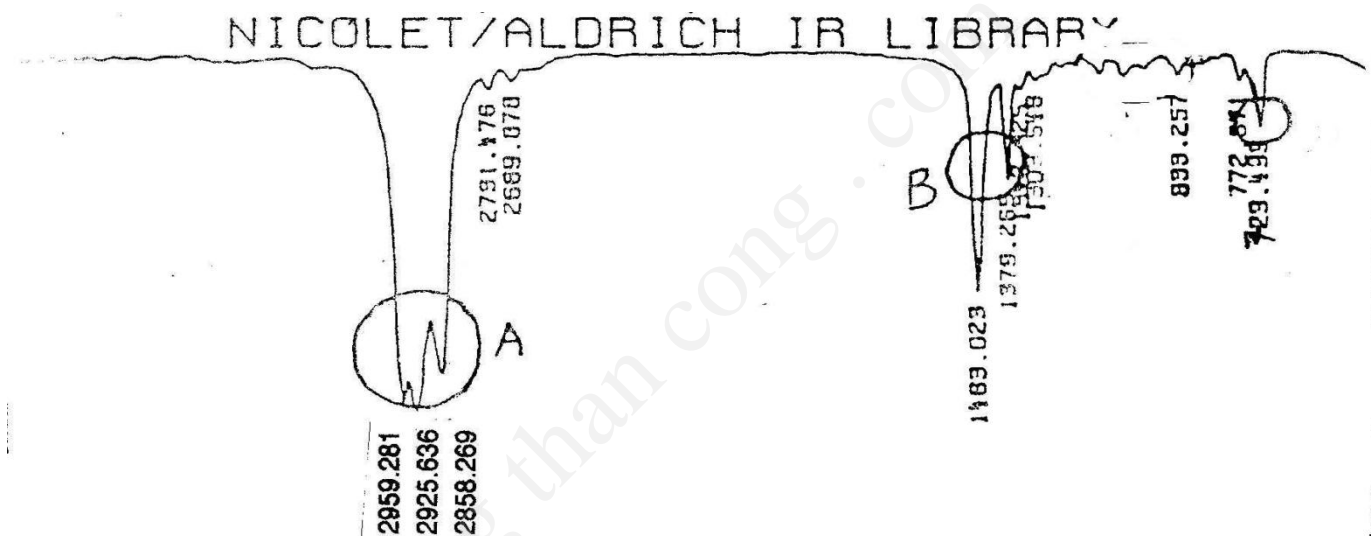
Từ tần số (số sóng) của các vân phổ hấp thụ cho phép kết luận sự có mặt của các nhóm chức trong phân tử

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ

C_7H_{16} (Heptane)



Độ BBH
 $\Phi=0$



“ A ”: 2925,2858 - DĐ hóa trị (bđx, đx) của C – H (CH_2);
2959, 2875 - DĐ hóa trị (bđx, đx) của C – H (CH_3)

“ B ”: 1463- DĐ biến dạng lưỡng kéo của CH_2 ; 1379 - DĐ biến dạng (đx) của CH_3

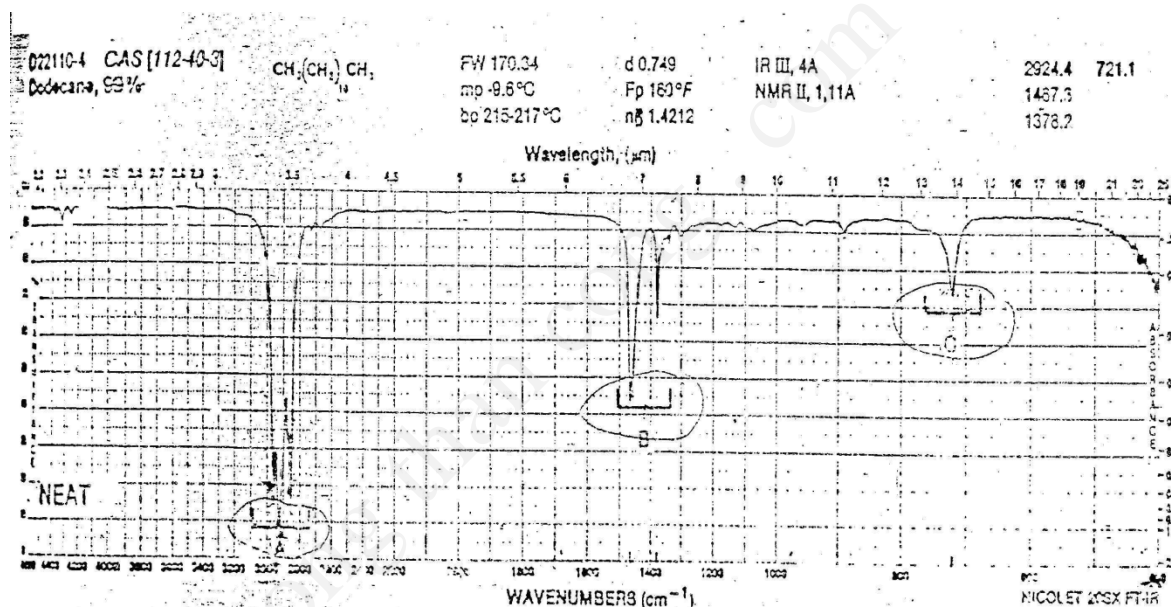
“ C ”: 723 – DĐ biến dạng con lắc của $-(CH_2)_n - (n>3)$

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ

$C_{12}H_{26}$ Dodecane



Độ BBH
 $\Phi=0$

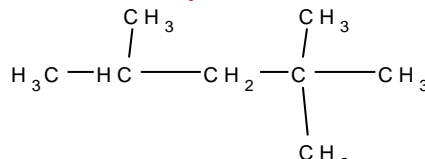


“ A ”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C – H (CH_2 ; CH_3)

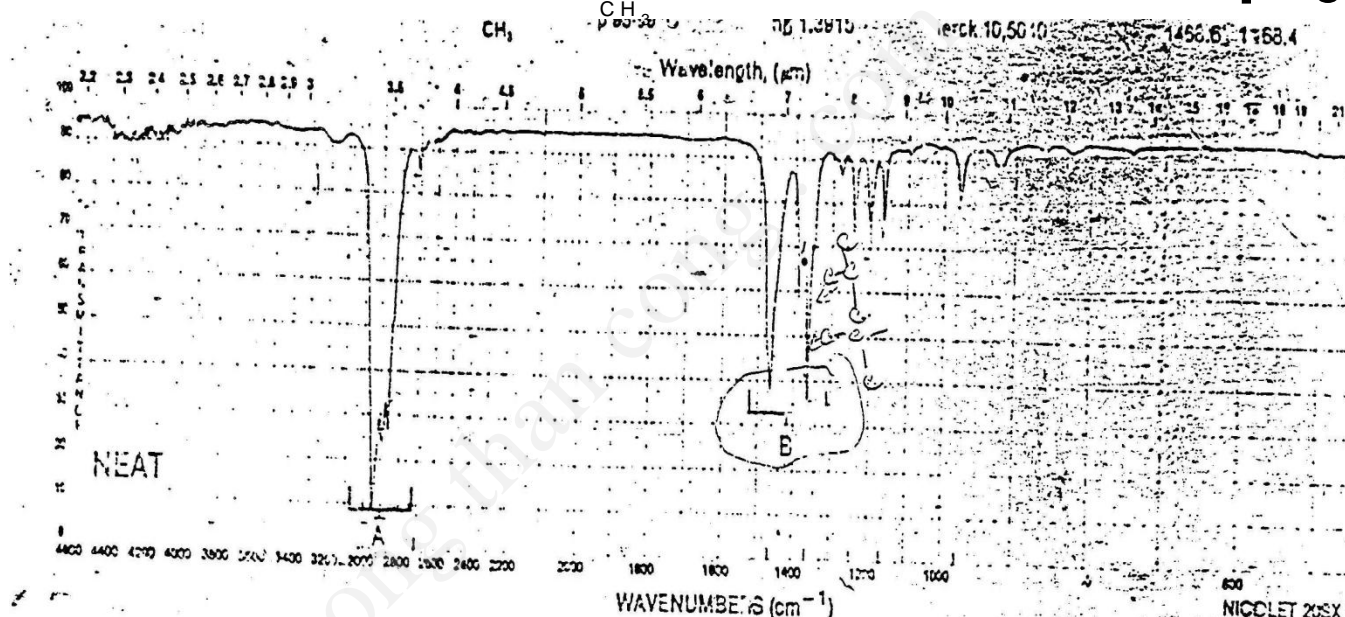
“ B ”: 1467- DĐ biến dạng lưỡng kéo của CH_2 ; 1450 - DĐ biến dạng (**b**□ **x**) của CH_3 ; 1378 - DĐ biến dạng (**đx**) của CH_3

“ C ”: 721 – DĐ biến dạng con lắc của $-(CH_2)_n -$ ($n>3$)

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



Độ BBH
 $\Phi=0$



Nhận xét: không có mũi DĐ biến dạng con lắc của $-(\text{CH}_2)_n-$ (tức $n < 2$)

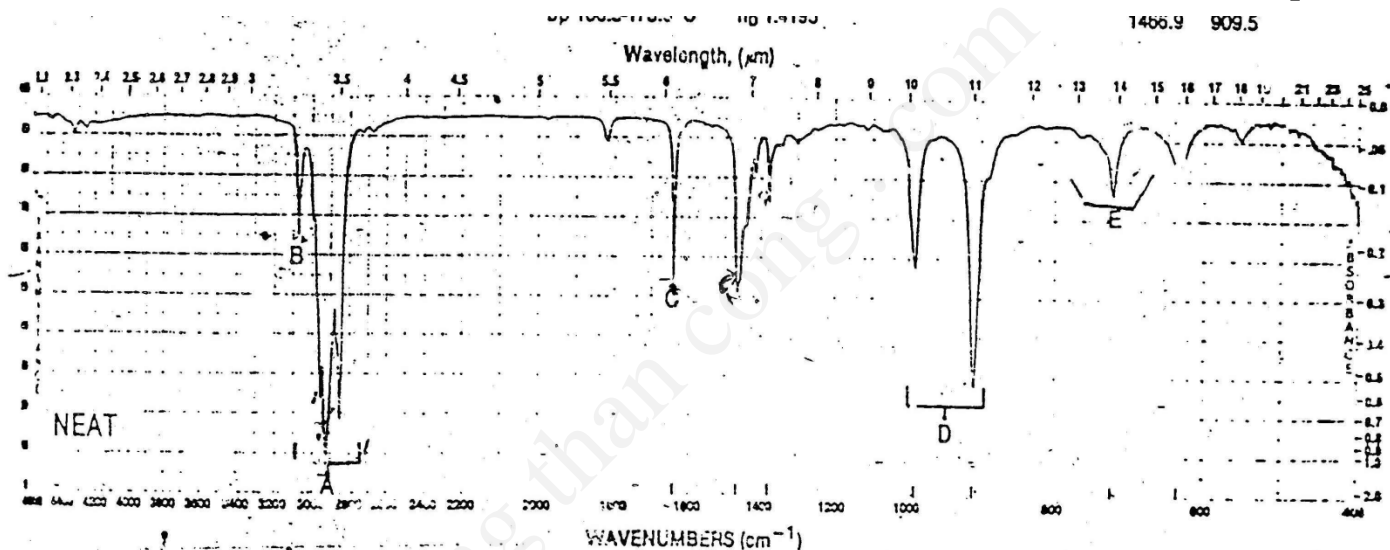
“ A ”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C – H (CH_2 ; CH_3)

“ B ”: 1460 - DĐ biến dạng lưỡi kéo của CH_2 ; 1390 - DĐ biến dạng (đx) t-butyl $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$; 1380- DĐ biến dạng (đx) của isopropyl $>\text{C}-(\text{CH}_3)_2$

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



Độ BBH
 $\Phi=1$



“ A ”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C–H (CH_2 ; CH_3)

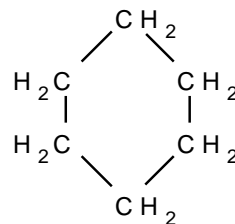
“ B ”: 3090 - DĐ hóa trị của =C – H

“ C ”: 1642 - DĐ hóa trị C=C

“ D ” : 991 và 909,5 - DĐ biến dạng (nmp) của C–H alkene
–CH=CH₂

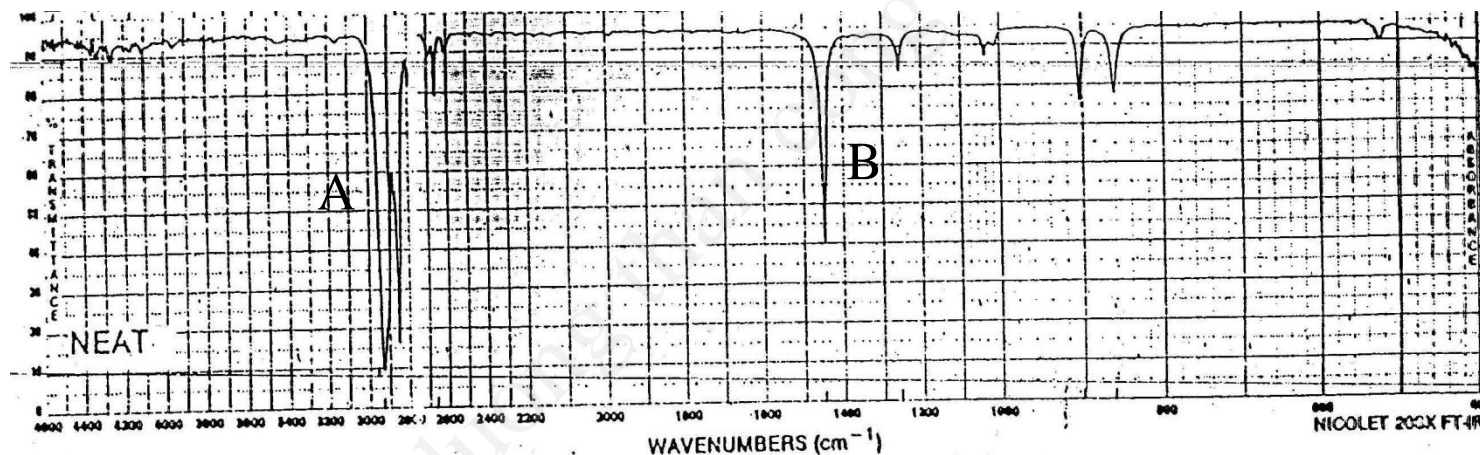
“ E ”: 722 – DĐ biến dạng con lắc của $-(\text{CH}_2)_n -$ ($n>3$)

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



cyclohexane

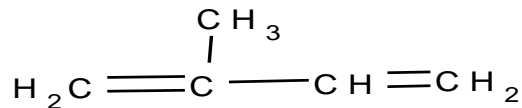
Độ BBH
 $\Phi=1$



“ A ”: DĐ hóa trị của C – H (vòng >3)

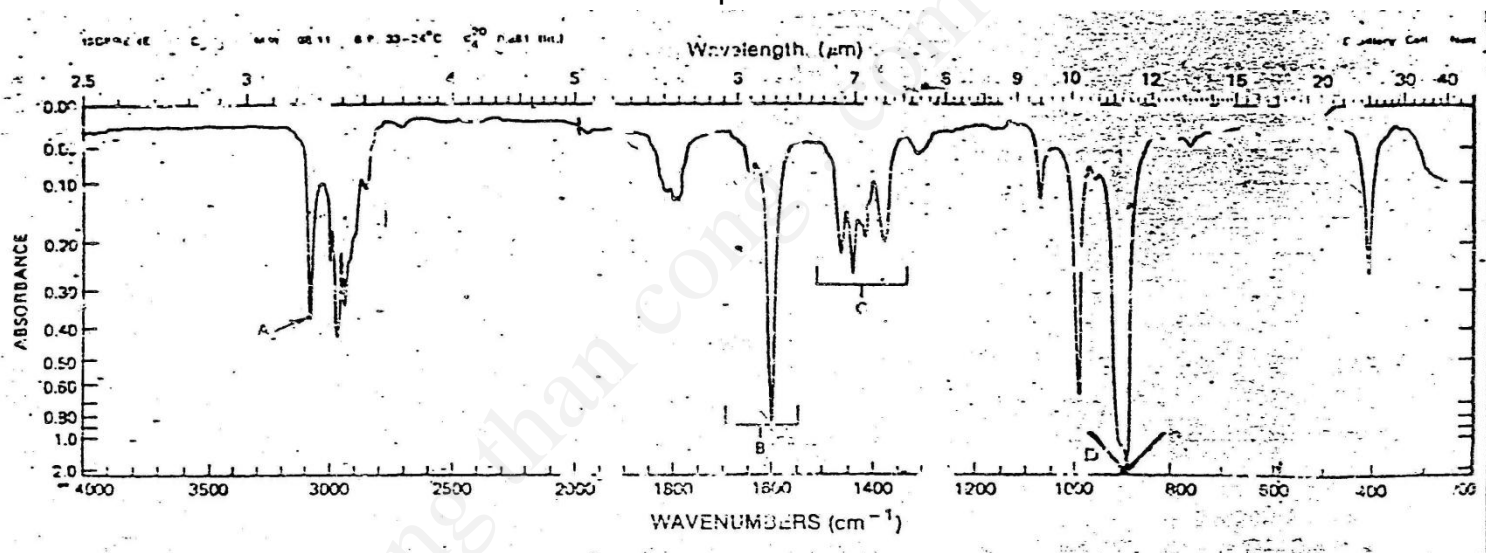
“ B ”: 1452 - DĐ biến dạng lưỡi kéo của cyclohexane

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



isoprene

Độ BBH
 $\Phi=2$



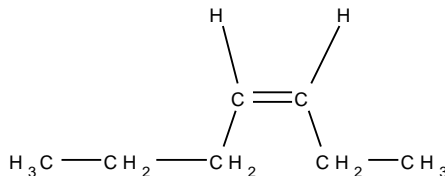
“A”: 3090 - DĐ hóa trị của =C–H

“B”: 1640 (yếu); 1598 (mạnh) - DĐ hóa trị (đx, bđx) C=C–C=C

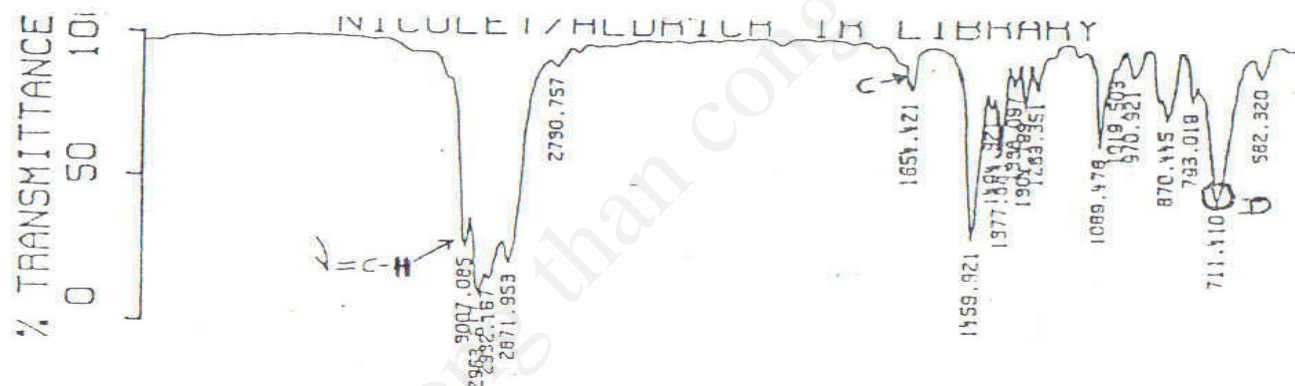
“C”: DĐ biến dạng (tmp) của C–H alkene –CH=CH₂

“D”: 990 và 905 – DĐ biến dạng (nmp) của C–H alkene –CH=CH₂

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



Độ BBH
 $\Phi=1$



“A”: 3007 - DĐ hóa trị của =C – H (alkene có nối đôi không nằm ở đầu mạch)

“B”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C – H (CH₂ ; CH₃)

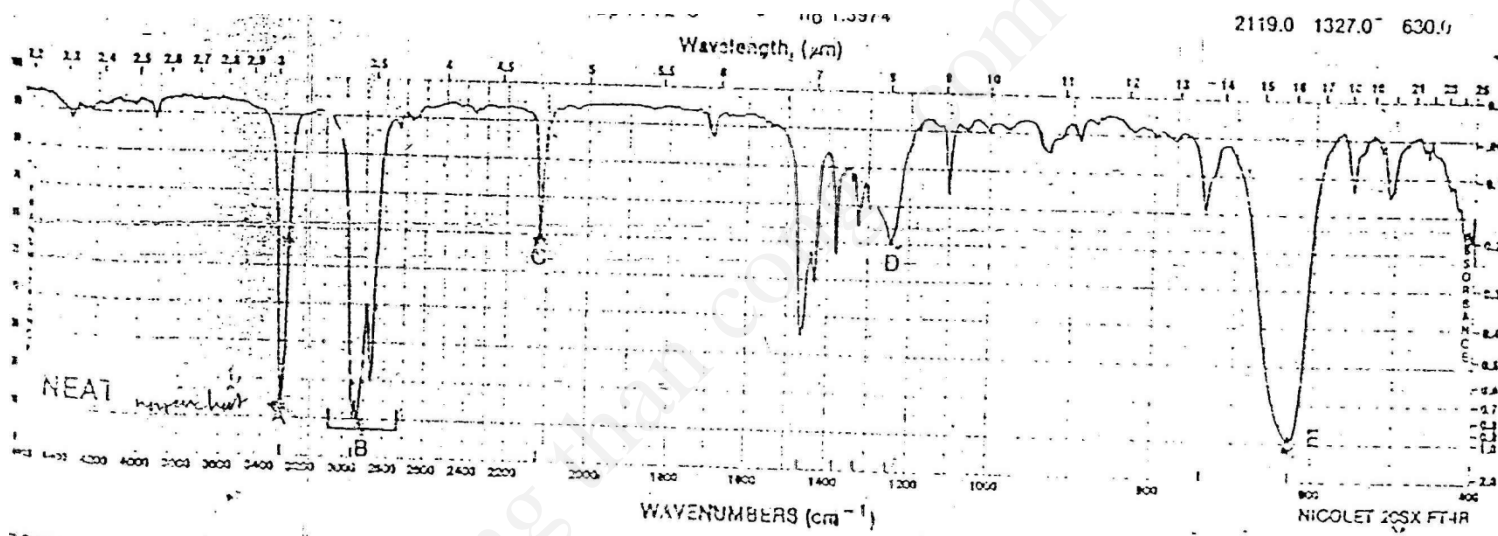
“C”: 1654 - DĐ hóa trị của C=C

“D”: 711 - DĐ biến dạng (nmp) của =C – H (alkene 2 nhóm thế) dạng cis

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



Độ BBH
 $\Phi=2$



“ A ”: 3310 – DĐ hóa trị của $\equiv\text{C}-\text{H}$

“ B ”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của $\text{C}-\text{H}$ (CH_2 ; CH_3)

“ C ” : 2119 – DĐ hóa trị của $\text{C}\equiv\text{C}$

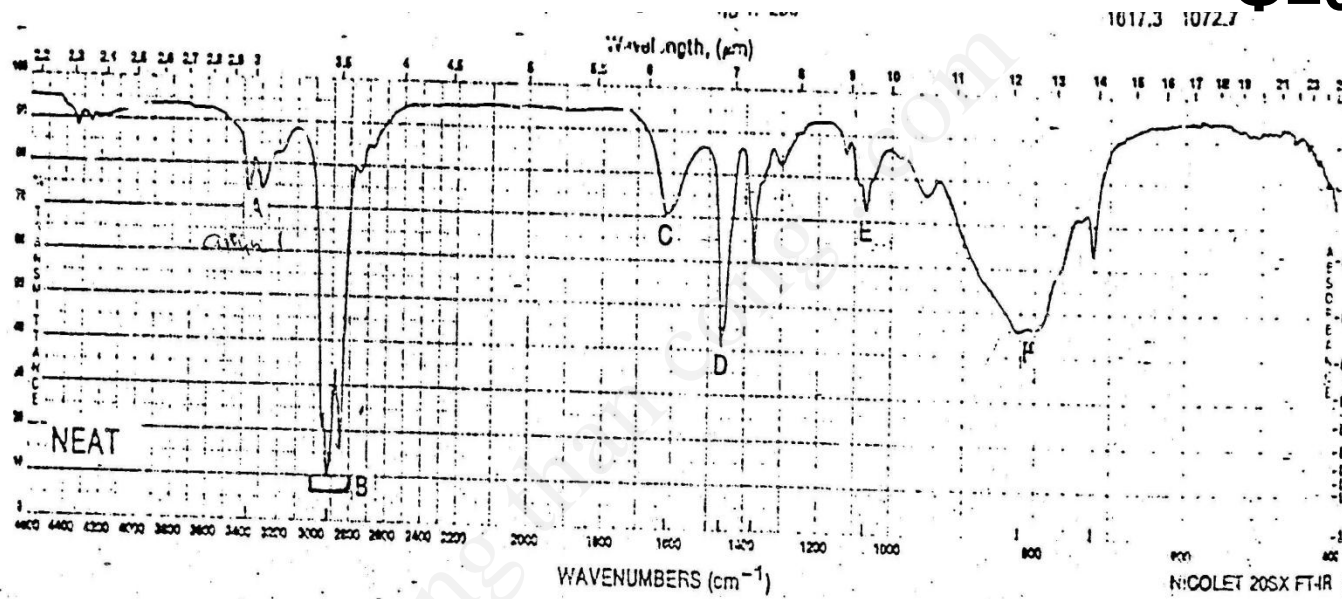
“ E ” : 630 – DĐ biến dạng của $\equiv\text{C}-\text{H}$

“ D ” : 1250 – Mũi họa tần DĐ biến dạng của $\equiv\text{C}-\text{H}$

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



Độ BBH
 $\Phi=0$



“A”: 3372 và 3290 – DĐ hóa trị (bđx, đx) của N–H (amine nhất)

“B”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C–H (CH_2 ; CH_3)

“C”: 1617 – DĐ biến dạng lưỡng kéo N–H

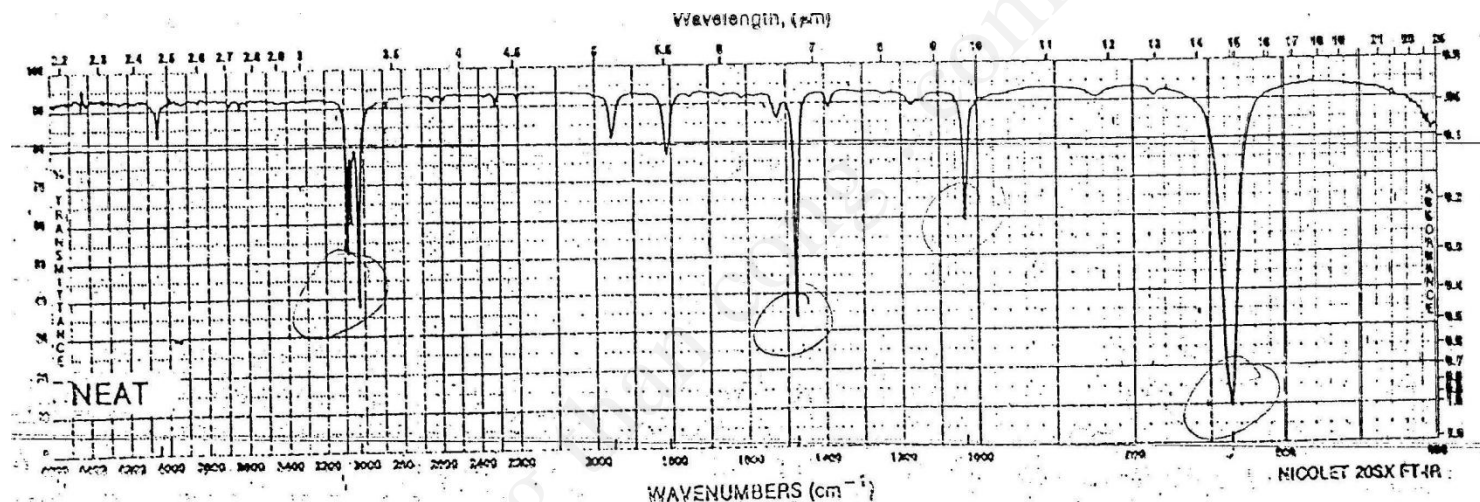
“D”: 1467 – DĐ biến dạng lưỡng kéo của CH_2

“E”: 1073 – DĐ hóa trị C–N (amine thẳng không liên hợp)

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ

Benzene C_6H_6

Độ BBH $\Phi=4$



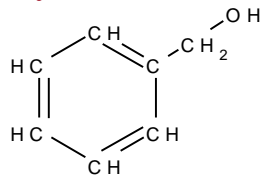
“A”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C–H nhân thơm (3080 – 3010)

“B”: 1480 – DĐ hóa trị C = C nhân thơm

“C”: 1040 – DĐ biến dạng (tmp) C–H thơm

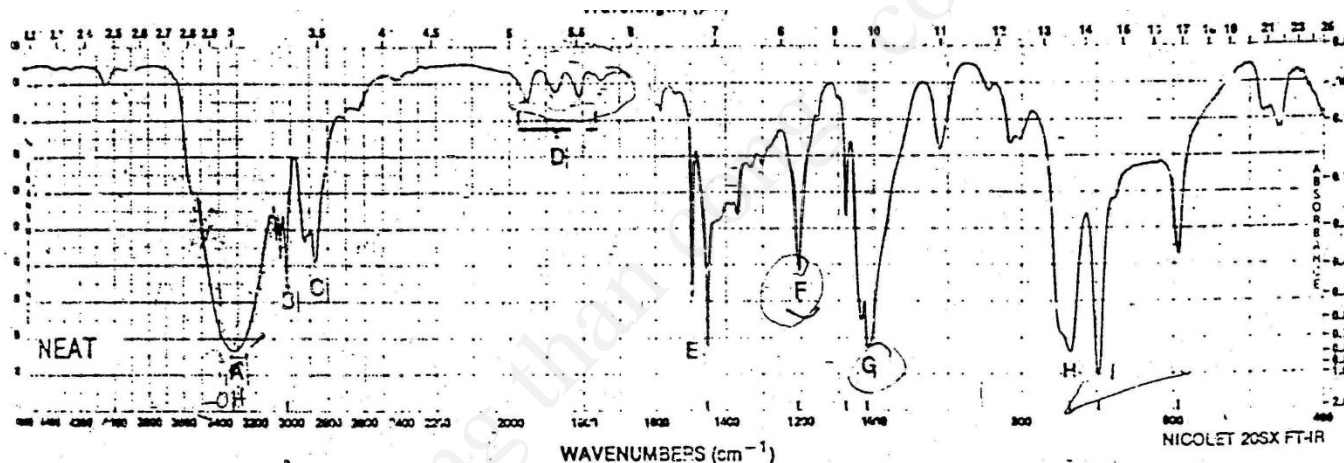
“D”: 675 – DĐ biến dạng (nmp) C–H nhân thơm

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



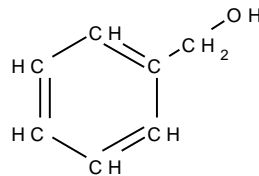
phenylmethanol

Độ BBH
 $\Phi=4$



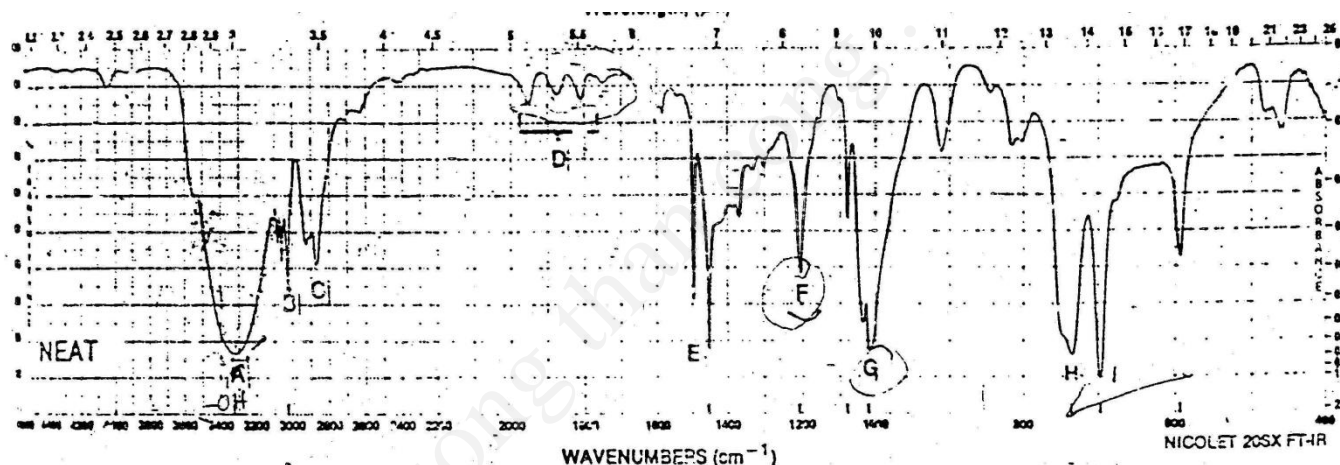
- “ A ”: 3331–DĐ hóa trị O–H (liên kết hydrogen nội phân tử)
- “ B ”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C–H nhân thơm (3080–3010)
- “ C ”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C–H (CH_2)
- “ D ”: 2000 – 1667 – mũi họa tần và kết hợp

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



phenylmethanol

Độ BBH
 $\Phi=4$



“E” : 1497,1454 – DĐ hóa trị $C = C$ nhân thơm (che phủ DĐ biến dạng lưỡi kéo của CH_2 ở khoảng 1471)

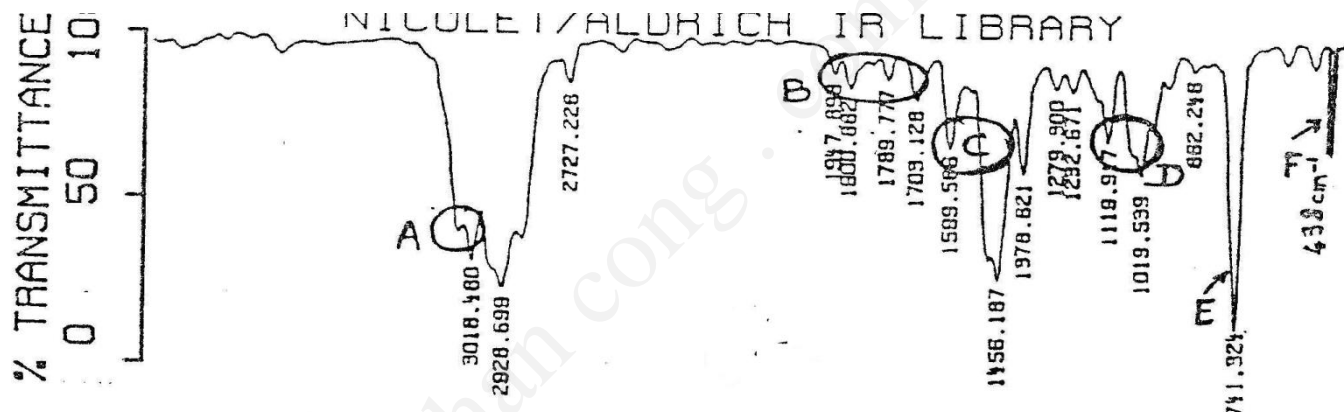
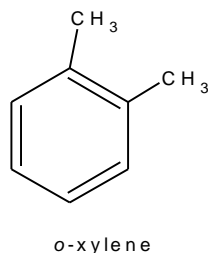
“G” : 1023 – DĐ hóa trị $C-O$ rượu nhất

“H,I” : 735, 697 – DĐ biến dạng (nmp) $C-H$ nhân thơm (2 mũi: một nhóm thế)

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



Độ BBH
 $\Phi=4$



“A”: 3018 – DĐ hóa trị (bđx, đx) của C–H nhân thơm

“B”: 2000–1667: mũi họa tần và kết hợp (2 nhóm thế ortho)

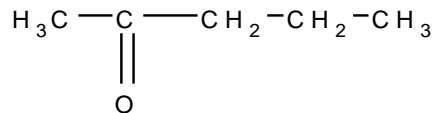
“C”: 1589,1456 – DĐ hóa trị C=C nhân thơm

“D”: DĐ biến dạng (tmp) C–H nhân thơm

“E”: 741 – DĐ biến dạng (nmp) C–H nhân thơm (1 mũi: hai nhóm thế ortho)

“F”: 438 – DĐ biến dạng (nmp) C=C nhân thơm

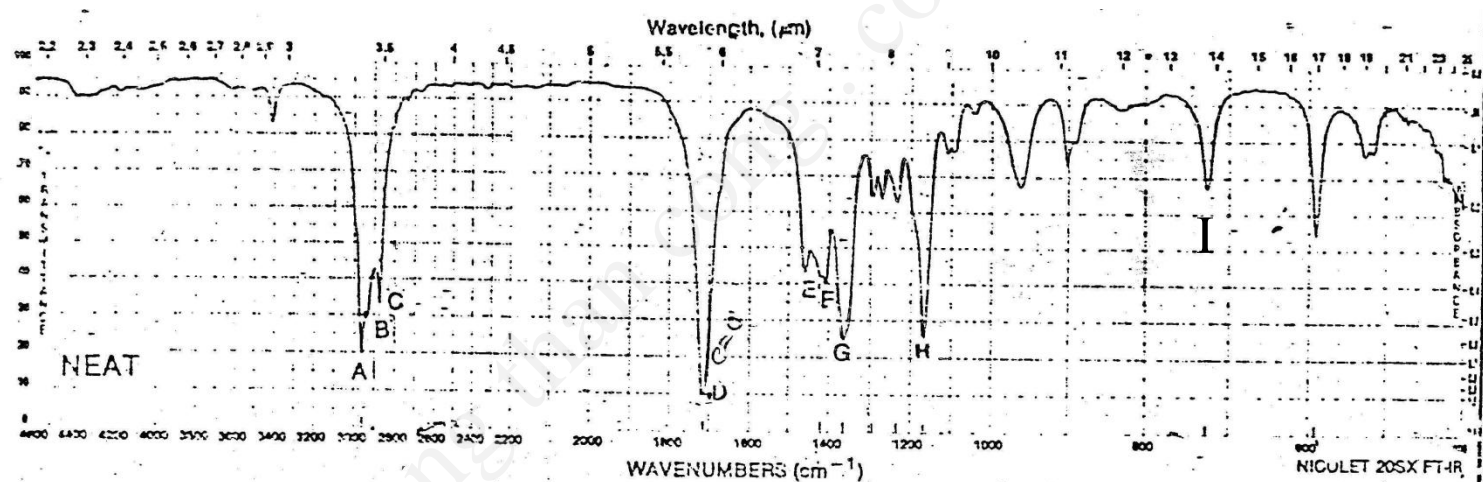
PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



pentan-2-one

Độ BBH

$\Phi=1$



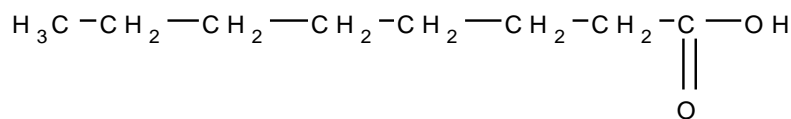
“A,B,C”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C–H (CH₂ ; CH₃)

“D”: 1717–DĐ hóa trị của C=O (có mũi hoa tần ở ~3300)

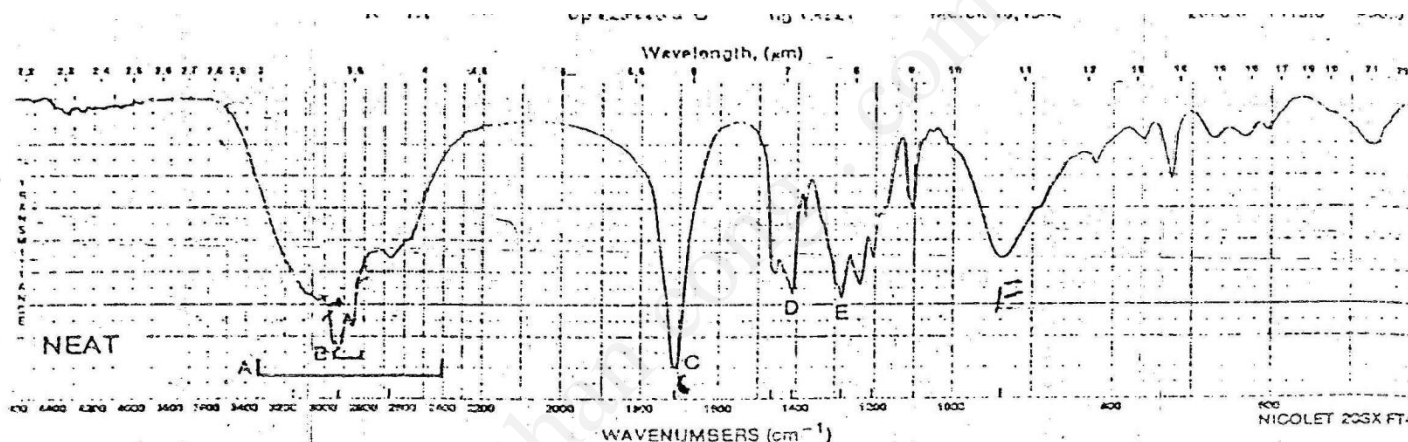
“E,F”: 1423, 1410 – DĐ biến dạng (tmp) của (CH₃ ; CH₂)

“I”: 740 – DĐ biến dạng con lắc của –(CH₂)_n –
(n=2)

PHỔ IR CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ



Độ BBH
 $\Phi=1$



“A”: 3300–2500: DĐ hóa trị của O–H

“B”: DĐ hóa trị (bđx, đx) của C–H (CH₂ ; CH₃) (bị che 1 phần bởi O–H)

“C”: 1711 – DĐ hóa trị của C =O

“D”: 1413 – DĐ biến dạng (tmp) của C–O–H

“E”: 1285–DĐ hóa trị của C–O

“F”: 939– DĐ biến dạng (nmp) của O–H