

ความนำ

ก่อนที่จะเรียนบทที่ 10 นักศึกษาควรอ่านเนื้อหาในบทที่ 5-9 สำหรับเนื้อหาในบทนี้จะทำให้นักศึกษาเข้าใจการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จาก UV, IR, NMR และแมสสเปกตรัมรวมกัน

บทที่ 10

วิธีหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จากข้อมูลทางสเปกโตรสโคปี

เค้าโครงเรื่อง

1. ขั้นตอนในการทำโจทย์ทางสเปกโตรสโคปี
 - 1.1 การหาจำนวน D.B.E. จากสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์
 - 1.2 การหาสูตรโมเลกุลหรือสูตรเอมพิริคัลของสารอินทรีย์จากข้อมูลการเผาไหม้
 - 1.3 การวิเคราะห์ข้อมูลจากแมสสเปกตรัม
 - 1.4 การวิเคราะห์ข้อมูลจาก IR สเปกตรัม
 - 1.5 การวิเคราะห์ข้อมูลจาก NMR สเปกตรัม
 - 1.6 การวิเคราะห์ข้อมูลจาก UV สเปกตรัม
 - 1.7 เจียน fragment ทั้งหมดที่วิเคราะห์ได้จากข้อ 1.4–1.6
 - 1.8 สรุปสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จากข้อมูลทั้งหมด
2. ตัวอย่างการทำโจทย์ทางสเปกโตรสโคปี

สาระสำคัญ

1. ขั้นตอนในการทำโจทย์ทางสเปกโตรสโคปี
2. ตัวอย่างการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จากสเปกตรัมทั้ง 4 ประเภท (คือ UV, IR, NMR และแมสสเปกตรัม)

จุดประสงค์การเรียนรู้

หลังจากศึกษาบทที่ 10 แล้วนักเรียนควรสามารถ

1. บอกขั้นตอนในการทำโจทย์ทางสเปกโตรสโคปี
2. หาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จากข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีทั้ง 4 ประเภท (ได้แก่ UV, IR, NMR และแมสสเปกตรัม)

วิธีหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จากข้อมูลทางสเปกโตรสโคปีของแต่ละบุคคล จะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับวิธีการฝึกฝนและประสบการณ์ เพราะยังไม่มีหลักการที่แน่นอนในการทำโจทย์ทางสเปกโตรสโคปี อย่างไรก็ตามในบทนี้จะขอกล่าวถึงขั้นตอนซึ่งจะช่วยในการทำโจทย์สำหรับผู้เริ่มเรียนวิชานี้

1. ขั้นตอนในการทำโจทย์ทางสเปกโตรสโคปี

1.1 ถ้าทราบสูตรโมเลกุลของสาร ให้คำนวณหาจำนวนของ double bond equivalent (D.B.E.) จากสูตรโมเลกุลโดยใช้สมการต่อไปนี้

$$\text{D.B.E.} = \frac{1}{2}(2n_4 + n_3 - n_1 + 2)$$

เมื่อ n_4 , n_3 และ n_1 คือจำนวนของอะตอมที่มีเวเลนซ์เป็น 4, 3 และ 1 ตามลำดับ รายละเอียดเกี่ยวกับการหาจำนวน D.B.E. มีอยู่ในบทที่ 7 หัวข้อที่ 7

จำนวน D.B.E. ที่คำนวณได้จะบอกให้ทราบถึงจำนวนพันธะคู่และ/หรือจำนวนวงที่มีอยู่ในโมเลกุล

1.2 ถ้าทราบเปอร์เซ็นต์ของธาตุที่มีอยู่ในสารอินทรีย์จากการวิเคราะห์การเผาไหม้ (combustion analysis) การหาสูตรโมเลกุลของสารได้จากการคำนวณหาจำนวนอะตอมของธาตุแต่ละชนิดจากสมการต่อไปนี้

$$n_A = \text{จำนวนอะตอมของธาตุ A} = \frac{(\%A) \times (\text{น้ำหนักโมเลกุลของสารอินทรีย์})}{(100\%) \times (\text{น้ำหนักอะตอมของธาตุ A})}$$

ข้อควรสังเกตธาตุทั้งหมด (C, H, N, S, P, ฮีโลเจน, โลหะ) ยกเว้นออกซิเจนสามารถหาได้จากวิธีการวิเคราะห์หาธาตุทางเคมี สำหรับการหาจำนวนอะตอมของออกซิเจนในสารอินทรีย์โดยปกติจะได้จากการคำนวณดังนี้

$$\text{จำนวนอะตอมของออกซิเจน} = \frac{(100\% - \%C - \%H - \%N) \times (\text{น้ำหนักโมเลกุล})}{(100\%) \times 16}$$

$$\text{ถ้า } w = \text{จำนวนอะตอมของคาร์บอน} = \frac{(\%C) \times (\text{น้ำหนักโมเลกุล})}{(100\%) \times (12)}$$

$$x = \text{จำนวนอะตอมของไฮโดรเจน} = \frac{(\%H) \times (\text{น้ำหนักโมเลกุล})}{(100\%) \times (1)}$$

$$y = \text{จำนวนอะตอมของไนโตรเจน} = \frac{(\%N) \times (\text{น้ำหนักโมเลกุล})}{(100\%) \times (14)}$$

$$z = \text{จำนวนอะตอมของออกซิเจน (ดูสมการข้างบนนี้)}$$

ดังนั้นสูตรโมเลกุลของสารอินทรีย์คือ $C_w H_x N_y O_z$

ถ้าไม่ทราบน้ำหนักโมเลกุลของสารอินทรีย์ เราจะทราบเพียงสูตรเอมพิริคัลของสารเท่านั้น สูตรนี้จะแสดงอัตราส่วนของธาตุแต่ละชนิดในสารประกอบ ในสูตรเอมพิริคัล $C_wH_xN_yO_z$ w, x, y, z คือเลขจำนวนเต็มที่มีค่าน้อยที่สุด

ตัวอย่าง จงหาสูตรเอมพิริคัลของสารอินทรีย์ซึ่งจากการวิเคราะห์การเผาไหม้พบว่า ประกอบขึ้นด้วย C, H และ N คิดเป็น 62.6%, 11.4% และ 12.3% ตามลำดับ

$$\text{ถ้าอัตราส่วนย่อยของธาตุ A} = \frac{(\%A)}{(100\%) \times (\text{น้ำหนักอะตอมของธาตุ A})}$$

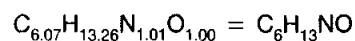
$$\text{ดังนั้นอัตราส่วนย่อยของ C} = \frac{62.6}{100 \times 12} = 0.0522$$

$$\text{อัตราส่วนย่อยของ H} = \frac{11.4}{100 \times 1} = 0.114$$

$$\text{อัตราส่วนย่อยของ N} = \frac{12.3}{100 \times 14} = 0.0087$$

$$\begin{aligned} \text{อัตราส่วนย่อยของ O} &= \frac{(100\% - 62.6\% - 11.4\% - 12.3\%)}{100 \times 16} \\ &= 0.0086 \end{aligned}$$

จากอัตราส่วนย่อยที่คำนวณได้ข้างบนนี้จะได้สูตรซึ่งแสดงอัตราส่วนของธาตุต่าง ๆ ดังนี้ $C_{0.0522}H_{0.114}N_{0.0087}O_{0.0086}$ ให้หารสูตรที่ได้นี้ด้วย 0.0086 (ซึ่งได้แก่อัตราส่วนย่อยที่มีค่าต่ำที่สุด) จะได้สูตรเอมพิริคัลดังนี้

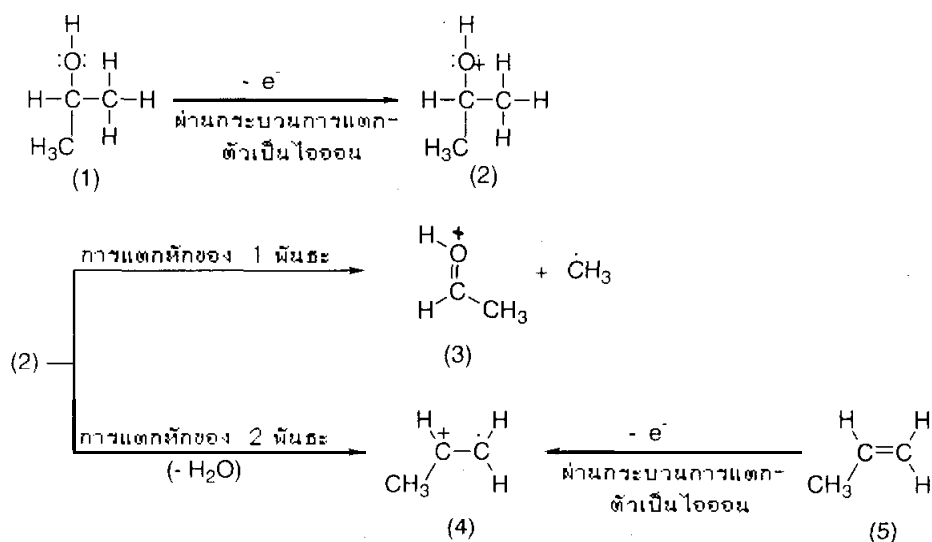


1.3 ถ้าไม่ทราบน้ำหนักโมเลกุล, สูตรโมเลกุลและเปอร์เซ็นต์ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ให้ตรวจดูแมสสเปกตรัมเพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลและสูตรโมเลกุลของสาร นอกจากนี้แมสสเปกตรัมยังบอกให้ทราบถึงจำนวนสูงสุดของคาร์บอนอะตอมและ/หรือชนิดของเฮเทอโรอะตอม (N, S, เฮโลเจน) ซึ่งอาจประกอบอยู่ในโมเลกุล

ในแมสสเปกตรัมบ่อยครั้งจะพบว่าไอออนที่ปรากฏที่ค่า m/z สูงที่สุดคือ molecular ion ในกรณีนี้เราจะทราบน้ำหนักโมเลกุลของสารได้จากค่า m/z ของ molecular ion จากกฎไนโตรเจน สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคี่จะมีไนโตรเจนประกอบอยู่เป็นจำนวนคี่ ส่วนสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคู่จะมีไนโตรเจนประกอบอยู่เป็นจำนวนคู่หรือไม่มีไนโตรเจนประกอบอยู่เลย อย่างไรก็ตามสารประกอบบางชนิดจะไม่แสดงพีคของ molecular ion ให้เห็นหรืออาจจะแสดงพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มต่ำมาก ๆ จนสังเกตได้ยาก โดยปกติพีคของ molecular ion ที่มีความเข้มค่อนข้างสูงเท่านั้นที่จะใช้หาสูตรโมเลกุลของสารได้

ข้อควรสังเกตพีคที่ปรากฏที่ค่า m/z สูงที่สุดในสเปกตรัมจะเป็นพีคของ molecular ion ก็ต่อเมื่อไอออนนั้นต้องเป็นไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่และไอออนนั้นจะสามารถเกิดการแตกหักให้ fragment ที่มีค่า m/z สูงโดยการหลุดออกของ species ที่เป็นกลาง อย่างไรก็ตามสิ่งที่ต้องระวังไอออนที่มีคุณสมบัติทั้ง 2 อย่างตามที่ได้กล่าวนี้อาจไม่เป็น molecular ion ก็ได้

ไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่คือไอออนที่ประกอบขึ้นด้วยอิเล็กตรอนเป็นจำนวนคี่ ไอออนชนิดนี้เกิดจากการสูญเสียอิเล็กตรอน 1 ตัวในกระบวนการแตกตัวเป็นไอออนเพื่อให้เกิด molecular ion หรืออาจเกิดผ่านกระบวนการแตกหักของพันธะ 2 พันธะของ molecular ion สำหรับกระบวนการแตกหักของพันธะ 1 พันธะของ molecular ion จะทำให้เกิดไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ซึ่งได้แก่ไอออนที่มีอิเล็กตรอนวงนอกสุดเป็นจำนวนคู่ ความจริงดังกล่าวนี้สามารถแสดงให้เห็นได้จาก isopropanol (1) การแตกตัวเป็นไอออนของ (1) โดยการสูญเสียอิเล็กตรอน 1 ตัวจะทำให้เกิด molecular ion (2) ซึ่งเป็นไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ การหลุดออกของเมทิลแรดิคัลซึ่งเป็นกลางโดยผ่านกระบวนการแตกหักของ 1 พันธะจะทำให้เกิดออกโซเนียมไอออน (3) ซึ่งเป็นไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ ในทางกลับกันกระบวนการแตกหักของ 2 พันธะ (ในที่นี้คือการหลุดออกของ H_2O ซึ่งเป็นกลาง) ทำให้เกิดแรดิคัลแคตไอออน (4) ซึ่งเป็นไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่ ไอออน (4) อาจเกิดจากการแตกตัวเป็นไอออนของ propene (5)



ค่า D.B.E. ที่หาได้จากสูตรโมเลกุลของไอออนจะบอกให้รู้ว่าไอออนเป็นไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่หรือเป็นไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่ โดยปกติค่า D.B.E. ของไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่จะเป็นตัวเลขจำนวนเต็ม ส่วนค่า D.B.E. ของไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่จะเป็นทศนิยม ตัวอย่างเช่นไอออน (2) (C_3H_8O) มี D.B.E. = 0 ดังนั้นจึงเป็นไอออนชนิดอิเล็กตรอนคู่ ส่วนไอออน (3) (C_2H_5O) มี D.B.E. = 0.5 ดังนั้นจึงเป็นไอออนชนิดอิเล็กตรอนคี่

การหาสูตรโมเลกุลของสารจากแมสสเปกตรัมให้พิจารณาจากความอุดมสัมพัทธ์ของพีค $M:M+1:M+2:\dots:M+n$ (ซึ่งได้แก่พีคในกลุ่มของ molecular ion cluster) (ดูภาคผนวกที่ 4) นอกจากนี้พีคในกลุ่มนี้ยังใช้บอกชนิดและจำนวนของเฮทเทอโรอะตอมซึ่งได้แก่ S, Cl, Br และจำนวนสูงสุดของการับอนอะตอมในโมเลกุล สำหรับสมการที่ใช้คำนวณจำนวนสูงสุดของการับอนอะตอมมีดังนี้

$$\begin{aligned} & \text{จำนวนสูงสุดของการับอนอะตอมเมื่อปัดให้เป็นจำนวนเต็ม} \\ & = \frac{\text{ความอุดมสัมพัทธ์ของพีค } (M+1) \times 100}{\text{ความอุดมสัมพัทธ์ของพีค } (M)} \end{aligned}$$

1.1

ตัวอย่างเช่นแมสสเปกตรัมของสารประกอบที่มีความอุดมสัมพัทธ์ของพีค $M+1$ และ $M+2$ เป็น 8.5% และ 5% ของพีค M ตามลำดับ แสดงว่าสารชนิดนี้จะต้องประกอบด้วยซัลเฟอร์ 1 อะตอมและมีจำนวนสูงสุดของการับอนอะตอมในโมเลกุลเท่ากับ 7 อะตอม จะเห็นได้ว่าความอุดมสัมพัทธ์ของพีค $M:M+2$ จะเป็นตัวบอกให้ทราบว่ามีซัลเฟอร์ 1 อะตอม ประกอบอยู่ในโมเลกุล ในโมเลกุลที่มี Cl และ Br ประกอบอยู่สามารถบอกชนิดและจำนวนของอะตอมเหล่านี้ได้จากรูปแบบของพีค $M:M+2:M+n$ (เมื่อ n คือเลขคู่) ดูรายละเอียดในหัวข้อที่ 8.3 บทที่ 9

ข้อควรระวังเนื่องจากปัญหาที่เกิดจากการใช้แมสสเปกโตรมิเตอร์ที่แตกต่างกันในการบันทึกสเปกตรัมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่อง ความอุดมสัมพัทธ์ของพีค $M+1$, $M+2$, ... $M+n$ เมื่อเทียบกับพีค M อาจแสดงค่าที่แตกต่างกันไปจากค่าที่คำนวณได้จากตารางความอุดมในธรรมชาติของไอโซโทปต่าง ๆ หลายเปอร์เซ็นต์

สำหรับการวิเคราะห์รูปแบบการแตกหักของแมสสเปกตรัมจะใช้เพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างของสารในขั้นตอนสุดท้าย เพราะสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการแตกหักซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะ เนื่องจากไอออนที่ปรากฏในแมสสเปกตรัมมีหลายไอออน การหาความสัมพันธ์ของไอออนบางตัวจะช่วยให้เข้าใจรูปแบบการแตกหักของสาร ความสัมพันธ์ของไอออนสามารถหาได้จากค่า m/z ของ metastable ion ที่ปรากฏหรือจากความแตกต่างของค่า m/z ของไอออนเช่นไอออนที่มีค่า m/z ต่างกัน 15 หน่วยมวลจะแสดงว่ามีการแตกออกของ $-CH_3$ เป็นต้น

1.4 ตรวจ IR สเปกตรัมในย่าน $1500-4000 \text{ cm}^{-1}$ เพื่อดูว่ามีแถบดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันใดปรากฏให้เห็นบ้าง โดยปกติหมู่ฟังก์ชันซึ่งแสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงในย่านความถี่นี้ถ้ามีอยู่ในโมเลกุลของสารจะต้องปรากฏให้เห็นเสมอ ดังนั้นถ้าไม่มีแถบดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันใดในย่าน $1500-4000 \text{ cm}^{-1}$ จะเป็นหลักฐานที่ดีในการยืนยันว่าไม่มีหมู่

ฟังก์ชันชนิดนั้น ๆ ในสารประกอบ สำหรับหมู่ฟังก์ชันซึ่งแสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มต่ำ ในย่าน 1500–4000 cm^{-1} อาจปรากฏหรือไม่ปรากฏให้เห็นก็ได้ ในกรณีเช่นนี้การจะสรุปว่ามี หรือไม่มีหมู่ฟังก์ชันประกอบอยู่อาจผิดพลาดได้

หมู่ฟังก์ชันซึ่งปรากฏในย่านความถี่ 1500–4000 cm^{-1} ได้แก่ -OH, >NH, -CHO, -CO₂H, -C≡H, -C≡C-, >C=C<, -C≡N, >C=O และอื่น ๆ

นอกจากนี้แถบดูดกลืนในย่านความถี่ 600–1000 cm^{-1} ยังใช้บอกรูปแบบการจัดตัวของอะตอมหรือหมู่อะตอมบนพันธะคู่ของอัลคีนหรือบนวงอะโรเมติก

1.5 ตรวจ NMR สเปกตรัมเพื่อดูว่ามีสัญญาณของโปรตอนที่แตกต่างกันกี่ชนิด พร้อมกับบันทึกตำแหน่งของสัญญาณเหล่านั้น หากอัตราส่วนของจำนวนโปรตอนแต่ละชนิด จากเส้นอินทิกรัลตรวจดู multiplicity หรือรูปแบบการแตกออกของสัญญาณแต่ละชุดว่าเป็น singlet, doublet, triplet, quartet หรืออื่น ๆ หรือเป็นสัญญาณที่ซับซ้อน (multiplet) นอกจากนี้ให้ บันทึกขนาดของ J (coupling constant) แล้วเปรียบเทียบกับ J ที่วัดได้จากตารางที่ 9 ในภาคผนวก ที่ 8

จากการวิเคราะห์ NMR สเปกตรัมบ่อยครั้งจะสามารถเขียนโครงสร้างบางส่วนของ สารได้ ตัวอย่างเช่น CH₃-C-, CH₃-O-, CH₃CH₂-C-, CH₃CH₂O-, CH₂=CH-, CH₃-C(=O)-, C₆H₅-, -C₆H₄-, -CHO, -CO₂H เป็นต้น ส่วนของโครงสร้างเหล่านี้จะมีประโยชน์ต่อการหาสูตรโครงสร้างของสารเป็น อย่างมาก

ในบรรดาธาตุอื่น ๆ ที่มีอยู่ในโมเลกุลเฉพาะฟลูออรีนและไนโตรเจนเท่านั้นที่มีผล ต่อ ¹H-NMR สเปกตรัม ฟลูออรีนมี $\gamma = \frac{1}{2}$ ดังนั้นสารประกอบที่มีฟลูออรีนอยู่ในโมเลกุลจะเกิด coupling ระหว่างฟลูออรีนกับโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงในลักษณะเช่นเดียวกับ coupling ระหว่าง โปรตอนด้วยกัน แต่ค่า H-F coupling constant จะมีขนาดใหญ่กว่าค่า H-H coupling constant มาก สำหรับไนโตรเจนซึ่งมี $\gamma = 1$ ทำให้ไนโตรเจนมี electric quadrupole moment ซึ่งมีผลทำให้ coupling ระหว่างโปรตอนที่ติดอยู่กับไนโตรเจนกับไนโตรเจนนิวเคลียสให้สัญญาณที่มีลักษณะกว้าง โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับไนโตรเจนอาจ couple กับไนโตรเจนและโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงได้ถ้า อัตราการแลกเปลี่ยนของ n-H โปรตอนเกิดขึ้นช้า

1.6 ตรวจดู UV สเปกตรัมถ้าไม่มีแถบดูดกลืนปรากฏในสเปกตรัมอาจจะตัดหมู่ ฟังก์ชันบางชนิดออกไปได้ว่าไม่มีอยู่ในโมเลกุล แต่ถ้าสารแสดงแถบดูดกลืนใน UV สเปกตรัม ให้บันทึกตำแหน่ง (λ_{max}), molar absorptivity (ϵ_{max}) และความซับซ้อนของแถบดูดกลืนเอาไว้ พยายามกำหนดหมู่โครโมฟอร์และ/หรือการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากข้อมูลเหล่านี้ โดยปกติการวิเคราะห์ข้อมูลจาก UV สเปกตรัมจะใช้ประกอบข้อมูลที่ได้จากสเปกโตรสโคปี อื่น ๆ เท่านั้น

ข้อมูลที่จะช่วยในการแปลความหมายของ UV สเปกตรัมมีดังนี้

1. สารประกอบซึ่งไม่แสดงแถบดูดกลืนเหนือ 220 nm ได้แก่สารประกอบชนิดไม่มีคอนจูเกตดังต่อไปนี้ RH , $R_2C=CR_2$, $RC\equiv CR$, RF , RCI , RBr , ROH , ROR , RNR_2 , $RC\equiv N$, $R(C=O)OH$, $R(C=O)OR$, $R(C=O)NR_2$, $R(S=O)R$

2. สารประกอบซึ่งแสดงการเปลี่ยนสถานะ $n \rightarrow \pi^*$ ที่มีความเข้มต่ำเหนือ 220 nm มีดังนี้

สารประกอบ	λ_{max}	$\log \epsilon$	ตัวอย่าง	λ_{max}	$\log \epsilon$
$R(C=O)H$	290 nm	1.2	$CH_3(C=O)H$	284 nm	1.0
$R(C=O)R$	275 nm	1.2	$CH_3(C=O)CH_3$	273 nm	1.2
RNO_2	275 nm	1.4	CH_3NO_2	274 nm	1.2

ก. การแทนที่ H ใน $R(C=O)H$ หรือ R ใน $R(C=O)R$ โดยหมู่ X หรือ O หรือ N จะทำให้เกิด hypsochromic shift ของแถบ $n \rightarrow \pi^*$ ดังนั้นแถบดูดกลืนนี้อาจจะปรากฏหรือไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมก็ได้ ตัวอย่างเช่น $CH_3(C=O)OH$ ไม่แสดงแถบดูดกลืนเหนือ 220 nm แต่ $CH_3(C=O)Cl$ จะแสดงแถบดูดกลืนที่ $\lambda_{max} 244$ nm ($\log \epsilon = 1.8$)

ข. คอนจูเกชันในสารประกอบเหล่านี้จะทำให้เกิด bathochromic shift ของแถบ $n \rightarrow \pi^*$ และแถบ $\pi \rightarrow \pi^*$ ซึ่งมีความเข้มมากกว่า โดยแถบ $\pi \rightarrow \pi^*$ จะปรากฏในย่านความยาวคลื่นที่สังเกตเห็นได้ ตัวอย่างเช่น 2-cyclohexen-1-one แสดงแถบ $\pi \rightarrow \pi^*$ ที่ $\lambda_{max} 225$ nm ($\log \epsilon = 4.0$) และแถบ $n \rightarrow \pi^*$ ที่ $\lambda_{max} 318$ nm ($\log \epsilon = 1.6$)

3. สารประกอบชนิดไม่มีคอนจูเกตซึ่งแสดงเฉพาะการเปลี่ยนสถานะ $n \rightarrow \sigma^*$ ซึ่งมีความเข้มต่ำเหนือ 220 nm มีดังนี้

สารประกอบ	λ_{max}	$\log \epsilon$	หมายเหตุ
R-I	260 nm	2.6	แถบดูดกลืนเหล่านี้มักปรากฏเป็นหัวไหล่ของแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงและมีพลังงานมากกว่า
R-SH	225 nm	2.1	
RSR	230 nm	2.0	

4. การเปลี่ยนสถานะ $\pi \rightarrow \pi^*$ ของเบนซีนมีดังนี้

λ_{max} โดยประมาณ	$\log \epsilon$ โดยประมาณ	หมายเหตุ
180 nm	4.7	E-band
200 nm	3.9	K-band
260 nm	2.2	B-band

(มักแสดงลักษณะละเอียดในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว)

ก. การแทนที่ของหมู่อะตอมชนิดไม่อิ่มตัวบนวงจะเพิ่มคอนจูเกชันทำให้เกิด bathochromic shift ของ K-band เข้าไปในย่านความยาวคลื่นที่สังเกตเห็นได้พร้อมกับมีความเข้มเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น acetophenone แสดง K-band ที่ λ_{\max} 243 nm ($\log \epsilon = 4.1$) และ B-band ที่

λ_{\max} 281 nm ($\log \epsilon = 3.0$)

ข. การแทนที่ของหมู่อะตอมชนิดอิ่มตัวอาจจะทำให้แถบดูดกลืนเลื่อนไปที่ความยาวคลื่นยาวขึ้นหรือไม่เลื่อนเลยขึ้นอยู่กับธรรมชาติของหมู่อะตอม ตัวอย่างเช่น ethylbenzene แสดง bathochromic shift เพียงเล็กน้อยของ B-band ที่ λ_{\max} 262 nm ($\log \epsilon = 2.3$) เนื่องจากไฮเพอร์คอนจูเกชัน ส่วน methoxybenzene แสดง bathochromic shift ของ K-band และ B-band ที่

λ_{\max} 222 nm ($\log \epsilon = 3.8$) และ 272 nm ($\log \epsilon = 3.2$) เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างเอ็นอีเล็กตรอนของออกซิเจนกับพายอีเล็กตรอนของวง

1.7 ให้รวบรวมข้อมูลจากข้อ 1.4–1.6 แล้วเขียน fragment ที่เป็นไปได้ทั้งหมดซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลเหล่านั้น

1.8 รวบรวมข้อมูลจากข้อ 1.1–1.7 แล้วนำ fragment มาต่อเข้าเป็นโมเลกุล ซึ่งโมเลกุลที่ได้จะต้องสอดคล้องกับข้อมูลที่มีอยู่ ถ้ามีโครงสร้างที่เป็นไปได้มากกว่า 1 โครงสร้างจะต้องหันกลับไปวิเคราะห์ข้อมูลข้างต้นอย่างละเอียดอีกครั้งหนึ่ง ตัวอย่างเช่น

ก. ตรวจสอบรูปแบบการแตกหักในแมสสเปกตรัม

ข. ตรวจสอบค่า chemical shift ที่แน่นอนและรูปแบบของ spin-spin splitting อย่างละเอียด

ค. ตรวจสอบแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัม เป็นต้น

จากการวิเคราะห์ข้อมูลอย่างละเอียดจะทำให้สามารถตัดโครงสร้างออกจนเหลือเพียง 1 โครงสร้างได้

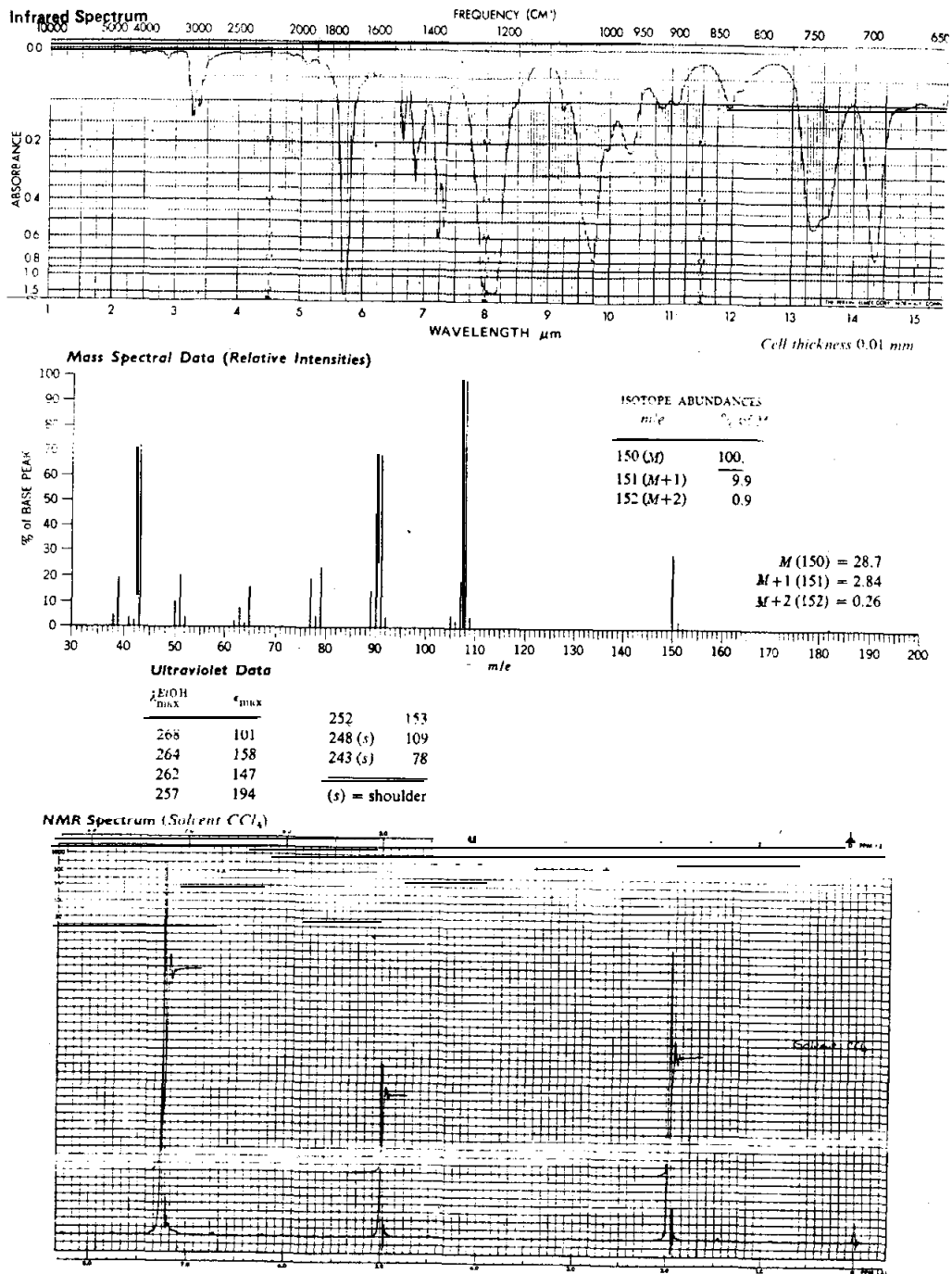
ตัวอย่างการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จาก UV, IR, NMR และแมสสเปกตรัม มีอยู่ในหัวข้อที่ 2 ในการทำโจทย์รวมในหนังสือเล่มนี้จะใช้รูปแบบการเขียนคำตอบดังแสดงในโจทย์ตัวอย่าง

กิจกรรมการเขียนที่ 1

1. จงบอกขั้นตอนการทำโจทย์ทางสเปกโทรสโกปีมาเพียงส่วน ๆ

2. ตัวอย่างการทำโจทย์ทางสเปกโทรสโกปี

ตัวอย่างที่ 1 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร ก จากสเปกตรัมในรูปที่ 10.1



รูปที่ 10.1 สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 1

แนวตอบ

ในขั้นแรกให้หาสูตรโมเลกุลของสาร ก จากแมสสเปกตรัม

MS ตรวจดูในแมสสเปกตรัมจะพบพีคของ molecular ion ปรากฏที่ m/z 150 แสดงว่า สาร ก มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 150 เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคู่แสดงว่าสาร ก จะต้องประกอบด้วยไนโตรเจนเป็นจำนวนคู่หรือไม่มีไนโตรเจนประกอบอยู่เลย เมื่อดูความอุดมสัมพัทธ์ของพีค $M : M+2$ สรุปได้ว่าไม่มีซัลเฟอร์หรือเฮโลเจนอะตอมประกอบอยู่ในสาร ก

เมื่อดูตารางที่ 1 ในภาคผนวกที่ 4 ใต้น้ำหนักโมเลกุล 150 จะพบว่ามีสูตรโมเลกุล 29 สูตรที่มีน้ำหนักโมเลกุล 150 และประกอบขึ้นด้วย C, H, N และ O เท่านั้น เนื่องจากพีค $M+1$ มีความอุดมสัมพัทธ์เป็น 9.9% ของพีค M ทำให้สามารถเลือกพิจารณาเฉพาะสูตรโมเลกุลที่มีความอุดมสัมพัทธ์ของพีค $M+1$ อยู่ในช่วง 9.0–11.0% สูตรโมเลกุลที่พิจารณาพร้อมค่า $M+1$ และ $M+2$ มีดังนี้

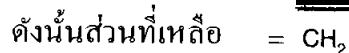
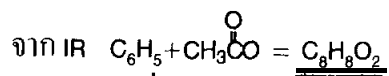
สูตรโมเลกุล	M+1	M+2
$C_7H_{10}N_4$	9.25	0.38
$C_8H_8NO_2$	9.23	0.78
$C_8H_{10}N_2O$	9.61	0.61
$C_8H_{12}N_3$	9.98	0.45
$C_9H_{10}O_2$	9.96	0.84
$C_9H_{12}NO$	10.34	0.68
$C_9H_{14}N_2$	10.71	0.52

เราสามารถตัดสูตรโมเลกุลออก 3 สูตรเพราะประกอบขึ้นด้วยไนโตรเจนเป็นจำนวนคี่ ถ้าพิจารณาจากความอุดมสัมพัทธ์ของพีค $M+2$ ซึ่งเป็น 0.9% ของพีค M สูตรโมเลกุลที่สอดคล้องกับข้อมูลนี้มากที่สุดคือ $C_9H_{10}O_2$ ซึ่งถือได้ว่าเป็นสูตรโมเลกุลของสาร ก จากสูตรโมเลกุลที่ได้คำนวณหา D.B.E. ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{D.B.E.} &= \frac{1}{2} (2n_4 + n_3 - n_1 + 2) \\ &= \frac{1}{2} (18 - 10 + 2) = 5 \end{aligned}$$

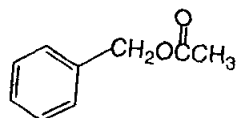
จากความเข้มของพีค molecular ion และค่า D.B.E. ที่คำนวณได้แสดงว่าจะต้องมีวงอะโรแมติก 1 วงอยู่ในโมเลกุล

IR แสดงแถบการยืด C=O ที่ประมาณ 1745 cm^{-1} จากสูตรโมเลกุลพบว่าเมื่อออกซิเจนอยู่ 2 อะตอมแสดงว่าสาร ก น่าจะเป็นเอสเทอร์ ข้อสรุปนี้ยืนยันได้โดยพิจารณาย่านความถี่ของแถบการยืด C-O-C เมื่อตรวจดูจากสเปกตรัมจะพบแถบดูดกลืนที่มีลักษณะใหญ่และกว้างที่ประมาณ 1225 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะของอะซีเตต แถบดูดกลืนซึ่งมีขนาดใหญ่ 2 แถบที่ประมาณ 749 cm^{-1} และ 697 cm^{-1} แสดงว่าเป็นวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ ถ้าพิจารณาดำแหน่งของแถบการยืด C=O จะพบว่าหมู่คาร์บอนิลอยู่ในลักษณะไม่คอนจูเกตกับวงเบนซีน ข้อมูลนี้ได้รับการยืนยันจากความยาวคลื่นและความเข้มของแถบดูดกลืนใน UV สเปกตรัมซึ่งทำให้ตัดข้อสงสัยว่าสารจะเป็นคีโตนออกได้ ถ้าห้ข้อมูลที่ได้จาก IR สเปกตรัม (C_6H_5- และ $\text{CH}_3\text{CO}-$) ออกจากสูตรโมเลกุลจะได้ว่า



ถ้านำหมู่ $-\text{CH}_2-$ ไปวางกันอยู่ระหว่างวงเบนซีนกับหมู่อะซีเตตจะได้สูตรโครงสร้าง

ดังนี้

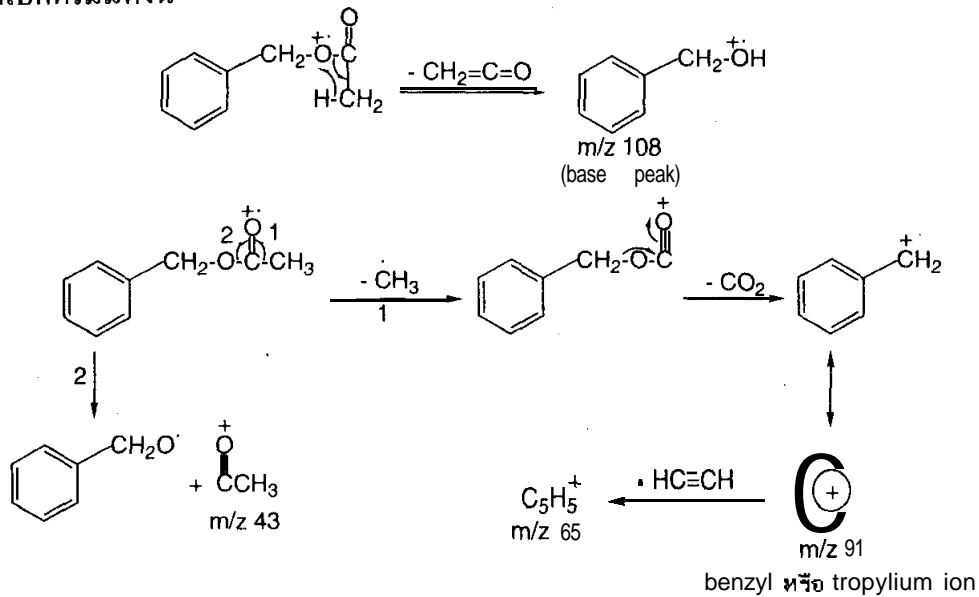


NMR สูตรโครงสร้างข้างบนนี้ยืนยันได้จาก $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมซึ่งแสดงแถบดูดกลืน 3 แถบดังนี้

แถบดูดกลืน (δ)	รูปแบบการแตกออก	อินทิกรัล	โปรตอนที่กำหนด
7.22	singlet	5	อะโรแมติกโปรตอน (C_6H_5-)
5.00	singlet	2	เมทิลีนโปรตอนซึ่งถูกขนาบด้วยหมู่ฟีนิลและหมู่อะซีเตต ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{CH}_3$)
1.96	singlet	3	เมทิลโปรตอน ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$)

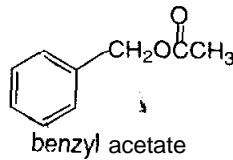
MS เราสามารถยืนยันเพิ่มเติมโดยหันกลับไปวิเคราะห์แมสสเปกตรัมและรูปแบบการแตกหักอย่างละเอียด (ดูภาคผนวกที่ 4 ประกอบ) กระบวนการแตกหักที่ทำให้เกิดพีคใน

แมสสเปกตรัมมีดังนี้



หลักฐานเพิ่มเติมสำหรับวงเบนซีนที่พบในแมสสเปกตรัมคือพีคที่ m/z 77, 78 และ 79 จาก UV สเปกตรัมแถบดูดกลืนที่ปรากฏเกิดจากการเปลี่ยนสถานะ $\pi \rightarrow \pi^*$ ของวงเบนซีน

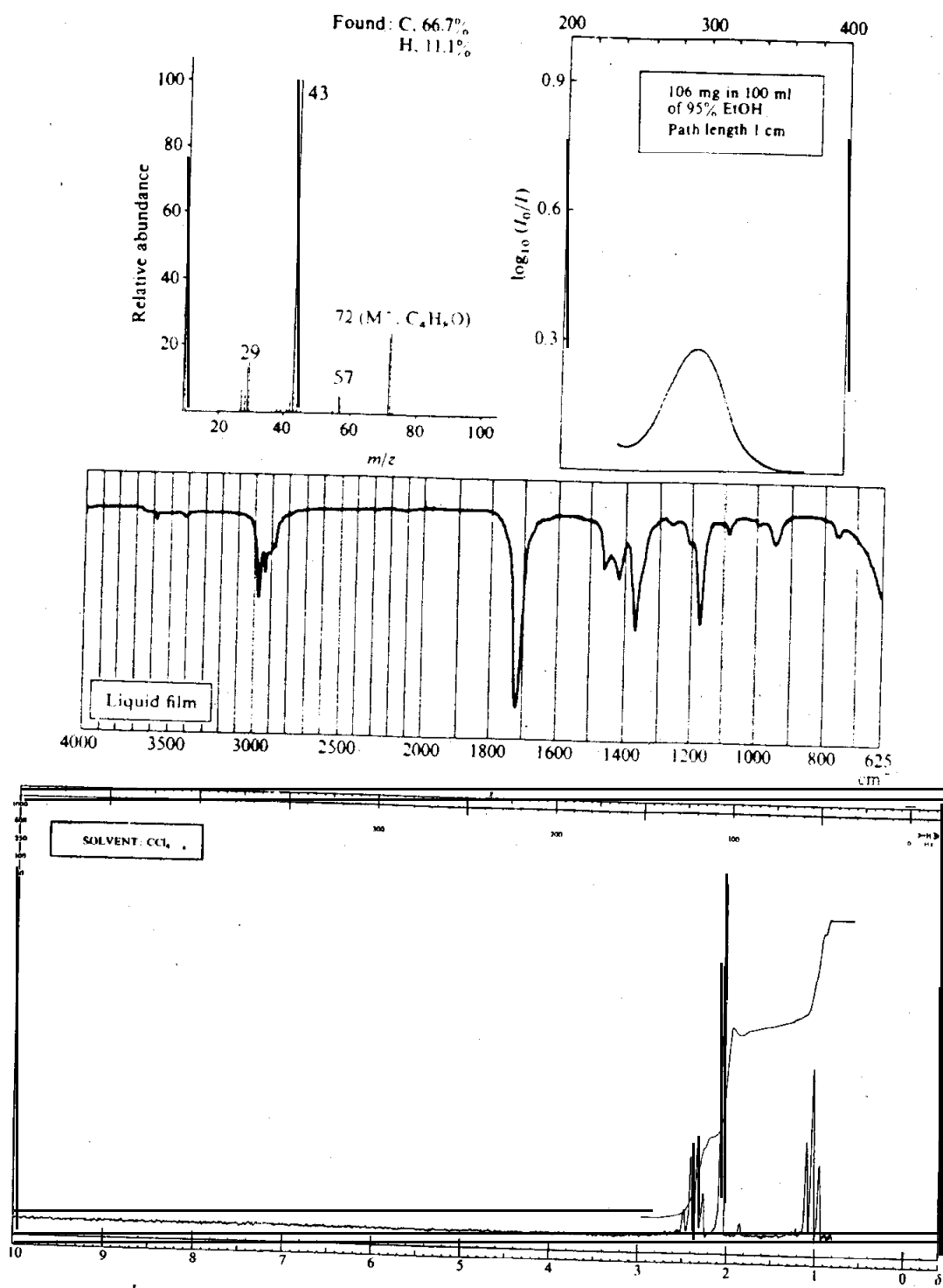
ข้อมูลทั้งหมดยืนยันว่าสูตรโครงสร้างของสาร ก คือ



ขั้นตอนการทำโจทย์ข้อนี้อาจต่างไปจากที่กล่าวถึงข้างต้นนี้ก็ได้ ตัวอย่างเช่นเมื่อทราบสูตรโมเลกุลของสาร ก พีคที่ δ 7.22 ใน NMR สเปกตรัมแสดงว่ามีวงเบนซีนในสาร ก ข้อมูลนี้ยืนยันได้จากแถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวงเบนซีนใน UV สเปกตรัม base peak ในแมสสเปกตรัมเป็นพีคที่เกิดจากการจัดตัวใหม่และพีคที่ m/z 91 แสดงว่ามีหมู่เบนซิล ($C_6H_5CH_2-$) ในสาร ก พีคที่มีความเข้มสูงที่ m/z 43 แสดงว่ามีหมู่ CH_3CO- ข้อมูลอันหลังนี้ยืนยันได้จากการปรากฏของแถบการยืด $C=O$ ใน IR สเปกตรัม เมื่อหักหมู่เบนซิลและหมู่อะเซทิลออกจากสูตรโมเลกุลจะเหลือมวลเพียง 16 หน่วยมวลซึ่งได้แก่ออกซิเจนอะตอม หันกลับไปพิจารณา IR สเปกตรัมอีกครั้งจะทำให้สามารถนำส่วนต่างๆ มาประกอบเป็นโมเลกุลโดยไม่มีปัญหา

ข้อควรสังเกตนักศึกษาอาจเขียนสูตรโครงสร้างที่เป็นไอโซเมอร์กันหลายโครงสร้างในขั้นแรก แล้วค่อยตัดโครงสร้างออกตามข้อมูลที่ได้จากสเปกตรัมต่างๆ

ตัวอย่างที่ 2 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร ข จากสเปกตรัมในรูปที่ 10.2



รูปที่ 10.2 สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 2

แนวตอบ

การวิเคราะห์การเผาไหม้พบว่าสาร ข ประกอบด้วย C 66.7% และ H 11.1% และจากแมสสเปกตรัมสาร ข มีน้ำหนักโมเลกุล 72 ดังนั้นสาร ข ประกอบด้วย

$$\text{จำนวนอะตอมของคาร์บอน} = \frac{66.7 \times 72}{100 \times 12} = 4.0$$

$$\text{จำนวนอะตอมของไฮโดรเจน} = \frac{11.1 \times 72}{100 \times 1} = 8.0$$

$$\text{จำนวนอะตอมของออกซิเจน} = \frac{(100 - 66.7 - 11.1) \times 72}{100 \times 16} = 1.0$$

สูตรโมเลกุลของสาร ข คือ C_4H_8O จำนวน D.B.E. = $\frac{1}{2}(8 - 8 + 2) = 1$ แสดงว่าสาร ข มีพันธะคู่ 1 พันธะหรือวง 1 วง

UV แสดงแถบดูดกลืน 1 แถบที่ λ_{\max} 295 nm ส่วนค่า ϵ ของแถบดูดกลืนนี้คำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$E = \frac{\text{absorbance} \times \text{น้ำหนักโมเลกุล}}{\text{ความเข้มข้นของสาร (มก./มล.)} \times \text{ความยาวของเซลล์ (ซม.)}}$$

ถ้าแทนค่าในสมการนี้จะได้ว่า

$$= \frac{0.28 \times 72}{1.06 \times 1} = 19$$

ค่า ϵ ที่ต่ำเป็นลักษณะเฉพาะของการเปลี่ยนสถานะ $n \rightarrow \pi^*$ ของคีโตนหรืออัลดีไฮด์ชนิดอิ่มตัว แต่บ่อยครั้งข้อมูลจาก UV สเปกตรัมตามลำพังไม่อาจเชื่อถือได้ เพราะแถบดูดกลืนที่ปรากฏให้เห็นอาจเกิดจากสารมลทินซึ่งไม่สามารถตรวจพบโดยเทคนิคอื่น ๆ อย่างไรก็ตามข้อมูลจาก UV สเปกตรัมในกรณีนี้ได้รับการยืนยันจากสเปกโตรสโคปีอื่น ๆ

IR แสดงแถบการยืด $C=O$ ซึ่งมีความเข้มสูงที่ 1715 ซม^{-1} ตำแหน่งของแถบดังกล่าวนี้แสดงว่าสาร ข น่าจะเป็นคีโตน เพราะถ้าสาร ข เป็นอัลดีไฮด์แถบการยืด $C=O$ จะปรากฏที่ความถี่สูงกว่า 1715 ซม^{-1} และจะต้องมีแถบการยืด $-C-H$ 2 แถบในย่านความถี่ $2700-2900 \text{ ซม}^{-1}$

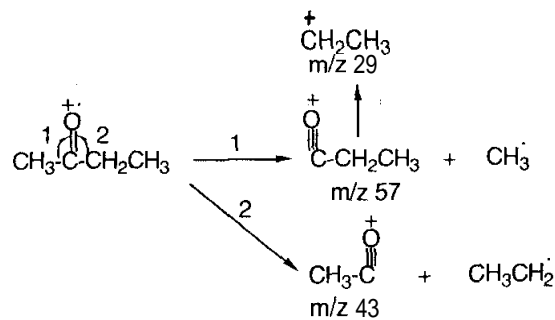
NMR สเปกตรัมไม่แสดงแถบดูดกลืนในย่าน δ 9-10 แสดงว่าไม่มีอัลดีไฮด์โปรตอน ข้อมูลนี้สนับสนุนข้อมูลจาก IR ว่าสาร ข เป็นคีโตน เนื่องจาก D.B.E. = 1 และมีออกซิเจนเพียง 1 อะตอม ดังนั้นหมู่ฟังก์ชันที่มีในสาร ข คือหมู่คาร์บอนิลของคีโตนเท่านั้น สำหรับโครงสร้างของคาร์บอนส่วนที่เหลือกำหนดได้จากแถบดูดกลืนใน NMR สเปกตรัมดังนี้

แอมพลิจูด (δ)	รูปแบบการแตกออก	อินทิกรัล	โปรตอนที่กำหนด
2.4	quartet	2	CH ₃ CH ₂ CO-
2.09	singlet	3	CH ₃ CO-
1.04	triplet	3	CH ₃ CH ₂ CO-

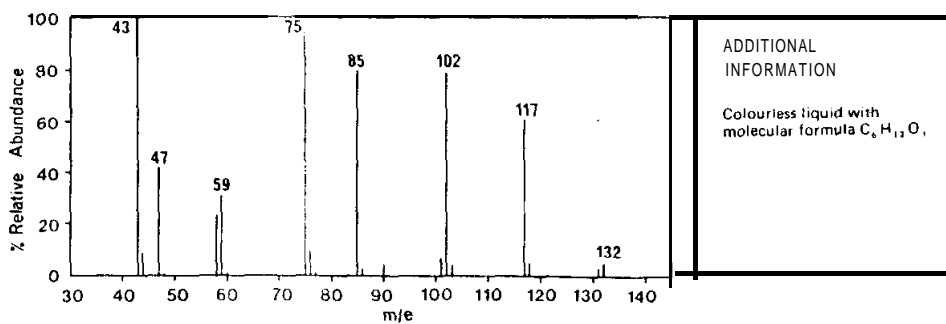
หมายเหตุ ถ้าพบพีค 1:3:3:1 quartet และพีค 1:2:1 triplet ซึ่งมี integration เป็น 2 และ 3 โปรตอนตามลำดับแสดงว่ามีหมู่เอทิลเกาะติดอยู่กับคาร์บอนอะตอมซึ่งไม่มีไฮโดรเจนอะตอมเกาะอยู่ เพราะพีคเหล่านี้จัดเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่เอทิล

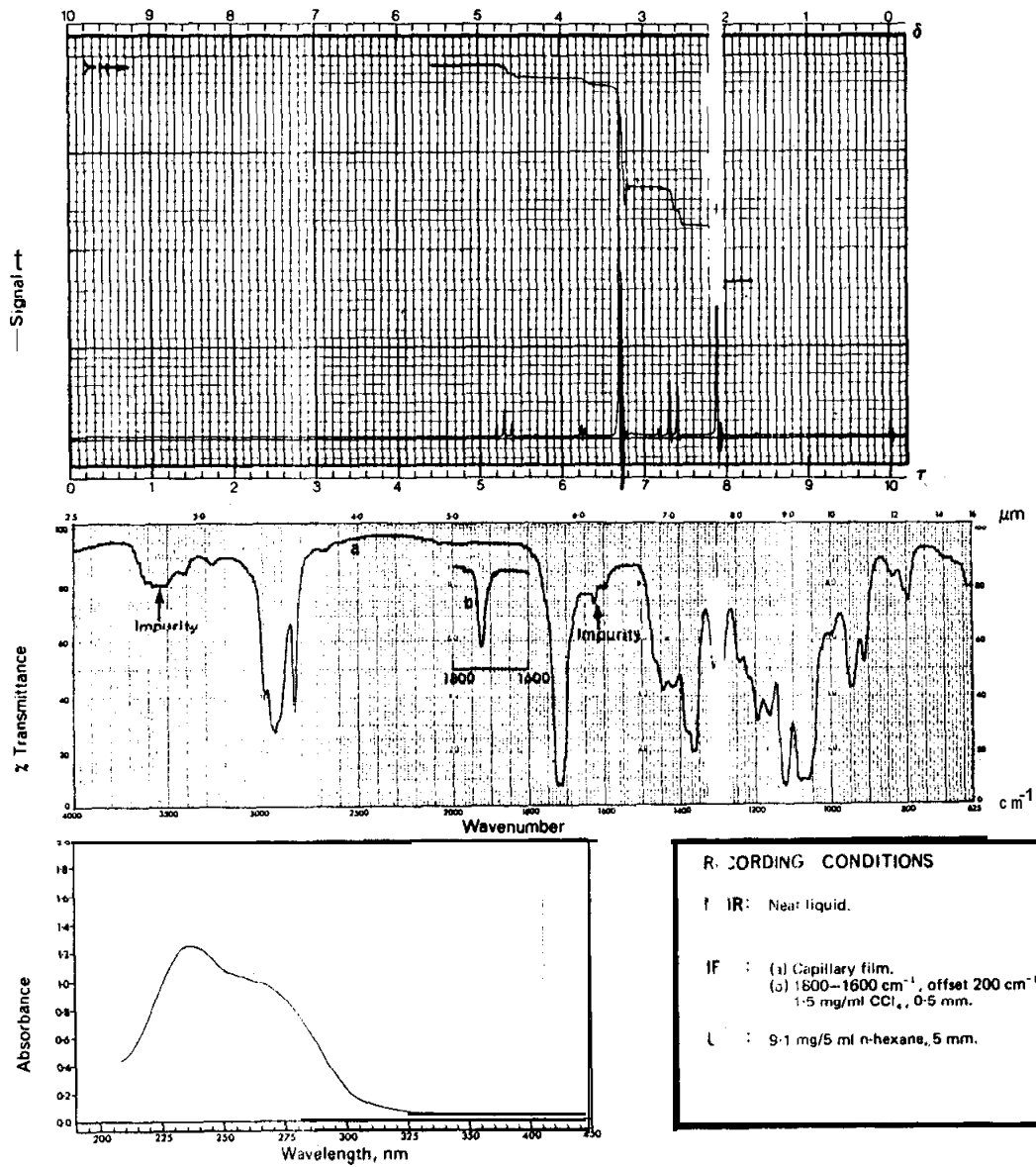
ข้อมูลจาก NMR สเปกตรัมแสดงว่าสาร ข คือ methyl ethyl ketone, CH₃COCH₂CH₃

MS สูตรโครงสร้างของสาร ข สามารถยืนยันได้จากแมสสเปกตรัม สำหรับกระบวนการแตกหักที่ทำให้เกิดพีคต่าง ๆ มีดังนี้



ตัวอย่างที่ 3 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร ค จากสเปกตรัมในรูปที่ 10.3





รูปที่ 10.3 สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 3

แนวตอบ

จากสูตรโมเลกุล $C_6H_{12}O_3$ กำหนดหา D.B.E. ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{D.B.E.} &= \frac{1}{2}(2n_4 + n_3 - n_1 + 2) \\ &= \frac{1}{2}(12 - 12 + 2) = 1 \end{aligned}$$

D.B.E. = 1 แสดงว่าจะต้องมีพันธะคู่ 1 พันธะหรือวง 1 วงอยู่ในโมเลกุลของสาร ค IR แถบการยืด $C=O$ ที่ 1725 cm^{-1} และแถบการงอ $C-H$ ของหมู่เมทิลที่ 1380 cm^{-1} ที่มีความเข้มสูงแสดงว่าเป็นเมทิลคีโตน เนื่องจากหมู่คาร์บอนิลของคีโตนมี D.B.E. = 1 ดังนั้น สาร ค จะต้องเป็นอะไซคลิก สำหรับออกซิเจนอีก 2 อะตอมที่เหลือในสูตรโมเลกุลจะอยู่ในรูปอีเทอร์ซึ่งยืนยันได้จากแถบการยืด $C-O$ ในย่านความถี่ $1050-1120 \text{ cm}^{-1}$ นอกจากนี้ยังพบว่าสาร ค มีหมู่เมทอกซีประกอบอยู่ด้วยเพราะมีแถบการยืด $C-H$ ที่ 2840 cm^{-1}

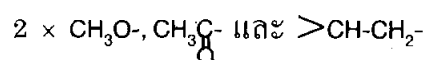
สรุปส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้จาก IR มีดังนี้
 CH_3O- และ $R'OCH_3$

NMR แสดงแถบดูดกลืน 4 แถบดังนี้

แถบดูดกลืน (δ)	รูปแบบการแตกออก	อินทิกรัล	โปรตอนที่กำหนด
4.7	triplet	1	$>CH-CH_2-$ ($J=6 \text{ Hz}$)
3.3	singlet	6	CH_3-O-R มี 2 หมู่
2.65	doublet	2	$>CH-CH_2-$ ($J=6 \text{ Hz}$)
2.1	singlet	3	CH_3-C-

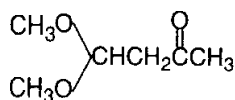
หมายเหตุ โปรตอนที่ทำให้เกิดพีคที่ δ 4.7 และ 2.65 ppm. จะ couple กันเพราะมีค่า J เท่ากัน พีคที่ δ 3.3 มี 6 โปรตอนแสดงว่ามีหมู่เมทอกซี 2 หมู่อยู่ในโมเลกุล

สรุปส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้จาก NMR มีดังนี้

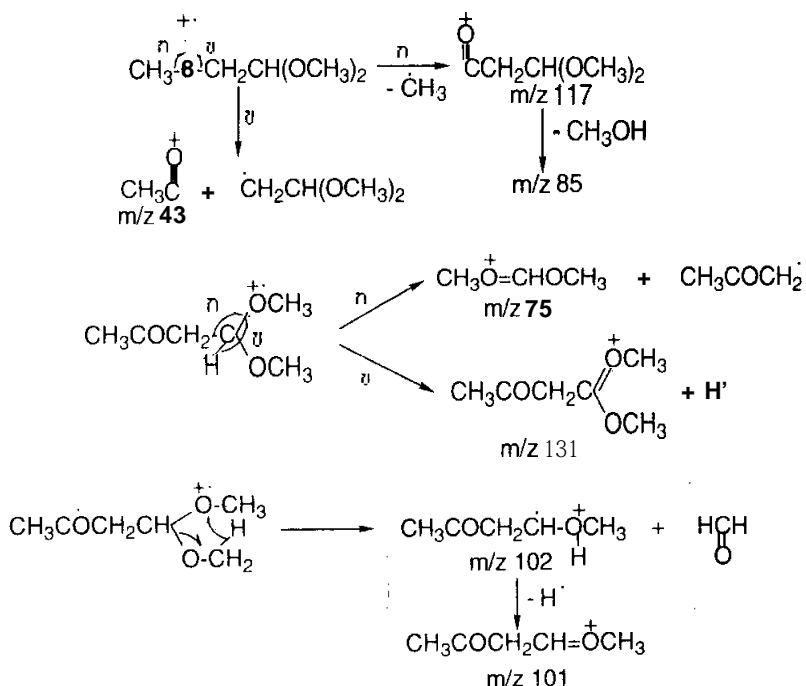


จากค่า chemical shift ของโปรตอนใน $>CH-CH_2-$ ยืนยันว่าเมทิลีนโปรตอนจะต้อง
 ต่อโดยตรงกับ $CH_3C=O$

ดังนั้นสูตรโครงสร้างของสาร ค น่าจะเป็นดังนี้



MS ยืนยันสูตรโครงสร้างข้างบนนี้ เพราะกระบวนการแตกหักของสาร ค ทำให้เกิด
 พีกต่าง ๆ ในแมสสเปกตรัมดังนี้



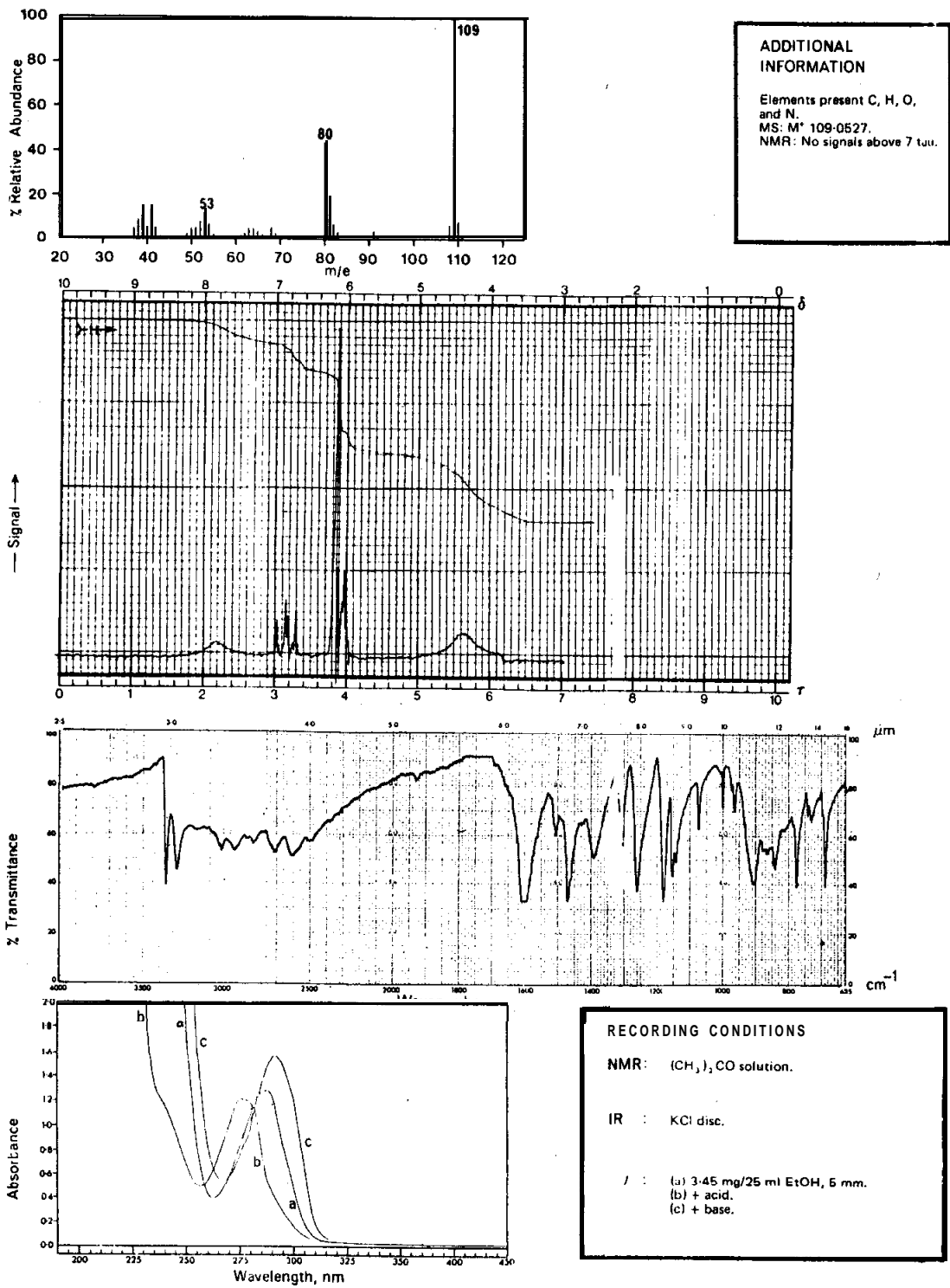
UV แสดงแถบดูดกลืน 2 แถบที่ λ_{max} 235 และ 275 nm แถบดูดกลืนแถบหลังมี
 ลักษณะเป็นหัวไหล่ของแถบแรก ค่า ϵ ของแถบดูดกลืนที่ λ_{max} 235 nm คำนวณได้ดังนี้

$$\epsilon = \frac{1.26 \times 132}{9.1/5 \times 0.5} = 182.77$$

หมายเหตุ เนื่องจากแถบดูดกลืนที่ 275 nm มีลักษณะเป็นหัวไหล่จึงไม่สามารถ
 คำนวณค่า ϵ

แถบดูดกลืนที่ λ_{max} 235 และ 275 nm เกิดจากการเปลี่ยนสถานะ $n \rightarrow \pi^*$ ของหมู่
 เมทอกซี ($-OCH_3$) และการเปลี่ยนสถานะ $\pi \rightarrow \pi^*$ ของหมู่คาร์บอนิลของคีโตนตามลำดับ

ตัวอย่างที่ 4 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร จากสเปกตรัมในรูปที่ 10.4



รูปที่ 10.4 สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 4

แนวตอบ

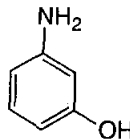
จากน้ำหนักโมเลกุลของสาร $= 109.0527$ จะได้สูตรโมเลกุลของสาร เป็น C_6H_7NO ซึ่งคำนวณ D.B.E. ได้ดังนี้

$$D.B.E. = \frac{1}{2}(12+1-7+2) = 4$$

จากความเข้มของพีคของ molecular ion และค่า D.B.E. ที่คำนวณได้แสดงว่าสาร จะต้องประกอบขึ้นด้วยวงเบนซีน 1 วง

IR แถบการยืด N-H ที่ 3300 และ 3360 cm^{-1} แสดงว่าไนโตรเจนอะตอมในสาร อยู่ในรูป $-NH_2$ (หมู่เอมีโนปฐมภูมิ) นอกจากนี้ยังพบแถบการงอ N-H ที่ 1600 cm^{-1} ส่วนออกซิเจนอะตอมในสาร จะอยู่ในรูปฟีนอล แม้แถบการยืด O-H ที่ปรากฏในสเปกตรัมนี้จะมีลักษณะคล้ายหมู่ $-CO_2H$ แต่ในสูตรโมเลกุลมีออกซิเจนเพียง 1 อะตอม ดังนั้นแถบการยืด O-H ที่ปรากฏจะต้องเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลของฟีนอลเท่านั้น สำหรับแถบดูดกลืนที่ยืนยันว่าสาร เป็นสารประกอบอะโรมาติกคือแถบการยืด $C=C$ ของวงอะโรมาติกที่ 1500 และ 1600 cm^{-1} และแถบการงอออกกระนาบ C-H ที่ 690 และ 775 cm^{-1} รูปแบบของแถบการงอออกกระนาบ C-H แสดงว่าเป็นวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบเมตาหรือวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ จากสูตรโมเลกุลและหมู่ฟังก์ชันซึ่งวิเคราะห์ได้จาก IR สรุปได้ว่าวงเบนซีนจะต้องมีหมู่แทนที่ 2 หมู่อยู่แบบเมตา ตามความเป็นจริงวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบเมตาจะมีแถบการงอออกกระนาบ C-H เพิ่มอีก 1 แถบที่ 870 cm^{-1} แต่ในสเปกตรัมนี้แถบที่ 870 cm^{-1} ไม่ชัดเจนนัก

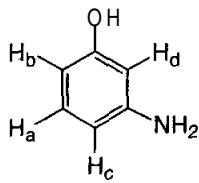
สูตรโครงสร้างของสาร คือ



NMR แสดงแถบดูดกลืน 3 แถบดังนี้

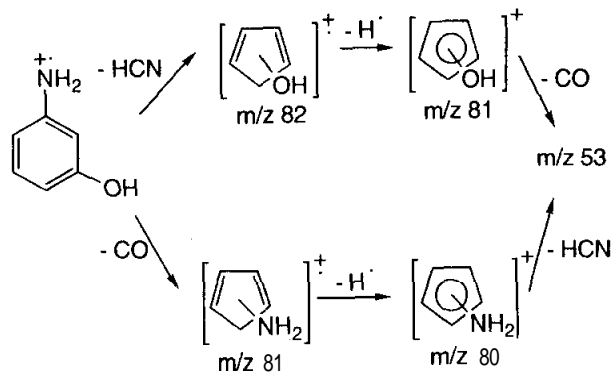
แถบดูดกลืน (δ)	รูปแบบการแตกออก	อินทิกรัล	โปรตอนที่กำหนด
7.8	broad singlet	1	ไฮดรอกซิลโปรตอน ($-OH$)
6-7	multiplet	4	อะโรมาติกโปรตอน
4.4	broad singlet	2	เอมีโนโปรตอน ($-NH_2$)

หมายเหตุ ถ้าพิจารณารูปแบบการแตกออกของอะโรเมติกโปรตอนอย่างละเอียด อาจกำหนดตำแหน่งของอะโรเมติกโปรตอนแต่ละตัวได้ดังนี้



Ha δ 6.65 (quartet, $J_{ab} \approx J_{ac} = 8$ Hz)
 Hb, Hc δ 6.1 (singlet)
 Hd δ 6.05 (quintet, meta coupling)

MS ยืนยันสูตรโครงสร้างของสาร ง เพราะกระบวนการแตกหักจากสูตรโครงสร้างนี้ จะทำให้เกิดพีคต่าง ๆ ดังปรากฏในแมสสเปกตรัม



UV เมื่อเติมเบสแถบดูดกลืนจะเกิด bathochromic shift เพราะ ArOH ถูกเปลี่ยนไปเป็น ArO⁻ แต่เมื่อเติมกรดแถบดูดกลืนจะเกิด hypsochromic shift เพราะ ArNH₂ ถูกเปลี่ยนไปเป็น ArNH₃⁺

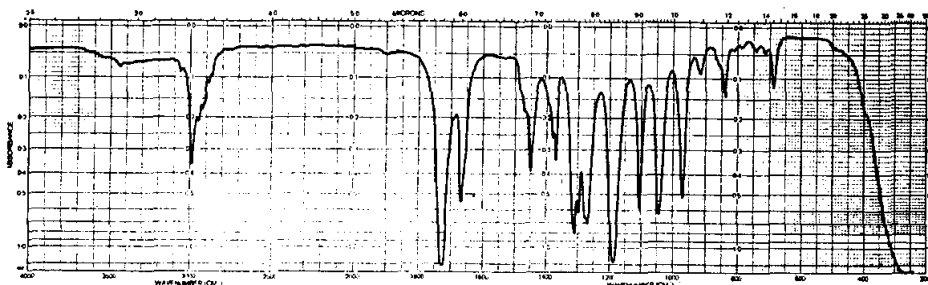
ใน UV แถบดูดกลืนที่ λ_{max} 290 nm (กราฟเส้น a) มีค่า ϵ กำหนดได้ดังนี้

$$\epsilon = \frac{1.3 \times 10^9}{\frac{(3.45) \times 0.5}{25}} = 2053.6$$

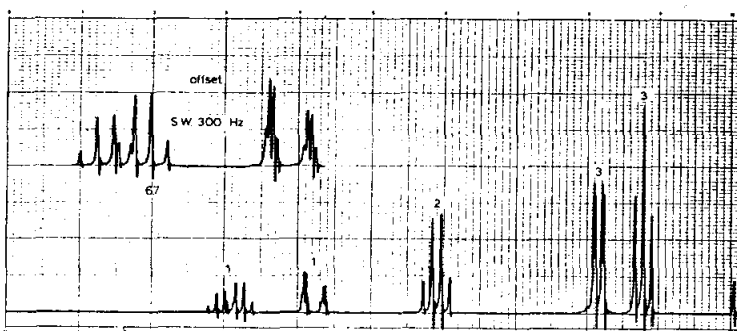
แถบดูดกลืนที่ λ_{max} 290 nm ($\epsilon = 2053$) คือ B-band ของวงเบนซีน

ตัวอย่างที่ 5 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร จ จากสเปกตรัมในรูปที่ 10.5 สาร จ มีสูตรโมเลกุล $C_6H_{10}O_2$

IR SPECTRUM



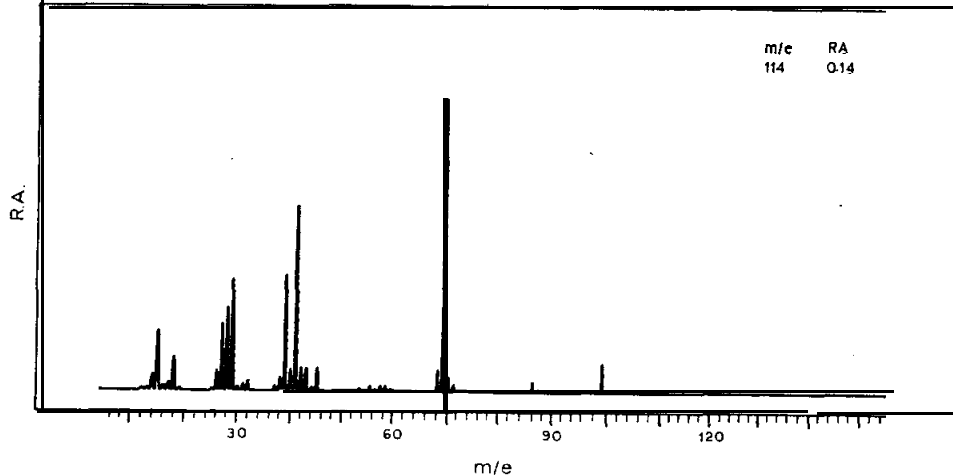
NMR SPECTRUM



IRHASE
liquid film

NMR SOLVENT
ccl₄

MASS SPECTRUM



UV DATA

no λ_{max} above 220 nm

NOTES

รูปที่ 10.5 สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 5

แนวตอบ

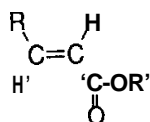
จากสูตรโมเลกุล $C_6H_{10}O_2$ ค่า D.B.E. คำนวณได้ดังนี้

$$D.B.E. = \frac{1}{2}(12 - 10 + 2) = 2$$

จากค่า D.B.E. ที่คำนวณได้แสดงว่าสาร จ อาจประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ 2 พันธะ หรือพันธะคู่ 1 พันธะและวง 1 วง หรือวง 2 วงหรือพันธะสาม 1 พันธะ

IR แถบการยืด $C=O$ ที่ 1725 cm^{-1} และแถบการยืด $C-O$ ที่ 1188 และ 1265 cm^{-1} แสดงว่าสาร จ เป็นเอสเทอร์ ส่วนแถบการยืด $C=C$ ที่ 1665 cm^{-1} แสดงว่ามีพันธะคู่ $C=C$ อยู่ในโมเลกุลโดยพันธะคู่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่เกาะอยู่ในลักษณะทรานส์ เพราะมีแถบการงอของ $C-H$ ปรากฏให้เห็นที่ 968 cm^{-1} แถบการยืด $C-H$ ที่ $2860-2985 \text{ cm}^{-1}$ และแถบการงอ $C-H$ ที่ 1375 cm^{-1} และ 1450 cm^{-1} ยืนยันว่ามีหมู่แอลคิลอยู่ในโมเลกุล ถ้าพิจารณาตำแหน่งของแถบการยืด $C=O$ แสดงว่าเป็นเอสเทอร์ชนิดที่มีคอนจูเกต

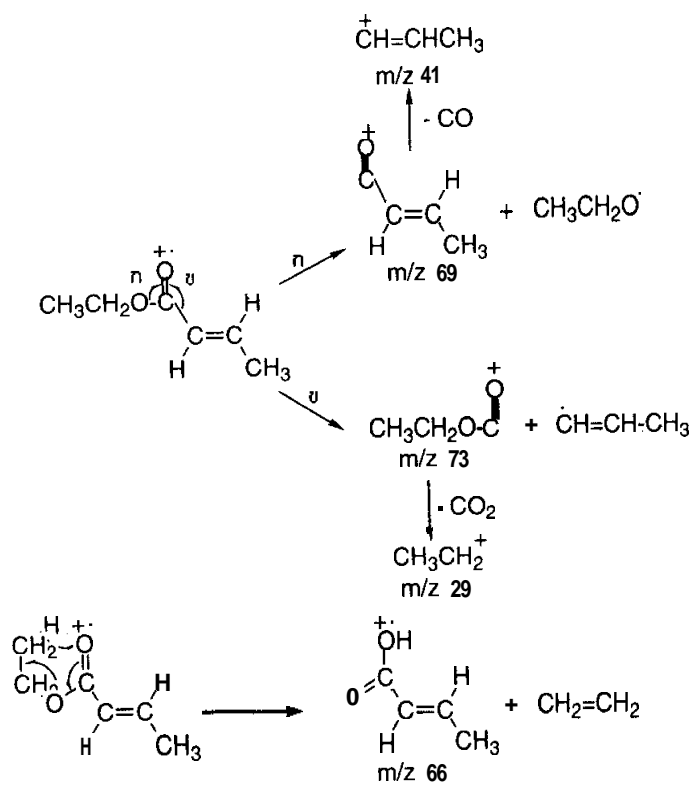
ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้จาก IR มีดังนี้



NMR แสดงแถบดูดกลืนเพียง 4 แถบดังนี้

แถบดูดกลืน (δ)	รูปแบบการแตกออก	อินทิกรัล	โปรตอนที่กำหนด
1.24	triplet	3	a ($J_{ac}=6.8 \text{ Hz}$)
1.88	doublet of doublet	3	b ($J_{bd}=1.7 \text{ Hz}$, $J_{be}=6.8 \text{ Hz}$)
4.13	quartet	2	c
5.81	doublet of quartet	1	d ($J_{de}=16.0 \text{ Hz}$)
6.95	doublet of quartet	1	e

จากข้อมูลข้างบนนี้สูตรโครงสร้างของสาร จ คือ

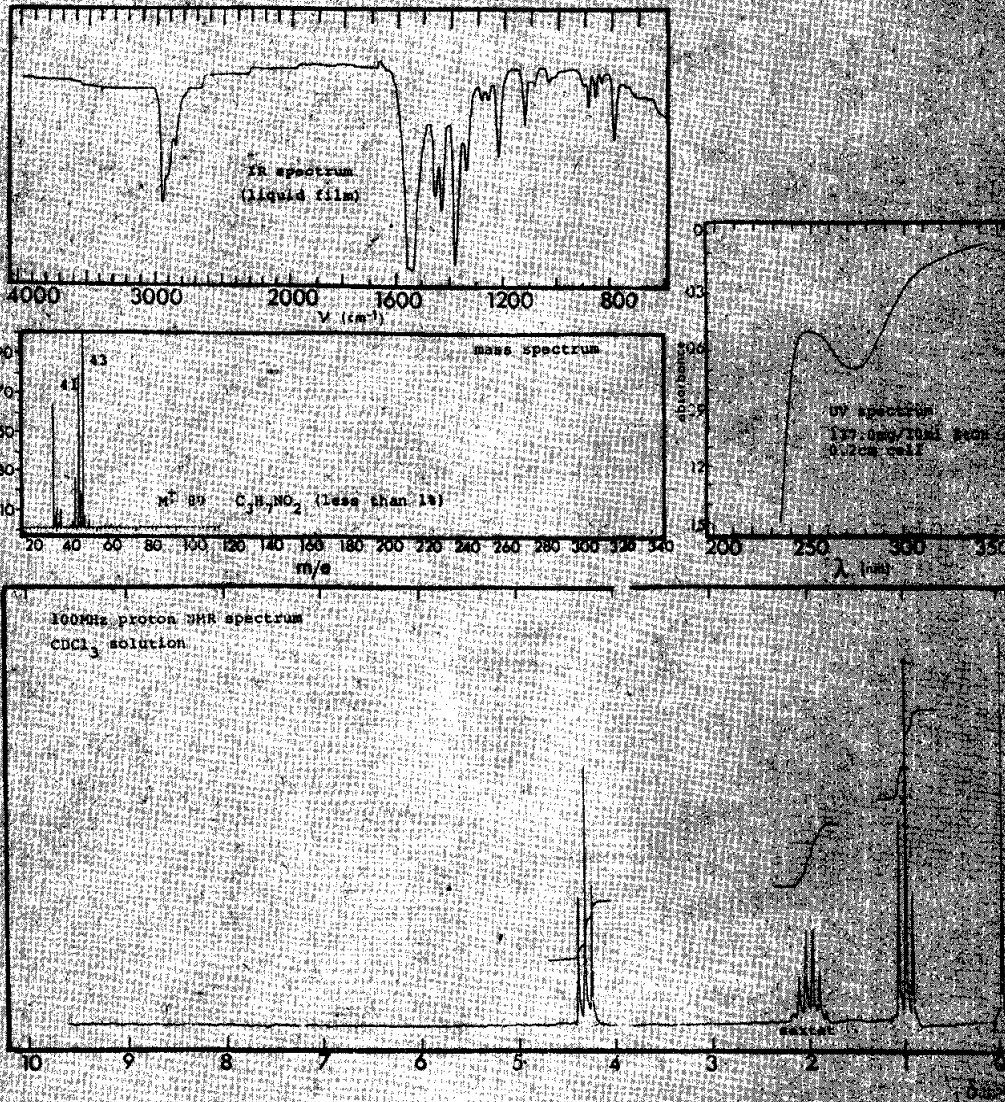


UV การเปลี่ยนสถานะ $n \rightarrow \pi^*$ ของเอสเทอร์ชนิดที่มีคอนจูเกตอาจแสดงแถบดูดกลืนที่ λ_{max} ต่ำกว่า 220 nm

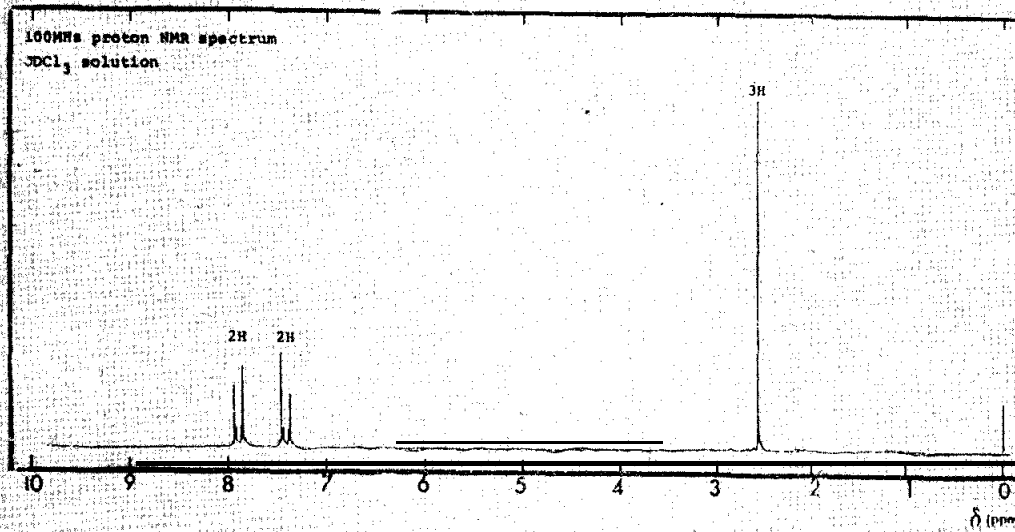
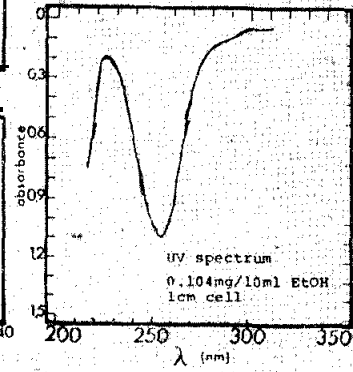
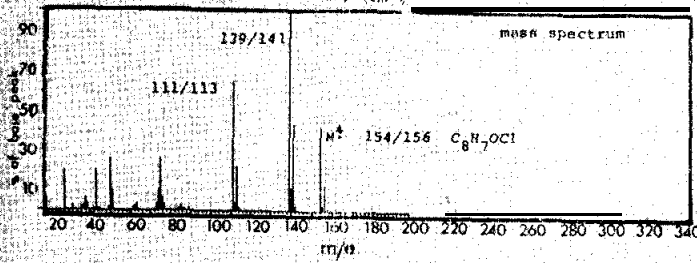
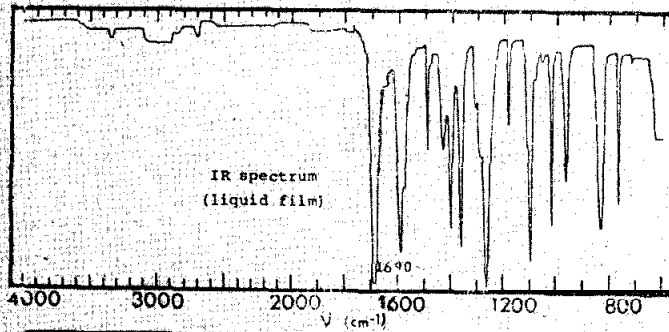
กิจกรรมการเรียนรู้ 2

จงหาสูตรโครงสร้างของสารจาก UV, IR, ¹H-NMR และแมสสเปกตรัม

1. C₈H₉NO₂



2. C_8H_7OCl



สรุป

1. ขั้นตอนในการทำโจทย์ทางสเปกโทรสโกปีมีดังนี้

1.1. ถ้าทราบสูตรโมเลกุลของสาร ให้คำนวณหาจำนวนของ D.B.E. จากสมการ

ต่อไปนี้

$$\text{D.B.E.} = \frac{1}{2}(2n_4 + n_3 - n_1 + 2)$$

เมื่อ n_4, n_3 และ n_1 คือจำนวนของอะตอมที่มีเวเลนซ์เป็น 4, 3 และ 1 ตามลำดับ

1.2 ถ้าทราบเปอร์เซ็นต์ของธาตุจากการเผาไหม้ ให้หาสูตรโมเลกุลของสารจากการคำนวณหาจำนวนอะตอมของธาตุแต่ละชนิด (ได้แก่ C, H, N, S, P, เฮโลเจน และโลหะ) จากสมการต่อไปนี้

$$\text{จำนวนอะตอมของธาตุ A} = \frac{(\%A) \times (\text{น้ำหนักโมเลกุลของสารอินทรีย์})}{(100\%) \times (\text{น้ำหนักอะตอมของธาตุ A})}$$

$$\text{และจำนวนอะตอมของออกซิเจน} = \frac{(100\% - \%C - \%H - \%N) \times (\text{น้ำหนักโมเลกุล})}{(100\%) \times 16}$$

หมายเหตุ ถ้าไม่ทราบน้ำหนักโมเลกุลของสารอินทรีย์ เราจะทราบเพียงสูตรเอมพิริคัลของสารเท่านั้น

1.3 ถ้าไม่ทราบน้ำหนักโมเลกุล, สูตรโมเลกุลและเปอร์เซ็นต์ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ ให้ตรวจสอบแมสสเปกตรัมเพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลและสูตรโมเลกุลของสาร นอกจากนี้ยังอาจทราบจำนวนสูงสุดของคาร์บอนอะตอมและ/หรือชนิดของเฮเทอโรอะตอม (N, S และ เฮโลเจน) ซึ่งประกอบอยู่ในโมเลกุลจากแมสสเปกตรัมด้วย

1.4 ตรวจสอบ IR สเปกตรัมในย่านความถี่ 1500–4000 cm^{-1} เพื่อวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล นอกจากนี้อาจทราบรูปแบบการจัดตัวของอะตอมหรือหมู่อะตอมบนพันธะคู่ของอัลคีนหรือบนวงอะโรแมติกจากย่านความถี่ 600–1000 cm^{-1}

1.5 ตรวจสอบ NMR สเปกตรัมเพื่อวิเคราะห์หาชนิดของโปรตอนจากค่า chemical shift, อัตราส่วนของจำนวนโปรตอนแต่ละชนิดจากเส้นอินทิกรัล, จำนวนโปรตอนข้างเคียงจากรูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR และตำแหน่งสัมพัทธ์ของโปรตอนที่ couple กันจากค่า coupling constant (J)

1.6 ตรวจสอบ UV สเปกตรัมเพื่อวิเคราะห์หาโครโมฟอร์ที่มีอยู่ในสารอินทรีย์

1.7 เขียน fragment ที่เป็นไปได้ทั้งหมดจากข้อมูลในข้อ 1.4–1.6

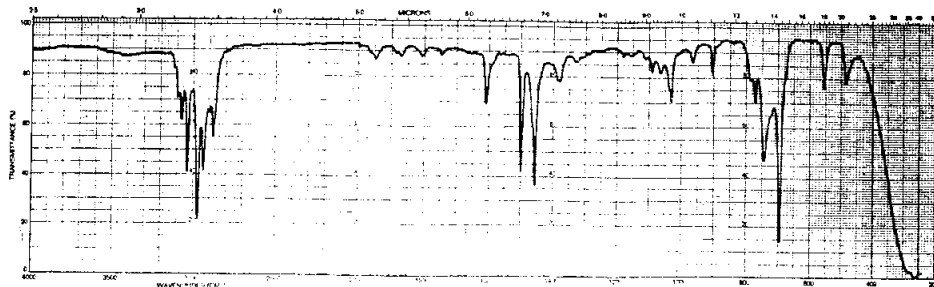
1.8 เขียนสูตรโครงสร้างของสารที่เป็นไปได้โดยนำ fragment จากข้อ 1.7 มาต่อเข้าด้วยกัน และตรวจสอบว่าสูตรโครงสร้างใดให้ข้อมูลตรงตามที่ปรากฏในสเปกตรัมประเภทต่าง ๆ

แบบฝึกหัดท้ายบท

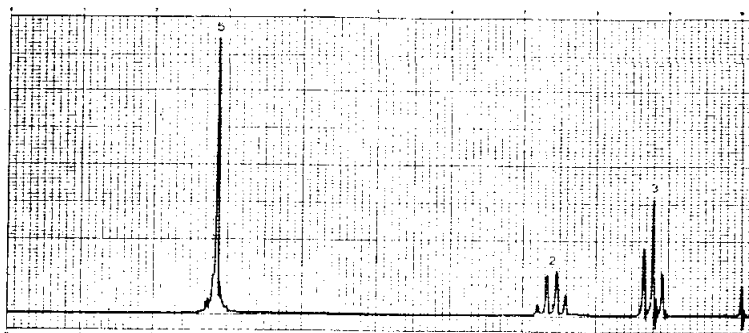
จงหาสูตรโครงสร้างของสาร UV, IR, $^1\text{H-NMR}$ และแมสสเปกตรัม

1. C_8H_{10}

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



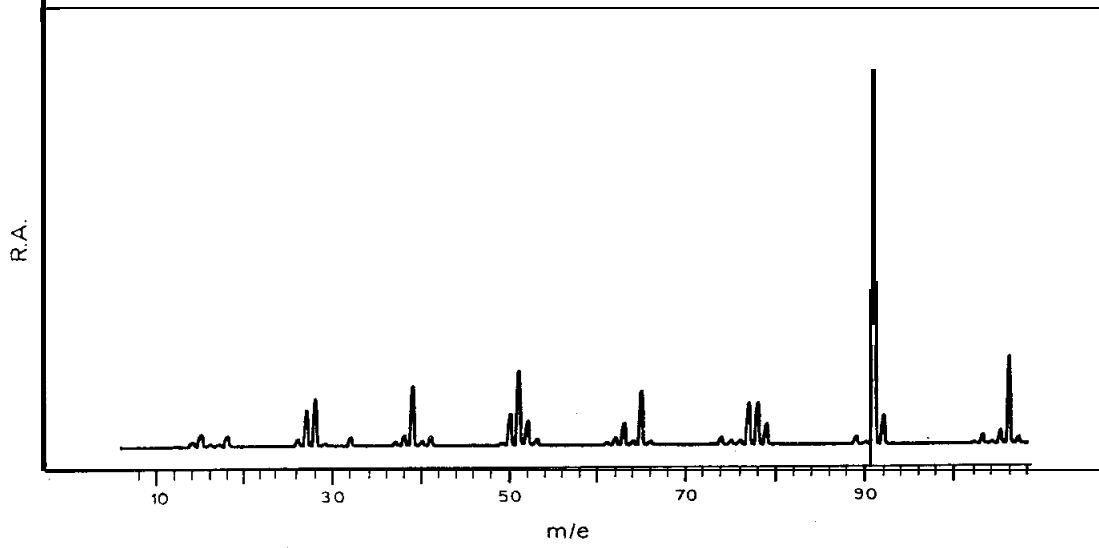
IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

CCl_4

MASS SPECTRUM



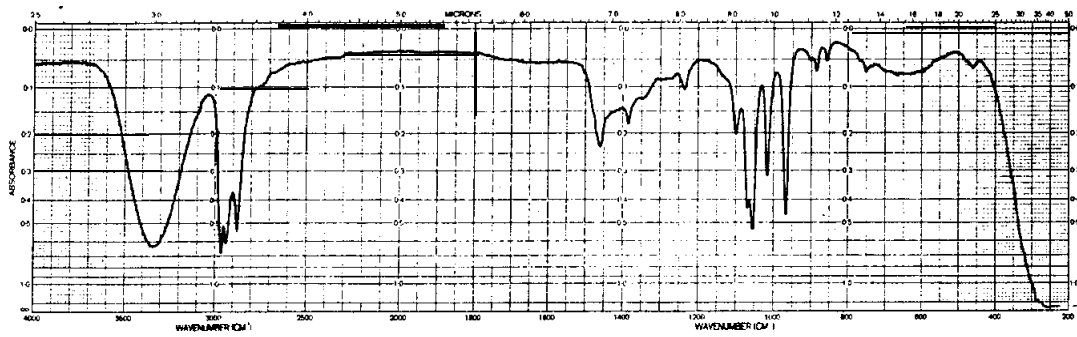
UV DATA

λ_{max}	log ϵ	solvent
262	2.3	methanol

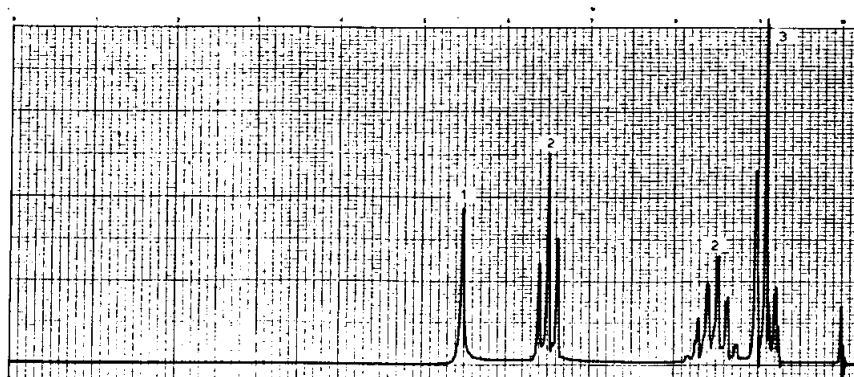
NOTES

2. C_3H_8O

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



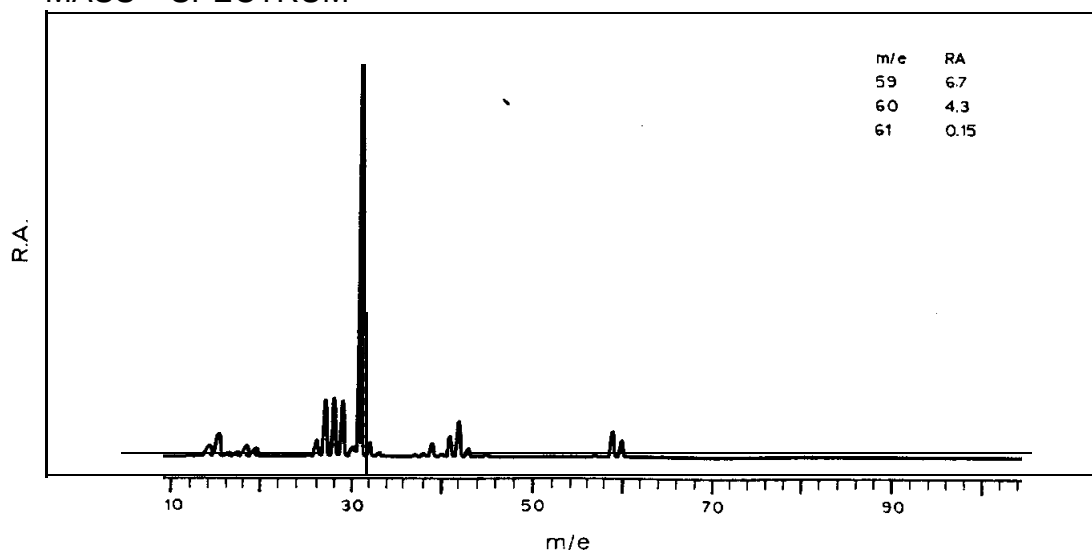
IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

cc1,

MASS SPECTRUM

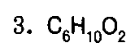


UV DATA

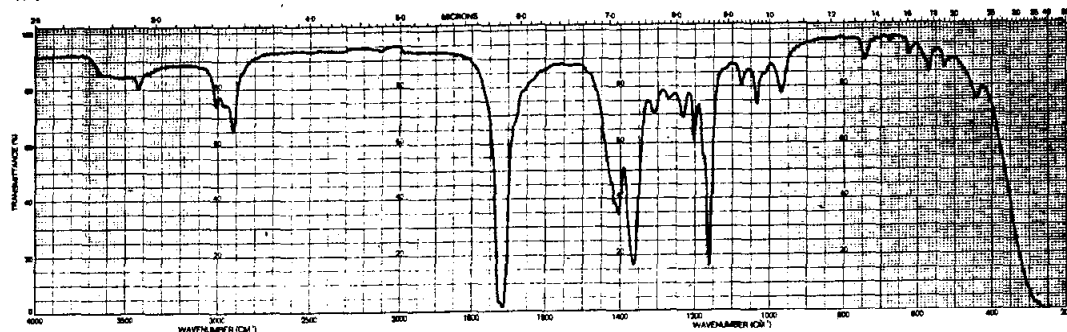
no λ_{max} above 220 nm

NOTES

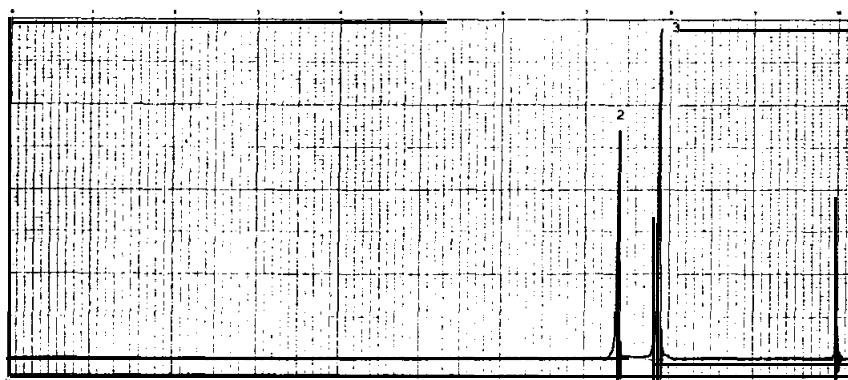
nmr peak at 4.51 ppm is absent in D₂O



IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



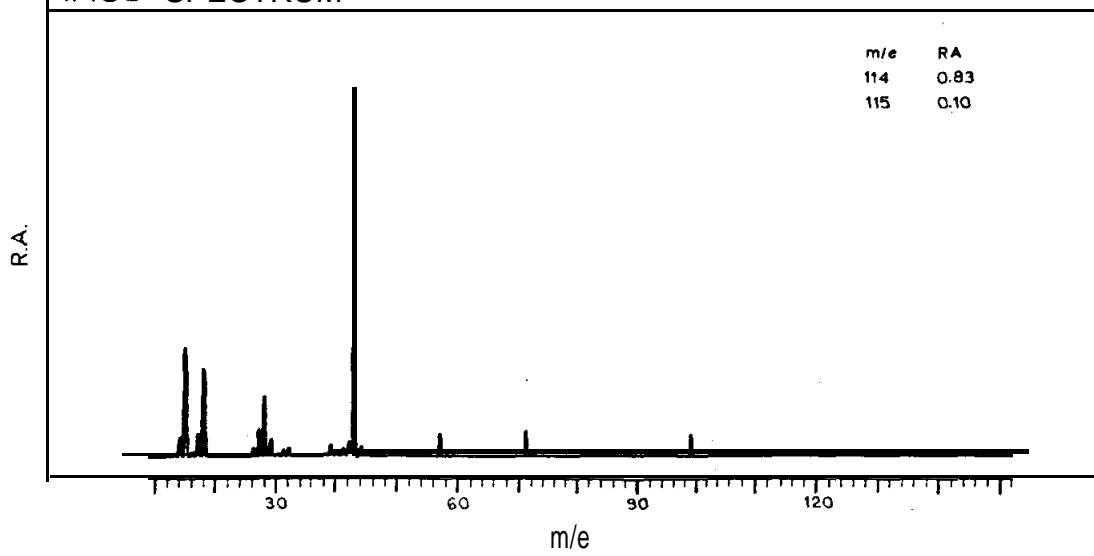
IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

CCl_4

MASS SPECTRUM



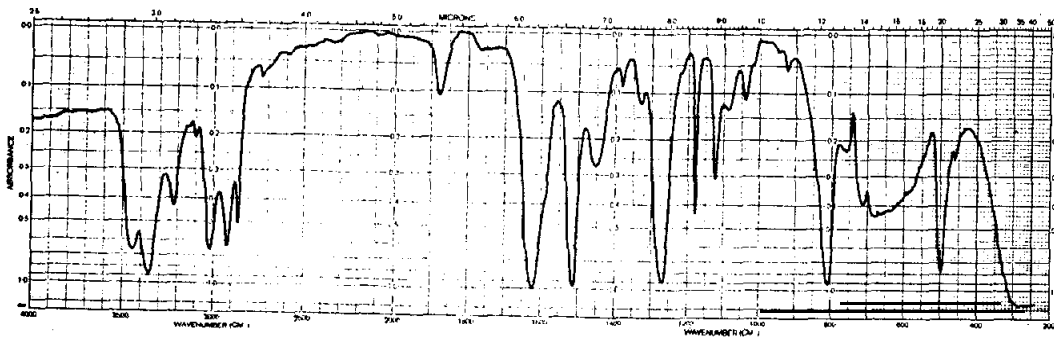
UV DATA

λ_{max}	log ϵ	solvent
232		shoulder
267	1.7	methanol

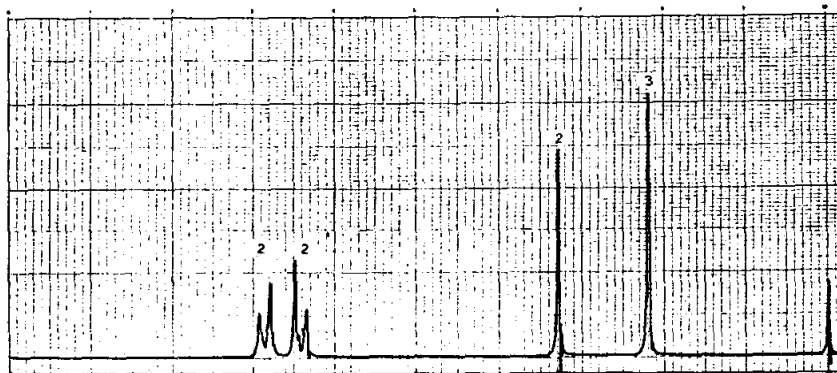
NOTES

4. C_7H_9N

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



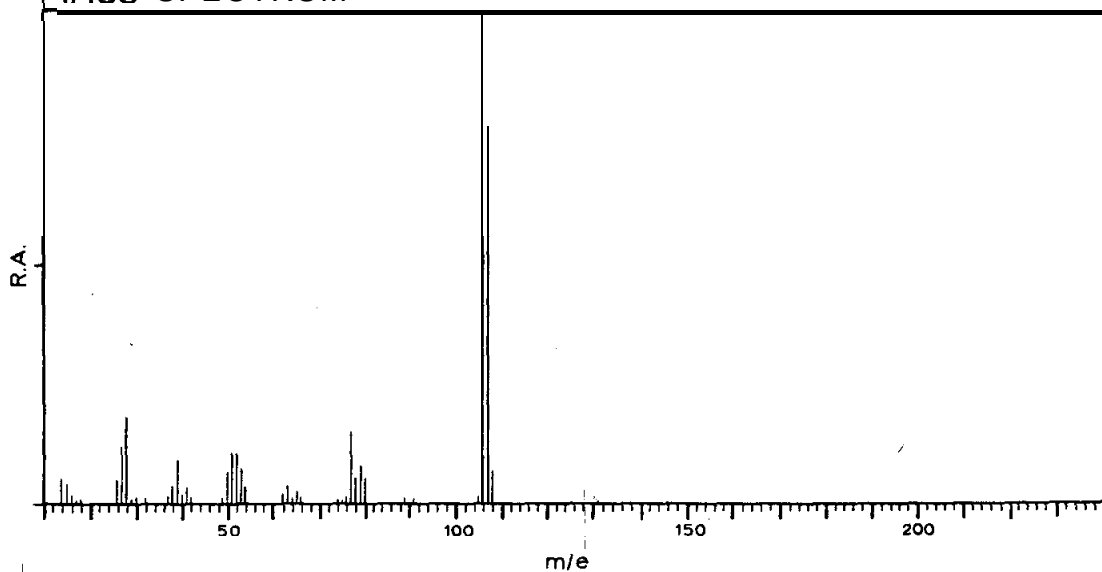
IR PHASE

melt

NMR SOLVENT

CCl_4

MASS SPECTRUM



UV DATA

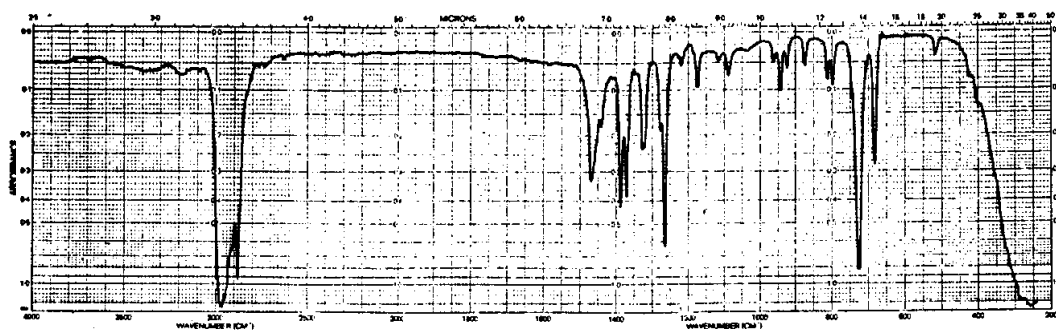
λ_{max}	$\log \epsilon$	solvent
235	40	methanol
291	32	

NOTES

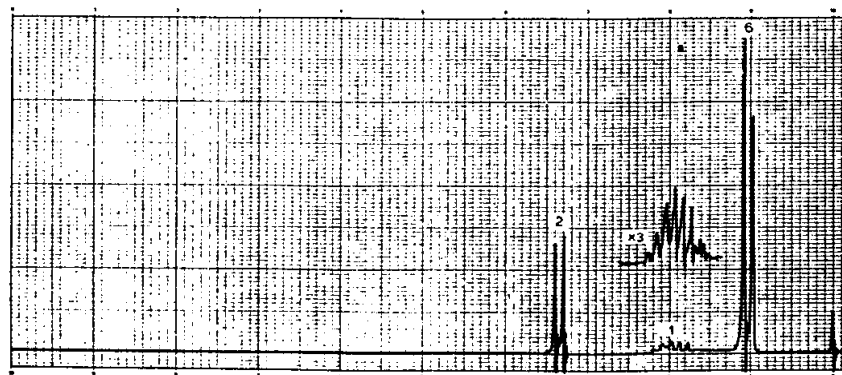
nmr peak at 3.28 ppm is absent in D_2O

5. C_4H_9Cl

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



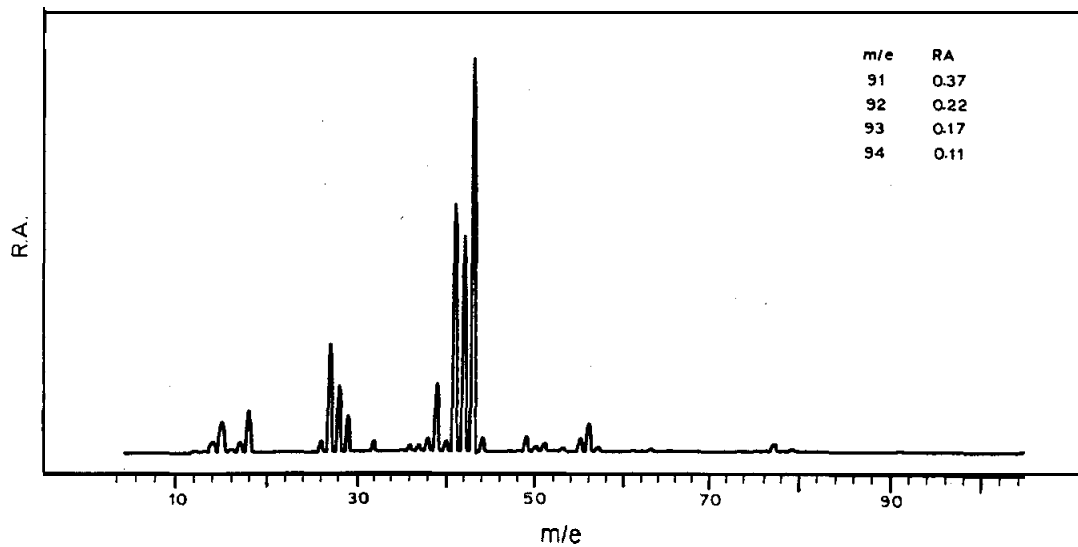
IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

CCl_4

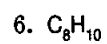
MASS SPECTRUM



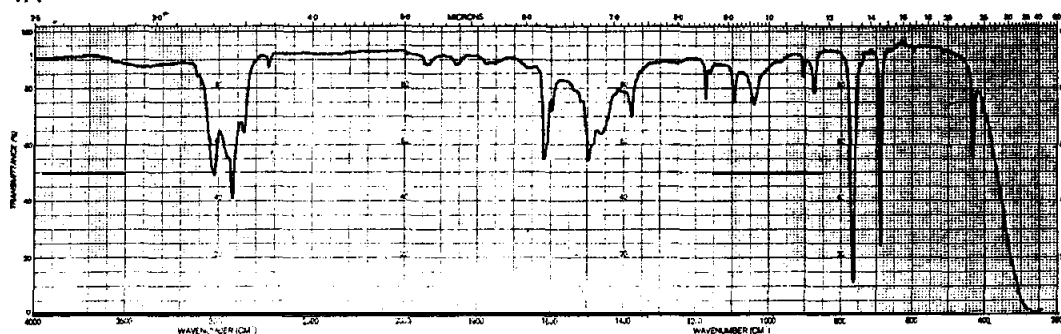
UV DATA

no λ_{max} above 220 nm

NOTES



IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



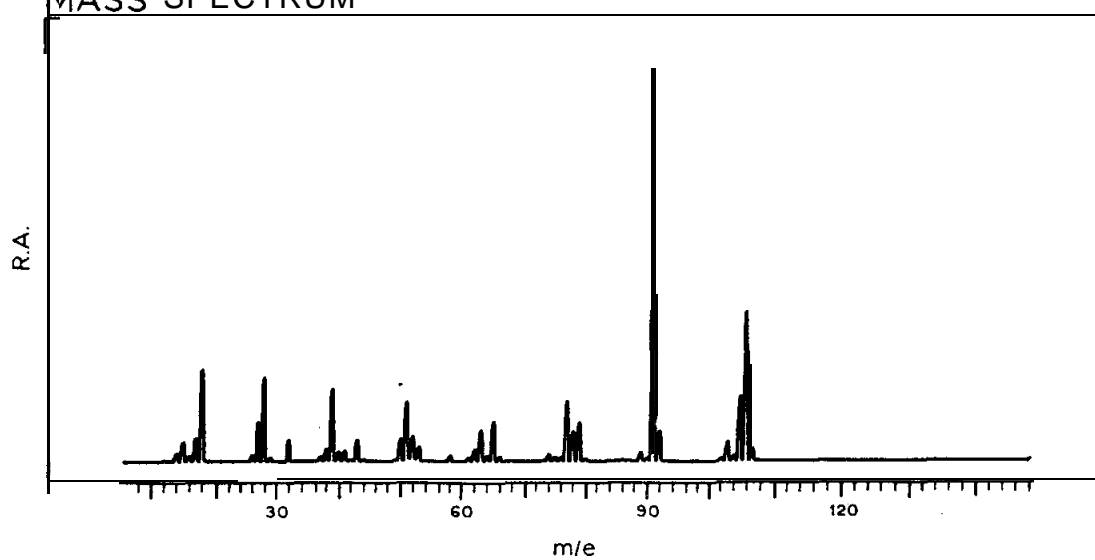
IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

CCl₄

MASS SPECTRUM



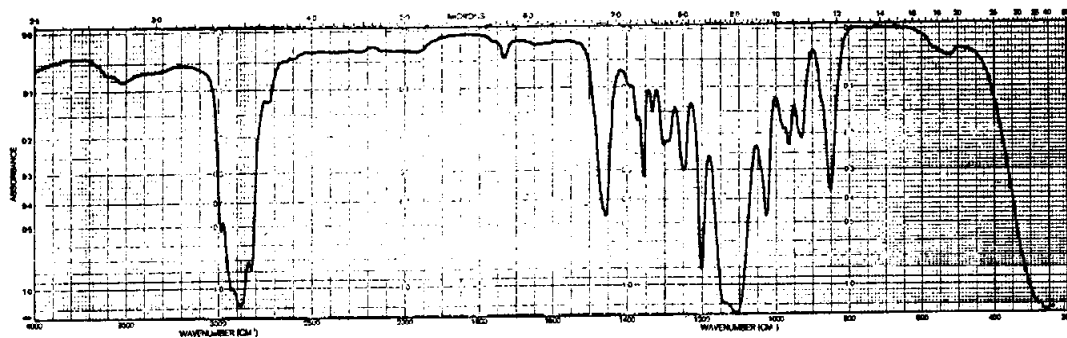
UV DATA

λ_{\max}	log ϵ	solvent
266	2.4	methanol
273		shoulder

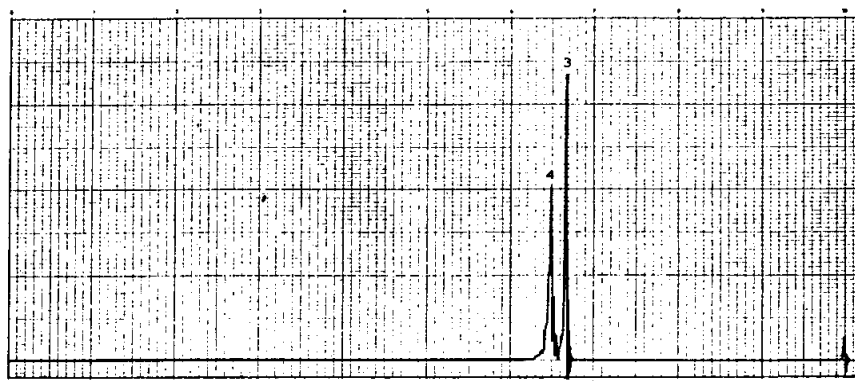
NOTES

7. $C_6H_{14}O_3$

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM

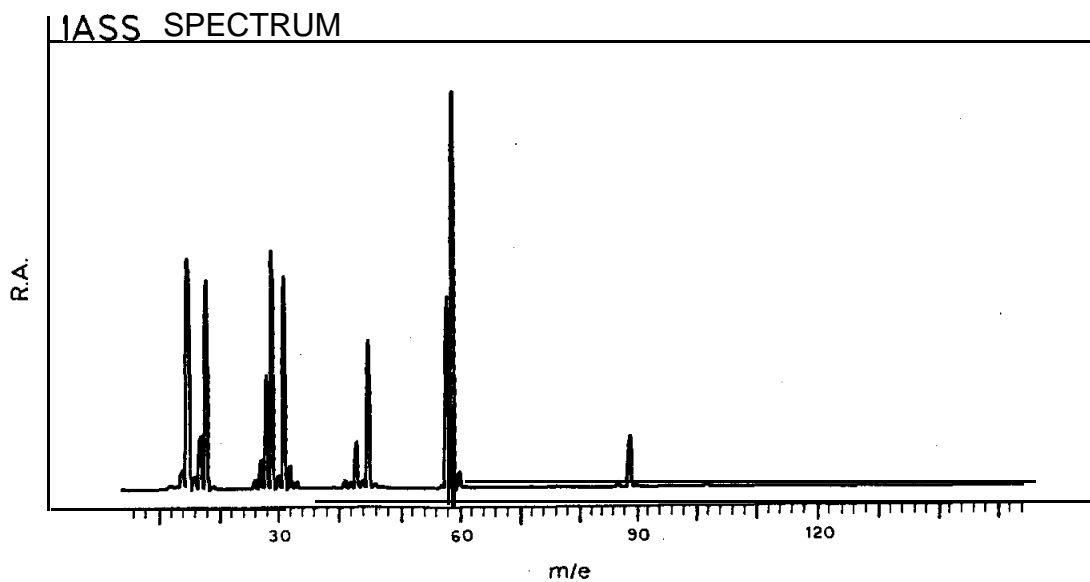


IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

CCl_4



UV DATA

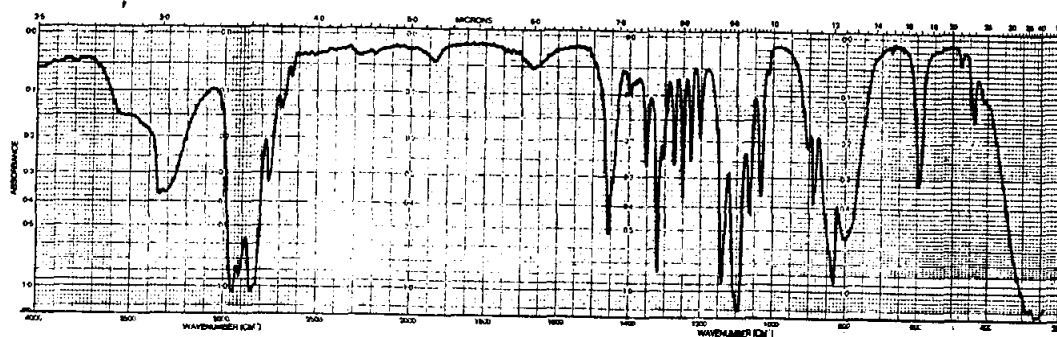
no λ_{max} above 220 nm

NOTES

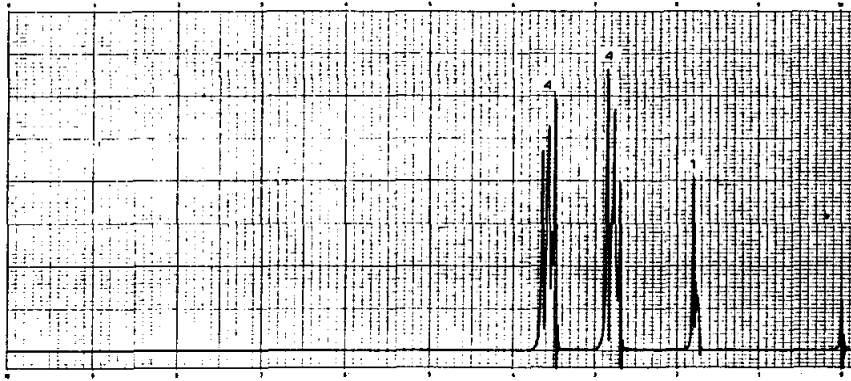
no molecular ion observed
in the mass spectrum

8. C_4H_9NO

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



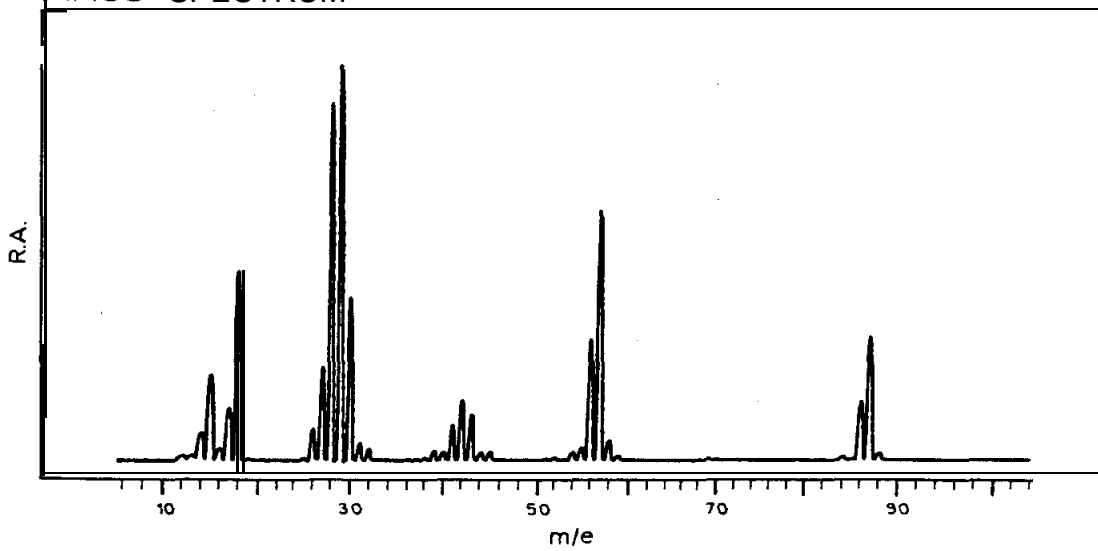
IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

CCl_4

MASS SPECTRUM

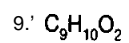


UV DATA

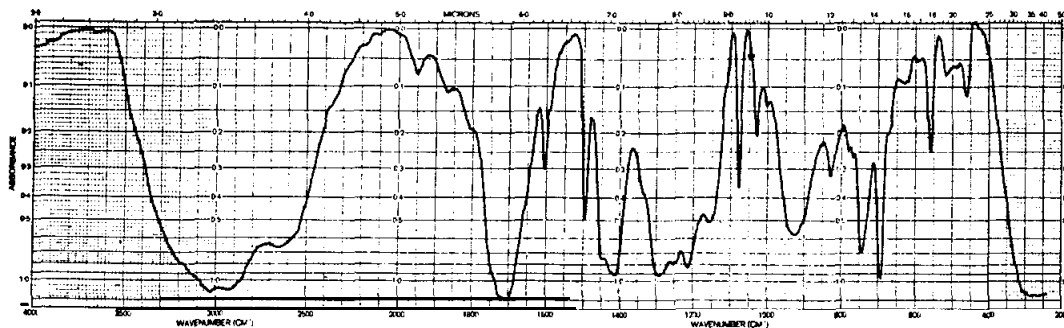
no λ_{max} above 220 nm

NOTES

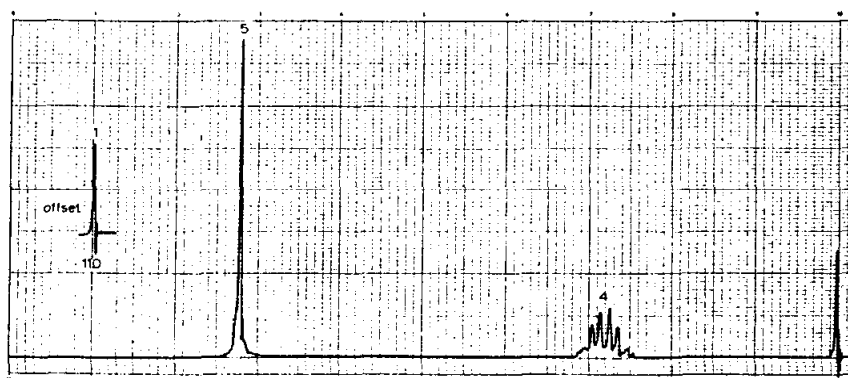
nmr peak at 1.79 ppm is absent in D_2O



IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



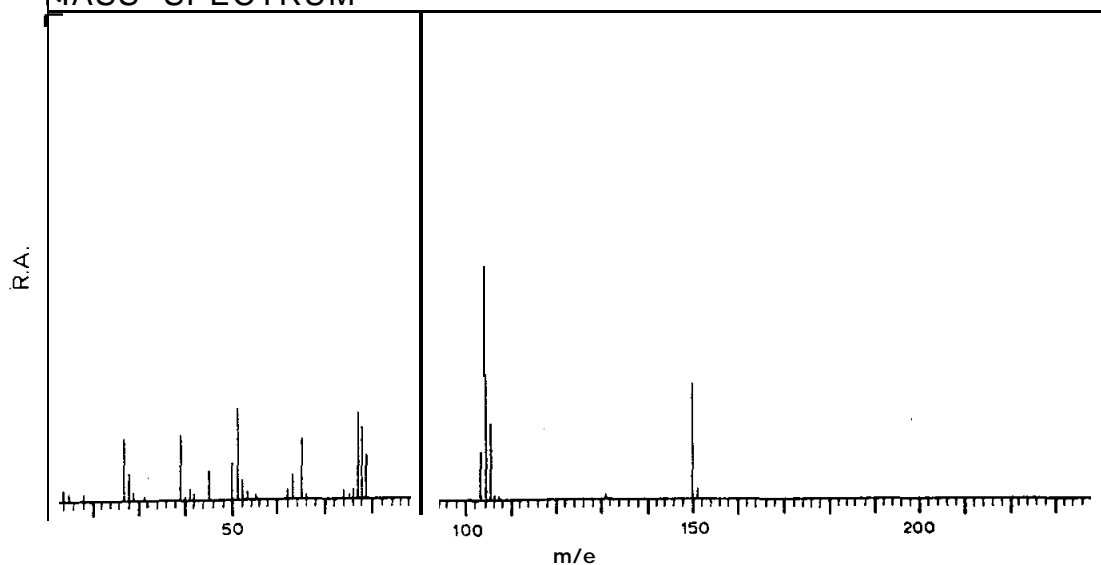
IR PHASE

melt

NMR SOLVENT

CCl₄

MASS SPECTRUM

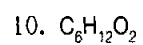


UV DATA

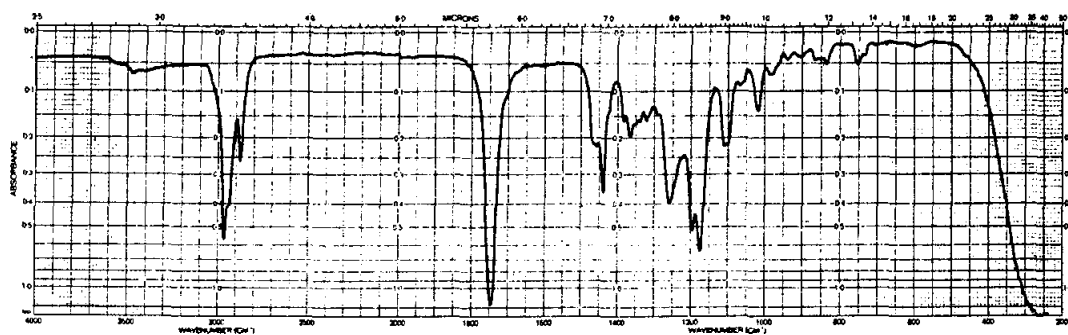
λ_{max} 259
log ϵ 2.3
solvent methanol

NOTES

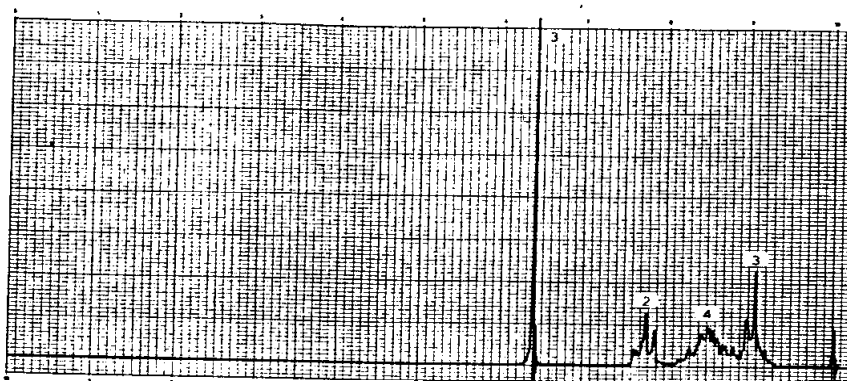
nmr peak at 10.98 ppm is absent in D2O



IR SPECTRUM



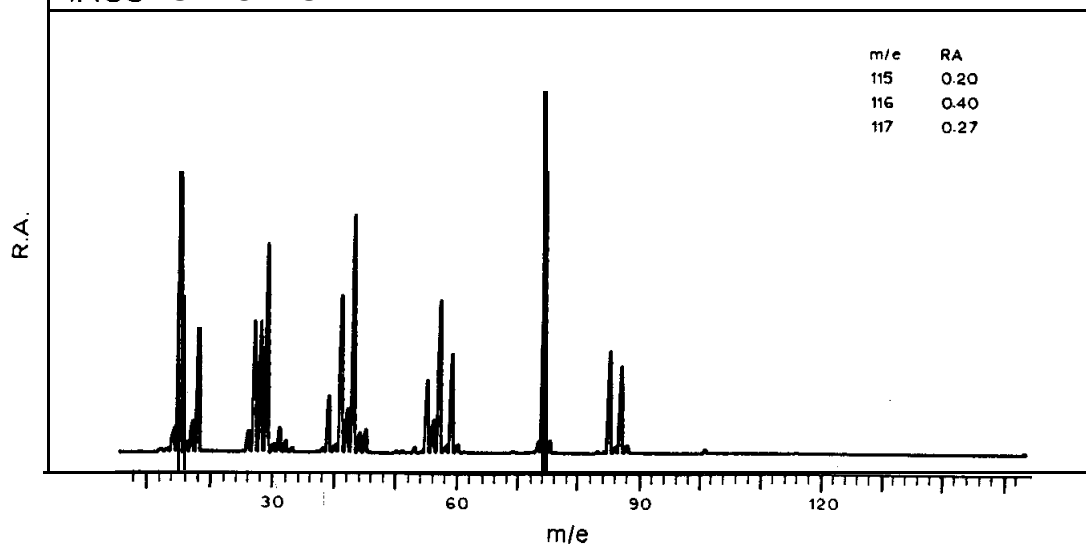
NMR SPECTRUM



IR PHASE
liquid film

NMR SOLVENT
CCl₄

MASS SPECTRUM



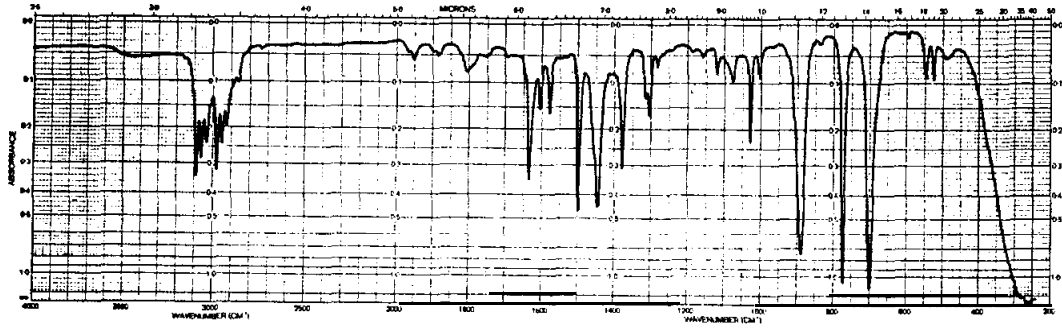
UV DATA

no λ_{max} above 220 nm

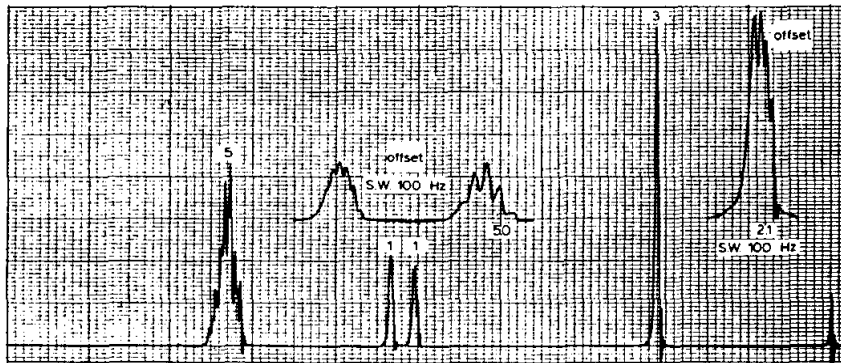
NOTES

11. C₉H₁₀

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



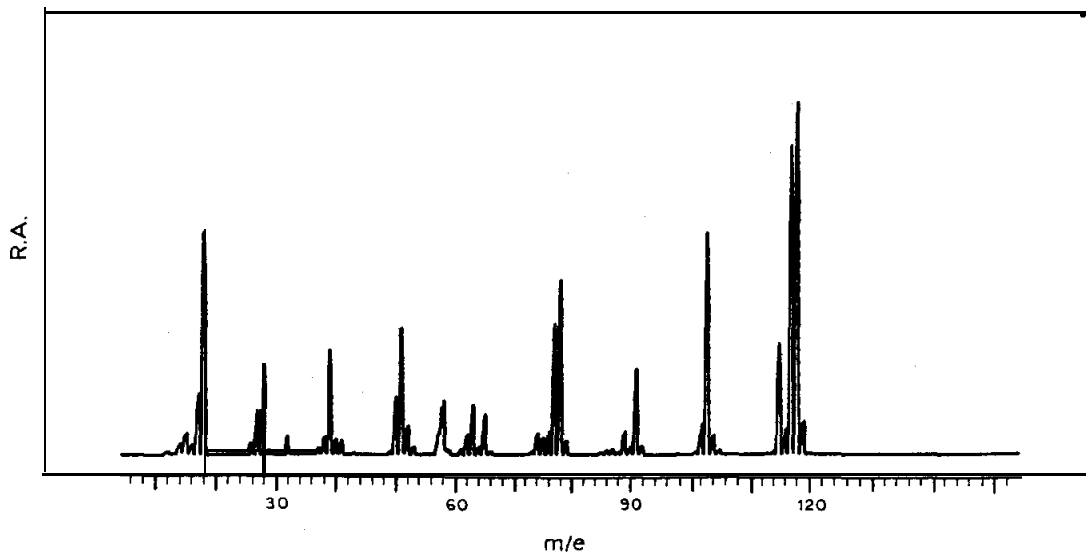
IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

CCl₄

MASS SPECTRUM



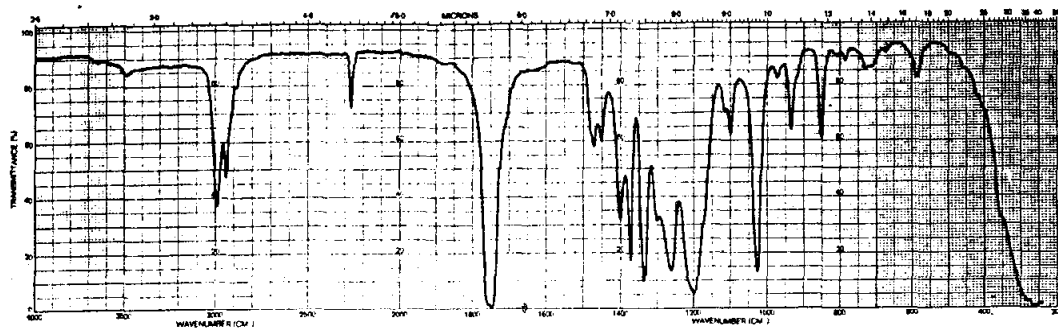
UV DATA

λ_{max}	$\log \epsilon$	solvent
242	40	methanol

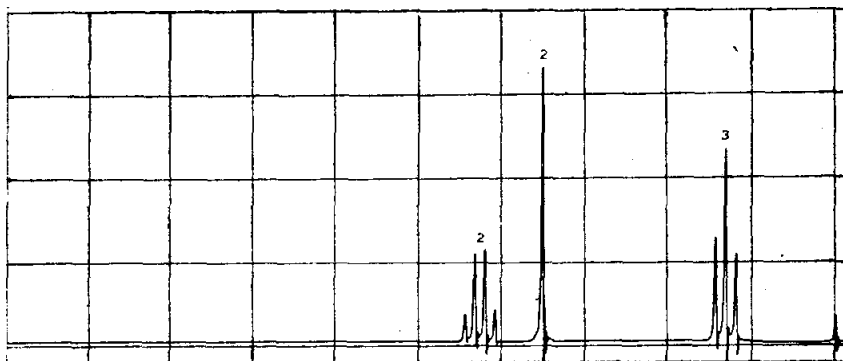
NOTES

12. $C_5H_7NO_2$

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



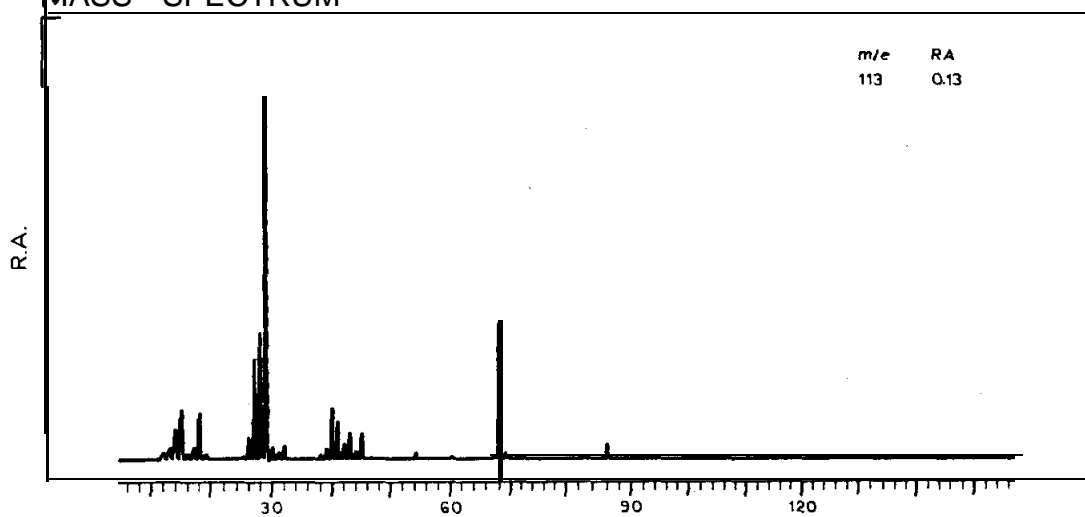
R PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

CCl_4

MASS SPECTRUM



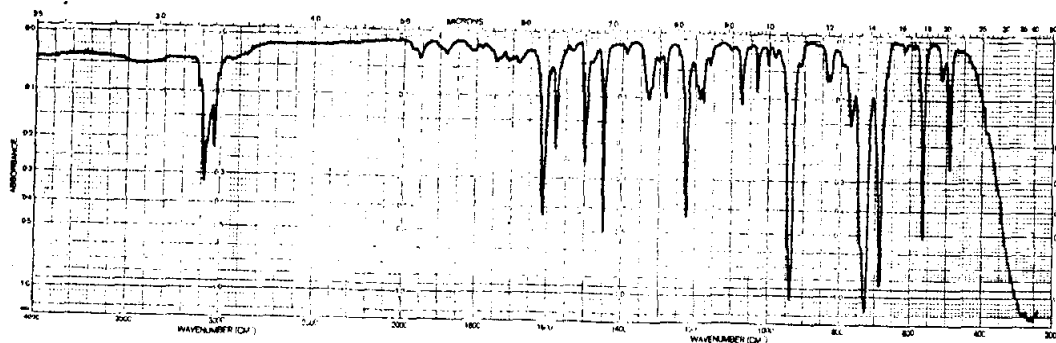
UV DATA

no λ_{max} above 220 nm

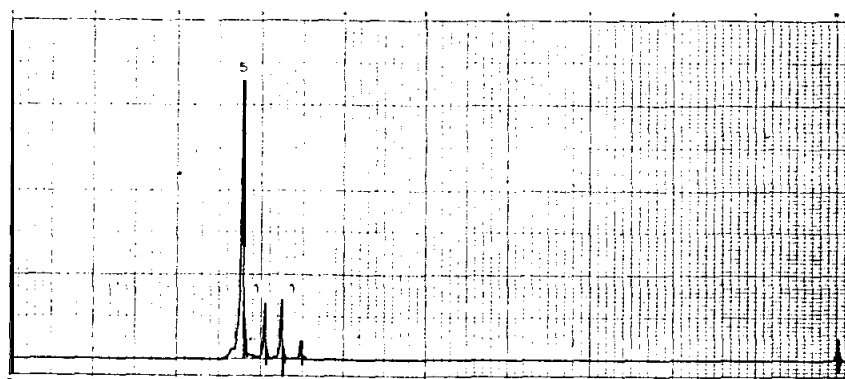
NOTES

13. C_8H_7Br

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



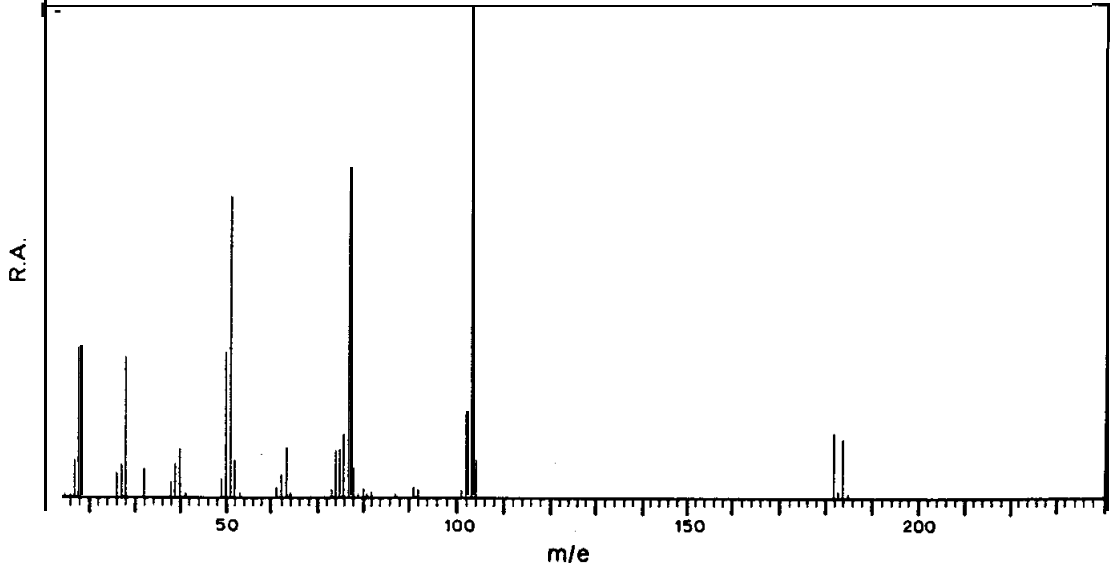
IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

CCl_4

MASS SPECTRUM



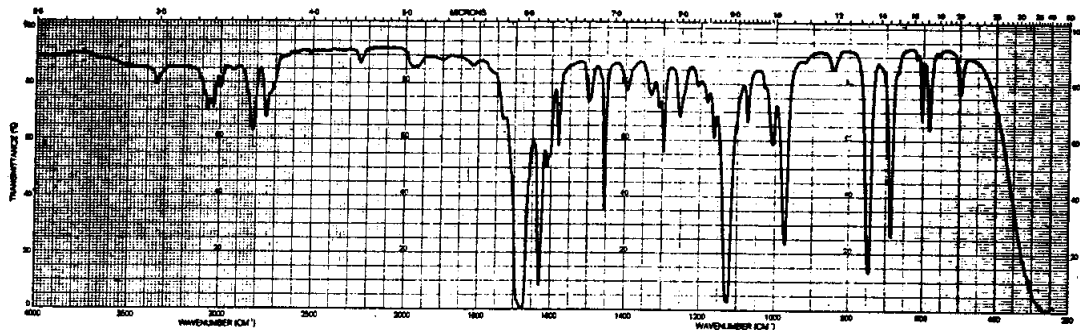
UV DATA

λ_{max}	log ϵ	solvent
256	4.3	methanol
283		shoulder
292		shoulder

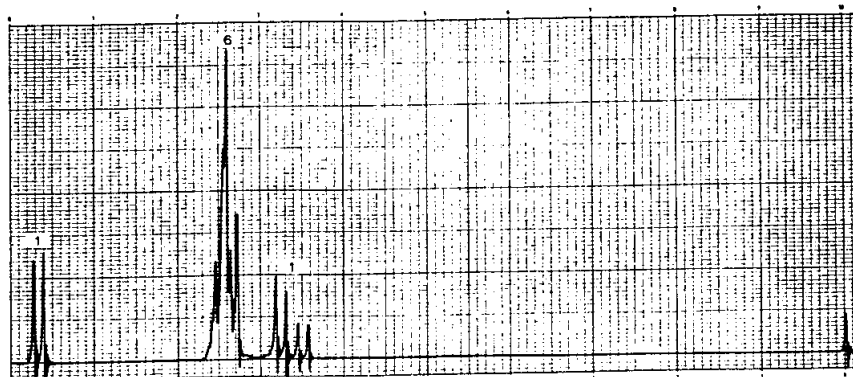
NOTES

14. C_9H_8O

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



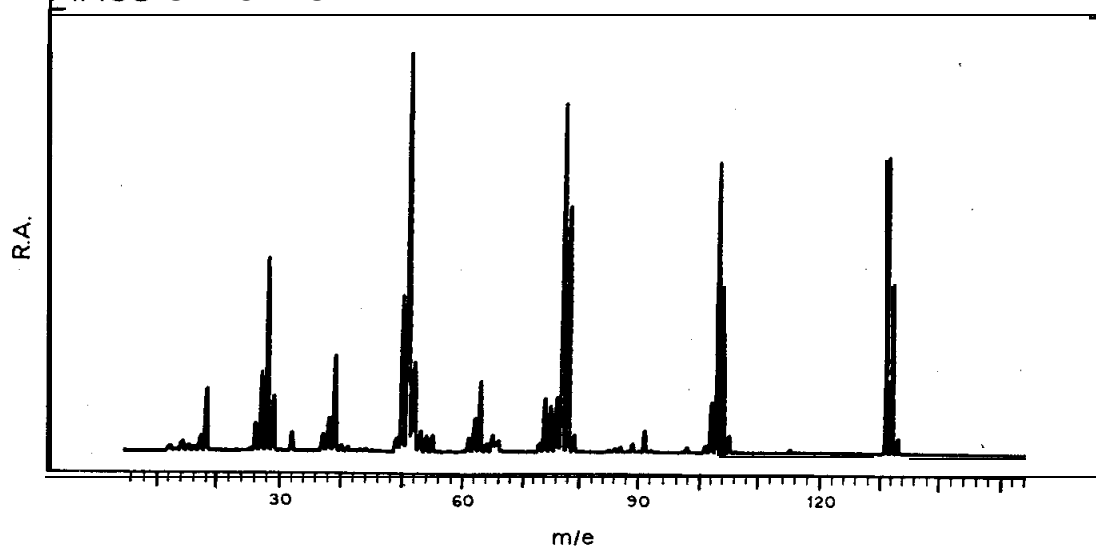
IR PHASE

liquid film

NMR SOLVENT

cc!,

MASS SPECTRUM



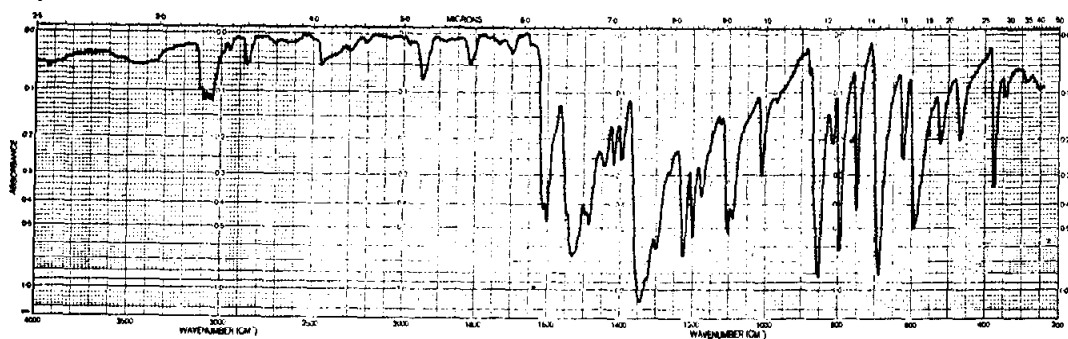
UV DATA

λ_{max}	$\log \epsilon$	solvent
285	4.3	methanol

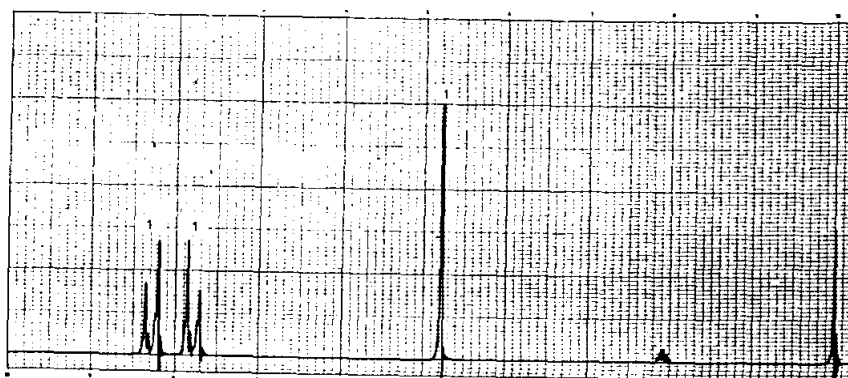
NOTES

15. $C_7H_6BrNO_2$

IR SPECTRUM



NMR SPECTRUM



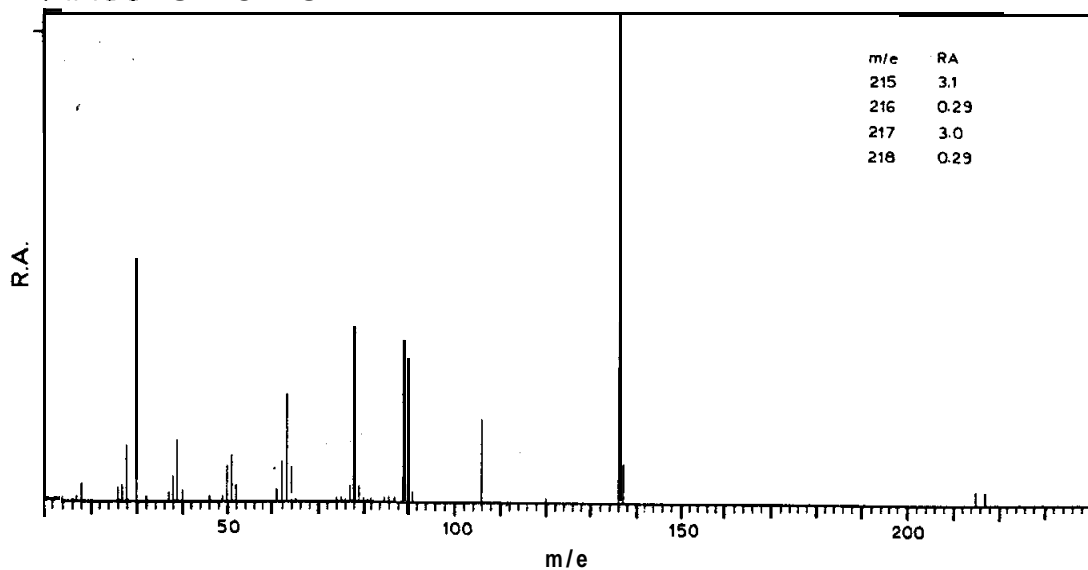
IR PHASE

KBr wafer

NMR SOLVENT

acetone- d_6

MASS SPECTRUM

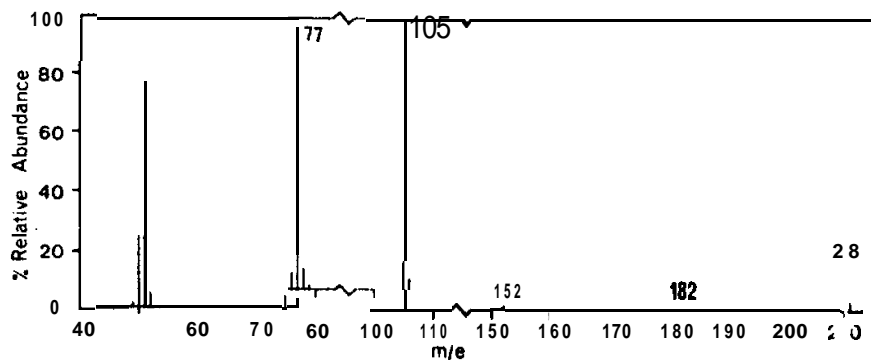


UV DATA

λ_{max} log ϵ solvent
271 4.2 methanol

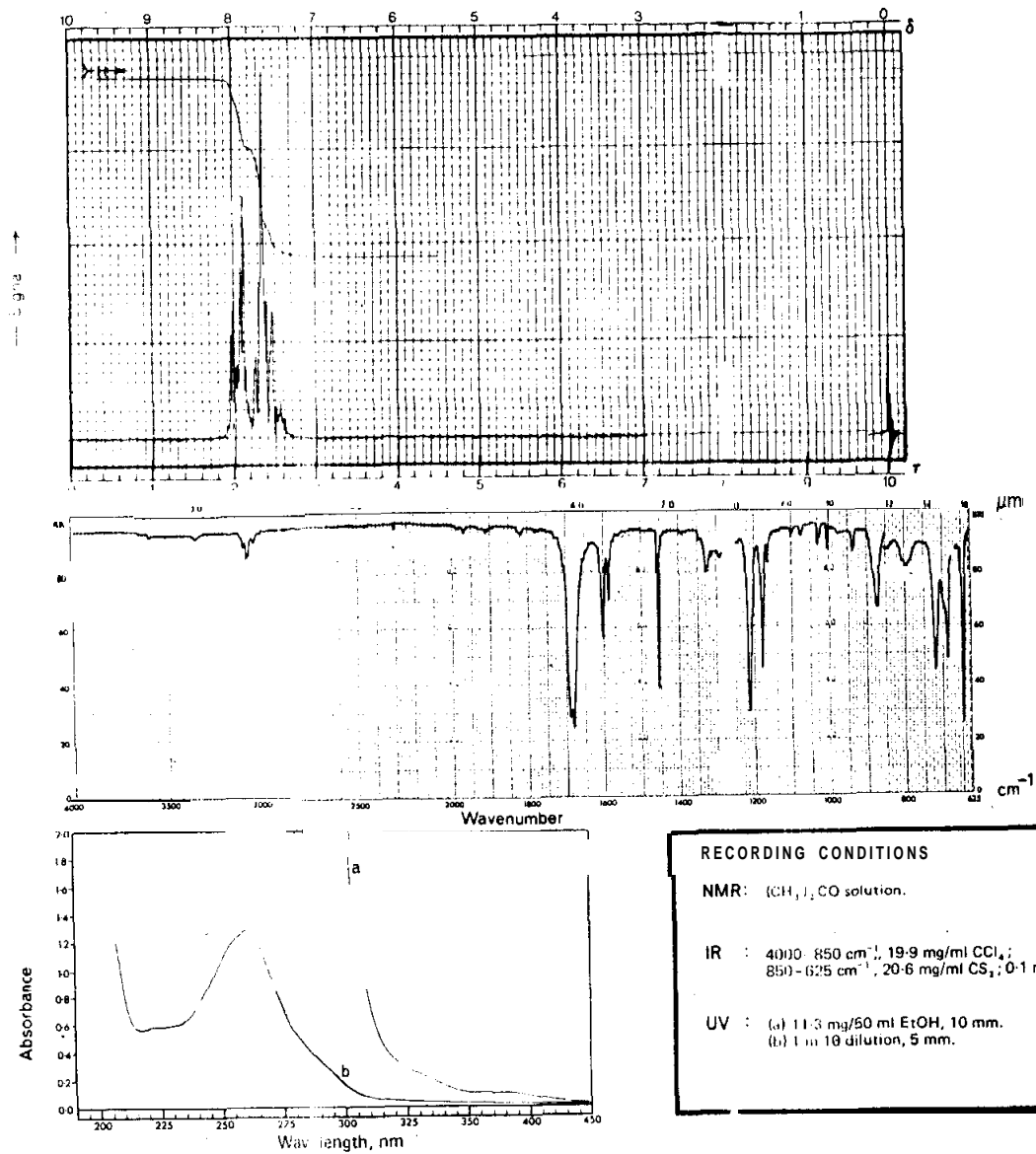
NOTES

16.



ADDITIONAL INFORMATION

Pale yellow compound containing C, H, and O.
MS: M⁺ 210-0681.
NMR: No signals above τ .



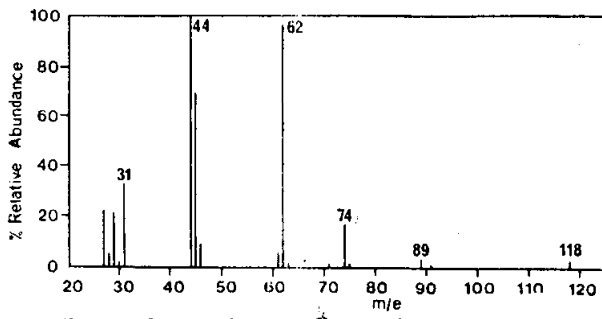
RECORDING CONDITIONS

NMR: $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ solution.

IR : 4000-850 cm^{-1} , 19.9 mg/ml CCl_4 ;
850-625 cm^{-1} , 20.6 mg/ml CS_2 ; 0.1 mm.

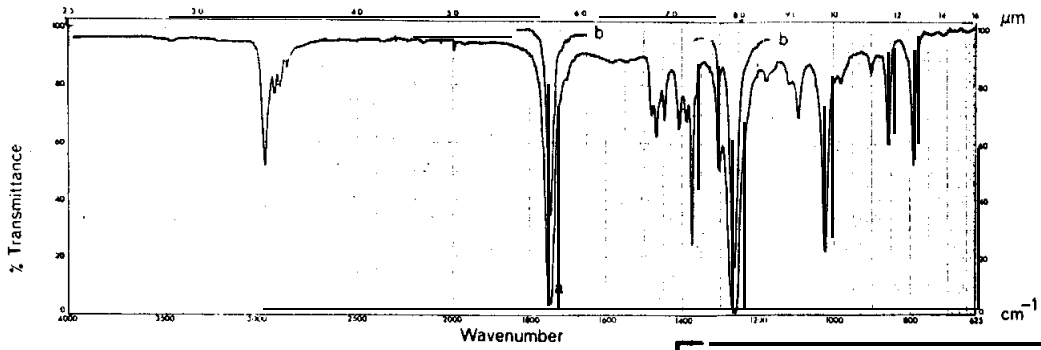
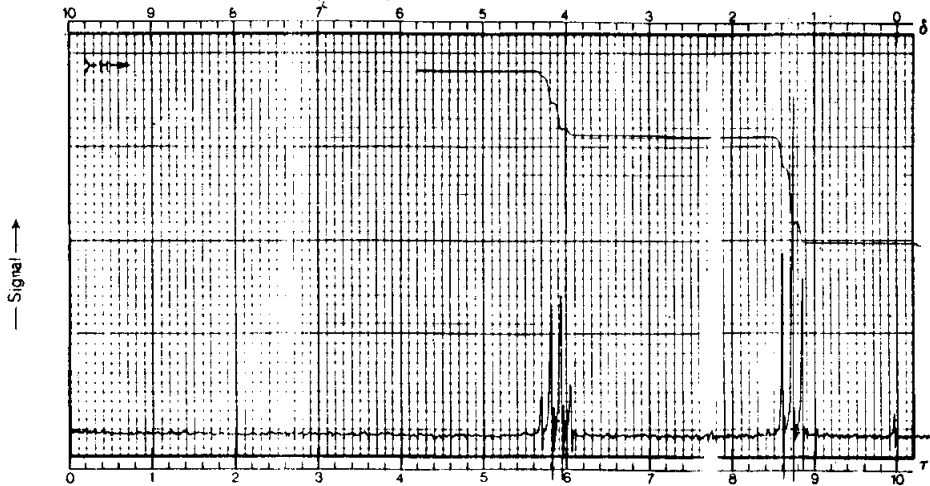
UV : (a) 11.3 mg/50 ml EtOH, 10 mm.
(b) 1 in 10 dilution, 5 mm.

17.



ADDITIONAL INFORMATION

Colourless liquid containing C, H, and O.
 MS: M^+ 118.
 UV: Transparent above 210 nm

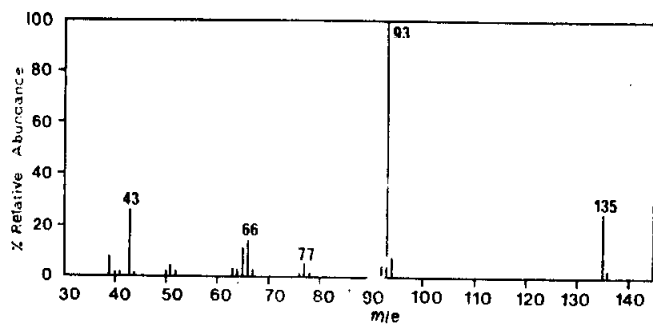


RECORDING CONDITIONS

IR: Neat liquid.

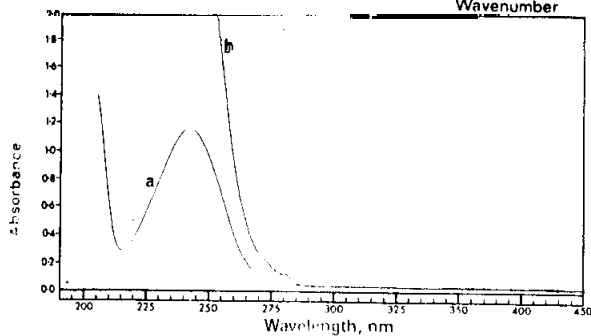
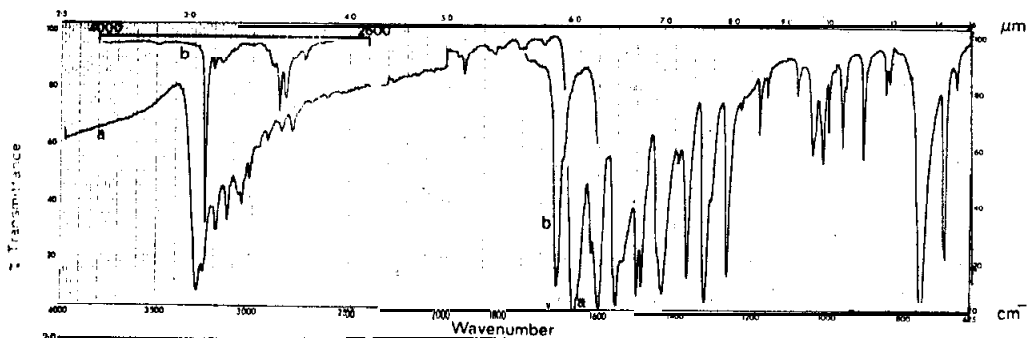
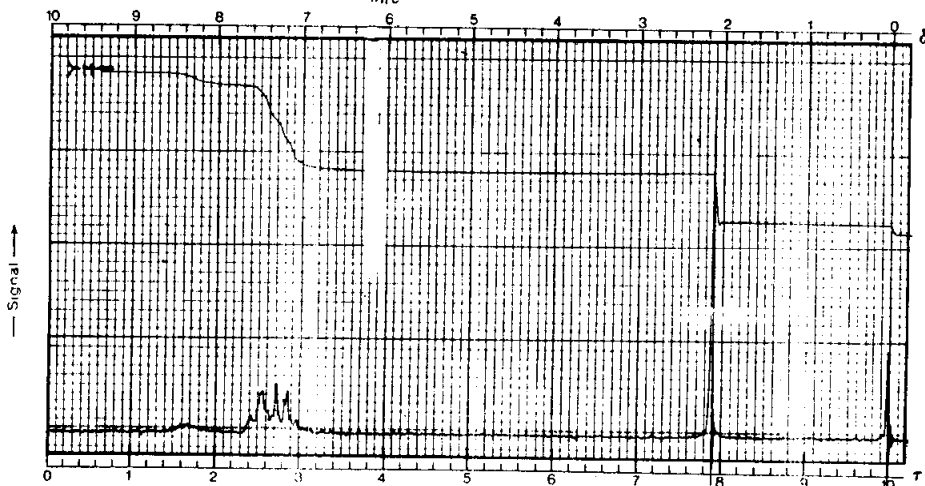
R : (a) 4000-850 cm^{-1} , 19.2 mg/ml CCl_4 ;
 850-625 cm^{-1} , 25.3 mg/ml CS_2 ; 0.1 mm
 (b) 1 in 4 dilution, 0.1 mm.

18.



ADDITIONAL INFORMATION

Colourless crystalline solid containing C, H, O, and N.
MS: M⁺ 135.



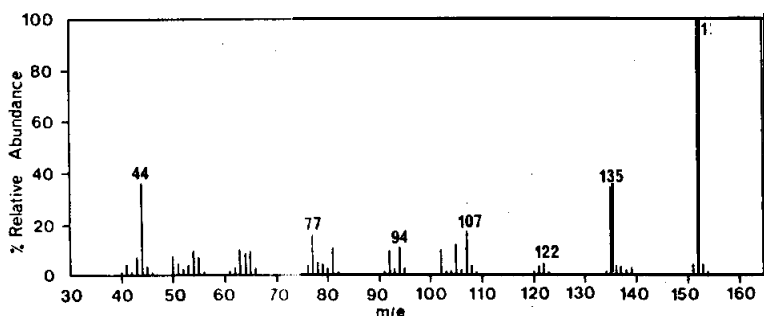
RECORDING CONDITIONS

NMR: CDCl₃ solution.

IR : (a) KCl disc.
(b) 4000–2800 cm⁻¹, 5 mm offset; 1800–1600 cm⁻¹, 2 mm, 4.65 mg/5 ml CCl₄; not offset.

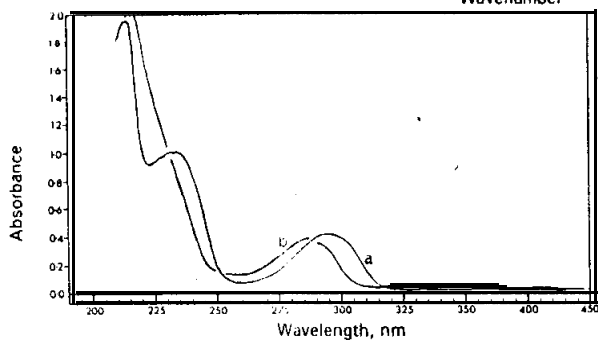
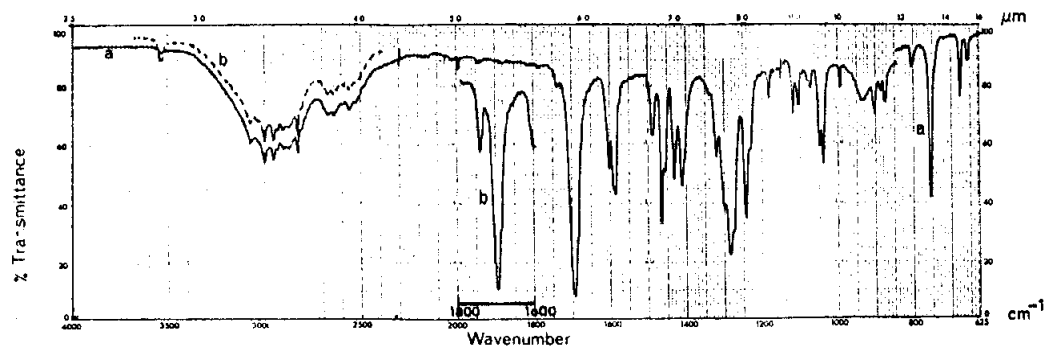
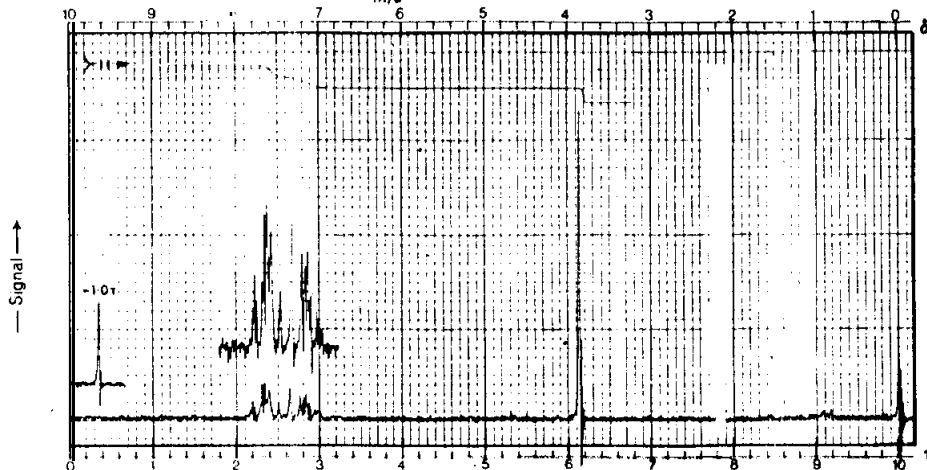
UV : (a) 1.5 mg/25 ml EtOH, 2 mm.
(b) 5 mm.

19.



ADDITIONAL INFORMATION

Colourless crystalline solid containing C, H, and O.
MS: M⁺ 162.



RECORDING CONDITIONS

IR: CCl₄ solution. 1H singlet at -1.0 tau.

IR : (a) 4000-850 cm⁻¹, 17.2 mg/ml CCl₄;
850-625 cm⁻¹, 14.8 mg/ml CS₂; 0.1 ml.
(b) 1 in 25 dilution, 3600-2400, 2 mm;
1800-1600 cm⁻¹, 2 mm, offset.

UV : (a) 1-15 mg/25 ml EtOH, 5 mm.
(b) + base.

20. $C_{15}H_{14}O_2$

