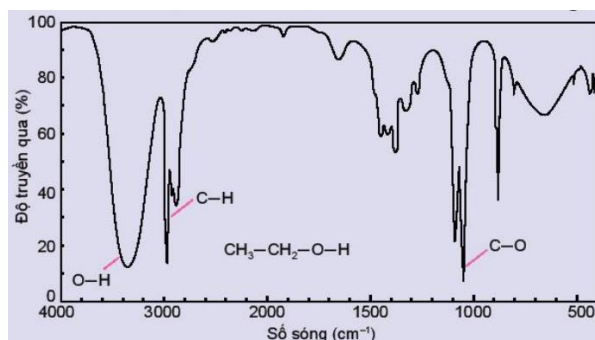


HÓA HỌC 11

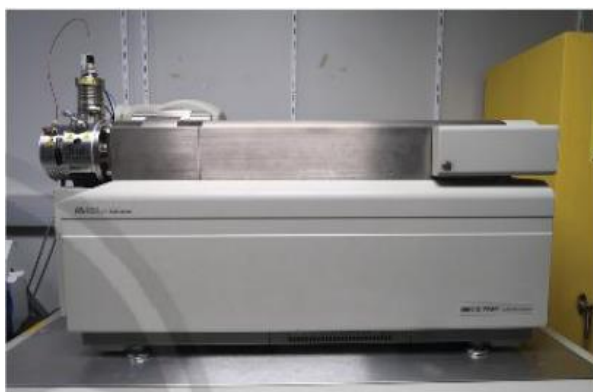
CHUYÊN ĐỀ PHỔ HỒNG NGOẠI (IR) VÀ PHỔ KHỐI LƯỢNG (MS)



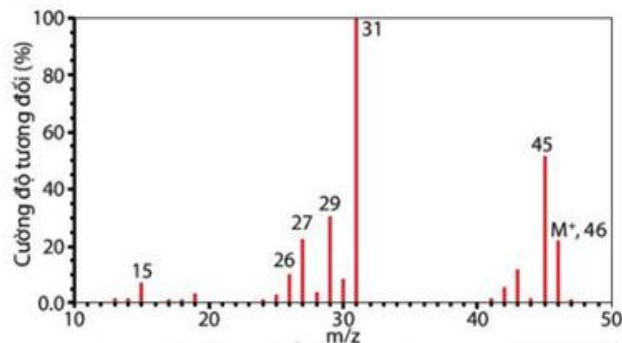
Máy quang phổ hồng ngoại.



Phổ hồng ngoại (IR) của ethanol



Máy đo phổ khối lượng



Phổ khối lượng (MS) của ethanol

Năm học : 2023 – 2024

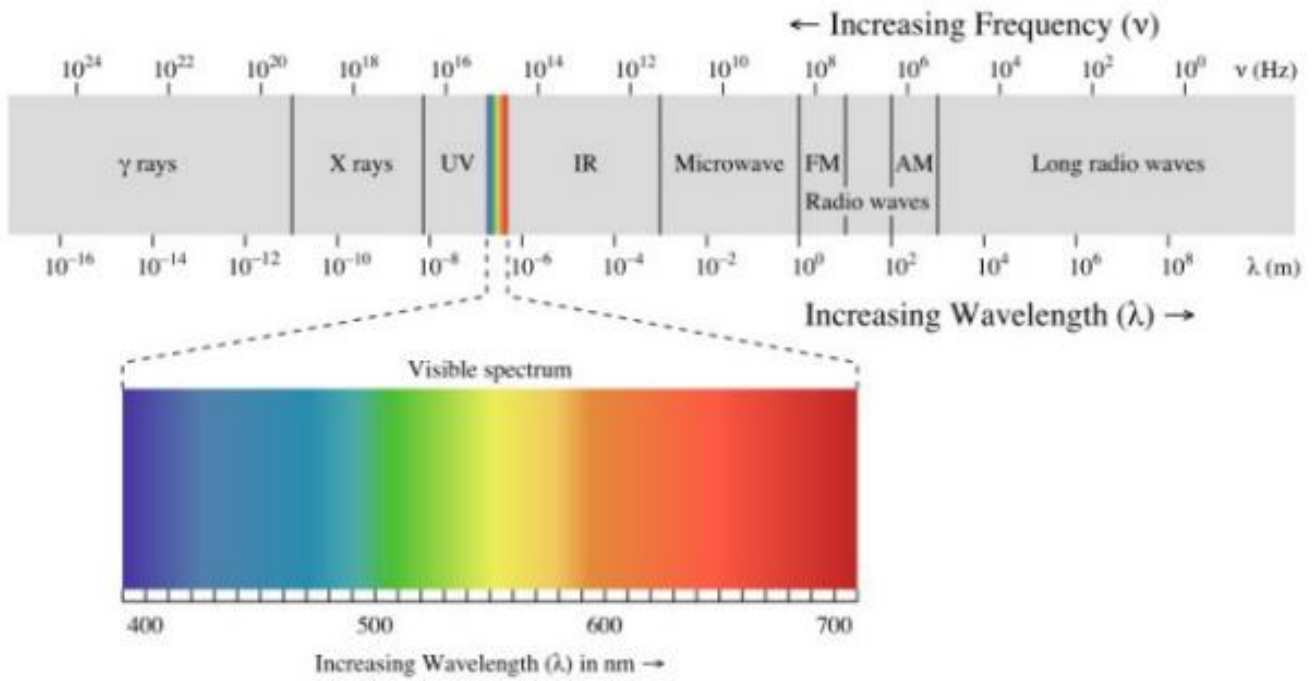
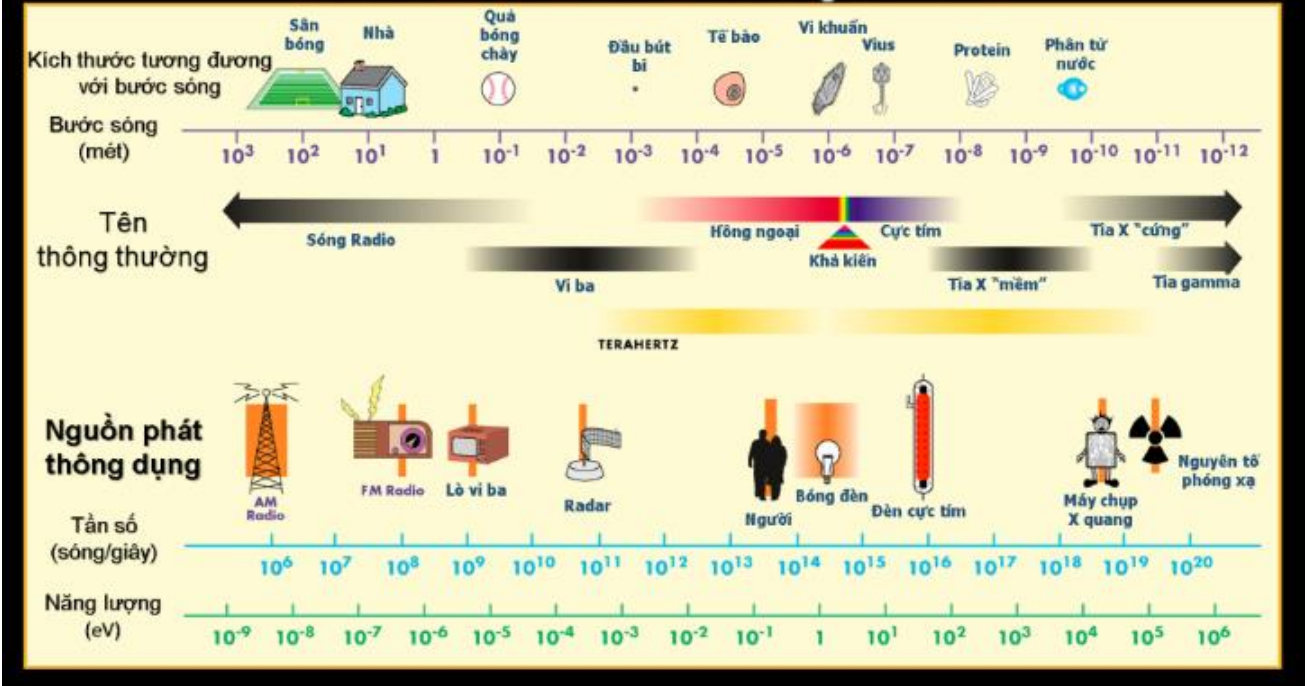
LƯU HÀNH NỘI BỘ

PHẦN 1: PHỔ HỒNG NGOẠI (IR)

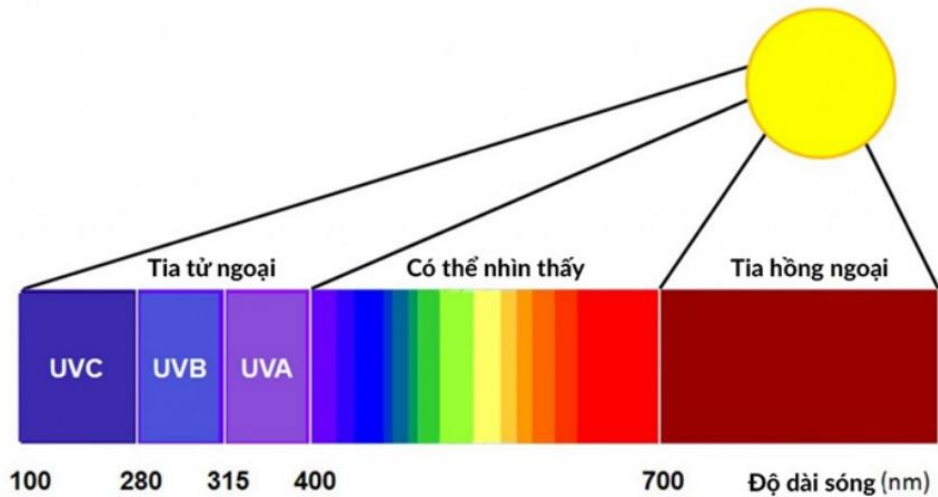
I. CÁC LOẠI BỨC XẠ ĐIỆN TỪ

Cơ sở của phương pháp phổ là quá trình tương tác của các bức xạ điện từ đối với các phân tử và chất. Khi tương tác với các bức xạ điện từ, các phân tử có cấu trúc khác nhau sẽ hấp thụ và phát xạ năng lượng khác nhau. Kết quả của sự hấp thụ và phát xạ năng lượng này chính là phổ, từ phổ chúng ta có thể xác định ngược lại cấu trúc phân tử.

PHỔ SÓNG ĐIỆN TỪ



Bức xạ điện từ trong vùng khả kiến



II. SƠ LƯỢC PHỔ HỒNG NGOẠI IR

Bức xạ hồng ngoại là vùng bức xạ nằm giữa vùng ánh sáng nhìn thấy được và vi sóng. Bức xạ hồng ngoại có tần số trong khoảng 430THz - 300GHz, thường được hấp thụ bởi phân tử các hợp chất hữu cơ và chuyển thành năng lượng dao động phân tử. Sự hấp thụ này được lượng tử hóa tạo thành một dãy phổ dao động phân tử. Trong nghiên cứu cấu trúc các hợp chất hữu cơ, thường chỉ sử dụng vùng phổ có số sóng từ 4 000 đến 400cm⁻¹. Tần số hay bước sóng hấp thụ phụ thuộc vào khối lượng của các nguyên tử, các liên kết và cấu trúc của phân tử.

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

{

- E : năng lượng photon
- h : hằng số Planck (h = 6,63.10⁻³⁴ J / s)
- ν : tần số (Hz)
- λ : bước sóng / chiều dài sóng (m)
- c : tốc độ ánh sáng trong chân không (c = 3.10⁸ m / s)

Vị trí các mũi sóng hấp thụ trong phổ hồng ngoại thường được biểu diễn dưới dạng số sóng với đơn vị được sử dụng hiện nay là cm⁻¹. Bước sóng (λ) thường sử dụng đơn vị là cm. Số sóng (ν) là nghịch đảo của bước sóng, đơn vị thường dùng là cm⁻¹.

Cường độ của các mũi hấp thụ có thể được biểu diễn bằng hệ số truyền qua (Transmittance, T) hoặc hệ số hấp thụ (Absorbance, A). Sự liên hệ giữa hai đơn vị này thể hiện qua biểu thức:

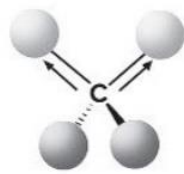
$$A = \lg \frac{1}{T}$$

Cường độ các mũi hấp thụ thường được miêu tả là mạnh, trung bình, yếu.

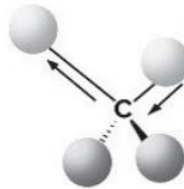
1. Dao động của phân tử và phổ hồng ngoại

Khi các bức xạ điện từ tương tác với các phân tử vật chất, nếu có sự thay đổi năng lượng thì phân tử có thể hấp thụ hoặc bức xạ năng lượng. Khi các phân tử hấp thụ năng lượng từ bên ngoài có thể dẫn đến các quá trình thay đổi trong phân tử (quay, dao động, kích thích electron phân tử, ...) hoặc trong nguyên tử (cộng hưởng spin electron, cộng hưởng từ hạt nhân). Khi tương tác với bức xạ điện từ, các phân tử có cấu trúc khác nhau sẽ hấp thụ và phát xạ mức năng lượng khác nhau.

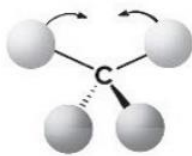
Đối với các bước chuyển năng lượng dao động trong phân tử thường khá nhỏ, tương đương với năng lượng bức xạ hồng ngoại trong thang các bức xạ điện từ. Do đó phổ hồng ngoại còn được gọi là phổ dao động. Tuy nhiên, không phải bất kì phân tử nào cũng có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại để cho hiệu ứng phổ dao động. Chỉ có các phân tử khi dao động có khả năng tạo sự thay đổi moment lưỡng cực mới có khả năng hấp thụ bức xạ hồng ngoại. Do vậy, điều kiện cần để phân tử có thể hấp thụ bức xạ hồng ngoại chuyển thành trạng thái kích thích dao động là phải có sự thay đổi moment lưỡng cực điện khi dao động.



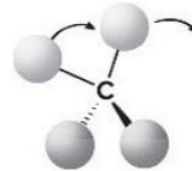
Dao động đối xứng



Dao động bất đối xứng



Dao động dạng "cái kéo"



Dao động dạng "con lắc"

Dao động hóa trị của phân tử nhiều nguyên tử

Các nguyên tử trong phân tử dao động theo ba hướng gọi là dao động chuẩn của phân tử. Đối với phân tử có cấu tạo nằm trên đường thẳng, số dao động chuẩn của phân tử có N nguyên tử tối đa bằng $3N - 5$ và $3N - 6$ đối với phân tử không thẳng.

Đối với phân tử 2 nguyên tử (A-B) thì chuyển động dao động thứ nhất là chuyển động co giãn một cách tuần hoàn của liên kết A - B. Loại dao động này được gọi là dao động hóa trị (dao động co giãn liên kết), tần số dao động này phụ thuộc lực liên kết và khối lượng mỗi nguyên tử theo biểu thức sau:

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

Trong đó k là hằng số lực hóa trị, phụ thuộc bản chất liên kết cộng hóa trị giữa hai nguyên tử, liên kết càng bền, k càng lớn.

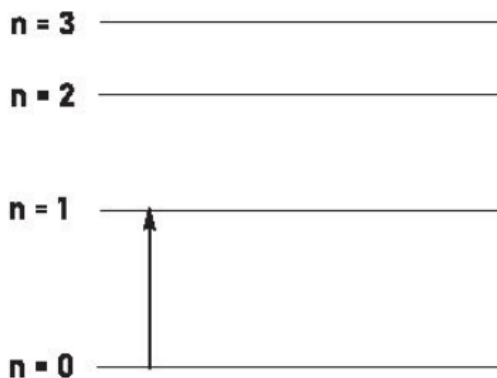
μ là khối lượng rút gọn, bằng tích khối lượng chia cho tổng khối lượng hai nguyên tử:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Đối với dao động điều hòa, năng lượng dao động có các giá trị gián đoạn:

$$\varepsilon = hv\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

n là số lượng tử dao động



Sơ đồ chuyển mức năng lượng dao động

Năng lượng cần cung cấp để phân tử chuyển từ trạng thái dao động n lên trạng thái (n+1) đúng bằng chênh lệch giữa hai mức năng lượng:

$$\Delta E = \varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = hv$$

Như vậy, để chuyển mức dao động, phân tử sẽ hấp thụ bức xạ có tần số đúng bằng tần số của dao động đó.

Sự chuyển mức dao động từ thấp nhất ($n=0$) lên mức ngay phía trên ($n=1$) gọi là chuyển mức cơ bản. Chuyển mức cơ bản là chuyển mức có xác suất cao nhất và cường độ lớn nhất. Các chuyển mức từ $n = 0$ lên $n=2, n=3, \dots$ có xác suất nhỏ hơn và cường độ yếu hơn.

Như vậy:

Nguyên nhân phát sinh các vân phổ hồng ngoại là do phân tử hấp thụ bước sóng hồng ngoại để chuyển mức dao động.

Các bức xạ hồng ngoại bị hấp thụ khi có năng lượng đúng bằng hiệu mức chuyển năng lượng dao động.

Mỗi nhóm nguyên tử sẽ hấp thụ ở một bước sóng hồng ngoại đặc trưng, phụ thuộc vào hằng số lực hóa trị và khối lượng của nguyên tử.

Bức xạ hồng ngoại nào bị hấp thụ càng mạnh thì cường độ càng cao trên phổ hồng ngoại.

Phổ hấp thụ hồng ngoại còn được gọi là phổ dao động.

Đối với phân tử có số nguyên tử lớn hơn 2, trạng thái dao động của phân tử phức tạp hơn. Trong các phân tử này, ngoài các dao động hoá trị như phân tử hai nguyên tử, còn có các dao động biến hình (hay dao động biến dạng), kí hiệu là δ . Dao động biến dạng là chuyển động vuông góc với đường nối hai nguyên tử trong phân tử. Đối với các phân tử nhiều nguyên tử không thẳng hàng, dao động biến dạng là dao động làm thay đổi góc hoá trị, dao động vuông góc về phía hai mặt phẳng, dao động con lắc.

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

Ví dụ:

- Phân tử CO_2 cấu trúc thẳng có $3N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$ dao động chuẩn, trong đó có 2 dao động hoá trị (một đối xứng và một bất đối xứng) và 2 dao động biến dạng đối xứng.

- Phân tử H_2O không thẳng hàng có $3N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$ dao động chuẩn, trong đó có 2 dao động hoá trị và 1 dao động biến dạng đối xứng.

2. Các ảnh hưởng làm dịch chuyển tần số đặc trưng

Tần số dao động của các nguyên tử phụ thuộc vào hằng số lực của liên kết và khối lượng của chúng. Do đó các nhóm chức khác nhau có tần số hấp thụ khác nhau và nằm trong vùng từ $5\ 000 - 200\text{cm}^{-1}$.

Ảnh hưởng của dung môi, nồng độ, nhiệt độ và trạng thái tập hợp đến vị trí của các cực đại hấp thụ.

- Dung môi có ảnh hưởng đến sự thay đổi vị trí của các cực đại hấp thụ tùy theo độ phân cực của chúng.

- Nồng độ của dung dịch cũng gây ảnh hưởng đến sự thay đổi vị trí của đỉnh hấp thụ, đặc biệt đối với các chất có khả năng tạo cầu liên kết hydrogen như alcohol, phenol, amine,...

- Các nhóm thế trong phân tử cũng gây ảnh hưởng đến sự thay đổi vị trí đỉnh hấp thụ tùy theo nhóm thế gây hiệu ứng cảm ứng hay liên hợp.

- Khi tạo phức, tần số hấp thụ đặc trưng của nhóm chức thay đổi theo kim loại trung tâm và số phối trí.

3. Tần số đặc trưng của nhóm chức hữu cơ

Để xác định các nhóm chức dựa vào phổ hồng ngoại, thông thường sử dụng phương pháp 5 vùng như sau:

Vùng 1: $3\ 700 - 3\ 200\text{cm}^{-1}$

Alcohol O-H

Amide/amine :N - H

Alkyne đầu mạch: $\equiv\text{C-H}$

Vùng 2: $3\ 200 - 2\ 700\text{cm}^{-1}$

Alkyl C - H (mũi $< 3\ 000\text{cm}^{-1}$)

Aryl hoặc vinyl C - H (mũi $> 3\ 000\text{cm}^{-1}$)