

403221

เคมีอินทรีย์

*Spectroscopic Identification of  
Organic Compounds*

ผศ. ดร. วราภรณ์ พาราสุข

403221-spectroscopy

1

## Spectroscopic Methods

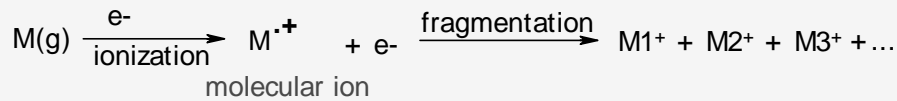
- Mass spectrometry
- UV-visible spectroscopy
- Infrared spectroscopy
- Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy

403221-spectroscopy

2

# Mass spectrometry

- Mass spectrometer ทำให้โมเลกุลก๊าซเปลี่ยนเป็น ion (ionization) โดยการชนด้วยลำอิเล็กตรอน
- molecular ion อาจแตกเป็นส่วนย่อยลง (fragmentation) บางส่วนมีประจุบวก



403221-spectroscopy

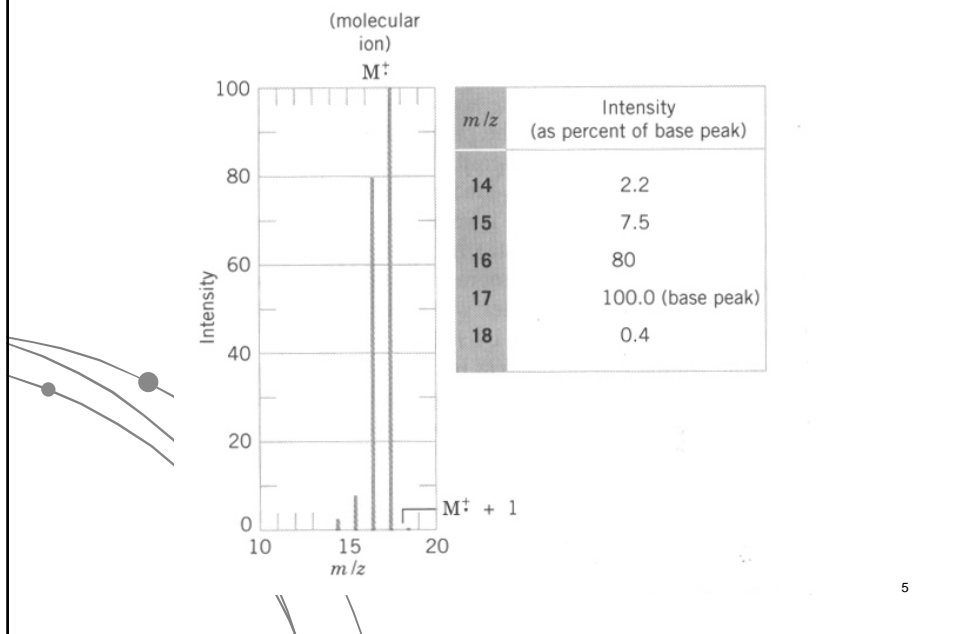
3

- Mass spectrometry วิเคราะห์ ions ที่เกิดขึ้นรายงานผลเป็น ค่าอัตราส่วนมวลต่อประจุ  $m/Z$
- Ions ส่วนใหญ่มีประจุ +1 ดังนั้นค่า  $m/Z$  คือมวลของ ion
- **Mass spectrum** คือ ตารางหรือกราฟแสดงค่าความเข้มสัมพัทธ์ (relative intensity) ของสัญญาณที่แต่ละค่า  $m/Z$
- **base peak** : สัญญาณที่มีความเข้มสูงที่สุดคิดเป็น 100%
- relative intensity ของ ion อื่นคิดเป็นอัตราส่วน % ของ base peak

403221-spectroscopy

4

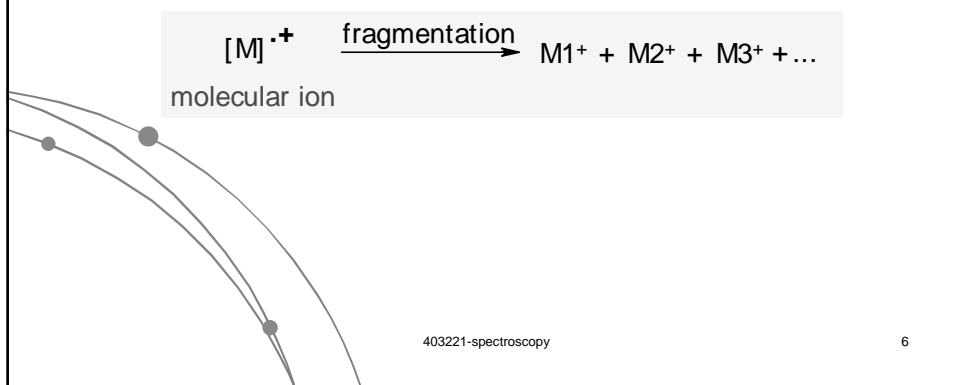
mass spectrum ของ NH<sub>3</sub> ในรูปแบบกราฟ และ ตาราง



5

**Fragmentation**

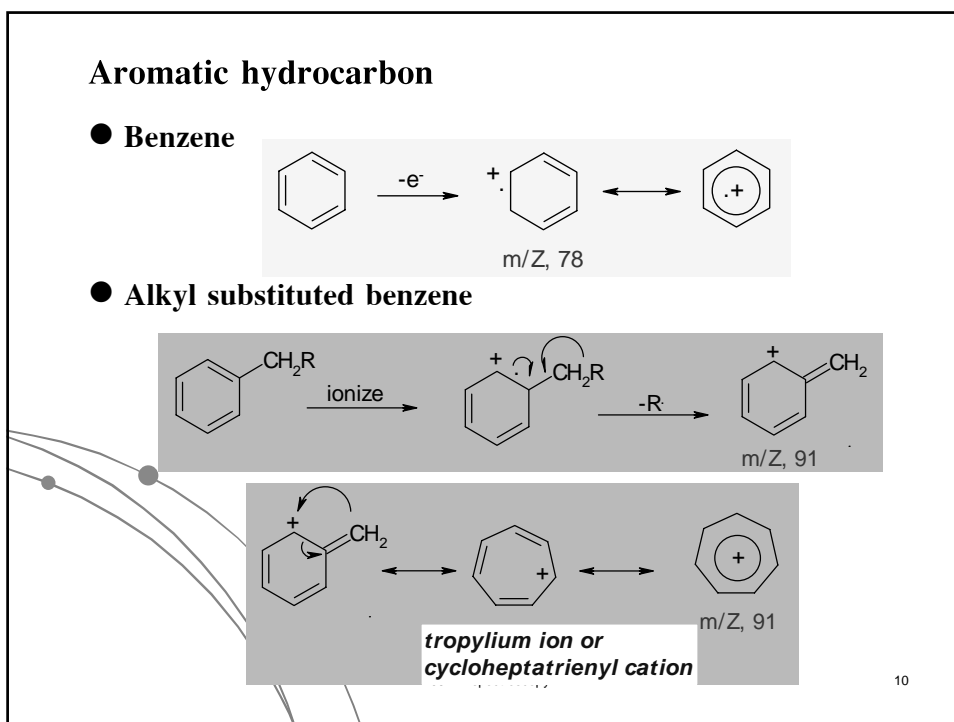
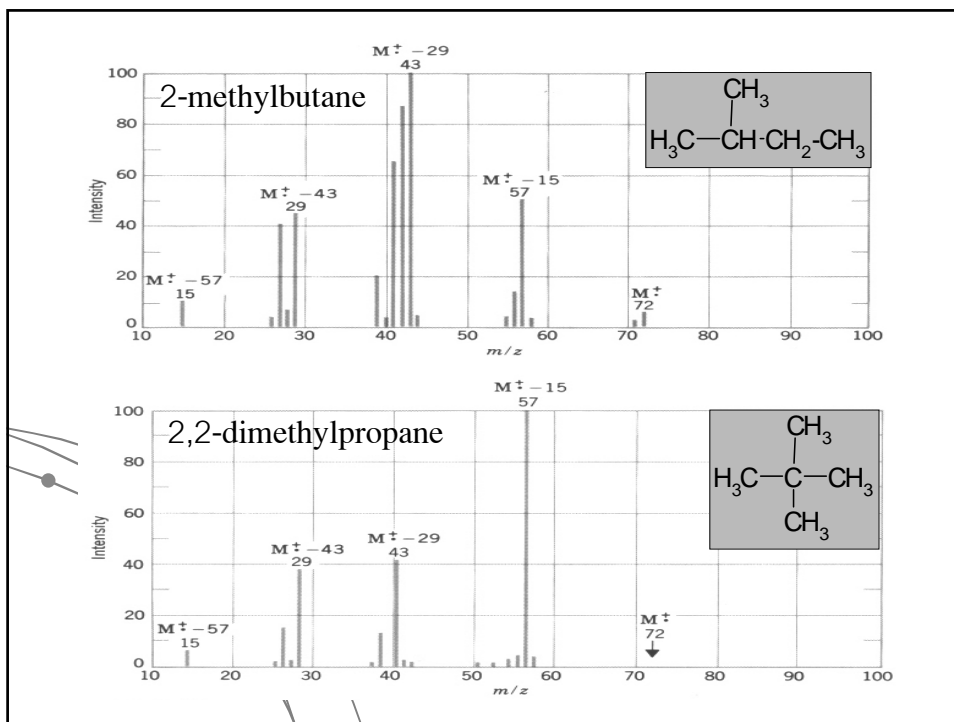
- มักแตกพันธะที่ทำให้เกิด ion ที่เสถียร
- ion ที่เสถียรจะให้ความเข้มของสัญญาณสูง



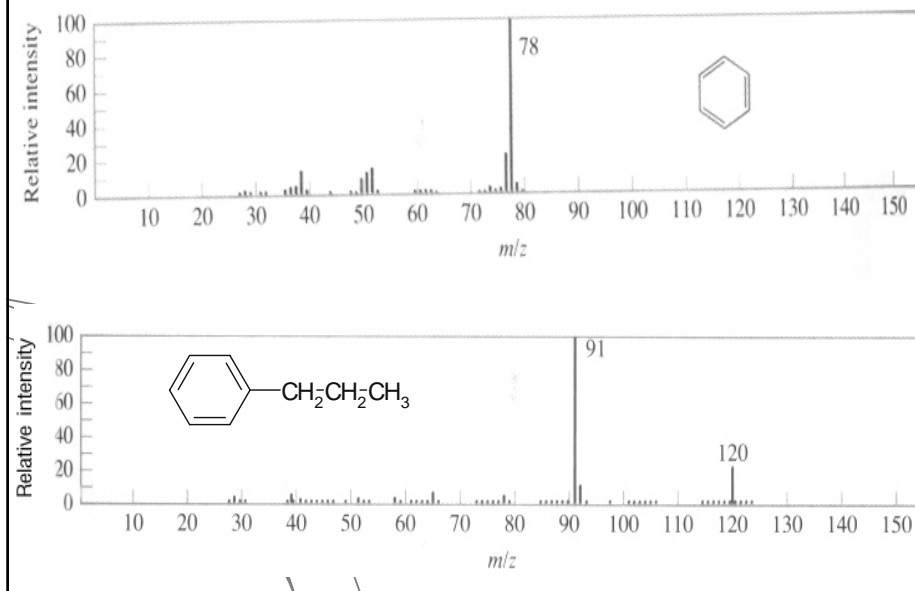
403221-spectroscopy

6



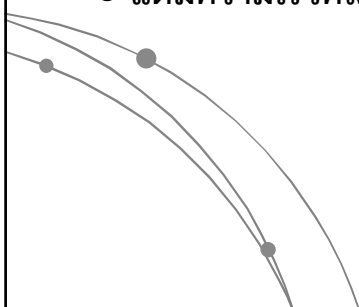


● MS aromatic compound



## Electromagnetic Waves

- คลื่นแสงช่วงต่างๆ เช่น ช่วงที่มองเห็นได้ (visible) ช่วงอัลตราไวโอเล็ต ช่วงอินฟราเรด เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า
- คลื่นเหล่านี้มีความยาวคลื่นแตกต่างกัน
- แต่มีความเร็วคลื่นเท่ากันคือ  $3 \times 10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$



# Electromagnetic Waves

- ความถี่คลื่นสัมพันธ์กับความยาวคลื่นตามสมการ

$$v = c/\lambda$$

เมื่อ  $v$  คือ ความถี่คลื่นในหน่วย Hz  
(hertz คือจำนวนรอบต่อวินาที)

$\lambda$  คือความยาวคลื่นในหน่วย m

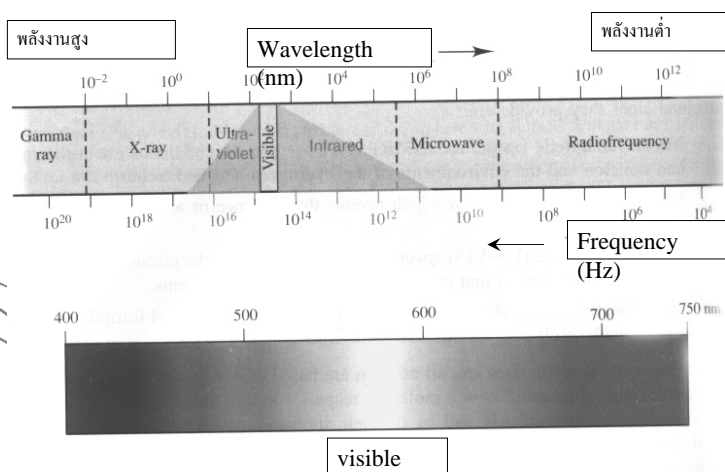
$c$  คือความเร็ว  $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

- ดังนั้นรังสีที่มีความยาวคลื่นสั้นก็จะมีความถี่สูง

403221-spectroscopy

13

# Electromagnetic Spectrum

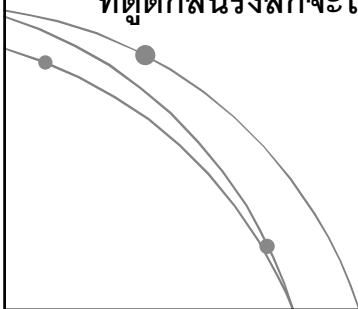


403221-spectroscopy

14

# Electromagnetic Waves

- เมื่อรังสีเดินทางผ่านไปยังสาร รังสีนั้นอาจถูกดูดกลืน หรือส่งผ่านออกไป
- เนื่องจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นพลังงานรูปหนึ่ง โมเลกุลที่ดูดกลืนรังสีก็จะได้รับพลังงานเพิ่มขึ้น



403221-spectroscopy

15

# Electromagnetic Waves

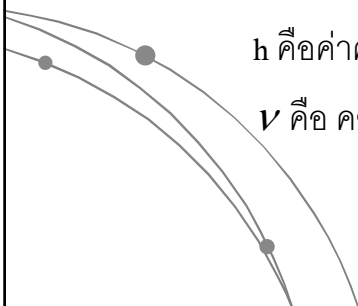
- พลังงานที่โมเลกุลได้รับเพิ่มขึ้นสัมพันธ์กับความถี่ของรังสีตามสมการ

$$\Delta E = h\nu$$

เมื่อ  $\Delta E$  คือพลังงานที่ได้รับในหน่วย J (joule)

$h$  คือค่าคงที่ของ Planck มีค่า  $6.626 \times 10^{-34}$  J.s

$\nu$  คือ ความถี่คลื่นในหน่วย Hz



403221-spectroscopy

16



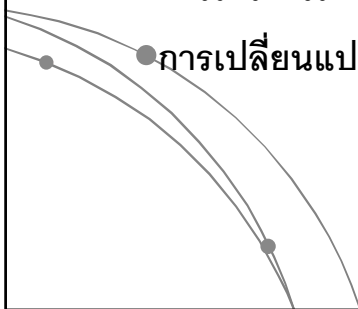
# Electromagnetic Waves

- พลังงานที่เพิ่มขึ้นนี้จะทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงเช่น

การสั่น หรือหมุนของอะตอม

การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน

การเปลี่ยนแปลง spin ของนิวเคลียส

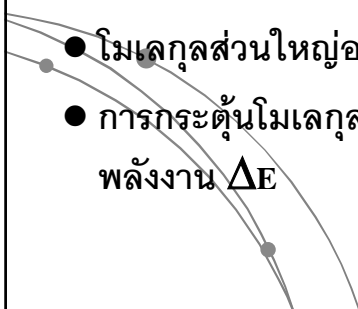
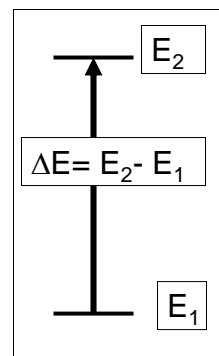


403221-spectroscopy

17

# Spectroscopy

- การศึกษา interaction ระหว่างพลังงาน (radiant energy) กับวัตถุ หรือโมเลกุล
- รังสีที่ถูกดูดกลืนต้องมีพลังงานเท่ากับผลต่างของพลังงาน 2 สภาวะที่เกี่ยวข้อง
- โมเลกุลส่วนใหญ่อยู่ในสภาวะ  $E_1$
- การกระตุ้นโมเลกุลไปสู่สภาวะ  $E_2$  ต้องใช้พลังงาน  $\Delta E$

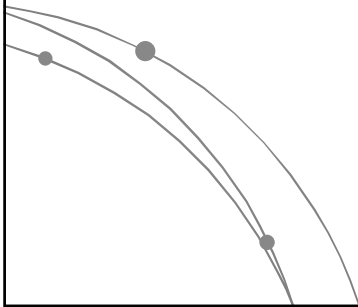


403221-spectroscopy

18

# Spectroscopy

- สเปกตรัม (spectrum) ของสารประกอบคือ plot ที่แสดงปริมาณรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืน (หรือส่งผ่าน) ที่ความถี่ต่างๆ ในช่วงที่สนใจ มีลักษณะเฉพาะสำหรับสารประกอบแต่ละชนิด

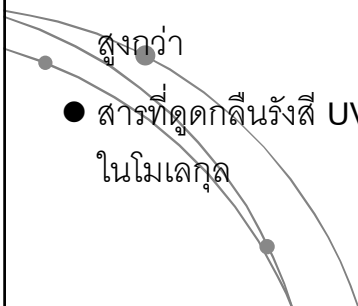


403221-spectroscopy

19

# UV-visible Spectroscopy

- รังสี ultraviolet ความยาวคลื่น  $\lambda = 100-400 \text{ nm}$  ( $10^{-9} \text{ m}$ )
- รังสี visible ความยาวคลื่น  $\lambda = 400-800 \text{ nm}$
- พลังงานช่วงรังสี UV-visible จะทำให้อิเล็กตรอนเกิดการเปลี่ยนสถานะจาก orbital ที่ระดับพลังงานต่ำไปสู่ orbital ที่มีพลังงานสูงกว่า

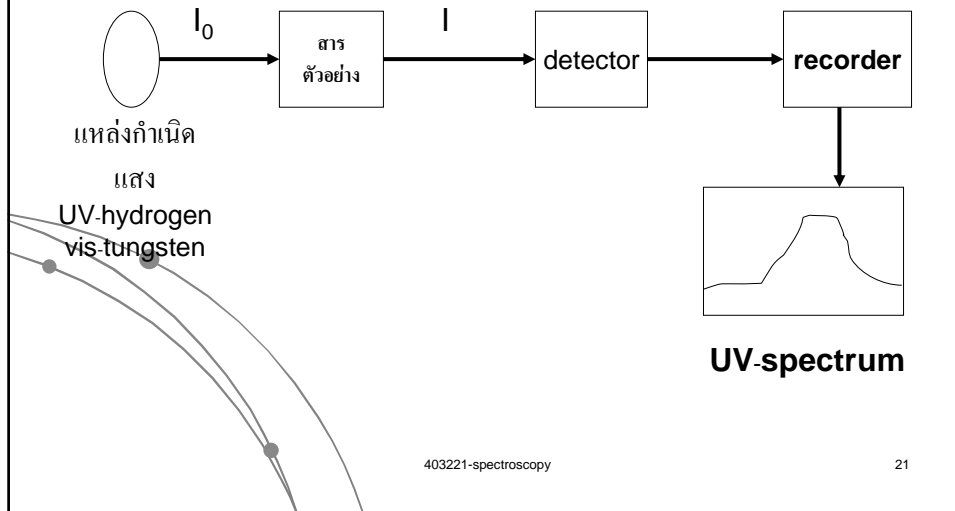


- สารที่ดูดกลืนรังสี UV-visible คือสารที่มีพันธะคู่หรือพันธะสามในโมเลกุล

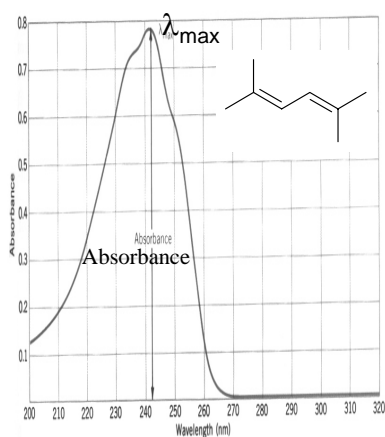
403221-spectroscopy

20

● หลักการทำงานของ UV-visible spectrometer



UV-visible spectrum



●  $\lambda_{max}$  ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนรังสีมากที่สุด

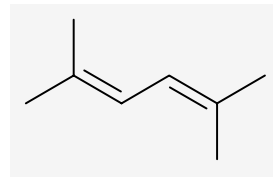
● Absorbance  $A = \log(I_0/I)$   
 $A = \epsilon c L$

$\epsilon$  = molar absorptivity ( $M^{-1}cm^{-1}$ )

$c$  = molar concentration

$L$  = ความยาวของเซลล์บรรจุสาร

- ข้อมูลจาก UV-vis spectrum ของ 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene



$\lambda_{\text{max}}^{\text{methanol}}$  242.5 nm ( $\epsilon = 13,100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

- ตัวทำละลายที่ใช้ต้องไม่ดูดกลืนรังสีช่วง UV-visible เช่น

methanol ethanol chloroform

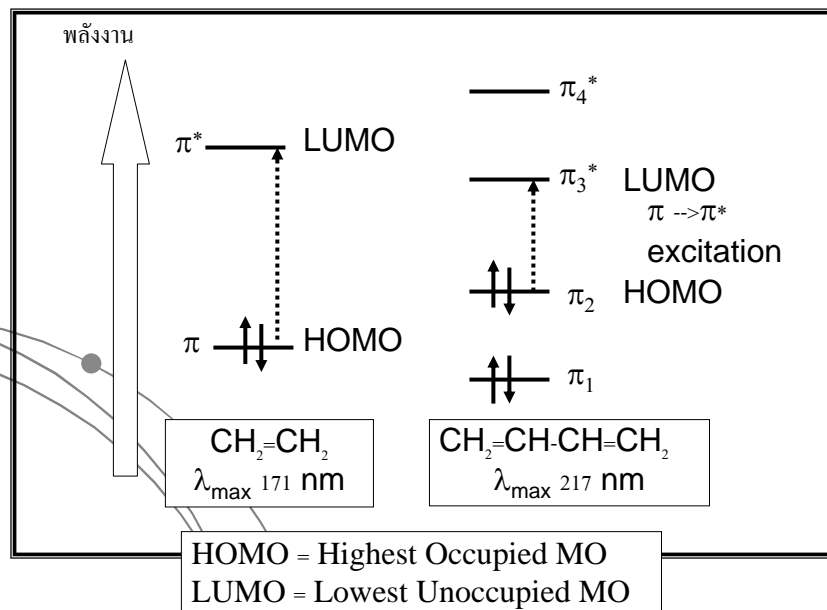
- UV-visible spectrum บางครั้งเรียกว่า electronic spectrum

เพราะเกี่ยวข้องกับกระบวนการกระตุ้นอิเล็กตรอน

403221-spectroscopy

23

- การดูดกลืน UV-visible ของแอลคีน



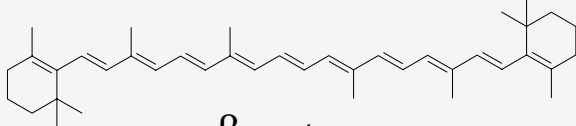
24

## การดูดกลืน UV-visible ของแอลคีน

- สารประกอบที่มีพันธะ  $\pi$  การกระตุ้นอิเล็กตรอนเกิดจากระดับ  $\pi \rightarrow \pi^*$
- alkene และ non-conjugated diene มี  $\lambda_{\max}$  ต่ำกว่า 200 nm
- conjugated multiple bond มี  $\lambda_{\max}$  สูงกว่า 200 nm
- สารประกอบที่มีจำนวน conjugated multiple bond มากขึ้น จะดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นยาวขึ้น

403221-spectroscopy

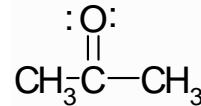
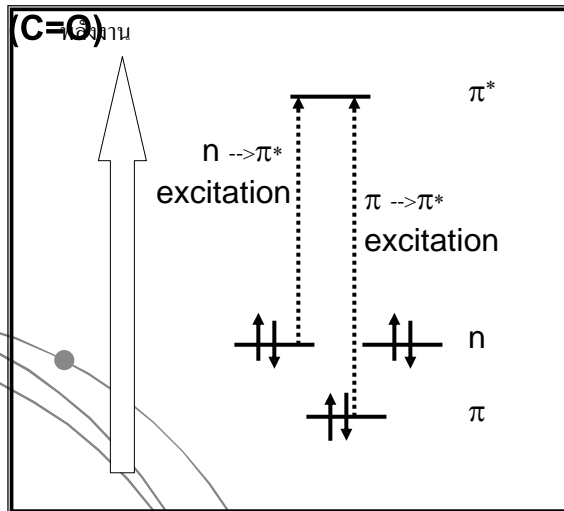
25

สารประกอบ	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ethene	171	15,530
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3-butadiene	217	21,000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 1,3,5-hexatriene	274	50,000
 $\beta$ -carotene	497	

403221-spectroscopy

26

## การดูดกลืน UV-visible ของสารประกอบคาร์บอนิล



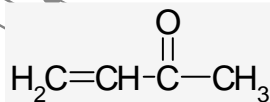
403221-spectroscopy

27

## การดูดกลืน UV-visible ของสารประกอบคาร์บอนิล

(C=O)

- acetone ดูดกลืนรังสีที่  $\lambda_{\text{max}}$  280 nm,  $\epsilon_{\text{max}}$  15
- การดูดกลืนนี้เกิดจากการกระตุ้นอิเล็กตรอนจากระดับ  $n \rightarrow \pi^*$
- สารประกอบที่มี C=C conjugate กับ C=O มีการกระตุ้นอิเล็กตรอนทั้งจาก  $n \rightarrow \pi^*$  และ  $\pi \rightarrow \pi^*$



$n \rightarrow \pi^*$   $\lambda_{\text{max}}$  324 nm  $\epsilon_{\text{max}} = 24$

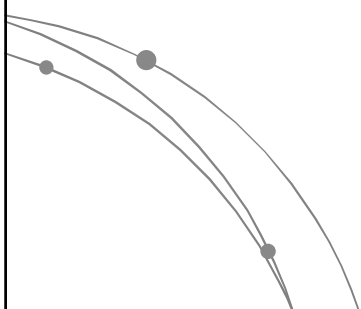
$\pi \rightarrow \pi^*$   $\lambda_{\text{max}}$  219 nm  $\epsilon_{\text{max}} = 3600$

403221-spectroscopy

28

## UV-visible spectrum บอกอะไรเราบ้าง

- สารอินทรีย์ที่ดูดกลืนรังสี UV-visible มีความไม่อิ่มตัว
- สารอินทรีย์ที่ดูดกลืนรังสี UV-visible ที่ความยาวคลื่นสูง มี conjugated  $\pi$  system



403221-spectroscopy

29

## Infrared Spectroscopy

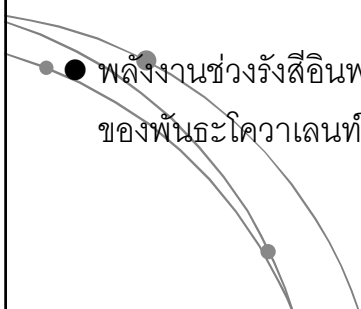
- รังสีอินฟราเรดคือรังสีในช่วง

ความยาวคลื่น

$$\lambda = 2-50 \mu\text{m} (10^{-6} \text{ m})$$

ความถี่(wavenumber)

$$\bar{\nu} = 1/\lambda = 4000-500 \text{ cm}^{-1}$$

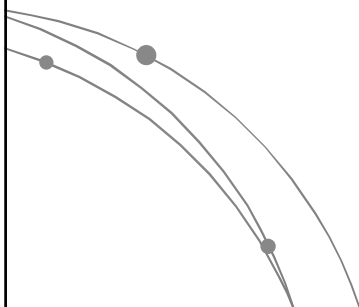


- พลังงานช่วงรังสีอินฟราเรดจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการสั่นของพันธะโคเวเลนต์ในโมเลกุล

403221-spectroscopy

30

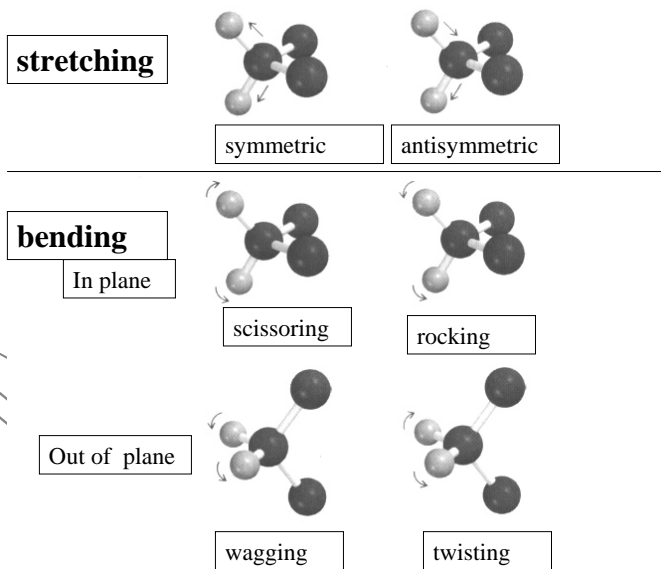
- โมเลกุลสารอินทรีย์จะมีการสั่น (vibration) 2 แบบคือ
  - bond stretching (ยืด-หด)
  - angle bending (งอ) ใช้พลังงานต่ำกว่าการสั่นแบบ stretching



403221-spectroscopy

31

- ตัวอย่างของการสั่นพันธะแบบต่างๆ



32



● ความถี่ของรังสี Infrared ที่ถูกดูดกลืนขึ้นกับ

1. ชนิดของการสั่น

การสั่นแบบ stretching ดูดกลืนรังสีในช่วงความถี่สูงกว่าแบบ bending

2. มวลของอะตอมที่สร้างพันธะ

มวลอะตอมมาก ดูดกลืนรังสีในช่วงความถี่สูง

C-H stretching  $2900\text{cm}^{-1}$

O-H stretching  $3600\text{cm}^{-1}$

3. ความแข็งแรงของพันธะ

การสั่นของพันธะสามดูดกลืนรังสีในช่วงความถี่สูงกว่าพันธะคู่

C≡C stretching  $2200\text{ cm}^{-1}$

C=C stretching  $1660\text{ cm}^{-1}$

C-C stretching  $1200\text{ cm}^{-1}$

403221-spectroscopy

33

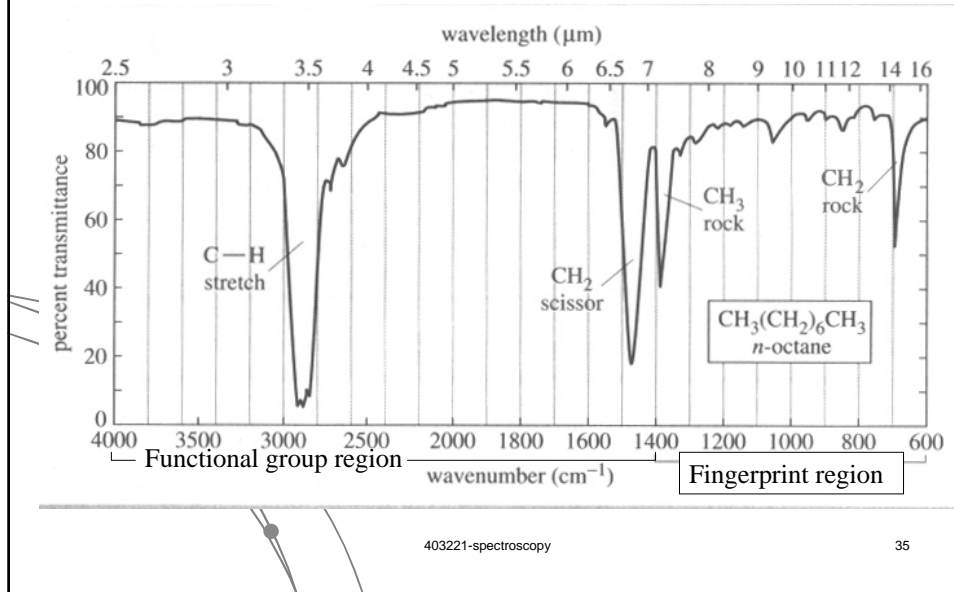
● Infrared spectrum หรือ IR spectrum คือกราฟที่ plot ระหว่างปริมาณรังสีที่ถูกดูดกลืน (absorbance) หรือที่ผ่านออกมา (%transmittance) กับ ความถี่หรือความยาวคลื่น

● Infrared spectrum ค่อนข้างซับซ้อนเพราะแต่ละพันธะสามารถเกิดการสั่นได้หลายแบบ

403221-spectroscopy

34

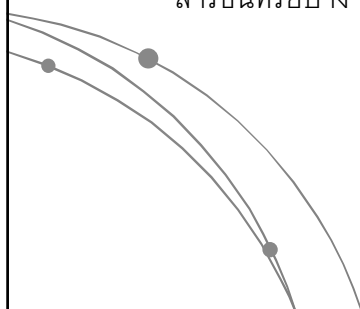
## ● Infrared spectrum



## Infrared spectrum แบ่งเป็น 2 ส่วนคือ

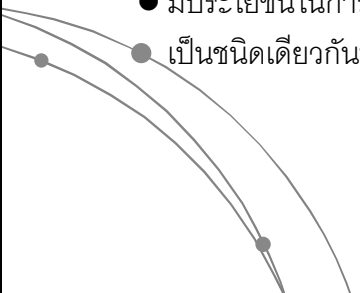
### ● functional group region

- ช่วงความถี่ประมาณ  $1400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$
- เป็นช่วงพลังงานของการสั่นแบบยืด-หดพันธะในโมเลกุล
- มีประโยชน์ในการตรวจสอบว่ามี(หรือไม่มี)หมู่ฟังก์ชันใดในสารอินทรีย์บ้าง



● **fingerprint region**

- ช่วงความถี่ประมาณ  $600-1400\text{ cm}^{-1}$
- ลักษณะ peak ซับซ้อน
- แสดงลักษณะเฉพาะของสาร
- มีประโยชน์ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร เปรียบเทียบว่าเป็นชนิดเดียวกันหรือไม่



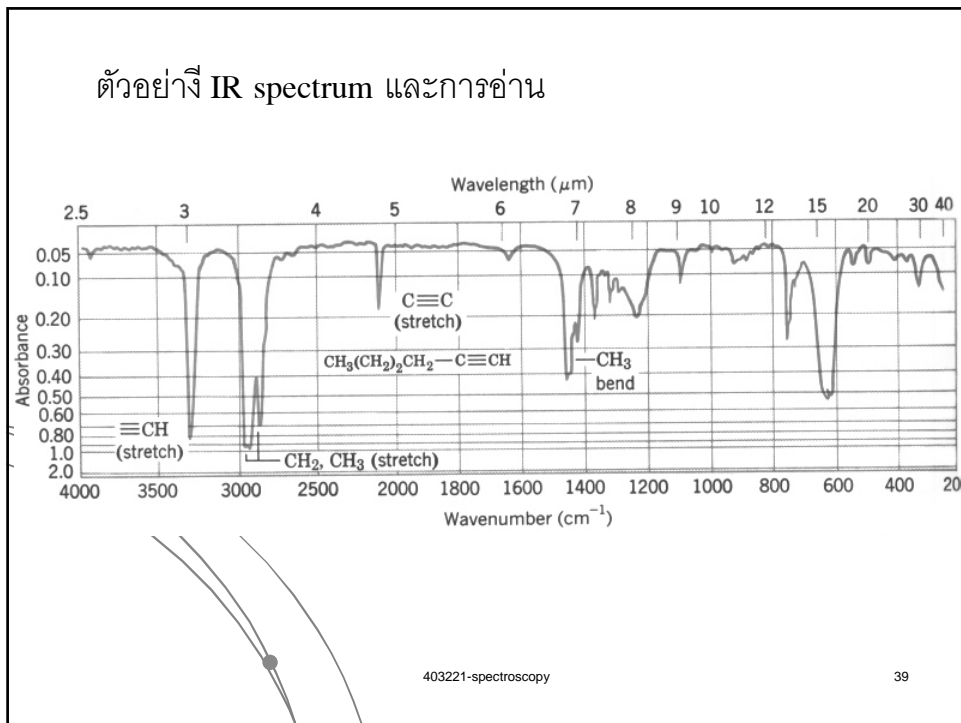
403221-spectroscopy 37

ตัวอย่างตารางแสดงค่าแถบการดูดกลืนรังสี IR

**TABLE 13.4** Infrared Absorption Frequencies of Some Common Structural Units

Structural unit	Frequency, $\text{cm}^{-1}$	Structural unit	Frequency, $\text{cm}^{-1}$
<b>Stretching vibrations</b>			
<b>Single bonds</b>		<b>Double bonds</b>	
$\text{—O—H}$ (alcohols)	3200–3600	$\text{C}=\text{C}$	1620–1680
$\text{—O—H}$ (carboxylic acids)	2500–3600	$\text{C}=\text{O}$	Aldehydes and ketones 1710–1750
$\text{N—H}$	3350–3500		Carboxylic acids 1700–1725
$sp\text{ C—H}$	3310–3320		Acid anhydrides 1800–1850 and 1740–1790
$sp^2\text{ C—H}$	3000–3100		Acyl halides 1770–1815
$sp^3\text{ C—H}$	2850–2950		Esters 1730–1750
$sp^2\text{ C—O}$	1200		Amides 1680–1700
$sp^3\text{ C—O}$	1025–1200		
		<b>Triple bonds</b>	
		$\text{—C}\equiv\text{C—}$	2100–2200
		$\text{—C}\equiv\text{N}$	2240–2280
<b>Bending vibrations of diagnostic value</b>			
<b>Alkenes:</b>		<b>Substituted derivatives of benzene:</b>	
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	910, 990	Monosubstituted	730–770 and 690–710
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	890	Ortho-disubstituted	735–770
<i>cis</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	665–730	Meta-disubstituted	750–810 and 680–730
<i>trans</i> - $\text{RCH}=\text{CHR}'$	960–980	Para-disubstituted	790–840
$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}'$	790–840		

## ตัวอย่าง IR spectrum และการอ่าน



## NMR Spectroscopy (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

- ใช้พลังงานจากรังสีช่วงความถี่วิทยุ (radio frequency) ความถี่ประมาณ 60 ถึง 800 MHz ( $10^6$  Hz)
- นิวเคลียสที่มีเลขอะตอม หรือ มวลอะตอมเป็นเลขคี่มี **nuclear spin**

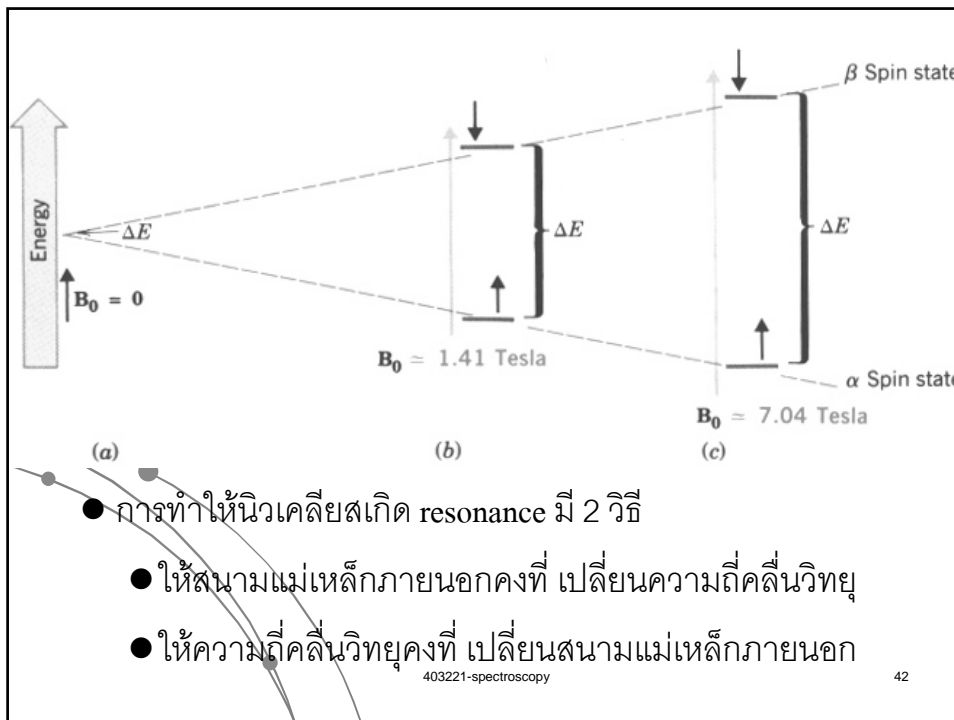
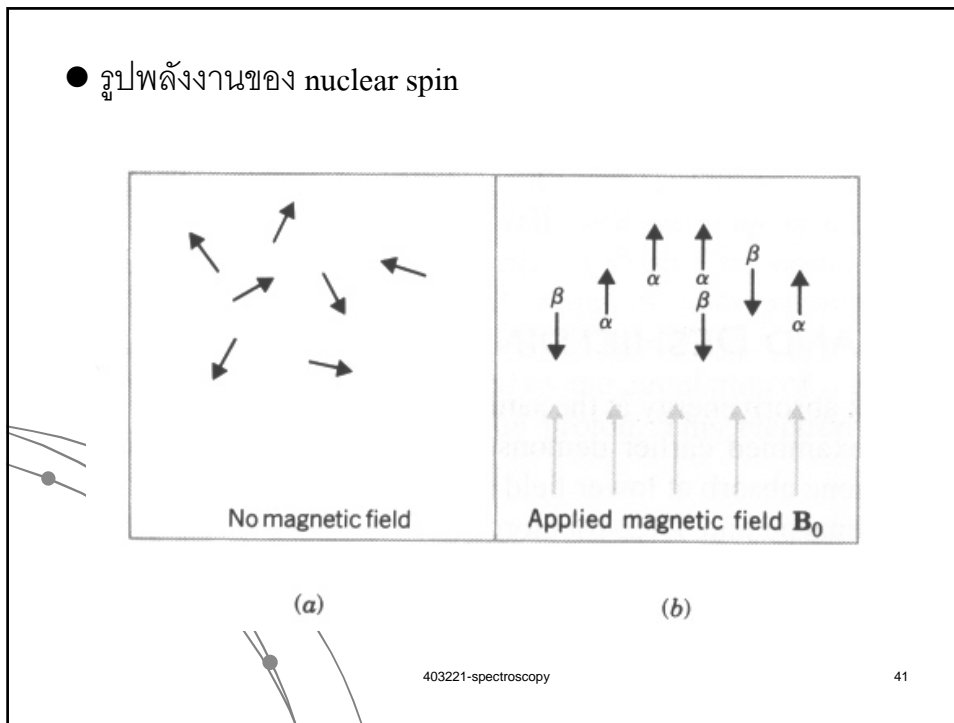
เช่น  $^1\text{H}$   $^{13}\text{C}$

- รังสีช่วงความถี่วิทยุทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง nuclear spin ของอะตอมในโมเลกุล

403221-spectroscopy

40

● รูปพลังงานของ nuclear spin



- การทำให้นิวเคลียสเกิด resonance มี 2 วิธี
  - ให้สนามแม่เหล็กภายนอกคงที่ เปลี่ยนความถี่คลื่นวิทยุ
  - ให้ความถี่คลื่นวิทยุคงที่ เปลี่ยนสนามแม่เหล็กภายนอก

### Magnetic shielding by electron

- นิวเคลียสมีอิเล็กตรอนอยู่รอบๆ
- เมื่อโมเลกุลอยู่ในสนามแม่เหล็ก ( $H_0$ , applied field) อิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียสทำให้เกิดสนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ ซึ่งมีทิศทางตรงข้ามกับ สนามแม่เหล็ก  $H_0$
- สนามแม่เหล็กสุทธิ (effective field) ที่โปรตอนได้รับจึงน้อยกว่าสนามแม่เหล็ก  $H_0$  เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า shielding
- effective field ขึ้นกับ electron density และ โปรตอนข้างเคียง

403221-spectroscopy

43

สนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ ( $H_i$ )

สนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ )

Circulating electrons of  $\sigma$  bond

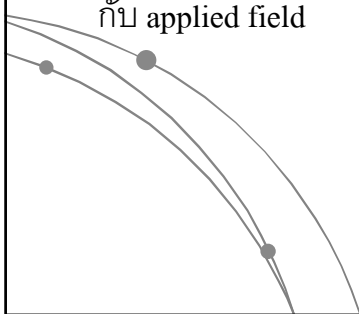
Proton

- ความเข้มของสนามแม่เหล็ก ( $H_i$ ) ที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน มีค่าแปรตามความหนาแน่นอิเล็กตรอน

403221-spectroscopy

44

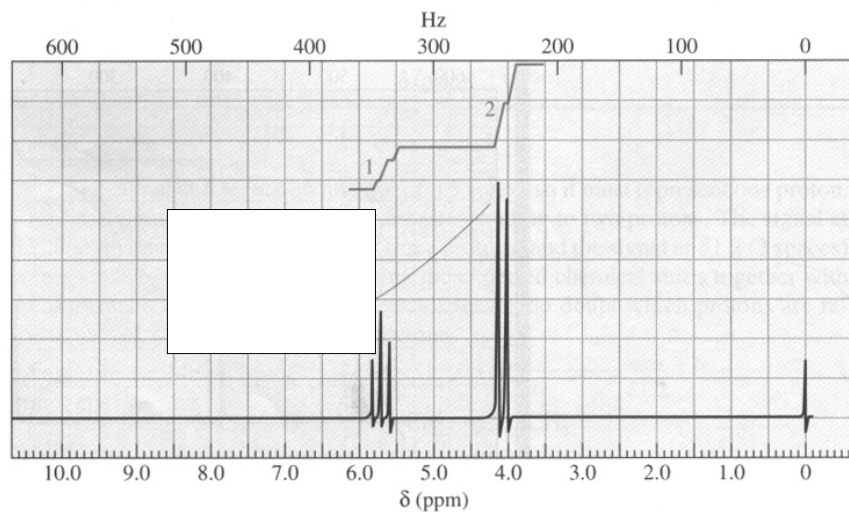
- โปรตอนที่มีสภาพแวดล้อมต่างกัน จะใช้ applied field (สนามแม่เหล็ก  $H_0$ ) ต่างกันเพื่อให้ได้ effective field เท่ากัน
- ที่ความถี่คลื่นวิทยุหนึ่ง ทุกโปรตอนจะดูดกลืนรังสีที่ effective field เท่ากัน แต่ต้องใช้ applied field ต่างกัน
- NMR spectrum ที่ได้คือ กราฟระหว่างปริมาณรังสีที่ถูกดูดกลืน กับ applied field



403221-spectroscopy

45

### NMR spectrum



403221-spectroscopy

46

## ข้อมูลที่ได้จาก NMR spectrum

- จำนวนสัญญาณ

บอกว่าในโมเลกุลมีโปรตอนที่ต่างกันกี่ชนิด

- ตำแหน่งสัญญาณ

บอกสภาพแวดล้อมทางอิเล็กทรอนิกส์ของโปรตอนแต่ละชนิด

- ความเข้มหรือความสูงของสัญญาณ

บอกอัตราส่วนจำนวนโปรตอนแต่ละชนิด

- ลักษณะการ splitting ของสัญญาณ

บอกสภาพโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนข้างเคียง

403221-spectroscopy

47

## จำนวนสัญญาณ

equivalent protons

-โปรตอนที่

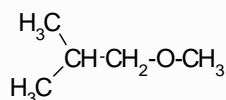
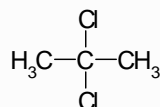
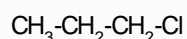
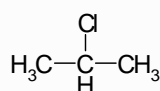
สภาพแวดล้อม

เหมือนกัน

-ให้สัญญาณใน NMR spectrum ที่ตำแหน่ง

เดียวกัน

จำนวนชนิดของโปรตอน/  
จำนวนสัญญาณ

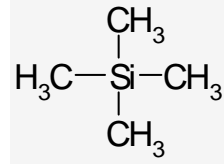


403221-spectroscopy

48



ตำแหน่งสัญญาณ Chemical shift ( $\delta$ , ppm) ใช้ระบุตำแหน่งสัญญาณใน NMR spectrum เทียบกับสารมาตรฐาน tetramethylsilane (TMS)



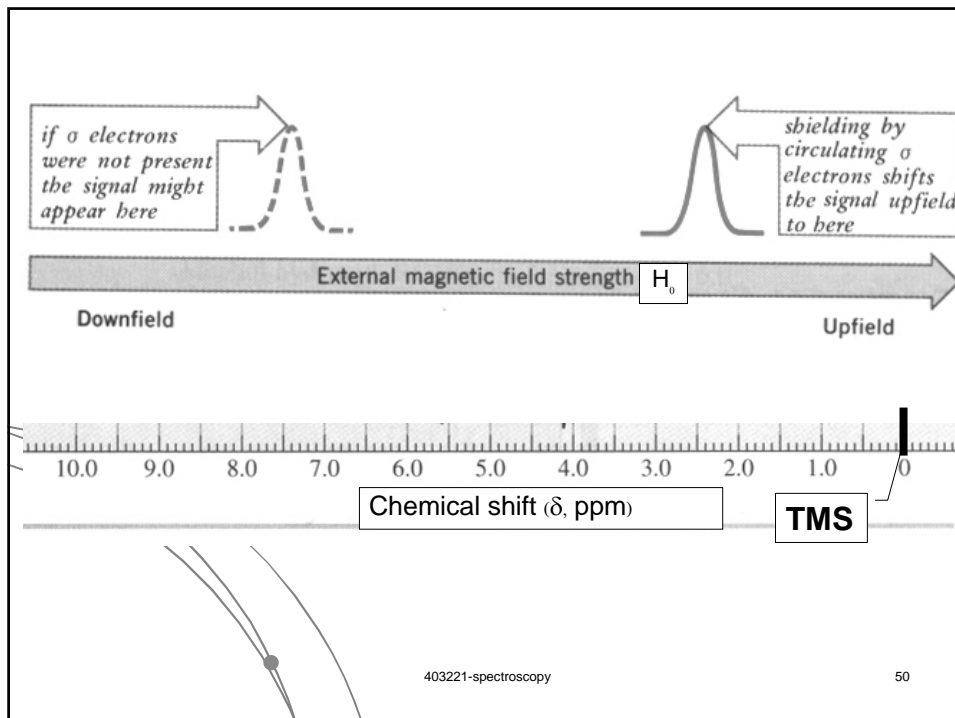
- มีโปรตอนชนิดเดียว 1 สัญญาณ
- ให้สัญญาณที่บริเวณสนามแม่เหล็กสูงกว่าสารอินทรีย์อื่น
- กำจัดง่าย
- ไม่เกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์

กำหนดตำแหน่งสัญญาณของ TMS ที่  $\delta = 0$  ppm

NMR spectrum โดยทั่วไปแสดง scale ตั้งแต่  $\delta = 0-10$  ppm

403221-spectroscopy

49



403221-spectroscopy

50

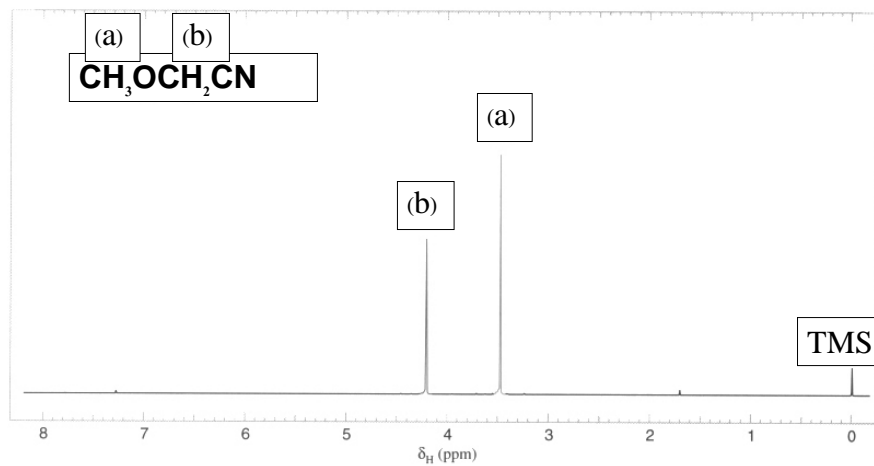
-โปรตอนที่มีกลุ่มอิเล็คตรอนล้อมรอบหนาแน่นมาก จะถูกบดบังมาก (shielded) ต้องใช้สนามแม่เหล็ก  $H_0$  ที่มีความเข้มมากในการเกิด resonance --> high (up) field

-โปรตอนที่ถูกบดบังน้อย (deshielded) จะใช้สนามแม่เหล็ก  $H_0$  ความเข้มน้อยในการเกิด resonance --> low (down) field

	$CHCl_3$	$CH_2Cl_2$	$CH_3Cl$	
● $\delta$ (ppm)	7.3	5.3	3.1	
	$CH_3F$	$(CH_3)_2O$	$(CH_3)_3N$	$CH_3CH_3$
● $\delta$ (ppm)	4.3	3.2	2.2	0.9

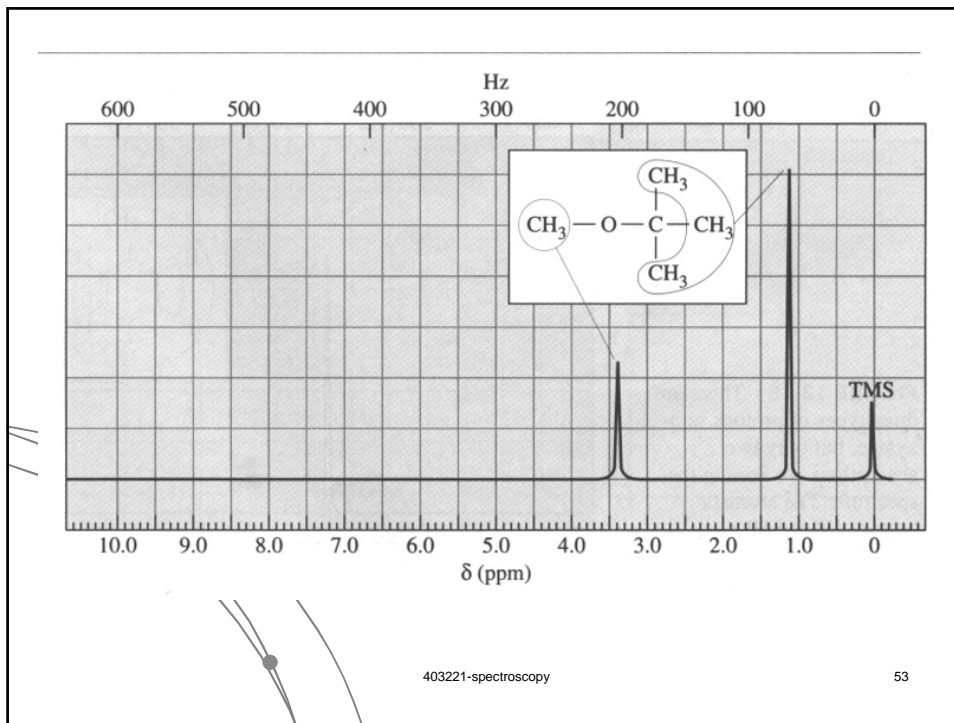
403221-spectroscopy

51



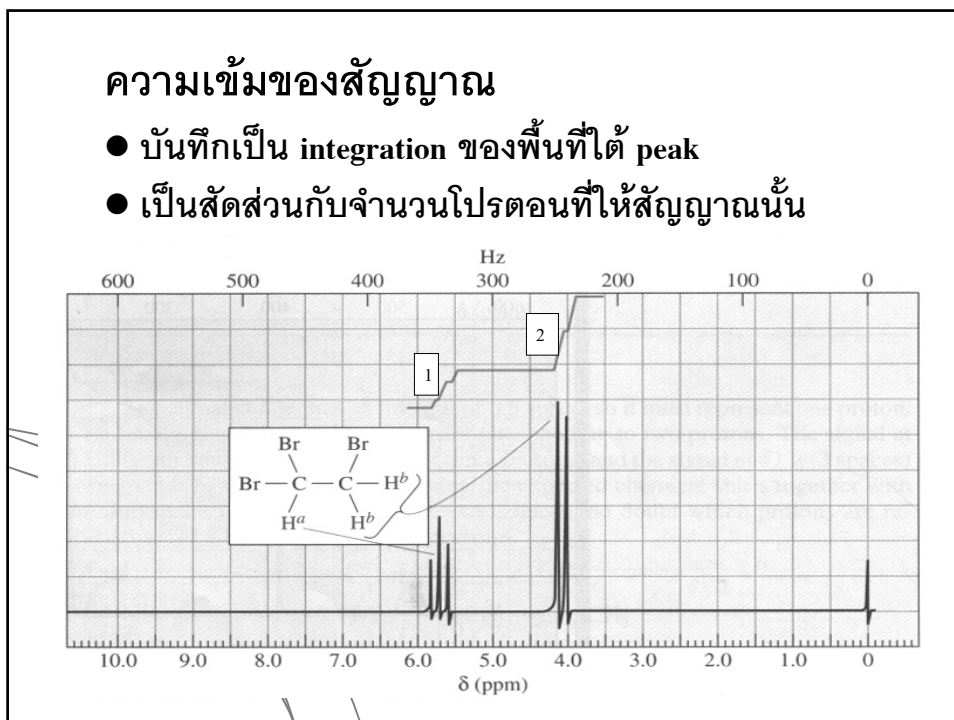
403221-spectroscopy

52



### ความเข้มของสัญญาณ

- บันทึกเป็น integration ของพื้นที่ใต้ peak
- เป็นสัดส่วนกับจำนวนโปรตอนที่ให้สัญญาณนั้น



## splitting ของสัญญาณ

- สนามแม่เหล็กที่เกิดจากโปรตอนข้างเคียงมีผลต่อโปรตอน  
ที่สนใจ
- จำนวน peak ย่อยๆ ที่แตกออก => multiplicity
- multiplicity ของสัญญาณ  
= จำนวน H ของคาร์บอนข้างเคียง + 1
- ระยะห่างระหว่าง peak ย่อยมีค่าเท่ากับ ค่า coupling  
constant ( $J_{ab}$ ) หน่วยเป็น Hz
- $J_{ab}$  คือค่า coupling constant ระหว่างโปรตอนชนิด a และ b

403221-spectroscopy

55

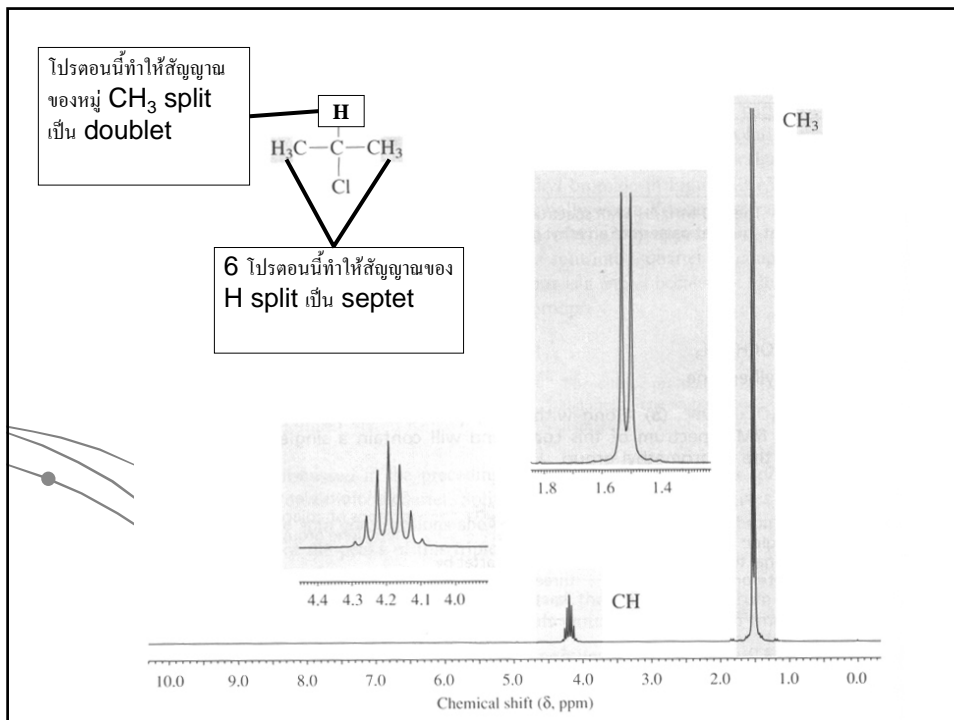
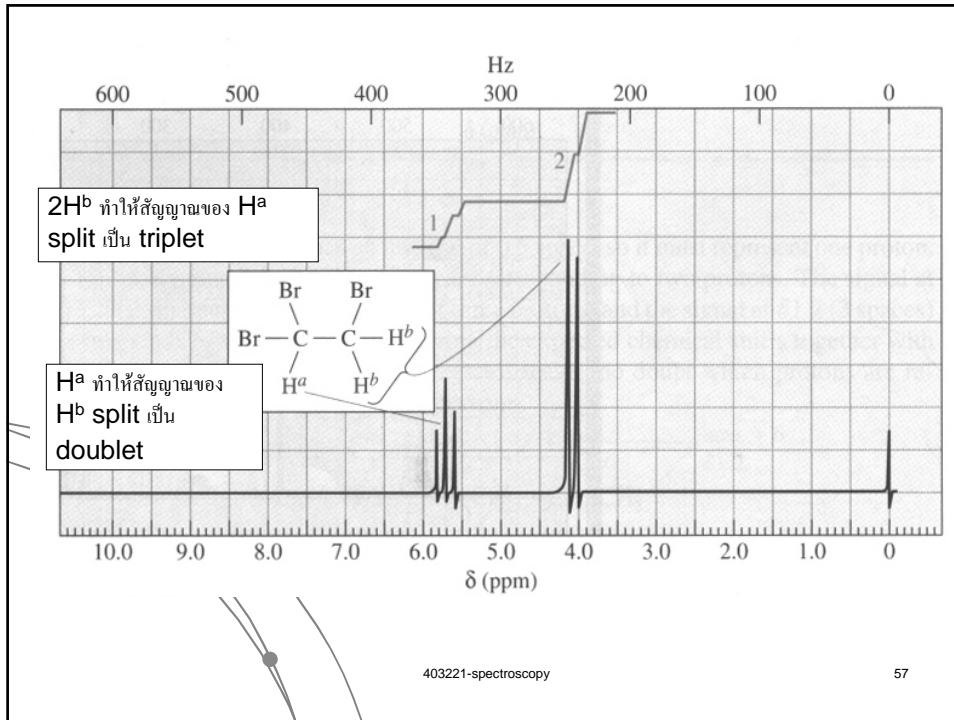
## multiplicity

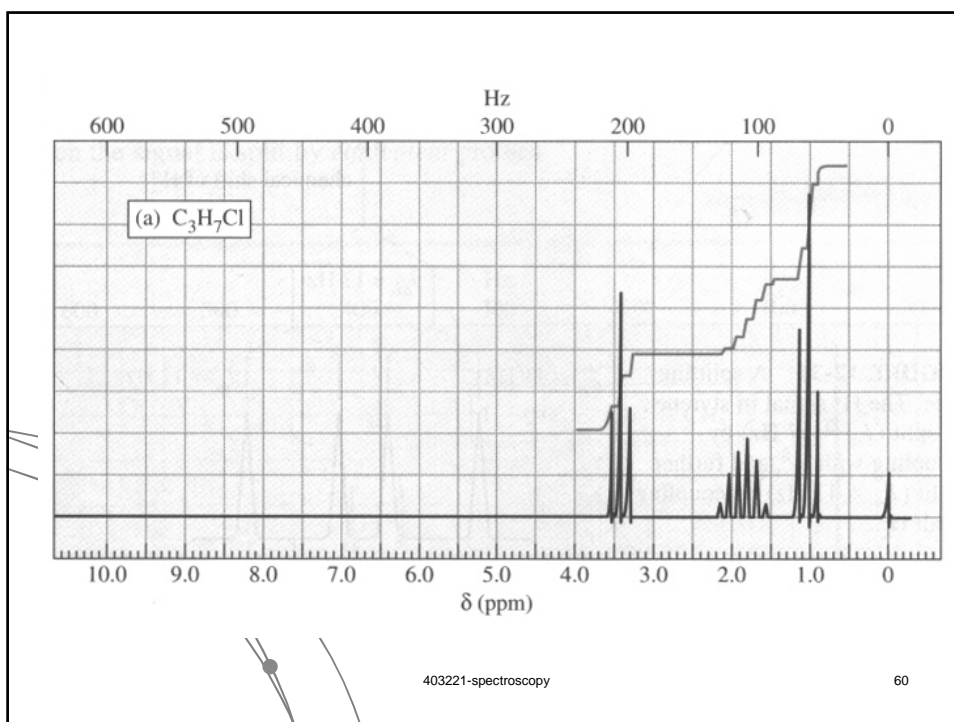
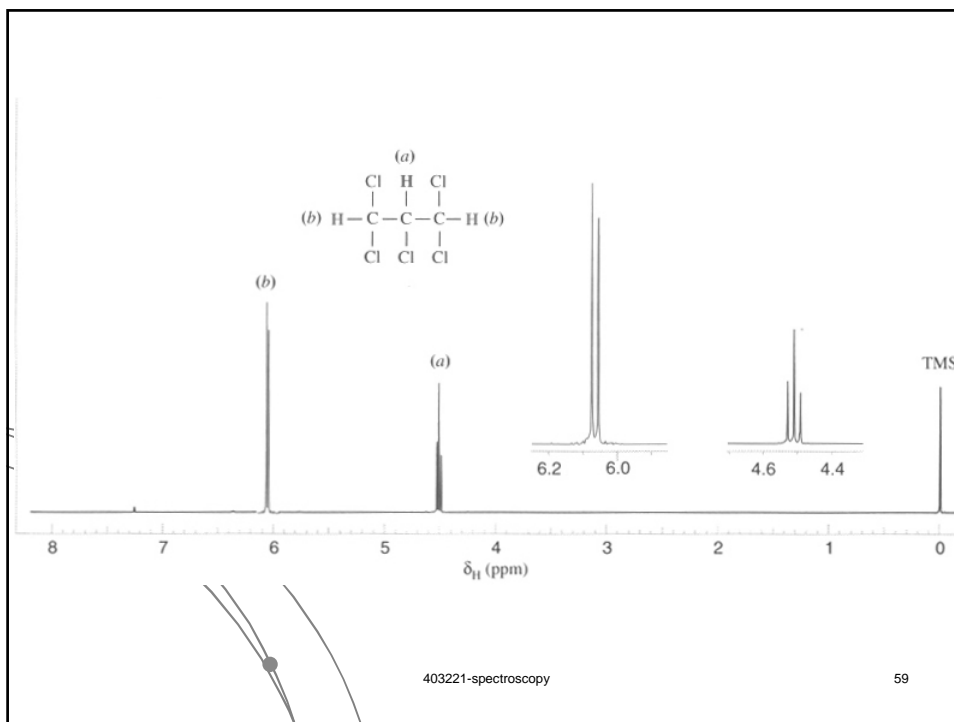
จำนวน H ข้างเคียง	multiplicity	อัตราส่วนความเข้ม ของ peak ย่อย
0	1, singlet	1
1	2, doublet	1:1
2	3, triplet	1:2:1
3	4, quartet	1:3:3:1
4	5, quintet	1:4:6:4:1
5	6, sextet	1:5:10:10:5:1
6	7, septet	1:6:15:20:15:6:1

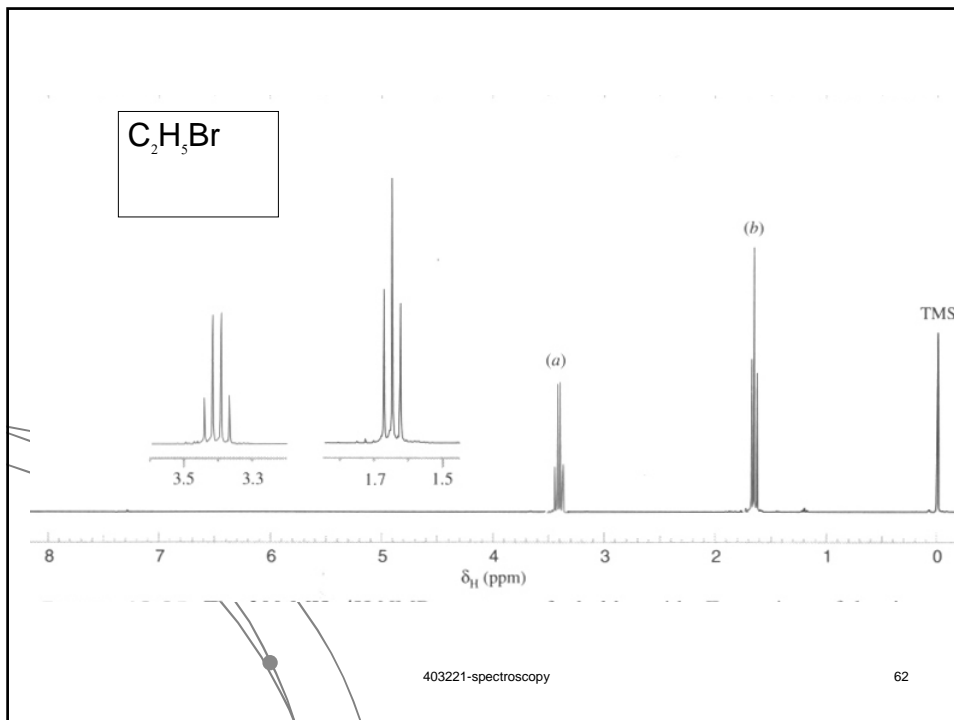
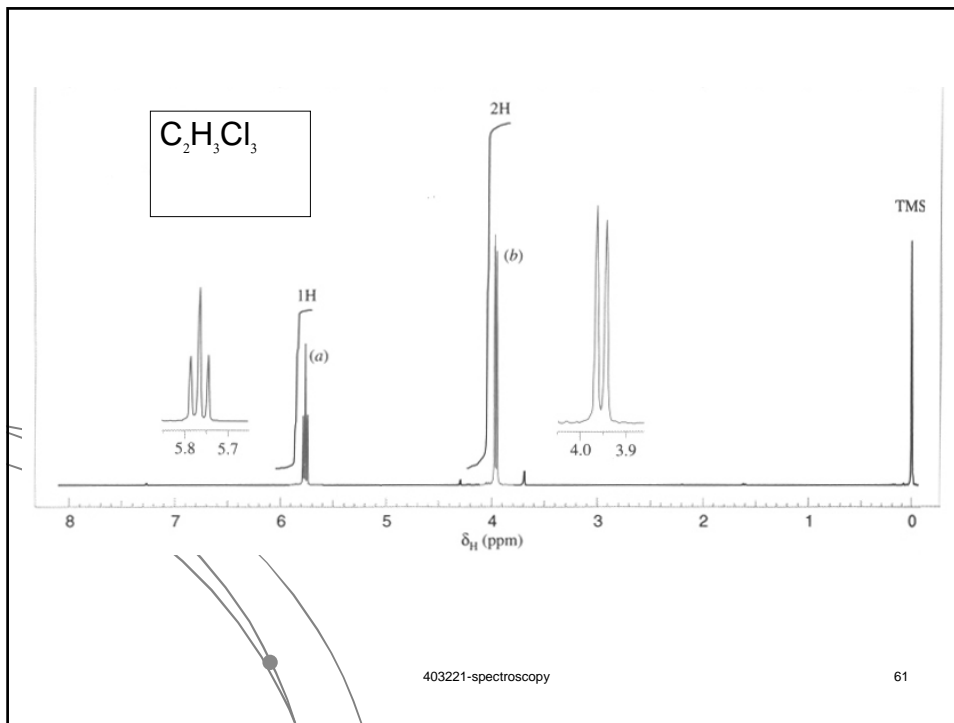
Quintet, sextet, septet เรียกรวมว่า multiplet

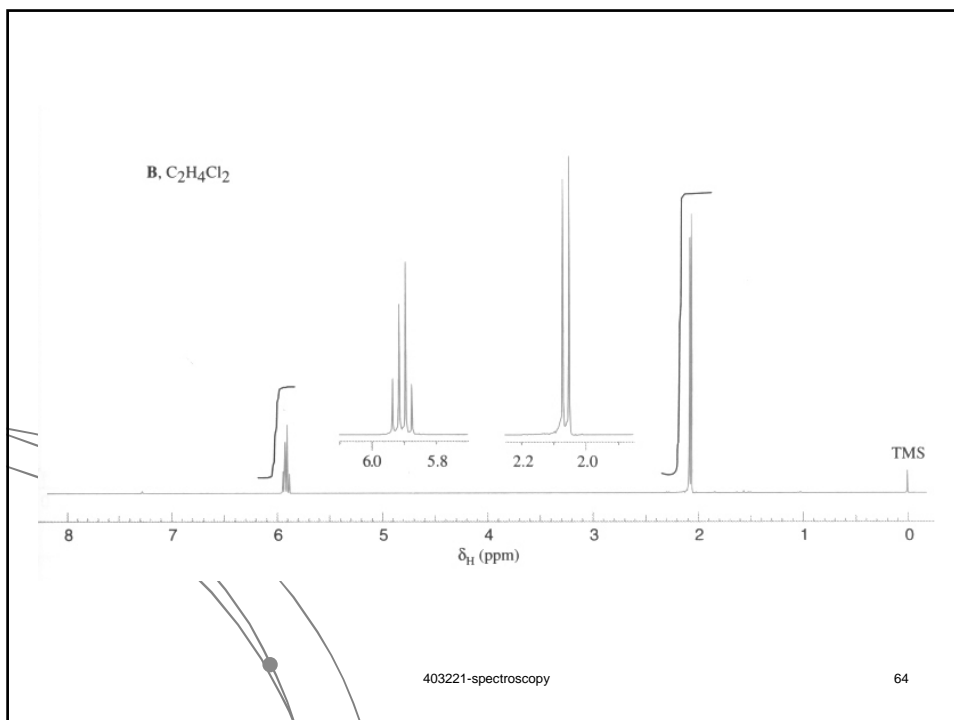
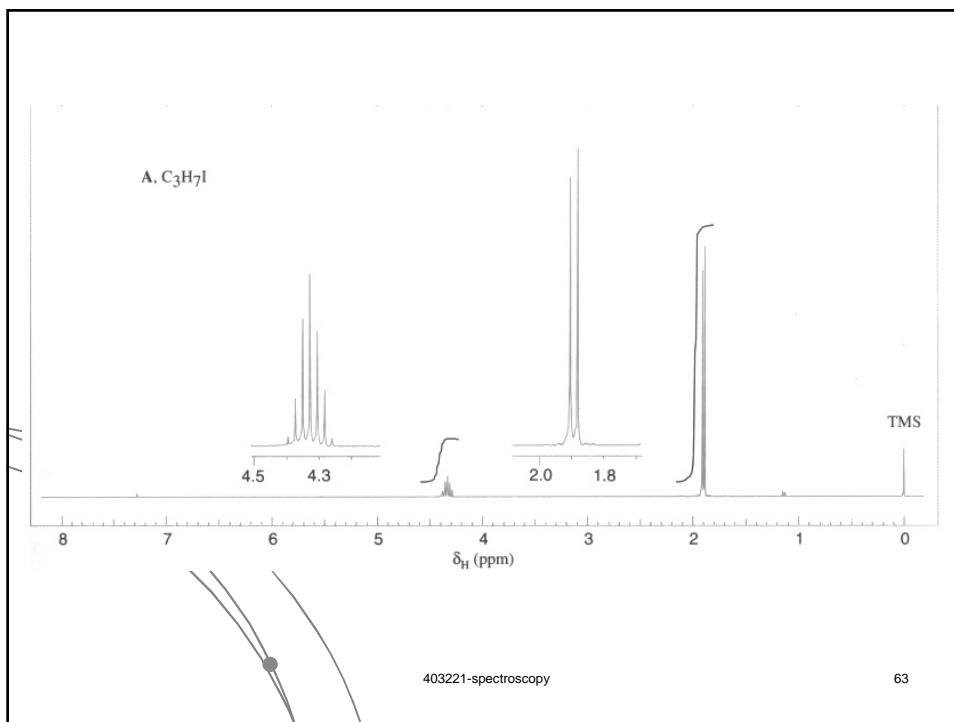
403221-spectroscopy

56

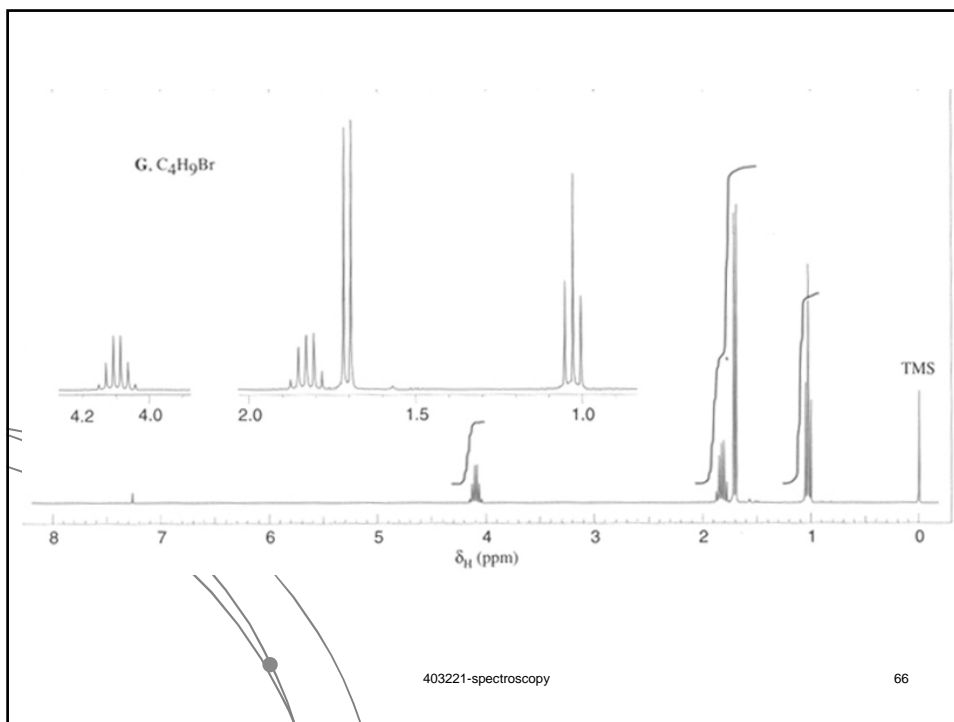
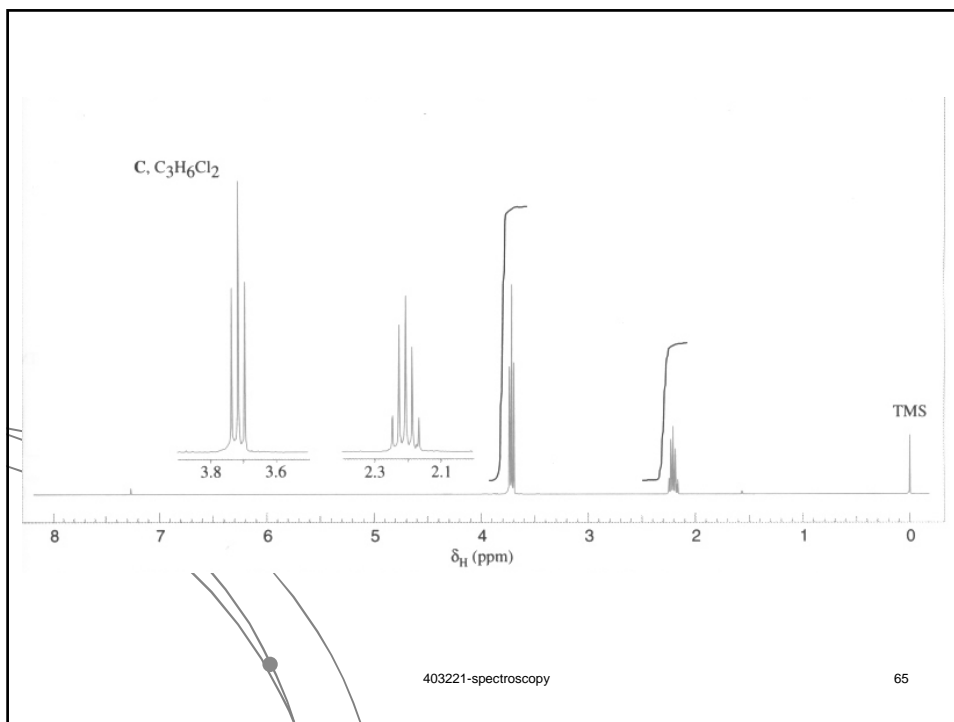












- NMR spectrum อาจบอกค่า chemical shift, multiplicities และ ความเข้มของแต่ละสัญญาณ โดยไม่แสดงรูป spectrum เช่น

- NMR spectrum ของสาร  $C_4H_9Br$  มีข้อมูลดังนี้

a. doublet,  $\delta$  1.04 ppm, 6H

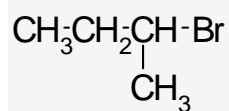
b. multiplet,  $\delta$  1.95 ppm, 1H

c. doublet,  $\delta$  3.33 ppm, 2H

403221-spectroscopy

67

- ทำนาย NMR spectrum ของสาร



403221-spectroscopy

68