

บทที่ 7
อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี
(Infrared spectroscopy)

เค้าโครงเรื่อง

1. บทนำ
2. ทฤษฎีของ IR สเปกโทรสโกปี
3. IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์
 - 3.1 แกล่งกำเนิดรังสี
 - 3.2 โมโนโครเมเตอร์
 - 3.3 อุปกรณ์สำหรับวัดรังสี
 - 3.4 อุปกรณ์สำหรับบันทึกรังสี
 - 3.5 การทำงานของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
4. เทคนิคการเตรียมสารตัวอย่าง
 - 4.1 การเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส
 - 4.2 การเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นของเหลว
 - 4.2.1 การเตรียมในรูปของเหลวบริสุทธิ์
 - 4.2.2 การเตรียมในรูปสารละลาย
 - 4.3 การเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง
 - 4.3.1 การเตรียมในรูปสารละลาย
 - 4.3.2 การเตรียมในรูป mull
 - 4.3.3 การเตรียมในรูปแผ่นกลมบาง
5. การแปลความหมายของ IR สเปกตรัม
6. การดูดกลืนรังสี IR ของหมู่ฟังก์ชันในสารประกอบอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ
 - 6.1 อัลเคน
 - 6.2 อัลคีน
 - 6.3 อัลไคน์
 - 6.4 สารประกอบอะโรเมติก

- 6.5 แอลกอฮอล์และฟีนอล
- 6.6 อีเทอร์
- 6.7 สารประกอบคาร์บอนิล
 - 6.7.1 อัลดีไฮด์
 - 6.7.2 อัลคาล์ไฮด์
 - 6.7.3 กรดคาร์บอกซิลิก
 - 6.7.4 เอสเทอร์
 - 6.7.5 แอลกอฮอล์
 - 6.7.6 กลอโรไซด์ของกรด
 - 6.7.7 แอมไนด์ไฮโดรเจนของกรด
 - 6.7.8 เอนไมด์
 - 6.7.9 แอลกนีน
- 6.8 เอมีน
- 6.9 ไนไตรล์
- 6.10 สารประกอบไนโตร
- 6.11 กรดอะมิโนและเกลือของกรดอะมิโน
- 6.12 สารประกอบซัลเฟอร์
 - 6.12.1 ไธออล
 - 6.12.2 สารประกอบซัลเฟอร์ซัลไฟด์ประกอบด้วยหมู่ S, O และ -SO₂
- 6.13 สารประกอบเฮไลด์
- 7. จาณกัมการแปลภาษาหมอยาแผนกเภสัชศาสตร์

สาระสำคัญ

1. การดูดกลืนรังสี IR ของสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสั่นของพันธะต่าง ๆ ในโมเลกุล การสั่นของพันธะเหล่านี้จะทำให้เกิดแถบดูดกลืนที่มีลักษณะเฉพาะสำหรับสารอินทรีย์แต่ละประเภท
2. การสั่นของพันธะที่ทำให้เกิดแถบดูดกลืนส่วนใหญ่ใน IR สเปกตรัมคือการสั่นแบบพื้นฐานซึ่งมีอยู่ 2 ประเภทคือการยืดและการงอ สำหรับจำนวนการสั่นแบบพื้นฐานในโมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงและไม่เป็นเส้นตรงมีค่าเท่ากับ $3n-5$ และ $3n-6$ ตามลำดับ
3. การสั่นแบบพื้นฐานที่ทำให้เกิดแถบดูดกลืนคือการสั่นประเภท IR active ส่วนการสั่นแบบพื้นฐานที่ไม่ทำให้เกิดแถบดูดกลืนคือการสั่นประเภท IR inactive

4. การใช้กฎของฮุกคำนวณความถี่ของการสั่นแบบยืดของพันธะต่าง ๆ ในโมเลกุล
5. สาเหตุที่ทำให้แถบการสั่นแบบพื้นฐานใน IR สเปกตรัมมีจำนวนน้อยกว่าที่คำนวณได้
6. ใน IR สเปกตรัมนอกจากแถบการสั่นแบบพื้นฐานอาจมีแถบดีเจนเนอร์เรต, แถบโอเวอร์โทน, แถบคอมบิเนชัน, แถบผลต่างและ/หรือแถบเฟอมีเรโซแนนซ์ปรากฏให้เห็น
7. ส่วนประกอบของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์และการทำงาน
8. แถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอัลเคน, อัลกิน, อัลไคน์, สารประกอบอะโรมาติก, แอลกอฮอล์, ฟีนอล, อีเทอร์, คีโตน, อัลดีไฮด์, กรดคาร์บอกซิลิก, เอสเทอร์, แอลดีน, กลอไรด์ของกรด, แอนไฮไดรด์ของกรด, เอไมด์, แลคแทม, เอมีน, ไนไตรล์, สารประกอบไนโตร, กรดอะมิโน, เกลือของกรดอะมิโน, ไซคลอ, สารประกอบซัลเฟอร์ซึ่งประกอบด้วยหมู่ S=O และ -SO₂- และสารประกอบเฮไลด์
9. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อตำแหน่งของแถบการยืด X-H (X=O, N), C=C และ C=O
10. การหาหมู่ฟังก์ชันและ/หรือโครงสร้างของสารอินทรีย์ซึ่งมีโครงสร้างไม่ซับซ้อนจาก IR สเปกตรัม

จุดประสงค์การเรียนรู้

- หลังจากศึกษาบทที่ 7 แล้วนักศึกษาควรสามารถ
1. บอกย่านของรังสี IR ซึ่งมีประโยชน์ต่อการหาโครงสร้างของสารอินทรีย์
 2. บอกลักษณะของ IR สเปกตรัม
 3. อธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากการที่สารอินทรีย์ดูดกลืนรังสี IR
 4. อธิบายสาเหตุที่ทำให้แถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมมีลักษณะเป็นแถบแคบ
 5. บอกชนิดและจำนวนของการสั่นแบบพื้นฐานของสารอินทรีย์ต่างๆ
 6. บอกความแตกต่างระหว่างการสั่นประเภท IR active กับการสั่นประเภท IR inactive
 7. เขียนสมการซึ่งเกี่ยวข้องกับกฎของฮุก พร้อมนำกฎของฮุกมาใช้คำนวณความถี่ของการสั่นแบบยืดของพันธะต่าง ๆ ในโมเลกุล
 8. บอกสาเหตุที่ทำให้แถบการสั่นแบบพื้นฐานใน IR สเปกตรัมมีจำนวนน้อยกว่าที่คำนวณได้
 9. บอกความแตกต่างระหว่างแถบดีเจนเนอร์เรต, แถบโอเวอร์โทน, แถบคอมบิเนชัน, แถบผลต่างและแถบเฟอมีเรโซแนนซ์

10. บอกประเภทของแถบดูดกลืนที่อาจพบใน IR สเปกตรัมนอกเหนือจากแถบการสั่นแบบพื้นฐาน

11. บอกส่วนประกอบที่สำคัญของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ และการทำงานของเครื่องมือชนิดนี้อย่างคร่าว ๆ

12. บอกชื่อของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดที่ใช้ลำรังสี

13. อธิบายเกี่ยวกับการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับบันทึก IR สเปกตรัมแบบต่างๆ พร้อมบอกข้อดีและ/หรือข้อเสียของแต่ละแบบ

14. บอกความแตกต่างระหว่างข้อมูลทั่วไปที่วิเคราะห์ได้จากแถบดูดกลืนในย่านความถี่ $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$ (หรือย่านหมู่ฟังก์ชัน), ย่านความถี่ $910-1300 \text{ cm}^{-1}$ (หรือย่านรอยนิ้วมือ) และย่านความถี่ $650-910 \text{ cm}^{-1}$

15. บอกประเภทของแถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอัลเคน, อัลกิน, อัลไคน์, สารประกอบอะโรมาติก, แอลกอฮอล์และฟีนอล, อีเทอร์, คีโตน, อัลดีไฮด์, กรดคาร์บอกซิลิก, เอสเทอร์, แอลไคน, คลอไรด์ของกรด, แอนไฮไดรต์ของกรด, เอไมด์, แลคแทม, เอมีน, ไนไตรล์, สารประกอบไนไตร, กรดอะมิโนและเกลือของกรดอะมิโน, ไฮดรอก, สารประกอบซัลเฟอร์ซึ่งประกอบด้วยหมู่ $\text{S}=\text{O}$ และ -SO_2 และสารประกอบเฮไลด์

16. บอกปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อตำแหน่งของแถบการดูด X-H (O, N, C-C และ C=O)

17. หนามุฟังก์ชันและ/หรือสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์ซึ่งมีโครงสร้างไม่ซับซ้อนจาก IR สเปกตรัม

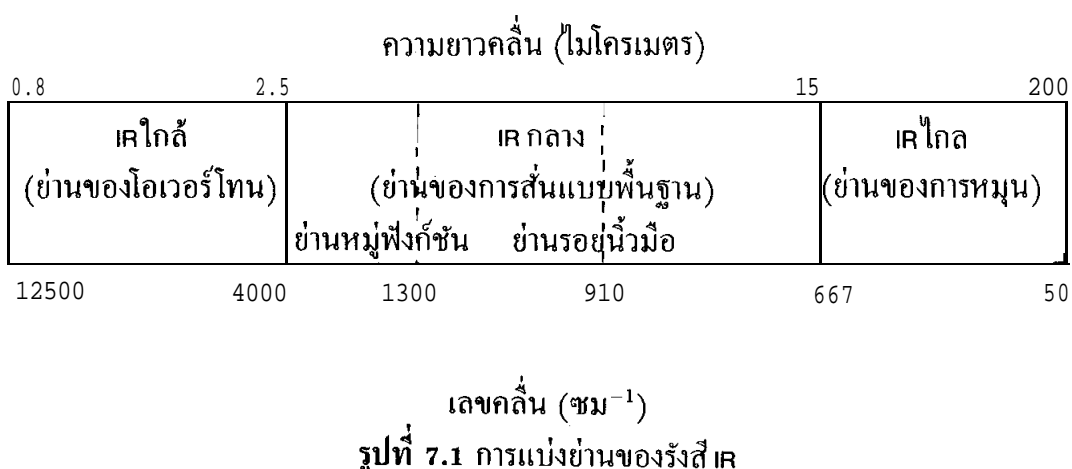
ความนำ

ก่อนที่จะเรียนบทที่ 7 นักศึกษาควรอ่านเนื้อหาในบทที่ 5 สำหรับเนื้อหาในบทนี้จะทำให้นักศึกษาเข้าใจปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากการดูดกลืนรังสี IR ของสารอินทรีย์ การสั่นแบบพื้นฐานที่ทำให้เกิดแถบดูดกลืน สาเหตุที่ทำให้แถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมมีจำนวนมากหรือน้อยกว่าที่คำนวณได้ แถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารอินทรีย์ประเภทต่างๆ ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อตำแหน่งของแถบดูดกลืนบางชนิด และการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันและ/หรือโครงสร้างของสารอินทรีย์จาก IR สเปกตรัม

1. บทนำ

อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีหรือ IR สเปกโตรสโคปีเป็นการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในย่าน IR (หรือที่เรียกสั้น ๆ ว่ารังสี IR) กับสารอินทรีย์ อันตรกิริยาดังกล่าวนี้นี้มีผลทำให้สารอินทรีย์ดูดกลืนรังสี IR การดูดกลืนรังสี IR ของโมเลกุลจะมีผลต่อการสั่นของพันธะต่าง ๆ ในโมเลกุล เพราะพลังงานที่ทำให้เกิดการสั่นของพันธะในโมเลกุลจะตรงกับพลังงานของรังสี IR ด้วยเหตุนี้ข้อมูลที่ได้จาก IR สเปกตรัมจึงมีประโยชน์ต่อการหาโครงสร้างของสารอินทรีย์ โดยเฉพาะจะทำให้ทราบถึงหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในสารอินทรีย์ เพราะหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดจะแสดงแถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะ นอกจากนี้ยังสามารถใช้ IR สเปกตรัมเพื่อยืนยันว่าสาร 2 ตัวที่สงสัยเป็นสารเดียวกันหรือไม่

รังสี IR หมายถึงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งอยู่ระหว่างย่านวิซิเบิลและย่านไมโครเวฟ รังสี IR จะมีความยาวคลื่น 0.8–200 ไมโครเมตร (μm) (เมื่อ $1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m.} = 10^{-4} \text{ ซม.}$ หน่วยไมโครเมตรเคยเรียกกันว่าไมครอน, μ) หรือมีเลขคลื่น ($\tilde{\nu}$) 12500–50 ซม^{-1} โดยทั่วไปรังสี IR ถูกแบ่งออกเป็น 3 ย่านคือย่านของรังสี IR ระหว่าง 2.5–15 ไมโครเมตร (4000–667 ซม^{-1}) ซึ่งเรียกกันว่า IR กลาง (middle IR) ย่าน IR กลางเป็นย่านที่นักเคมีอินทรีย์สนใจมากที่สุด เพราะเป็นย่านของการสั่นแบบพื้นฐาน (fundamental vibration region) ส่วนย่านของรังสี IR ระหว่าง 0.8–2.5 ไมโครเมตร (12500–4000 ซม^{-1}) และระหว่าง 15–200 ไมโครเมตร (667–50 ซม^{-1}) เรียกกันว่า IR ใกล้ และ IR ไกล (near และ far IR) ตามลำดับ (ดูรูปที่ 7.1) IR ใกล้จะเป็นย่านของโอเวอร์โทน (overtone region) ขณะที่ IR ไกลจะเป็นย่านของการหมุน (rotational region)



ในทางปฏิบัติตำแหน่งของแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมมักนิยมใช้รูปเลขคลื่น ($\bar{\nu}$, ในหน่วย cm^{-1}) มากกว่าในรูปความยาวคลื่น (λ , ในหน่วยไมโครเมตร) เพราะเลขคลื่นเป็นส่วนสำคัญโดยตรงกับพลังงานของการสั่น ขณะที่ความยาวคลื่นเป็นส่วนกลับกับพลังงานของการสั่น ความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (ในหน่วย cm^{-1}) ความยาวคลื่น (ในหน่วย cm) และความถี่ (ν , ในหน่วยจำนวนรอบ/วินาที) จะเป็นไปตามสมการดังต่อไปนี้

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (7.1)$$

เมื่อ c คือความเร็วแสง (3×10^{10} $\text{cm}/\text{วินาที}$)

จากสมการ (7.1) จะเห็นได้ว่าเลขคลื่นมีค่าเป็นส่วนโดยตรงกับความถี่ ใน IR สเปกโตรสโคปีจึงมักนิยมเรียกเลขคลื่นว่าเป็นความถี่ในหน่วย cm^{-1} เช่นมักนิยมกล่าวว่า แถบดูดกลืนเกิดที่ความถี่ 1000 cm^{-1} ในตำราเล่มนี้จะแสดงตำแหน่งของแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมในรูปความถี่ (ในหน่วย cm^{-1})

สำหรับความเข้มของแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมนิยมแสดงในรูป transmittance (T) หรือ percent transmittance (%T) transmittance คืออัตราส่วนระหว่างความเข้มของรังสีที่ผ่านสารตัวอย่าง (I) ต่อความเข้มของรังสีที่ตกกระทบสารตัวอย่าง (I_0) ดังแสดงในสมการ (7.2) และ (7.3)

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (7.2)$$

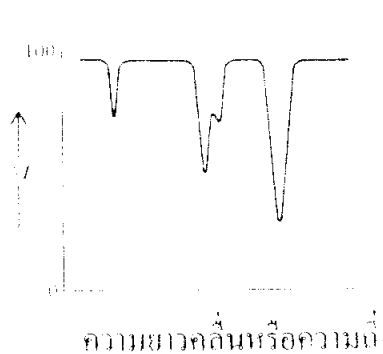
$$\%T = 100 \frac{I}{I_0} \quad (7.3)$$

%T จะมีค่าเป็น 100% ถ้าสารอินทรีย์ไม่ดูดกลืนรังสีเลย และจะมีค่าเป็น 0% ถ้าสารอินทรีย์ดูดกลืนรังสีทั้งหมด

อย่างไรก็ตามความเข้มของแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมอาจแสดงในรูป absorbance (A) absorbance เป็นการวัดการดูดกลืนรังสีของสารตัวอย่าง ความสัมพันธ์ระหว่าง absorbance (A) และ transmittance (T) จะเป็นไปตามสมการ (7.4)

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{100}{\%T} \quad (7.4)$$

ถ้า A จะเป็นอนันต์ (infinity) ถ้าสารอินทรีย์ดูดกลืนรังสีทั้งหมด และจะเท่ากับศูนย์ถ้าสารอินทรีย์ไม่ดูดกลืนรังสีเลย



รูปที่ 7.2 IR สเปกตรัมเป็นกราฟของ %T หรือ A กับความยาวคลื่นหรือความถี่

IR สเปกตรัมส่วนใหญ่ที่พบกันจะเป็นกราฟของ %T (แกนตั้ง) กับความถี่ (แกนนอน) โดยมี %T = 100% อยู่ส่วนบนของแกนตั้ง

สำหรับ IR สเปกตรัมของสารละลาย ความเข้มของการดูดกลืน (A) จะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลาย (c, ในหน่วยโมล/ลิตร) และความหนาของเซลล์ (l, ในหน่วย ซม.) ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต ดังในสมการต่อไปนี้

$$A = \epsilon lc \quad (7.5)$$

ϵ คือ molar absorptivity ϵ เป็นค่าคงที่สำหรับสารประกอบแต่ละชนิด

เราใช้ค่า ϵ แสดงความเข้มของแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัม ใน IR สเปกตรัม ความเข้มของแถบดูดกลืนมีระบุเพียงว่ามีความเข้มสูง (strong, s) ความเข้มปานกลาง (medium, m) หรือความเข้มต่ำ (weak, w) เท่านั้น

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 1

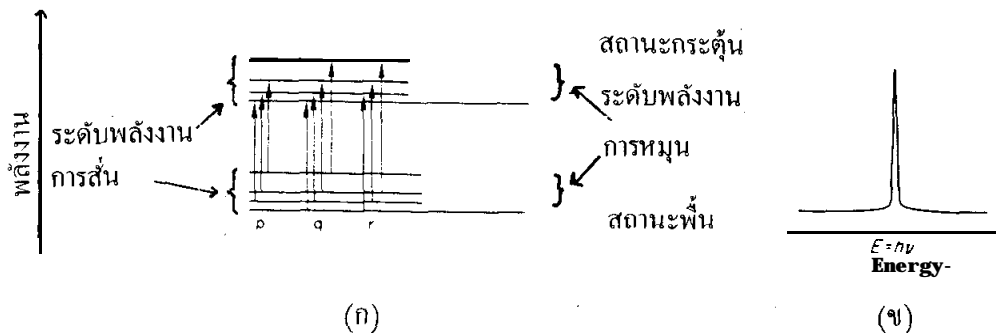
1. จงอธิบายหัวข้อต่อไปนี้
 - ก. รังสี IR
 - ข. ลักษณะของ IR สเปกตรัมส่วนใหญ่ที่พบ
 - ค. ความสัมพันธ์ระหว่าง transmittance (T) และ absorbance (A)

2. ทฤษฎีของ IR สเปกโตรสโคปี

โมเลกุลของสารอินทรีย์ประกอบขึ้นด้วยอะตอมซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเคมี อะตอมที่อยู่ในโมเลกุลจะมีการสั่น (vibrate) อยู่ตลอดเวลา พลังงานที่ทำให้เกิดการสั่นของพันธะในโมเลกุลจะตรงกับพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในย่าน IR จากสมการ $E = h \nu$ เมื่อ E คือพลังงาน h คือค่าคงตัวของพลังค์ และ ν คือความถี่ จึงอาจกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่าความถี่ของการสั่นของพันธะในโมเลกุลจะตรงกับความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในย่าน IR

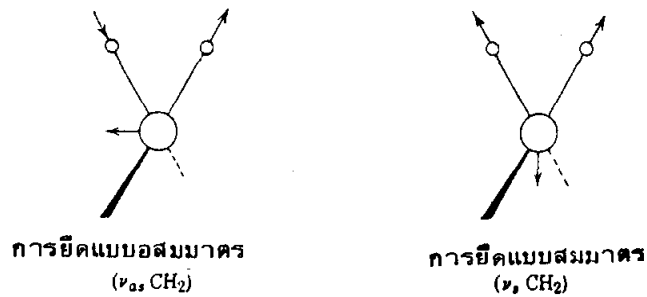
จากวิชากลศาสตร์ควอนตัมการสั่นของแต่ละพันธะในโมเลกุลจะมีความถี่เป็นค่าเฉพาะ (quantized frequency) ถ้าโมเลกุลดูดกลืนรังสี IR ที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะใด ๆ จะมีผลทำให้การสั่นของพันธะนั้นมี amplitude เพิ่มขึ้น เรียกปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่าเรโซแนนซ์ (resonance) ในขณะที่เกิดเรโซแนนซ์โมเลกุลจะมีพลังงานมากกว่าปกติเรียกว่าโมเลกุลอยู่ในสถานะกระตุ้น โมเลกุลในสถานะกระตุ้นสามารถเคลื่อนกลับคืนไปอยู่ในสถานะพื้นได้โดยการคายพลังงานออกมาในรูปความร้อน

เราสามารถอธิบายการดูดกลืนรังสี IR ของโมเลกุลในอีกลักษณะหนึ่งได้ว่ามีผลทำให้โมเลกุลเปลี่ยนจากสถานะพื้นของการสั่น (vibrational ground state) ไปสู่สถานะกระตุ้นของการสั่น (vibrational excited state) เนื่องจากระดับพลังงานการสั่นแต่ละระดับในโมเลกุลประกอบขึ้นด้วยระดับพลังงานการหมุนหลายระดับ ซึ่งระดับพลังงานการหมุนแต่ละระดับมีพลังงานแตกต่างกันน้อยมาก ด้วยเหตุนี้พลังงานของรังสี IR ที่ทำให้เกิดการสั่นของโมเลกุลจะมีผลทำให้เกิดการหมุนของโมเลกุลด้วย จากรูปที่ 7.3 พลังงานของรังสี IR ที่โมเลกุลดูดกลืนจะขึ้นอยู่กับระดับพลังงานการหมุนที่เกี่ยวข้องด้วย จึงอาจกล่าวได้ว่าการเปลี่ยนสถานะของการสั่นของโมเลกุลดังกล่าวข้างต้นนี้โมเลกุลจะดูดกลืนรังสี IR เป็นช่วงความถี่แคบ ๆ แทนการดูดกลืนรังสี IR ที่ความถี่ใดค่าหนึ่ง ความจริงข้อนี้สามารถนำมาอธิบายว่าทำไมแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมจึงมีลักษณะเป็นแถบแคบ ๆ แทนที่จะมีลักษณะเป็นเส้น มักนิยมเรียกแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมว่า พีค (peak)

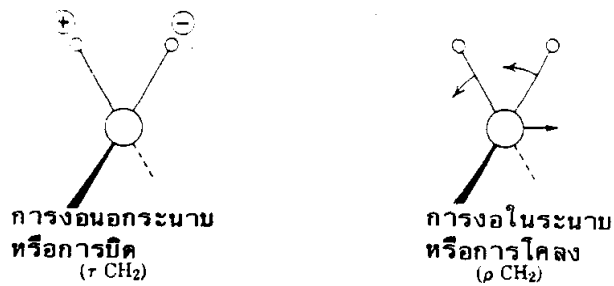
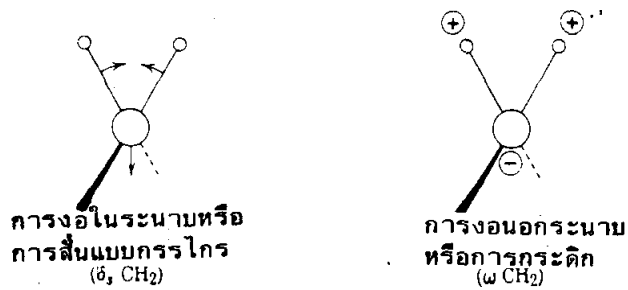


รูปที่ 7.3 การดูดกลืนรังสี IR ของสารอินทรีย์ (ก) การเปลี่ยนสถานะระหว่างสถานะพื้นของการสั่นกับสถานะกระตุ้นของการสั่น (ข) การดูดกลืนรังสี IR ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะของการสั่น

การสั่นแบบพื้นฐาน (fundamental vibration) ในโมเลกุลแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือการยืด (stretching) และการงอ (bending หรือ deformation) การยืดคือการสั่นในแนวแกนของพันธะซึ่งมีผลทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมยาวขึ้นหรือสั้นลง สำหรับการงอคือการสั่นที่ทำให้ตำแหน่งของอะตอมเปลี่ยนไปจากแนวแกนของพันธะดังในรูปที่ 7.4



การสั่นแบบยืด



การสั่นแบบงอ

รูปที่ 7.4 การสั่นของหมู่ AX_2 (+ และ - หมายถึงการสั่นที่อยู่เหนือและใต้ระนาบกระดาษตามลำดับ)

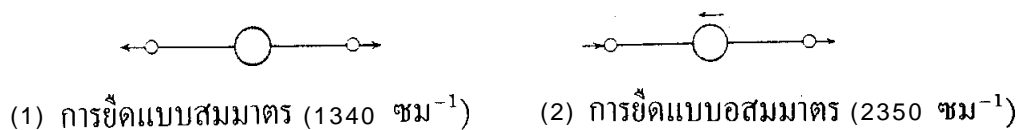
จากรูปที่ 7.4 จะเห็นได้ว่าการสั่นแบบยืดแบ่งย่อยออกได้เป็น 2 ประเภทคือการยืดแบบสมมาตร (symmetric stretching) และการยืดแบบอสมมาตร (asymmetric stretching) ส่วนการสั่นแบบงอแบ่งย่อยออกได้เป็น 4 ประเภทคือการงอแบบกรรไกร (scissoring) การโคลง (rocking) การกระดิก (wagging) และการบิด (twisting)

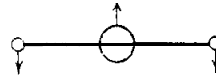
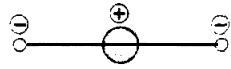
การสั่นแบบพื้นฐานของแต่ละโมเลกุลอาจมีจำนวนไม่เท่ากัน โดยทั่วไปโมเลกุลที่มีโครงสร้างไม่เป็นเส้นตรงจะมีจำนวนการสั่นแบบพื้นฐานเท่ากับ $3n-6$ เมื่อ n คือจำนวนอะตอมทั้งหมดในโมเลกุล สำหรับโมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงจะมีจำนวนการสั่นแบบพื้นฐานเท่ากับ $3n-5$ เป็นที่น่าสังเกตว่าการสั่นแบบพื้นฐานไม่ทั้งหมดที่ทำให้เกิดการดูดกลืนรังสี IR เฉพาะการสั่นที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ภายในโมเลกุลเท่านั้นที่จะทำให้เกิดการดูดกลืนรังสี IR เรียกการสั่นประเภทนี้ว่า IR active ส่วนการสั่นที่ไม่ทำให้เกิดการดูดกลืนรังสี IR เรียกว่า IR inactive การสั่นประเภทหลังนี้มักพบในโมเลกุลที่มีศูนย์สมมาตรเช่น H_2, N_2

ตัวอย่างการคำนวณจำนวนการสั่นแบบพื้นฐานของโมเลกุล เช่นโมเลกุลของน้ำซึ่งมีโครงสร้างไม่เป็นเส้นตรงและประกอบด้วย 3 อะตอม ดังนั้นจึงมีการสั่นแบบพื้นฐานเท่ากับ $(3 \times 3) - 6 = 3$ แบบดังนี้



อีกตัวอย่างหนึ่งได้แก่โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ ($O=C=O$) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเส้นตรงและประกอบด้วย 3 อะตอม จึงมีการสั่นแบบพื้นฐาน $(3 \times 3) - 5 = 4$ แบบดังนี้





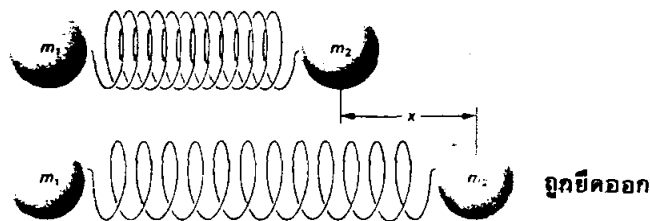
(3) การงอแบบตะไกร (666 cm^{-1})

(4) การงอแบบตะไกร (666 cm^{-1})

(หมายเหตุ + และ - แสดงการเคลื่อนที่ในแนวตั้งฉากกับระนาบของกระดาษ)

การยืดแบบสมมาตร (1) จะเป็น IR inactive เพราะการสั่นแบบนี้ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ภายในโมเลกุล ส่วนการสั่นแบบงอ (3) และ (4) จะคล้ายคลึงกันจึงดูคลื่นรังสี IR ที่ความถี่เดียวกัน เรียกการสั่น 2 แบบหลังนี้ว่า doubly degenerate

ข้อควรสังเกตจำนวนการสั่นแบบพื้นฐานของหมู่อะตอมซึ่งเป็นเพียงส่วนหนึ่งของโมเลกุลจะไม่เป็นไปตามกฎ $3n-5$ หรือ $3n-6$ ตัวอย่างเช่นหมู่ CH_2 ในโมเลกุลของไฮโดรคาร์บอน จะมีการสั่นแบบพื้นฐาน 6 แบบดังแสดงในรูปที่ 7.4



รูปที่ 7.5 simple harmonic oscillator

ถ้าเปรียบอะตอม 2 อะตอมซึ่งเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเคมีว่าเป็นเสมือน simple harmonic oscillator ซึ่งประกอบขึ้นด้วยมวล 2 มวลเชื่อมต่อกันด้วยสปริงดังในรูปที่ 7.5 ความถี่ของการสั่นแบบยืดของพันธะต่าง ๆ ในโมเลกุลสามารถคำนวณโดยใช้กฎของฮุก (Hooke's law) กฎนี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของการสั่นแบบยืด มวลของอะตอมทั้งสองและค่าคงตัวของแรง (force constant) ของพันธะระหว่างอะตอมทั้งสองดังแสดงในสมการต่อไปนี้

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{M_x M_y / (M_x + M_y)}} \quad (7.6)$$

เมื่อ $\bar{\nu}$ คือความถี่ของการสั่นแบบยืด (cm^{-1})

c คือความเร็วของแสง ($\text{cm}/\text{วินาที}$)

f คือค่าคงตัวของแรงของพันธะระหว่างอะตอมทั้งสอง (ไดน์/ซม)

M_x และ M_y คือมวล (กรัม) ของอะตอม x และอะตอม y ตามลำดับ

ค่า $M_x M_y / (M_x + M_y)$ ถูกเรียกว่า reduced mass โดยปกติค่าคงตัวของแรง (k) ของพันธะเดี่ยว พันธะคู่ และพันธะสามจะมีค่าประมาณ 5×10^5 , 10×10^5 และ 15×10^5 ไดน์/ซม ตามลำดับ

กฎของฮุกสามารถนำไปใช้คำนวณค่าความถี่ของการยืดของพันธะต่าง ๆ ได้โดยประมาณ ตัวอย่างเช่นความถี่ของการยืด C-H ถ้า $M_C = 19.8 \times 10^{-24}$ กรัม, $M_H = 1.64 \times 10^{-24}$ กรัม, $c = 3 \times 10^{10}$ ซม./วินาที และ $f = 5 \times 10^5$ ไดน์/ซม.

$$\begin{aligned} \bar{\nu} &= \frac{1}{2 \times 3.14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{(19.8 \times 10^{-24})(1.64 \times 10^{-24}) / (19.8 + 1.64) \times 10^{-24}}} \\ &= \frac{1}{18.84 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{1.51 \times 10^{-24}}} \left(\frac{1}{\text{ซม./วินาที}} \right) \left(\frac{\text{ไดน์/ซม.}}{\text{กรัม}} \right)^{1/2} \\ &= \frac{5.75 \times 10^{14}}{18.84 \times 10^{10}} \left(\frac{\text{วินาที}}{\text{ซม.}} \right) \left(\frac{\text{กรัม-ซม.}}{\text{วินาที}^2 \text{ กรัม}} \cdot \frac{1}{\text{ซม.}} \right)^{1/2} = 3052 \text{ ซม.}^{-1} \end{aligned}$$

ตามความเป็นจริงแล้วการยืด C-H ของหมู่เมทิลและหมู่เมทิลีนโดยทั่วไปจะเกิดในย่าน 2850–2960 ซม⁻¹ จะเห็นได้ว่าการคำนวณโดยใช้กฎของฮุกยังให้ค่าที่ไม่ถูกต้องนักสาเหตุอาจเนื่องมาจากการคำนวณไม่ได้พิจารณาสภาวะแวดล้อมที่อยู่รอบ ๆ พันธะ C-H ด้วย

ความถี่ของการยืดของพันธะต่าง ๆ ซึ่งคำนวณจากกฎของฮุกจะเกิดในย่านความถี่ดังต่อไปนี้

C-C, C-O, C-N	800–1300 ซม ⁻¹
C=C, C=O, C=N, N=O	1500–1900 ซม ⁻¹
C≡C, C≡N	2000–2300 ซม ⁻¹
C-H, O-H, N-H	2700–3800 ซม ⁻¹

เป็นที่น่าสังเกตว่าแถบดูดกลืนที่ปรากฏใน IR สเปกตรัมอาจมีจำนวนมากหรือน้อยกว่าจำนวนการสั่นแบบพื้นฐานที่คำนวณได้จากกฎ $3n-5$ หรือ $3n-6$ สำหรับสาเหตุที่ทำให้แถบการสั่นแบบพื้นฐานในสเปกตรัมมีจำนวนน้อยกว่าที่คำนวณได้มีดังนี้

1. แถบการสั่นแบบพื้นฐานบางแถบเกิดที่ความถี่นอกย่าน 667–4000 ซม⁻¹
2. แถบการสั่นแบบพื้นฐานบางแถบมีความเข้มต่ำมาก ๆ จนไม่สามารถสังเกตเห็นได้
3. แถบการสั่นแบบพื้นฐานบางแถบจะเกิดที่ความถี่ใกล้เคียงกันมาก ๆ จนดูเหมือนซ้อนทับกันเป็น 1 แถบ

4. ในโมเลกุลที่มีความสมมาตรมาก ๆ การสั่นหลายชนิดอาจปรากฏเป็นแถบดูดกลืนที่ความถี่เดียวกัน เรียกแถบดูดกลืนที่มีลักษณะเช่นนี้ว่าเป็นแถบดีเจนเนอเรต (degenerate band) ข้อพึงสังเกตยิ่งโมเลกุลมีความสมมาตรมากเพียงใด แถบดูดกลืนที่ปรากฏในสเปกตรัมจะมีจำนวนน้อยลง ๆ

5. การสั่นแบบพื้นฐานบางชนิดจะไม่ปรากฏใน IR สเปกตรัมเพราะเป็นการสั่นที่ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ภายในโมเลกุล

นอกจากแถบการสั่นแบบพื้นฐานแล้ว แถบดูดกลืนชนิดอื่น ๆ ซึ่งอาจจะพบได้ใน IR สเปกตรัมมีดังนี้

1. แถบโอเวอร์โทนหรือฮาร์โมนิก (overtone หรือ harmonic band) มักเป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มต่ำ แถบดูดกลืนชนิดนี้จะเกิด ณ ตำแหน่งที่มีความถี่เป็น 2 เท่า, 3 เท่า, ... ของแถบการสั่นแบบพื้นฐาน ตัวอย่างเช่นแถบโอเวอร์โทนของการยืด C=O (ที่ 1700 cm^{-1}) จะเกิดที่ 3400 cm^{-1}

2. แถบคอมบิเนชัน (combination band) เป็นแถบดูดกลืนซึ่งเกิดจากการรวมกันของแถบดูดกลืนตั้งแต่ 2 แถบขึ้นไป แถบดูดกลืนชนิดนี้จะเกิด ณ ตำแหน่งที่มีความถี่เป็น $\nu_1 + \nu_2 \dots\dots$

3. แถบผลต่าง (difference band) เป็นแถบดูดกลืนที่เกิดจากผลต่างของแถบดูดกลืนตั้งแต่ 2 แถบขึ้นไป แถบดูดกลืนชนิดนี้จะเกิด ณ ตำแหน่งที่มีความถี่เป็น $\nu_1 - \nu_2 \dots\dots$

4. แถบเฟอมีเรโซแนนซ์ (Fermi resonance band) เป็นแถบดูดกลืนซึ่งเกิดจาก coupling ของการสั่นแบบพื้นฐาน 2 ชนิดหรือ coupling ของการสั่นแบบพื้นฐานกับการสั่นแบบโอเวอร์โทน (overtone vibration) หรือการสั่นแบบคอมบิเนชันโทน (combination-tone vibration)

อย่างไรก็ตามแถบการสั่นแบบพื้นฐานจะมีความสำคัญและเป็นประโยชน์มากที่สุดต่อการแปลความหมายของ IR สเปกตรัม

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 2

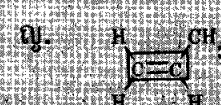
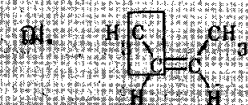
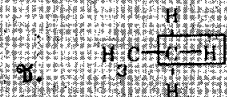
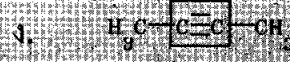
1. จงอธิบายปรากฏการณ์ซึ่งเกิดขึ้นจากการที่สารอินทรีย์ดูดกลืนรังสี IR
2. จงอธิบายว่าเหตุใดแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมจึงมีลักษณะเป็นแถบแคบ ๆ แทนที่จะมีลักษณะเป็นเส้น
3. จงบอกความแตกต่างระหว่างการสั่นแบบยืดกับการสั่นแบบงอ
4. จงบอกความแตกต่างระหว่างการสั่นประเภท IR active กับการสั่นประเภท IR inactive

5. จงอธิบายว่าเหตุใดแถบการสั่นแบบพื้นฐานใน เค สเปกตรัมจึงมีจำนวนน้อยกว่าที่คำนวณได้จากกฎ $3n-5$ หรือ $3n-6$

6. จงอธิบายหัวข้อต่อไปนี้

- ก. แถบโอเวอร์โทน
- ข. แถบคอมบิเนชัน
- ค. แถบผลต่าง
- ง. แถบเฟอร์เรซแนนซ์

7. พันธะในกรอบสี่เหลี่ยมของสารประกอบตัวใดที่กล่าวจะทำให้เกิดการสั่นประเภท IR active



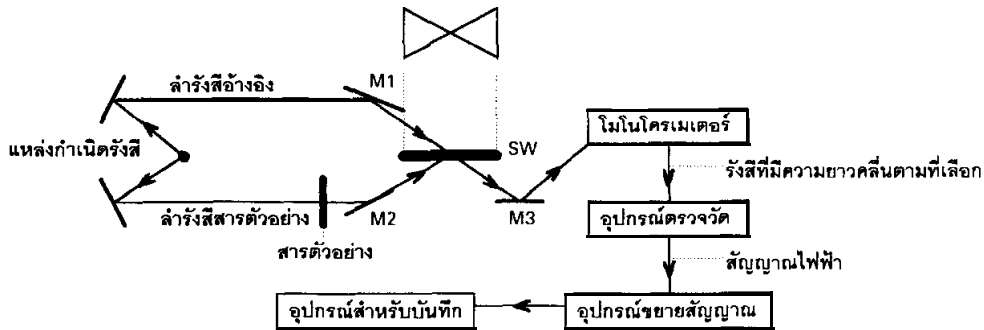
8. จงใช้กฎของฮุกกำหนดค่าความถี่โดยประมาณของการยืดของพันธะต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- ก. O-H
- ข. C=C
- ค. C-O
- ง. C=O
- จ. C≡N
- ฉ. C-F

(เมื่อกำหนดให้ค่าคงตัวของแรงแข็งของพันธะเดี่ยว, พันธะคู่ และพันธะสามมีค่าประมาณ 5×10^5 , 10×10^5 และ 15×10^5 ไดน์/ซม. ตามลำดับ และมวล (กรัม) ของอะตอม $X =$ น้ำหนักของอะตอม $X / 6.023 \times 10^{23}$)

3. IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบันเป็นชนิดที่ใช้ลำรังสีคู่ (double beam spectrophotometer) ดังแสดงในรูปที่ 7.6



รูปที่ 7.6 แผนภาพของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดที่ใช้ลำรังสีคู่

ส่วนประกอบที่สำคัญของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดที่ใช้ลำรังสีคู่มีดังนี้

3.1 แหล่งกำเนิดรังสี

แหล่งกำเนิดรังสี IR ที่นิยมใช้คือ Nernst filament หรือ Globar Nernst filament ทำจากออกไซด์ผสมของ zirconium, thorium และ cerium โดยมีตัวยึดเหนี่ยว (binder) ปนอยู่ด้วย ส่วน Globar ทำจากซิลิคอนคาร์ไบด์ (silicon carbide) รังสี IR เกิดขึ้นจากการเผาแหล่งกำเนิดรังสีเหล่านี้ด้วยไฟฟ้าจนอุณหภูมิสูงถึง 1,000–1,800°ซ

รังสี IR จากแหล่งกำเนิดรังสีจะถูกแยกออกและโฟกัสเป็นลำรังสี 2 ลำด้วยกระจกซึ่งประกอบขึ้นด้วย source optics ลำรังสีหนึ่งจะผ่านเซลล์ที่บรรจุสารอ้างอิง (reference cell) ส่วนอีกลำรังสีหนึ่งจะผ่านเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่าง (sample cell) เซลล์ที่ใช้มักทำด้วยโลหะเฮไลต์ เช่น โซเดียมคลอไรด์ เป็นต้น ลำรังสีที่ผ่านออกมาจากเซลล์ทั้งสองจะผ่านเข้าสู่โมโนโครเมเตอร์ โดยอาศัยกระจก M_1 , M_2 , M_3 และ SM (sector mirror) ช่วย กระจก SM เป็นกระจกซึ่งหมุนด้วยความเร็วที่ทำให้ลำรังสีทั้ง 2 ลำถูกเลือกให้ผ่านไปยังโมโนโครเมเตอร์สลับกัน 20 ครั้งต่อวินาที

3.2 โมโนโครเมเตอร์

โมโนโครเมเตอร์ทำหน้าที่เลือกความยาวคลื่นของรังสีในช่วงแคบๆ ผ่านไปยังอุปกรณ์สำหรับวัดรังสี (detector) การเลือกนี้จะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยอาศัยปริซึมที่หมุนอยู่ตลอดเวลาหรือ diffraction grating เพื่อว่าเครื่องมือจะสามารถบันทึกความถี่ค่าต่าง ๆ โมโนโครเมเตอร์ที่เป็นปริซึมมักทำขึ้นด้วยโซเดียมคลอไรด์ ปริซึมชนิดนี้จะครอบคลุมย่านความถี่จาก

650-5000 cm^{-1} ซึ่งเป็นย่านความถี่ที่มีประโยชน์ต่อนักเคมีอินทรีย์ อย่างไรก็ตามการทำงานของปริซึมที่ทำจากโซเดียมคลอไรด์จะมีประสิทธิภาพลดลงในย่านความถี่เหนือ 2000 cm^{-1} ดังนั้นถ้าต้องการศึกษาแถบดูดกลืนในย่านดังกล่าวนี้ควรเลือกใช้ปริซึมที่ทำขึ้นจากลิเทียมฟลูออไรด์หรือแคลเซียมฟลูออไรด์ ในทำนองที่คล้ายคลึงกันถ้าต้องการศึกษาแถบดูดกลืนในย่านความถี่ต่ำกว่า 650 cm^{-1} ควรเลือกใช้ปริซึมที่ทำขึ้นจาก KBr หรือ CsI ปริซึมทั้ง 2 ชนิดนี้จำมีขีดจำกัดที่ 400 และ 200 cm^{-1} ตามลำดับ

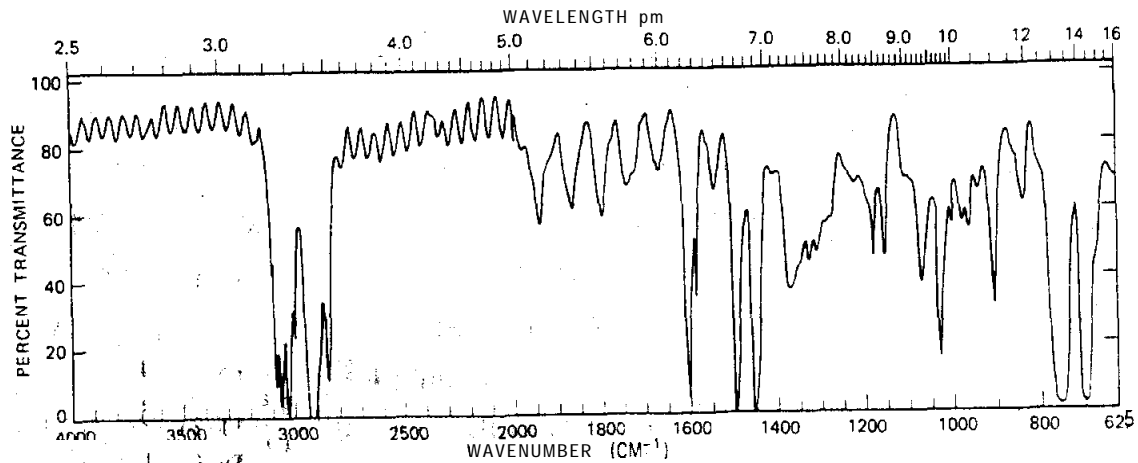
ในปัจจุบันโมโนโครเมเตอร์ที่เป็น grating นิยมใช้กันมากกว่าโมโนโครเมเตอร์ที่เป็นปริซึม โมโนโครเมเตอร์ที่เป็น grating มักประกอบขึ้นด้วย grating 2 อันเพื่อให้สามารถทำงานอย่างมีประสิทธิภาพตลอดย่านความถี่ 400-4000 cm^{-1} นอกจากนี้การทำงานของโมโนโครเมเตอร์ที่เป็น grating จะแปรเปลี่ยนกับอุณหภูมิอย่างมาก ๆ ซึ่งตรงกันข้ามกับโมโนโครเมเตอร์ที่เป็นปริซึม

3.3 อุปกรณ์สำหรับวัดรังสี

อุปกรณ์สำหรับวัดรังสีทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานของรังสี IR ซึ่งได้รับจากโมโนโครเมเตอร์ไปเป็นสัญญาณไฟฟ้าโดยอาศัยความร้อนจากรังสี IR อุปกรณ์สำหรับวัดรังสีชนิดที่ง่ายที่สุดคือเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) สัญญาณที่ออกจากอุปกรณ์สำหรับวัดรังสีจะถูกขยายโดยอุปกรณ์ขยายสัญญาณ (amplifier) ก่อนที่จะผ่านต่อไปยังอุปกรณ์สำหรับบันทึกรังสี (recorder) ซึ่งมีกระดาษ (chart) เคลื่อนไปพร้อม ๆ กับความถี่ของรังสี IR ที่เปลี่ยนไป

3.4 อุปกรณ์สำหรับบันทึกรังสี

อุปกรณ์สำหรับบันทึกรังสีที่ใช้ใน IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์มักใช้กระดาษซึ่งมีลักษณะเหมือนกระดาษกราฟโดยมีสเกลของ absorbance หรือ transmittance อยู่ในแกนตั้งและสเกลของความถี่อยู่ในแกนนอน กระดาษที่ใช้อาจมีลักษณะเป็นแผ่นๆ หรือเป็นกระดาษต่อเนื่องสิ่งที่ต้องระวังคือตำแหน่งของแถบดูดกลืนที่ปรากฏใน IR สเปกตรัมอาจคลาดเคลื่อนได้เนื่องจากการวางกระดาษ ดังนั้นจึงนิยมคำนวณความคลาดเคลื่อนโดยเทียบกับตำแหน่งของแถบดูดกลืนที่ 1603 หรือ 1946 cm^{-1} ของฟิล์มโพลีสไตรีน (polystyrene film) (รูปที่ 7.7) ซึ่งนิยมใช้เป็นสารมาตรฐานในการบันทึก IR สเปกตรัม



รูปที่ 7.7 IR สเปกตรัมของโพลีเอทิลีน

3.5 การทำงานของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

ถ้าสารตัวอย่างไม่ดูดกลืนรังสี IR เลข ลำรังสีที่ผ่านออกจากเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่าง และเซลล์ที่บรรจุสารอ้างอิงจะมีความเข้มเท่ากัน สภาวะเช่นนี้เรียกว่า optically null ซึ่งจะไม่มีความแตกต่างปรากฏให้เห็น แต่ถ้าสารตัวอย่างดูดกลืนรังสี IR ได้มากกว่าสารอ้างอิง ความเข้มของลำรังสีจากสารตัวอย่างและสารอ้างอิงที่ผ่านเข้าสู่อุปกรณ์สำหรับวัดรังสีจะต่างกัน ทำให้มีความแตกต่างปรากฏขึ้น สัญญาณนี้จะถูกส่งไปยังอุปกรณ์ขยายสัญญาณซึ่งอยู่ถัดจากอุปกรณ์สำหรับวัดรังสี สัญญาณที่ถูกขยายแล้วจะไปทำให้ optical wedge เคลื่อนเข้าไปในลำรังสีที่ผ่านเซลล์ที่บรรจุสารอ้างอิงเพื่อทำให้ความเข้มของลำรังสีที่ผ่านเซลล์ทั้งสองเท่ากัน คือทำให้อยู่ในสภาวะ optically null อีกครั้งหนึ่ง optical wedge จะต่อเข้าโดยตรงกับปากกาของอุปกรณ์สำหรับบันทึกรังสี การเคลื่อนของ optical wedge และปากกาจะถูกกำหนดโดยการดูดกลืนรังสี IR ของสารตัวอย่างที่ค่าความถี่ต่าง ๆ การดูดกลืนรังสีของสารตัวอย่างมักถูกบันทึกออกมาในรูปกราฟ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง transmittance กับความถี่ เรียกกราฟดังกล่าวนี้ว่า IR สเปกตรัม

ข้อดีของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดที่ใช้ลำรังสีคู่คือแถบดูดกลืนที่เกิดจากการสั่นของไดออกไซด์และไอน้ำในบรรยากาศจะไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมของสารตัวอย่างเพราะแถบดูดกลืนเหล่านี้จะหักล้างกันเองจนหมด ในการบันทึกสเปกตรัมในรูปสารละลาย แถบดูดกลืนของตัวทำละลายจะไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมของสารตัวอย่างเช่นกัน เพราะแถบดูดกลืนของตัวทำละลายจะหักล้างกันเองถ้าเซลล์ที่บรรจุสารอ้างอิงมีตัวทำละลายที่ใช้เตรียมสารละลายบรรจุอยู่ในขณะบันทึกสเปกตรัม นอกจากนี้ในกรณีที่สารตัวอย่างมีค่า transmittance ต่ำ เราสามารถปรับ baseline ให้มี %T = 100 ได้ง่ายเพียงนำฉากไปกั้นลำรังสีที่ผ่านเซลล์ที่บรรจุสารอ้างอิง

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 3

1. จงบอกส่วนประกอบที่สำคัญของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดที่ใช้ลำรังสีคู่ พร้อมอธิบายการทำงานของเครื่องมือชนิดนี้เพียงสั้น ๆ

4. เทคนิคการเตรียมสารตัวอย่าง

ในการบันทึก IR สเปกตรัมสารตัวอย่างที่ให้อาจอยู่ในสถานะแก๊ส ของเหลว หรือ ขอนแข็งก็ได้ สำหรับเทคนิคการเตรียมตัวอย่างที่นิยมใช้กันมากมีดังนี้

4.1 การเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นแก๊ส

ถ้าแก๊สมีปริมาณมากทำให้แผ่นแก๊สเข้าไปในเซลล์ที่ทำขึ้นสำหรับบรรจุแก๊สโดยตรง ถ้าแก๊สมีปริมาณน้อยการบรรจุแก๊สเข้าไปในเซลล์จะต้องอาศัยระบบสุญญากาศช่วย สำหรับใบกรองที่แก๊สมีปริมาณน้อยมาก ๆ ($< 5 \text{ ซม}^3$) จะต้องใช้เข็มและหลอดฉีดยา (syringe) ฉีดแก๊สผ่าน septum cap เข้าไปในเซลล์ซึ่งมักถูกทำให้เป็นสุญญากาศก่อนใส่สารตัวอย่าง

สำหรับของเหลวที่ระเหยง่าย (จุดเดือด $< 100^\circ \text{ซ}$) การเตรียมสารตัวอย่างในสถานะที่เป็นไอของของเหลวสามารถทำได้โดยวิธีการเดียวกับแก๊ส ถ้าเป็นของเหลวที่ระเหยได้ยาก การเตรียมสารตัวอย่างในสถานะที่เป็นไอจะต้องใช้เซลล์ซึ่งบรรจุอยู่ในภาชนะที่สามารถทำให้ร้อนได้

4.2 การเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นของเหลว

ของเหลวที่นำมาบันทึก IR สเปกตรัมอาจอยู่ในรูปของเหลวบริสุทธิ์หรือสารละลายก็ได้ ข้อควรระวังคือของเหลวที่ใช้ต้องปราศจากน้ำ เพราะน้ำดูดกลืนรังสี IR อย่างแรงที่ 1610 และ 3710 ซม^{-1} และอาจละลายเซลล์ที่ใช้ได้

4.2.1 การเตรียมในรูปของเหลวบริสุทธิ์

การบันทึกสเปกตรัมของของเหลวบริสุทธิ์นับเป็นวิธีที่ง่ายที่สุดเพียงหอยดของเหลว 1-2 หยดลงบนเซลล์ จากนั้นนำเซลล์อีกอันหนึ่งที่มีขนาดเท่ากันมาประกบทับลงไปวางเซลล์ที่หอยดของเหลวเอาไว้ สิ่งที่ต้องระวังคืออย่าให้มีฟองอากาศเหลืออยู่ในเซลล์ การเตรียมสารตัวอย่างโดยวิธีนี้ของเหลวจะอยู่ในลักษณะที่เป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ (liquid film) ซึ่งความหนาของฟิล์มสามารถปรับโดยการกดเซลล์ทั้งสองเข้าด้วยกัน สำหรับของเหลวที่ระเหยง่าย (จุดเดือด $< 100^\circ \text{ซ}$) ไม่ควรเตรียมสารตัวอย่างโดยวิธีนี้ เพราะสารจะระเหยจากเซลล์เมื่อนำไปวางในสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

เซลล์ที่ใช้ในการบันทึก IR สเปกตรัมมักทำขึ้นจากผลึกของโลหะเฮไลด์ (metallic halide) ซึ่งมีหลายชนิดด้วยกันได้แก่ NaCl, KBr, CaF₂, CsBr, CsI, AgCl และ AgBr นอกจากนี้อาจใช้เซลล์ที่ทำจากสารผสมระหว่างแธลเลียมโบรไมด์ (thallium bromide) กับแธลเลียมไอโอดด์ (thallium iodide) ที่เรียกว่า KRS-5 หรืออาจใช้เซลล์ซึ่งทำขึ้นจากการอัดผง ZnS ที่อุณหภูมิสูงที่เรียกว่า Irtan-2 เซลล์เหล่านี้จะมีสมบัติแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 7.1

ตารางที่ 7.1 สมบัติของผลึกที่ใช้เป็นเซลล์

ชนิดของผลึก	ช่วงที่ไม่ดูดกลืนรังสี IR (ซม ⁻¹)	การละลายน้ำที่ 20° ซ (กรัม/100 มล.)
NaCl	650-40000	36
KBr	400-40000	53
CaF ₂	1100-66700	0.002
CsBr	250-10000	
CsI	150-10000	80
AgCl	400-25000	ไม่ละลาย
AgBr	300-25000	ไม่ละลาย
KRS-5	200-20000	0.02
Irtan-2	800-50000	ไม่ละลาย

เซลล์ที่นิยมใช้มากที่สุดคือเซลล์ที่ทำจากผลึกโซเดียมคลอไรด์ เพราะเป็นเซลล์ที่มีราคาถูกที่สุดและเซลล์ชนิดนี้จะไม่ดูดกลืนรังสี IR ในย่านที่นักเคมีอินทรีย์สนใจ อย่างไรก็ตามข้อเสียของเซลล์ชนิดนี้คือเซลล์มีลักษณะเปราะ และละลายน้ำได้บ้าง นอกจากนี้ยังอาจละลายสารประกอบที่มีขั้วบางชนิดได้

ในการเลือกชนิดของเซลล์สิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณาคือเซลล์จะต้องไม่ดูดกลืนรังสี IR ในย่านความถี่เดียวกับสารตัวอย่าง และจะต้องพิจารณาสมบัติอื่น ๆ ของเซลล์ประกอบด้วย

4.2.2 การเตรียมในรูปสารละลาย

การเตรียมของเหลวในรูปสารละลาย สารละลายที่เตรียมขึ้นควรมีความเข้มข้น 0.05-10% สำหรับตัวทำละลายที่ใช้ควรละลายสารตัวอย่างได้ดีและต้องไม่ดูดกลืนรังสี IR ในย่านความถี่เดียวกับย่านความถี่ที่เราสนใจ ในทางปฏิบัติตัวทำละลายที่นิยมใช้

กันมากคือคาร์บอนเตตระคลอไรด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์ เพราะตัวทำละลายทั้ง 2 ชนิดนี้ แสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงจำนวนมาก ๆ ในย่านความถี่ที่นักเคมีอินทรีย์สนใจ อย่างไรก็ตามสามารถเลือกใช้ตัวทำละลายชนิดอื่น ๆ ในการบันทึก IR สเปกตรัมได้ดังที่รวบรวมไว้ในตารางที่ 7.2 ข้อควรระวังควรหลีกเลี่ยงการใช้ตัวทำละลายที่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างเช่น ไม่ควรใช้คาร์บอนไดซัลไฟด์เป็นตัวทำละลายสำหรับเอมีนปฐมภูมิและเอมีนทุติยภูมิ

ตารางที่ 7.2 สมบัติการดูดกลืนรังสี IR ของตัวทำละลาย

ตัวทำละลาย	ย่านที่เป็นประโยชน์ (cm^{-1})	ความหนาของเซลล์ (มม.)
CS_2	ทุกย่านยกเว้น 2100–2200 และ 1400–1600	0.5
CCl_4	ทุกย่านยกเว้น 700–850	0.5
CHCl_3	ทุกย่านยกเว้น 1175–1250 และต่ำกว่า 820	0.25
CHBr_3	ทุกย่านเหนือ 700 ยกเว้น 1100–1175 และ 3000–3050	0.5
C_2Cl_4	ทุกย่านยกเว้น 750–950	0.5
benzene (C_6H_6)	ทุกย่านเหนือ 750 ยกเว้น 3000–3100	0.1
CH_2Cl_2	ทุกย่านเหนือ 820 ยกเว้น 1200–1300	0.2
acetone (CH_3COCH_3)	1850–2800 และต่ำกว่า 1100	0.1
acetonitrile (CH_3CN)	ทุกย่านยกเว้น 2200–2300 และ 1300–1600	0.1
cyclohexane (C_6H_{12})	ต่ำกว่า 2600	0.1
N, N-dimethylformamide [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$]	1750–2750 และต่ำกว่า 1050	0.05
diethyl ether ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)	ทุกย่านยกเว้น 2700–3000 และ 1050–1200	0.05

heptane (C ₇ H ₁₆) และ hexane (C ₆ H ₁₄)	ทุกย่านยกเว้น 2800–3000 และ 1400–1500	0.2
dimethyl sulfoxide (CH ₃ SOCH ₃) H ₂ O	ทุกย่านยกเว้น 900–1100 1800–2800	0.05

สารละลายที่เตรียมขึ้นสามารถนำมาบรรจุในเซลล์สำหรับของเหลวโดยใช้เข็มและหลอดฉีดยาช่วย โดยปกติเซลล์ที่ใช้จะมีความหนา 0.1–1 มม. ดังนั้นปริมาณของสารละลายที่บรรจุในเซลล์ชนิดนี้จะมีเพียง 0.1–1 มล. ในการบันทึกสเปกตรัมของสารละลายจะต้องมีเซลล์ที่บรรจุสารอ้างอิงซึ่งเตรียมได้จากการบรรจุตัวทำละลายบริสุทธิ์ที่ใช้เตรียมสารละลายในเซลล์ที่เหมือนกัน จากนั้นนำเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างและสารอ้างอิงไปวางในสเปกโตรโฟโตมิเตอร์แล้วทำการบันทึกสเปกตรัม ตามทฤษฎีการบันทึกสเปกตรัมในลักษณะเช่นนี้แถบดูดกลืนของตัวทำละลายจะหักล้างกันเองหมด ดังนั้นแถบดูดกลืนที่ปรากฏในสเปกตรัมการเกิดจากสารตัวอย่างทั้งหมด ในทางปฏิบัติแถบดูดกลืนของตัวทำละลายที่มีความเข้มข้นสูงจะหักล้างกันเองไม่หมด แถบดูดกลืนเหล่านี้จึงปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมด้วย ดังนั้นการแปลความหมายของสเปกตรัมที่บันทึกในรูปแบบสารละลายจะสมบูรณ์ได้จำเป็นต้องทำการบันทึกสเปกตรัมในตัวทำละลาย 2 หรือมากกว่า 2 ชนิดแล้วเปรียบเทียบกัน

ถ้ามีสารละลายในปริมาณน้อยมาก ๆ ควรเลือกใช้เซลล์ที่เรียกว่า ultramicro cavity cell เซลล์ชนิดนี้จะมีระยะทางให้แสงผ่านเพียง 0.05 มม. และมีความจุประมาณ 0.8 ไมโครลิตร ดังนั้นจะใช้สารตัวอย่างเพียง 2–3 ไมโครกรัมเท่านั้น ข้อเสียของการบันทึกสเปกตรัมของสารตัวอย่างในรูปแบบสารละลายคือการนำสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวกลับคืน (recover) ทำได้ยากและการทำความสะอาดเซลล์สำหรับบรรจุของเหลวก็ทำได้ยาก

4.3 การเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง

การเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งทำได้ 3 วิธีดังนี้

4.3.1 การเตรียมในรูปแบบสารละลาย

วิธีนี้จะเหมือนกับที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.2.2 คือนำของแข็งมาละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสม แล้วนำสารละลายที่เตรียมขึ้นมาบรรจุในเซลล์สำหรับของเหลว สารตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีนี้สามารถนำกลับคืนได้ง่ายโดยระเหยเอาตัวทำละลายออกภายใต้ความกดดันต่ำ

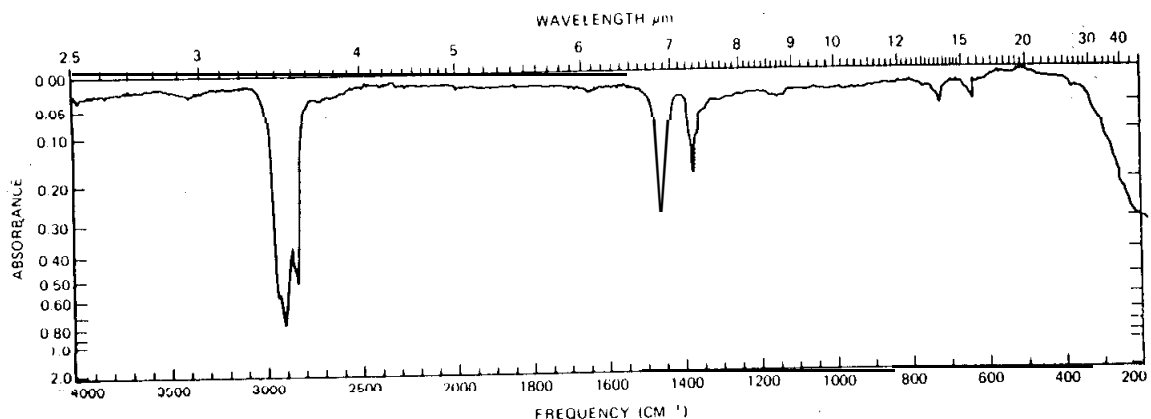
4.3.2 การเตรียมในรูปแบบ mull

ถ้าของแข็งไม่ละลายหรือละลายได้น้อยในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้

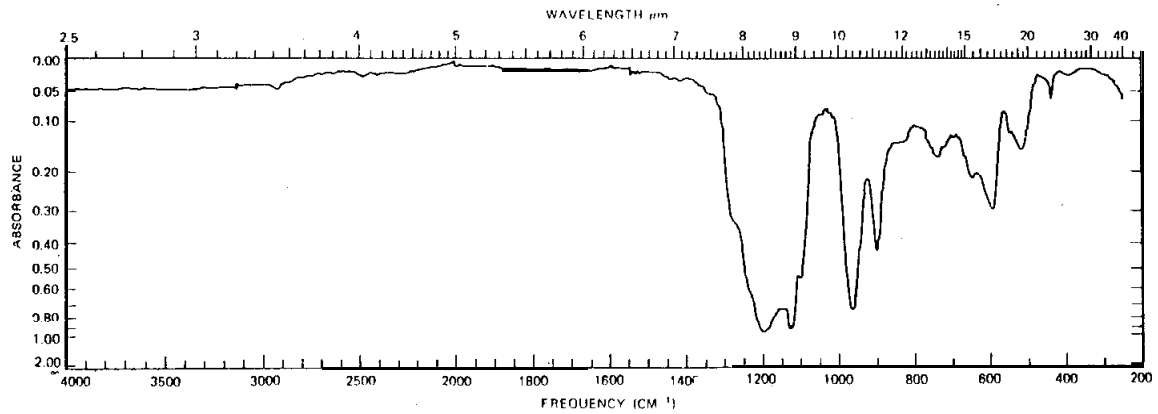
สำหรับบันทึกสเปกตรัม ในกรณีเช่นนี้การบันทึกสเปกตรัมจะต้องทำในรูปของแข็ง เนื่องจากของแข็งมักกระเจิง (scatter) รังสีได้ดีมากโดยเฉพาะในย่านความถี่สูง การแก้ปัญหาดังกล่าวนี้สามารถทำได้โดยผสมของแข็งกับ mulling agent ซึ่งได้แก่ของเหลวที่มีดรรรชนีหักเหใกล้เคียงกับของแข็ง สำหรับ mulling agent ที่นิยมใช้กันมากคือ nujol (ที่เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า mineral oil หรือ paraffin oil) nujol เป็นสารผสมของไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ มีลักษณะเป็นของเหลวข้นหนืด

การเตรียมสารตัวอย่างในรูป mull สามารถทำได้ง่ายโดยบดสารตัวอย่างประมาณ 5 มก. จนละเอียด ต่อกันนั้นหยด mulling agent ลงไป 1-2 หยด แล้วบดต่อจนเป็นเนื้อเดียวกันที่เรียกว่า mull จึงเรียกรวธีนี้ว่า mulling technique ถ่าย mull ที่เตรียมได้ลงบนเซลล์ (เช่นเซลล์ที่ทำจากผลึกโซเดียมคลอไรด์) แล้วใช้เซลล์อีกอันหนึ่งประกบเพื่อให้ได้แผ่นฟิล์มบาง ๆ

สเปกตรัมของสารตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้ nujol มักแสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงที่ 2900, 1470 และ 1370 cm^{-1} (รูปที่ 7.8) แถบดูดกลืนเหล่านี้เกิดจากการสั่นแบบยืดและแบบงอ C-H ของ nujol ตามลำดับ เนื่องจากย่านความถี่ดังกล่าวนี้เป็นย่านความถี่เดียวกับการยืดและการงอ C-H ของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ ดังนั้นในสเปกตรัมของ nujol mull แถบดูดกลืนที่เกิดในย่านความถี่ประมาณ 2900 และ 1400 cm^{-1} จึงไม่มีประโยชน์ อย่างไรก็ตามถ้าเราสนใจจะศึกษาแถบดูดกลืนของสารตัวอย่างในย่านความถี่ประมาณ 2900 cm^{-1} ให้เลือกใช้ mulling agent ชนิดอื่นเช่น fluorolube (chlorofluorohydrocarbon) ซึ่งแสดงแถบดูดกลืนความเข้มสูงเฉพาะในย่านความถี่ต่ำกว่า 1400 cm^{-1} (รูปที่ 7.9) นอกจากนี้อาจเลือกใช้ hexachlorobutadiene เป็น mulling agent ซึ่งไม่แสดงแถบดูดกลืนเหนือ 1650 cm^{-1} และในย่าน 1250-1500 cm^{-1} ดังนั้นการเปรียบเทียบสเปกตรัมที่เตรียมในรูป mull โดยใช้ mulling agent หลาย ๆ ชนิดจะทำให้เห็นแถบดูดกลืนที่เกิดในย่านความถี่ที่นักเคมีอินทรีย์สนใจทั้งหมด



รูปที่ 7.8 IR สเปกตรัมของ nujol



รูปที่ 7.9 IR สเปกตรัมของ fluorolube

4.3.3 การเตรียมในรูปแผ่นกลมบาง (disc)

การเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งในรูปแผ่นกลมบางเป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันมาก วิธีนี้ทำได้โดยบดของแข็ง 1–2 มก. เข้ากับสารประกอบแอลคาไลเฮไลด์ (alkali halide) ที่บริสุทธิ์และแห้งประมาณ 100–200 มก. จนละเอียด นำสารผสมที่ได้ไปใส่ในเครื่องพิมพ์ (die) ต่อจากนั้นต่อเครื่องพิมพ์เข้ากับปั๊มสุญญากาศเพื่อกำจัดไอน้ำที่อาจมีอยู่ ออกจากสารผสมโดยปั๊มประมาณ 10 นาที แล้วจึงอัดสารผสมในเครื่องพิมพ์โดยใช้เครื่องอัด (press) ที่ตั้งความดันไว้ประมาณ 10 ตัน ตารางนิ้วและคงความกดดันที่ค่านี้นาน 2–3 นาที สารผสมที่ได้ภายหลังการอัดจะเป็นแผ่นกลมบางและโปร่งใส

ตามทฤษฎีสารประกอบแอลคาไลเฮไลด์ที่เลือกใช้ควรมีดรรชนีหักเหใกล้เคียงกับสารตัวอย่าง แต่ในทางปฏิบัติพบว่าการวัดค่าดรรชนีหักเหของสารตัวอย่างทุกครั้งที่ต้องการบันทึก IR สเปกตรัมนั้นค่อนข้างยุ่งยาก ดังนั้นจึงใช้วิธีเลือกสารประกอบแอลคาไลเฮไลด์มา 1 ชนิดแล้วใช้ผสมกับสารตัวอย่างทุกชนิด สำหรับสารประกอบแอลคาไลเฮไลด์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดในห้องปฏิบัติการคือโปแตสเซียมโบรไมด์ (KBr) เพราะ KBr ไม่ดูดกลืนรังสี IR เลยในย่าน 667–4000 cm^{-1} จึงไม่แสดงแถบดูดกลืนในย่านนี้ สิ่งที่ต้องระวังคือ KBr ดูดความชื้นได้เร็วมากจึงไม่ควรให้มีความชื้นเหลืออยู่ในแผ่นกลมบางที่เตรียมขึ้นซึ่งในกรณีนี้ถูกเรียกว่า KBr disc

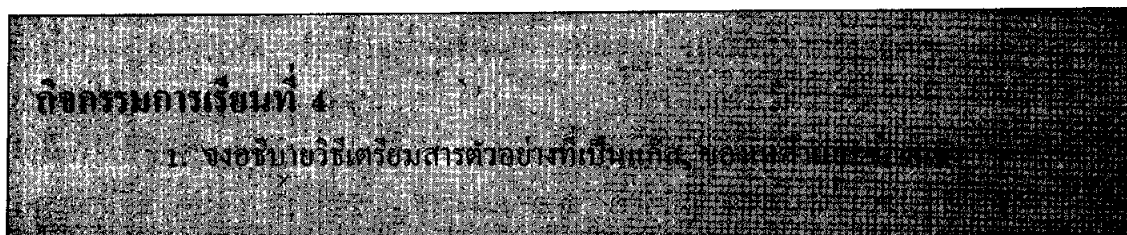
KBr disc ที่ดีควรมีความหนาสม่ำเสมอ โปร่งใสและควรแสดง transmittance ในย่านความถี่ต่ำกว่า 3000 cm^{-1} สูง 80–90% (โดยพิจารณาจากย่านความถี่ที่ไม่มีแถบดูดกลืนของสารตัวอย่างปรากฏ) สำหรับปลายทางด้านความถี่สูงของสเปกตรัมโดยปกติแล้วจะมี transmittance ค่อนข้างต่ำเพราะผลการกระเจิง (scattering effect) ปริมาณการกระเจิงของสารตัวอย่างในรูป mull และแผ่นกลมบาง ๆ จะขึ้นอยู่กับค่าดรรชนีหักเหของสารตัวอย่าง mulling agent หรือสารประกอบแอลคาไลเฮไลด์ที่เลือกใช้ว่ามีค่าใกล้เคียงกันเพียงใด นอกจากนี้ยังอาจขึ้นกับขนาดของของแข็งหรือสารผสมที่บดละเอียดเพียงใด อย่างไรก็ตามอาจแก้ transmittance ที่

ลดลงเนื่องจากการกระเจิงโดยใส่ attenuator ที่ reference beam ซึ่งจะมีผลทำให้ baseline มี %T เข้าใกล้ 100 ในระหว่างการบันทึกสเปกตรัมเราจะต้องการ attenuator น้อยลงเรื่อย ๆ เพราะผลการกระเจิงที่ความถี่ต่ำมีน้อยมาก

นอกจาก KBr แล้วยังอาจเลือกใช้ซีซีเซียมไอโอไดด์ (CsI) เมื่อต้องการศึกษาแถบดูดกลืนในย่านความถี่ต่ำลงไปถึง 180 cm^{-1} ข้อเสียของการใช้ CsI ก็คือ CsI เป็นสารที่ละลายน้ำได้ดีมาก ๆ นอกจากนี้อาจเลือกใช้แคลเซียมโบรไมด์ (CaBr) ซึ่งเป็นสารที่มีดัชนีหักเหสูง ($=2.3$) ในย่าน IR CaBr ไม่ดูดกลืนรังสี IR ลงไปถึง 230 cm^{-1} และละลายน้ำได้น้อยจึงสามารถใช้ในสถานะที่มีความชื้นสูง สำหรับพอลิเอทิลีน (polyethylene) ก็สามารถใช้ได้เช่นกันถ้าต้องการศึกษาแถบดูดกลืนในย่านความถี่ $10-400 \text{ cm}^{-1}$ เพราะสารชนิดนี้จะแสดงแถบดูดกลืนที่ 80 cm^{-1} เพียงแถบเดียวในย่านนี้

ข้อเสียของการเตรียมสารตัวอย่างในรูปแบบแผ่นกลมบางก็คือการที่จะเตรียมให้ได้แผ่นกลมบางที่โปร่งใสและมีความหนาพอเหมาะที่จะให้สเปกตรัมที่ดีนั้นทำได้ไม่ง่ายนัก ต้องอาศัยความชำนาญพอควร นอกจากนี้แผ่นกลมบางที่เตรียมขึ้นมักแตกได้ง่ายและอาจดูดความชื้นในบรรยากาศได้ดีเช่น KBr disc ทำให้มีแถบดูดกลืนของน้ำปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมด้วยการเปลี่ยนแปลงที่อาจเกิดขึ้นกับสารตัวอย่างระหว่างการบดและการอัด และปฏิกิริยาที่อาจเกิดขึ้นระหว่างสารตัวอย่างกับความชื้นหรือสารประกอบแอลคาไลไฮไลด์ สถานะเหล่านี้ล้วนมีผลต่อสเปกตรัมที่บันทึก

สิ่งที่ต้องระลึกไว้เสมอคือสเปกตรัมของของแข็งชนิดเดียวกันแต่เตรียมขึ้นสำหรับบันทึก IR สเปกตรัมด้วยวิธีการที่แตกต่างกันจะให้สเปกตรัมที่แตกต่างกันกล่าวคือตำแหน่งของแถบดูดกลืนบางแถบอาจเลื่อนไปมากกว่า 20 cm^{-1} นอกจากนี้ความเข้มสัมพัทธ์ของแถบดูดกลืนอาจแตกต่างกันด้วย ดังนั้นในการเปรียบเทียบสเปกตรัมของของแข็งควรเตรียมในรูปสารละลายโดยใช้ตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้ว ข้อสังเกตสารตัวอย่างที่เตรียมในรูป mull หรือ KBr disc จะเอากลับคืนมาไม่ได้เลย



5. การแปลความหมายของ IR สเปกตรัม

การแปลความหมายของ IR สเปกตรัมยังไม่มีกฎเกณฑ์ที่แน่นอน อย่างไรก็ตามสิ่งสำคัญที่จะต้องพิจารณาก่อนการแปลความหมายของสเปกตรัมมีดังนี้

1. สเปกตรัมจะต้องมีแถบดูดกลืนที่แยกออกจากกันดีพอสมควรและมีความเข้มสูงพอควร

2. จะต้องเป็นสเปกตรัมของสารที่บริสุทธิ์

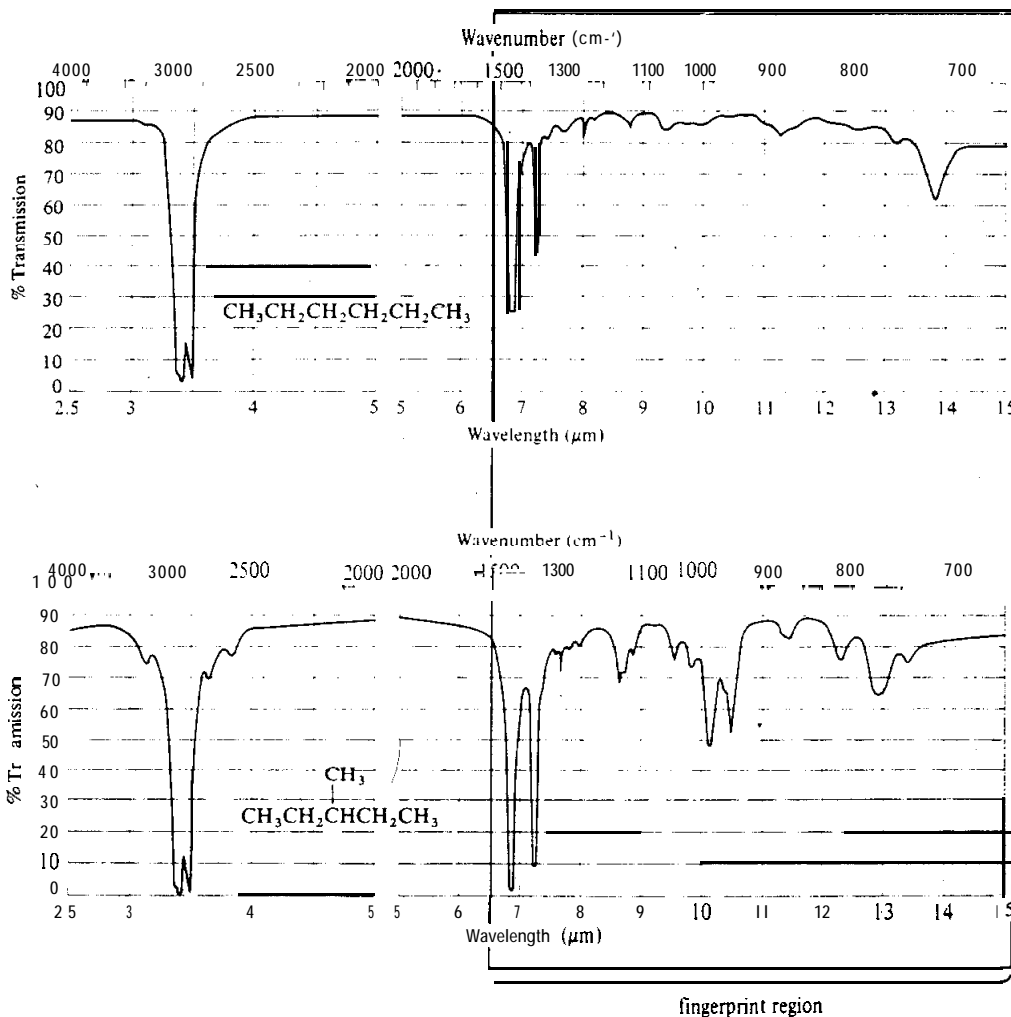
3. เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์จะต้องบันทึกแถบดูดกลืนที่ความถี่หรือความยาวคลื่นที่ถูกต้อง โดยปกติมักตรวจสอบตำแหน่งของแถบดูดกลืนโดยการเปรียบเทียบกับแถบดูดกลืนของฟิล์มโพลีไสตรีนซึ่งนิยมใช้เป็นมาตรฐาน

4. ในการบันทึกสเปกตรัมควรระบุวิธีเตรียมสารตัวอย่างอย่างชัดเจน เช่นในกรณีเตรียมในรูปสารละลาย ควรระบุชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ ความเข้มข้นของสารละลายและความหนาของเซลล์บรรจุสารตัวอย่าง

ในการแปลความหมายของ IR สเปกตรัม เรามักพิจารณาแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมโดยแบ่งออกเป็น 3 ย่านดังนี้

1. ย่านความถี่ 1300–4000 cm^{-1} ซึ่งเรียกกันว่าย่านหมู่ฟังก์ชัน (functional group region) เพราะแถบดูดกลืนที่ปรากฏในย่านนี้จะบอกชนิดของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล ตัวอย่างเช่นแถบการยืด O-H, N-H, C=O ก็ปรากฏในย่านนี้ ด้วยเหตุนี้การไม่ปรากฏของแถบดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันใดในย่านความถี่นี้สามารถใช้เป็นหลักฐานยืนยันว่าไม่มีหมู่ฟังก์ชันนั้น ๆ อยู่ในโมเลกุล เช่นถ้าไม่มีแถบดูดกลืนในย่าน 1540–1850 cm^{-1} แสดงว่าไม่มีหมู่คาร์บอนิลอยู่ในโมเลกุล อย่างไรก็ตามการแปลความหมายของแถบดูดกลืนในย่านนี้จะต้องทำด้วยความระมัดระวังเพราะโครงสร้างของสารอาจทำให้แถบดูดกลืนมีลักษณะกว้างจนสังเกตได้ยาก เช่นการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของรูปอินอลของ acetylacetone มีผลทำให้แถบการยืด O-H มีลักษณะกว้างมากจนอาจมองข้ามไปได้ นอกจากนี้แถบการสั่นแบบพื้นฐานบางชนิดจะมีความเข้มต่ำในย่านนี้เช่นแถบการยืด S-H และแถบการยืด C≡C แถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบิเนชันของแถบดูดกลืนซึ่งเกิดที่ความถี่ต่ำ ๆ ก็เป็นแถบที่มีความเข้มต่ำในย่านนี้ แถบดูดกลืน 2 ชนิดหลังนี้จะมีความเข้มสูงเมื่อเกิดเฟอร์มิเรโซแนนซ์ สำหรับแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงในย่านความถี่ 1300–1600 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของโครงสร้างของสารประกอบอะโรเมติกและเฮเทอโรอะโรเมติก เป็นที่น่าสังเกตว่าแถบดูดกลืนส่วนใหญ่ในย่านนี้เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะในโมเลกุล โดยปกติการสั่นแบบยืดมักเกิดที่ความถี่สูงกว่าการสั่นแบบงอของพันธะชนิดเดียวกัน

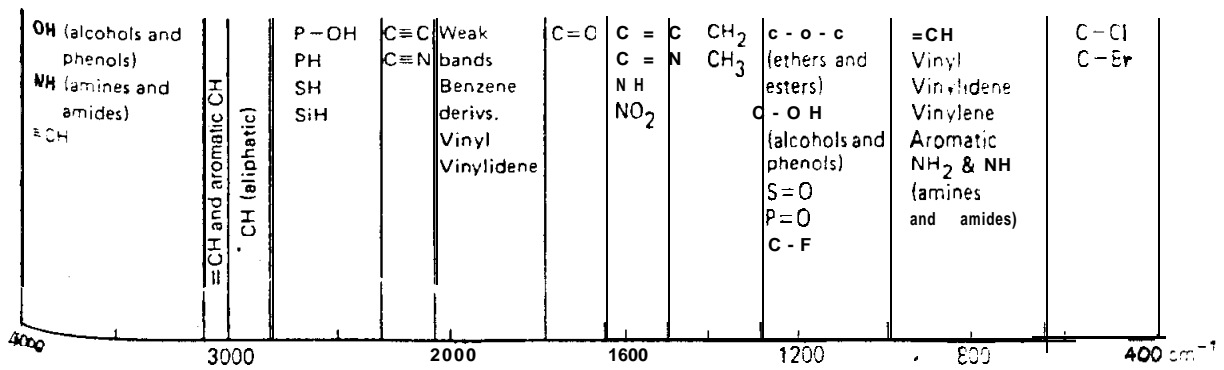
2. ย่านความถี่ 910–1300 cm^{-1} เรียกกันว่าย่านรอยนิ้วมือ (finger-print region) แถบดูดกลืนซึ่งปรากฏในย่านนี้มักมีความซับซ้อนมาก แต่รูปแบบของแถบดูดกลืนในย่านนี้จะเป็นลักษณะเฉพาะสำหรับสารแต่ละสารดังตัวอย่างในรูปที่ 7.10 ดังนั้นย่านรอยนิ้วมือจึงมีประโยชน์ในการใช้ยืนยันว่าสาร 2 ตัวที่สงสัยเป็นสารเดียวกันหรือไม่ การยืนยันสามารถทำได้โดยนำสเปกตรัมของสารทั้งสองที่เตรียมขึ้นในตัวอย่างชนิดเดียวกันมาเปรียบเทียบกัน ถ้าแถบดูดกลืนในย่านรอยนิ้วมือทับกันทุกแถบแสดงว่าเป็นสเปกตรัมของสารตัวเดียวกัน นอกจากนี้อาจใช้แถบดูดกลืนในย่านรอยนิ้วมือมาพิจารณาประกอบกับข้อมูลซึ่งได้จากย่านอื่นๆ ตัวอย่างเช่นถ้าพบแถบการยืด O-H ของแอลกอฮอล์หรือฟีนอลในย่านความถี่สูงในข้อ 1 ให้พิจารณาดำแหน่งของแถบ C-O ในย่านความถี่ 1000–1260 cm^{-1} ประกอบ เพราะแถบดูดกลืนชนิดหลังนี้สามารถใช้ตัดสินได้ว่าสารเป็นฟีนอลหรือแอลกอฮอล์ประเภทใด



รูปที่ 7.10 IR สเปกตรัมของ n-hexane และ 3-methylpentane

3. ย่านความถี่ 650-910 cm^{-1} ถ้าไม่มีแถบดูดกลืนปรากฏในย่านนี้โดยทั่วไปมักแสดงว่าไม่ใช่สารประกอบอะโรมาติก เพราะสารประกอบอะโรมาติกและเฮเทอโรอะโรมาติก มักแสดงแถบการงอของพันธะ C-H ที่มีความเข้มสูงในย่านนี้ แถบดูดกลืนชนิดนี้จะบอกรูปแบบการจัดตัวของหมู่แทนที่ (substitution pattern) บนวง สำหรับแถบดูดกลืนซึ่งมีลักษณะกว้างและมีความเข้มปานกลางในย่านความถี่ต่ำนี้ ได้แก่ แถบการงอของพันธะของ ไดเมอร์ของกรดคาร์บอกซิลิก, เอมีน หรือเอไมด์ แต่ถ้าพิจารณาความถี่สูงขึ้นไปถึง 1000 cm^{-1} จะรวมแถบดูดกลืนซึ่งบอกรูปแบบการจัดตัวของหมู่แทนที่บนพันธะคู่ของโอเลฟิน

นอกจากจะทราบความสำคัญของแถบดูดกลืนในย่านความถี่ต่างๆ แล้ว ในการหาสูตรโครงสร้างของสารจาก IR สเปกตรัมยังจำเป็นต้องทราบถึงตำแหน่งของแถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ รูปที่ 7.11 และตารางที่ 7.3 จะช่วยในการแปลความหมายของ IR สเปกตรัมในขั้นแรกได้ สำหรับรายละเอียดเกี่ยวกับการดูดกลืนรังสี IR ของหมู่ฟังก์ชันในสารประกอบอินทรีย์ประเภทต่างๆ จะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 6 และได้รวบรวมไว้ในภาคผนวกที่ 2



รูปที่ 7.11 ย่านความถี่โดยประมาณของแถบการสั่นของพันธะต่างๆ

ตารางที่ 7.3 ตำแหน่งของแถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะพิเศษของหมู่ฟังก์ชันบางหมู่

ความถี่ (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
3600	O-H ในแอลกอฮอล์หรือกรดคาร์บอกซิลิกอิสระ
3300	$\equiv\text{C-H}$ ใน $\text{RC}\equiv\text{CH}$ หรือ O-H ในแอลกอฮอล์ซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล
3050	$=\text{C-H}$ ในอัลคีนหรือสารประกอบอะโรมาติก
2950	C-H ของหมู่ CH_2 , CH_3 ในอัลเคน

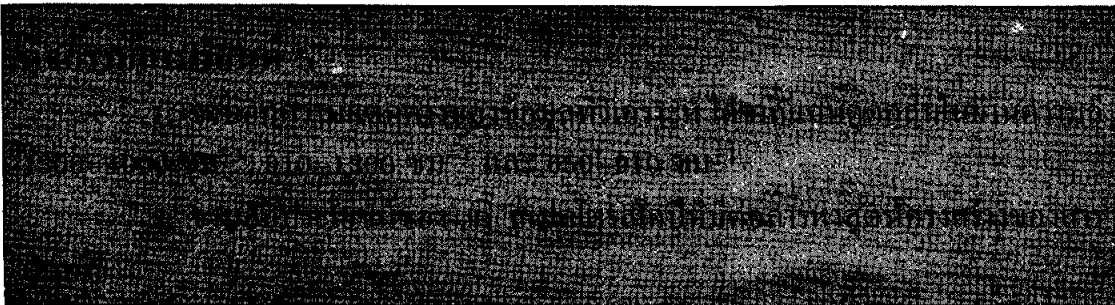
ความถี่ (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
2840 และ 2740	C-H(-CHO)ในอัลดีไฮด์
2600	O-Hในกรดคาร์บอกซิลิกซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล
2230	C≡C ใน RC≡CR' หรือ C≡N ใน RC≡N
2120	C≡C ใน RC≡CH
1820 และ 1760	C=O ในแอนไฮไดรด์ของกรด
1800	C=O ในคลอไรด์ของกรด
1740	C=O ในเอสเทอร์หรือกรดคาร์บอกซิลิกเจือจาง
1720	C=O ในอัลดีไฮด์, คีโตนหรือกรดคาร์บอกซิลิกในรูปไดเมอร์
1660	C=C ในอัลคีน
1600, 1580, 1500 และ 1450	C=C ในสารประกอบอะโรมาติก
1600 และ 1400	RCOO ⁻ ในเกลือคาร์บอกซิเลต
1475	CH ₂
1475 และ 1380	CH ₃
1410, 990 และ 910	RCH=CH ₂
1410 และ 890	R ₂ C=CH ₂
1395 และ 1370	(CH ₃) ₃ C แถบทั้งสองมีความเข้มไม่เท่ากัน
1385, 1370 และ 1160	(CH ₃) ₂ C แถบทั้งสองมีความเข้มเท่ากัน
1360	tertiary (3°) O-H
1340	3° C-H
1300	primary (1°) และ secondary (2°) O-H
1300 และ 960	trans-RCH=CHR
1250-1050	C-O ในเอสเทอร์ 2 แถบ
1200	3° C-O ในแอลกอฮอล์, อีเทอร์หรือเอสเทอร์
1200	C-F ไม่คงที่
1100	2° C-O
1050	1° C-O
810	R ₂ C=CHR

ความถี่ (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน
700	C-Cl
690	cis-RCH=CHR
550	C-Br
500	C-I

จากตารางที่ 7.3 จะเห็นได้ว่าการแปลความหมายของสเปกตรัมจะต้องพิจารณาแถบดูดกลืนในย่านต่าง ๆ ประกอบกันเสมอ เช่นการจะยืนยันว่าแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ เป็นของอัลดีไฮด์ จะต้องดูว่ามีแถบดูดกลืน 2 แถบในย่าน $2695\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ ปรากฏในสเปกตรัมหรือไม่ เพราะแถบดูดกลืนทั้ง 2 แถบนี้เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ของหมู่อัลดีไฮด์ ในทำนองเดียวกันการยืนยันแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ของเอสเทอร์ จะต้องดูว่ามีแถบการยืด C-O ในย่าน $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงปรากฏในสเปกตรัมหรือไม่ เป็นที่น่าสังเกตว่าตำแหน่งและรูปร่างของแถบดูดกลืนบางชนิดจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของสารได้มากขึ้น

โดยทั่วไปแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมจะมีเป็นจำนวนมากแต่จะพบว่ามีแถบดูดกลืนเพียงบางแถบเท่านั้นที่มีประโยชน์ในการหาสูตรโครงสร้างของสาร แถบดูดกลืนเหล่านี้มักมีความเข้มสูงพอควรและมักปรากฏที่ตำแหน่งค่อนข้างคงที่ (คืออยู่ในช่วง $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ ของค่าที่ยอมรับและใช้กันทั่วไป)

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้นว่า IR สเปกโตรสโคปีมีประโยชน์ในการใช้ตรวจหาหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล และใช้ยืนยันโครงสร้างของสารประกอบว่าเป็นสารเดียวกันหรือไม่ ดังนั้นข้อมูลที่ได้จาก IR สเปกตรัมเพียงอย่างเดียวอาจไม่เพียงพอที่จะใช้หาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ ในกรณีเช่นนี้จำเป็นต้องใช้ข้อมูลที่ได้จากสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารประกอบ ตลอดจนข้อมูลจากสเปกโตรสโคปีประเภทอื่น ๆ มาประกอบในการหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ



6. การดูดกลืนรังสี IR ของหมู่ฟังก์ชันในสารประกอบอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ

6.1 อัลเคน

อัลเคนประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนอะตอมและไฮโดรเจนอะตอมเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเดี่ยว ด้วยเหตุนี้การสั่นซึ่งคาดว่าจะพบในสเปกตรัมของอัลเคนมี 4 ชนิดคือการยืดและการงอของพันธะ C-H และ C-C โดยปกติแล้วแถบการยืด C-C มักเป็นแถบที่มีความเข้มต่ำในย่าน $800-1200 \text{ cm}^{-1}$ ส่วนแถบการงอ C-C มักเกิดที่ความถี่ต่ำกว่า 500 cm^{-1} จึงไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมของอัลเคน ด้วยเหตุนี้ทั้งแถบการยืดและแถบการงอ C-C จึงไม่มีประโยชน์ในการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์

แถบดูดกลืนที่สำคัญซึ่งพบในสเปกตรัมของอัลเคนเกิดจากการยืดและการงอของพันธะ C-H แถบดูดกลืนทั้ง 2 ชนิดนี้จะปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมของสารอินทรีย์ประเภทอื่น ๆ ด้วย เพราะสารอินทรีย์เกือบทั้งหมดจะมีส่วนหนึ่งของโมเลกุลที่เป็นอัลเคน

1. แถบการยืด C-H

โดยทั่วไปแถบการยืด C-H ของอัลเคนจะปรากฏในย่าน $2840-3000 \text{ cm}^{-1}$ รายละเอียดเกี่ยวกับแถบการยืด C-H ของหมู่อะตอมต่าง ๆ มีดังนี้

1.1 แถบการยืด C-H ของหมู่เมทิล

อัลเคนซึ่งประกอบขึ้นด้วยหมู่เมทิลจะแสดงแถบการยืด C-H 2 แถบอย่างชัดเจนที่ 2872 และ 2962 cm^{-1} แถบทั้งสองนี้เกิดจากการยืดแบบสมมาตร และแบบอสมมาตรตามลำดับ การมีหมู่เมทิลหลายหมู่อยู่ในโมเลกุลจะทำให้แถบดูดกลืนทั้ง 2 ชนิดนี้มีความเข้มเพิ่มขึ้น

1.2 แถบการยืด C-H ของหมู่เมทิลีน

หมู่เมทิลีนแสดงแถบการยืดแบบสมมาตรและแบบอสมมาตรของพันธะ C-H ใกล้เคียง 2853 และ 2926 cm^{-1} ตามลำดับ ความเข้มของแถบทั้ง 2 นี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มหมู่เมทิลีนในโมเลกุล ในอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนหรือในไซคลิกไฮโดรคาร์บอนซึ่งไม่มีความเครียดในโมเลกุลตำแหน่งของแถบการยืด C-H ทั้ง 2 ชนิดนี้จะเปลี่ยนไม่มากกว่า $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ สำหรับหมู่เมทิลีนซึ่งอยู่ในวงที่มีความเครียดแถบการยืด C-H จะเกิดที่ความถี่สูงขึ้น ตัวอย่างเช่น แถบการยืด C-H ของหมู่เมทิลีนในวงของ monoalkylcyclopropane จะปรากฏในย่าน $2990-3100 \text{ cm}^{-1}$

1.3 แถบการยืด C-H ของหมู่มีเทน

หมู่มีเทนแสดงแถบการยืด C-H เพียง 1 แถบใกล้ 2890 cm^{-1} แถบดูดกลืนชนิดนี้มีความเข้มต่ำมาก จึงปรากฏให้เห็นเมื่อไม่มีหมู่เมทิลและหมู่เมทิลีนอยู่ในโมเลกุล โดยทั่วไปแถบการยืด C-H ของหมู่มีเทนจะไม่มีประโยชน์ในการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์

2. แถบการงอ C-H

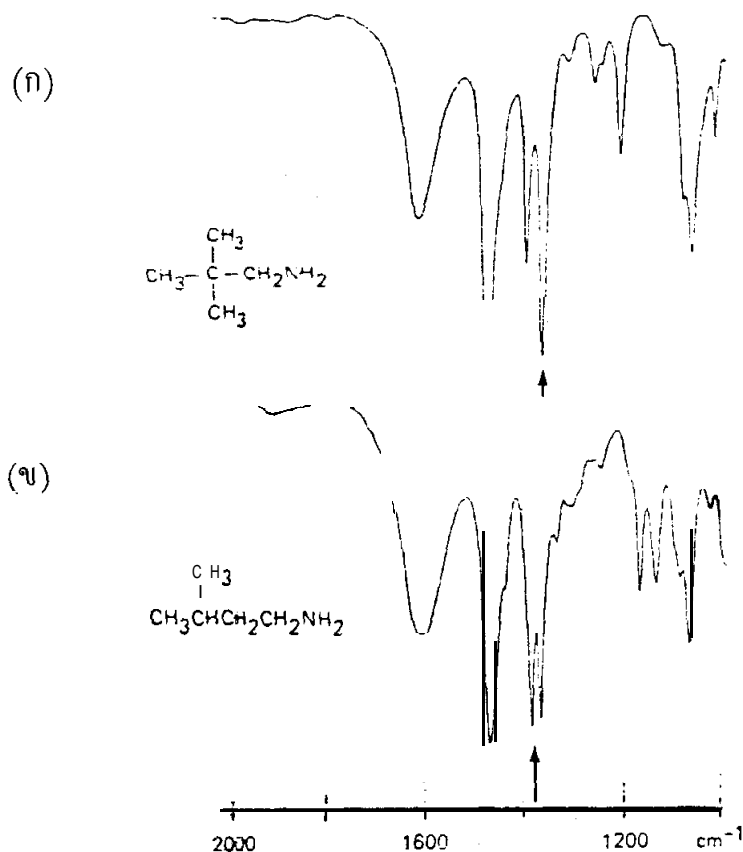
2.1 แถบการงอ C-H ของหมู่เมทิล

แถบการงอแบบสมมาตรและแบบอสมมาตร C-H ของหมู่เมทิลจะเกิดใกล้ 1375 และ 1450 cm^{-1} ตามลำดับ โดยทั่วไปแถบการงอแบบอสมมาตรของหมู่เมทิลมักจะซ้อนทับกับแถบการงอแบบตะไกรของหมู่เมทิลีนซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 2.2 ด้วยเหตุนี้ แถบดูดกลืนชนิดนี้จึงมักปรากฏให้เห็นเป็นแถบกว้าง ส่วนแถบการงอแบบสมมาตรมักเป็นแถบที่ใช้นัยว่ามีหมู่เมทิลอยู่ในโมเลกุล นอกจากนี้เมื่อมีหมู่เมทิล 2 หรือ 3 หมู่เกาะอยู่กับการ์บอนอะตอมเดียวกัน แถบการงอแบบสมมาตรจะแยกออกเป็น 2 แถบ (doublet) ดังนี้

ถ้ามีหมู่ isopropyl $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-]$ อยู่ในโมเลกุล doublet จะปรากฏที่ 1365–1370 และ 1380–1385 cm^{-1} เป็นแถบที่มีความเข้มเกือบเท่ากัน (รูปที่ 7.12 (ข))

ถ้ามีหมู่ tert-butyl $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-]$ อยู่ในโมเลกุล doublet จะปรากฏใกล้ 1370 และ 1385–1395 cm^{-1} โดยแถบที่ความถี่ต่ำกว่าจะมีความเข้มมากกว่า (รูปที่ 7.12 (ก))

ถ้ามีหมู่ gem-dimethyl (คือหมู่เมทิล 2 หมู่ที่เกาะติดอยู่กับการ์บอนอะตอมเดียวกัน) อยู่ในโมเลกุลตรงตำแหน่งที่ไม่ใช่ปลายโมเลกุล หมู่อะตอมชนิดนี้จะแสดงแถบการงอ C-H เป็น doublet ในย่านความถี่เดียวกับแถบการงอ C-H ของหมู่ isopropyl และหมู่ tert-butyl



รูปที่ 7.12 doublet ซึ่งเกิดจากการอเนกแบบสมมาตรของพันธะ C-H ของหมู่เมทิล ซึ่งเป็นองค์ประกอบของ ก) หมู่ tert-butyl ข) หมู่ isopropyl

2.2 แถบการงอ C-H ของหมู่เมทิล

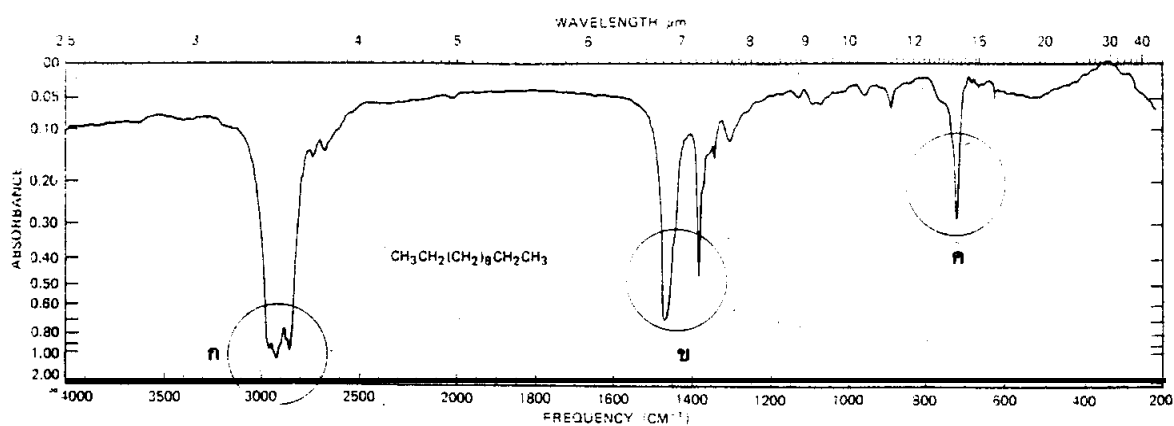
การงอของพันธะ C-H ของหมู่เมทิลมี 4 ชนิดคือการงอแบบตะไกร การโคลง การกระดิกและการบิดดั่งแสดงในรูปที่ 7.4 การงอแบบตะไกรของหมู่เมทิลจะปรากฏเป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มปานกลางถึงสูงใกล้ 1465 cm^{-1} ในสเปกตรัมของอัลเคนแถบดูดกลืนชนิดนี้จะมีตำแหน่งค่อนข้างคงที่ จึงเป็นแถบที่เชื่อถือได้มากที่สุด

การโคลงของหมู่เมทิลจะให้แถบดูดกลืนที่มีประโยชน์น้อยมากยกเว้นในสารอินทรีย์ที่มีหมู่เมทิล 4 หรือมากกว่า 4 หมู่เชื่อมต่อกันเป็นโซ่ตรงจะแสดงแถบการโคลงของหมู่เมทิลใกล้ 720 cm^{-1} แถบดูดกลืนชนิดนี้จะมีค่าต่ำและกว้าง แต่ถ้าหมู่เมทิลที่ต่อกันเป็นโซ่ตรงมีจำนวนมากขึ้นแถบการโคลงของหมู่เมทิลจะมีความเข้มเพิ่มขึ้นด้วย สำหรับสารอินทรีย์ที่มีหมู่เมทิล 2 หรือ 3 หมู่อยู่ติดกันแถบการโคลงของหมู่เมทิลจะเลื่อนไปที่ความถี่สูงขึ้นคือย่าน 770–790 และ 734–743 cm^{-1} ตามลำดับ เนื่องจากสารอินทรีย์

ส่วนใหญ่จะแสดงแถบดูดกลืนจำนวนมากในย่านความถี่นี้ ดังนั้นแถบการโคลงของหมู่เมทิลีน จึงมีประโยชน์สำหรับสารประกอบอะลิฟาติกเท่านั้น

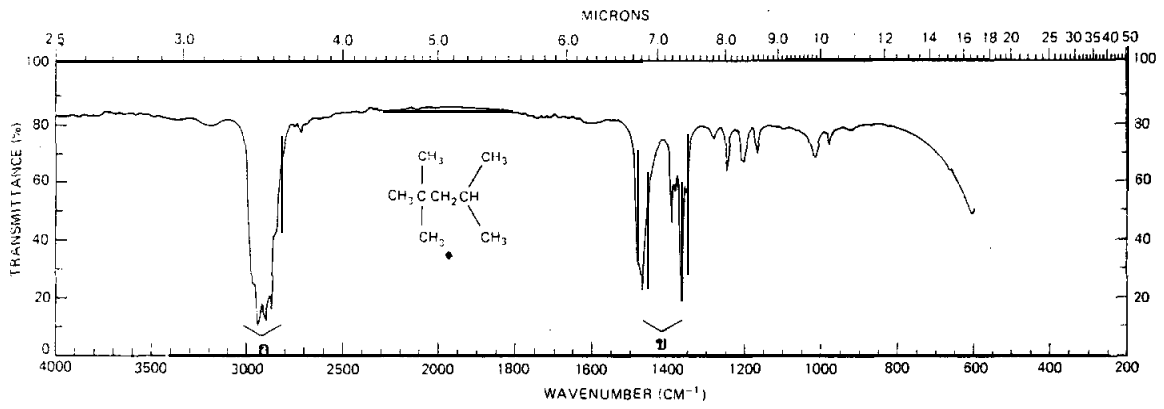
ส่วนแถบการบิดและแถบการกระดิกของหมู่เมทิลีนจะปรากฏในย่าน 1150–1350 cm^{-1} โดยทั่วไปแถบดูดกลืนทั้ง 2 ชนิดนี้จะมีความเข้มต่ำกว่าแถบการอแบบตะไกรของหมู่เมทิลีน จึงไม่มีประโยชน์ต่อการแปลความหมายของสเปกตรัม

cyclization จะมีผลทำให้แถบการอแบบตะไกรของหมู่เมทิลีนซึ่งอยู่ในวงเกิดที่ความถี่ต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบกับแถบการอแบบตะไกรของหมู่เมทิลีนของ n-hexane ซึ่งปรากฏที่ 1468 cm^{-1} cyclohexane, cyclopentane และ cyclopropane แสดงแถบดูดกลืนชนิดเดียวกันนี้ที่ 1452, 1455 และ 1442 cm^{-1} ตามลำดับ



รูปที่ 7.13 IR สเปกตรัมของ dodecane

- ก. C-H ยืด : CH, ν_{as} 2962, ν_s 2872 cm^{-1}
CH, ν_{as} 2926, ν_s 2853 cm^{-1}
- ข. C-H งอ : CH, δ_{as} 1450, δ_s 1375 cm^{-1}
CH, δ_s 1485 cm^{-1}
- ค. CH₂ โคลง : CH, ρ 722 cm^{-1}

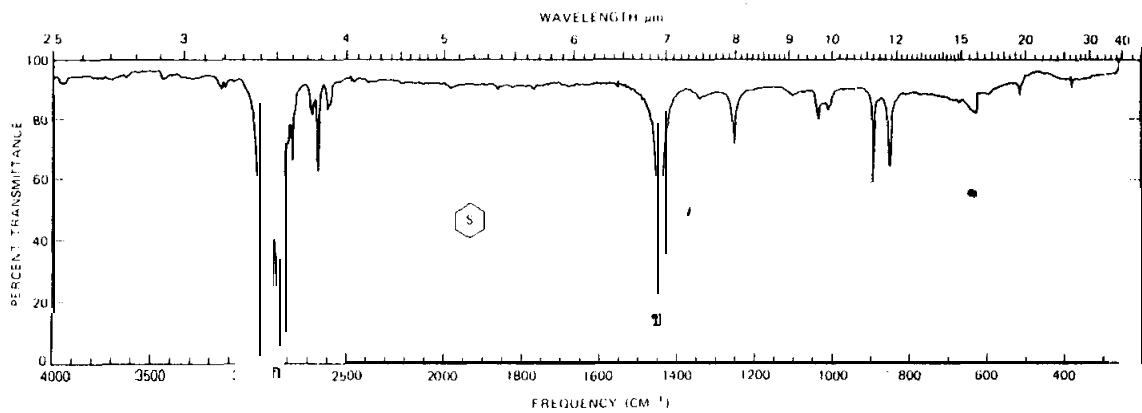


รูปที่ 7.14 IR สเปกตรัมของ 2, 2, 4-trimethylpentane (isooctane)

ก. C-H ยืด

ข. C-H งอ โดยมี doublet ของหมู่ t-butyl ปรากฏที่ 1346 และ 1392 cm^{-1} และ doublet ของหมู่ isopropyl ปรากฏที่ 1353 และ 1384 cm^{-1}

ส่วนแถบ CH_2 โคกลงในย่าน 800–1000 cm^{-1} จะมีความเข้มต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับ แถบดูดกลืนชนิดเดียวกันในรูปที่ 7.13



รูปที่ 7.15 IR สเปกตรัมของ cyclohexane

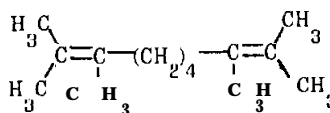
ก. C-H ยืดของหมู่ CH_2

ข. C-H งอแบบตะไกรของหมู่ CH_2

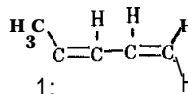
6.2 อัลคีน

หมู่ $>C=C<^H$ ในอัลคีนแสดงการสั่นที่สำคัญ 4 ชนิดคือ การยืด $C=C$, การยืด $C-H$, การงอในระนาบ $C-H$ (in-plane $C-H$ bending) และการงอนอกระนาบ $C-H$ (out-of-plane $C-H$ bending) พันธะ $C-H$ ในที่นี้หมายถึงพันธะ $C-H$ ซึ่งคาร์บอนอะตอมเป็นส่วนหนึ่งของพันธะคู่ ($=C-H$) อัลคีนที่มีพันธะคู่ 2 หรือมากกว่า 2 พันธะอยู่ในโมเลกุลจะสามารถจัดพันธะคู่ได้ใน 3 ลักษณะ ดังนี้

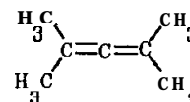
1. unconjugated olefin เช่น



2. conjugated olefin เช่น



3. cumulated olefin เช่น



แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของอัลคีนมีดังนี้

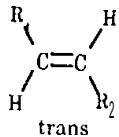
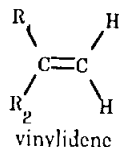
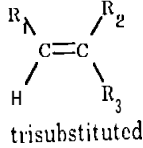
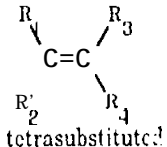
1. แถบการยืด $C=C$

1.1 unconjugated olefins

โดยปกติแถบการยืด $C=C$ ของ unconjugated olefin จะปรากฏที่ $1640-1667 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มปานกลางถึงความเข้มต่ำ ตำแหน่งของแถบการยืด $C=C$ จะขึ้นอยู่กับการจัดตัวของหมู่อะตอมรอบพันธะคู่ดังแสดงในตารางที่ 7.4

ตารางที่ 7.4 แถบการยืด $C=C$ และแถบการงอนอกระนาบ $C-H$ ของอัลคีน

อัลคีน	แถบการยืด $C=C$ (cm^{-1})	แถบการงอนอกระนาบ $C-H$ (cm^{-1})
	1638-1648	985-995 (s) 905-915 (s)
	1626-1662 (v)	665-730 (s)

	1666-i 678 (v)	960-980 (s)
	1648-l 658 (m)	885-895 (s)
	1685-l 675 (w)	790-840 (m)
	1665-l 675 (very weak or absent)	-

s=strong; m=medium; w=weak; v=variable

อัลคีนที่มีพันธะคู่อยู่ในตำแหน่งที่สมมาตรได้แก่ trans-disubstituted olefin และ tetrasubstituted olefin แถบการยืด C=C ในอัลคีน 2 ชนิดนี้จะมีค่าความเข้มต่ำมากหรือไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม เพราะการสั่นชนิดนี้ทำให้ไดโพลโมเมนต์เปลี่ยนแปลงน้อยมากหรือไม่เปลี่ยนแปลงเลย สำหรับ cis-olefin ซึ่งมีโครงสร้างที่สมมาตรน้อยกว่า trans-olefin มักแสดงแถบการยืด C=C ที่มีความเข้มสูงกว่าของ trans-olefin นอกจากนี้ยังสังเกตพบว่าแถบการยืด C=C จะมีความเข้มมากที่สุดเมื่อพันธะ C=C อยู่ปลายโมเลกุล และความเข้มของแถบบังกล่าวนี้อาจลดลงเรื่อยๆ เมื่อพันธะคู่เคลื่อนเข้าหาศูนย์กลางของโมเลกุล เพราะการจัดตัวของหมู่อะตอมรอบพันธะคู่จะมีสมมาตรเพิ่มขึ้น

1.2 conjugated olefin

unsymmetrical conjugated diene เช่น 1,3-pentadiene แสดงแถบการยืด C=C 2 แถบใกล้ 1600 และ 1650 cm^{-1} สำหรับไดอีนชนิดสมมาตรเช่น 1,3-butadiene แสดงแถบการยืด C=C เพียง 1 แถบใกล้ 1600 cm^{-1} แถบนี้เกิดจากการยืดแบบอสมมาตร เพราะการยืดแบบสมมาตร C=C เป็น infrared inactive ตัวอย่างเช่นสเปกตรัมของ isoprene (รูปที่ 7.17)





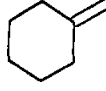
โดยทั่วไปพันธะ C=C ที่อยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับพันธะที่ไม่อิ่มตัวจะแสดงแถบการยืด C=C ที่ความถี่ต่ำลงแต่มีความเข้มเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่นพันธะ C=C ที่คอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิลจะแสดงแถบการยืด C=C ที่ความถี่ต่ำลงประมาณ 30 cm^{-1} ส่วนพันธะ C=C ที่คอนจูเกตกับวงอะโรเมติกจะแสดงแถบการยืด C=C ใกล้ 1625 cm^{-1}

1.3 cumulated olefins

อัลลีน ($>\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) แสดงแถบการยืดแบบอสมมาตร C=C=C ใกล้ 1900–2000 cm^{-1}

1.4 cycloolefin

ตำแหน่งของแถบการยืด C=C ของ cycloolefin จะขึ้นอยู่กับขนาดของวง cyclohexene ซึ่งเป็นวงที่ไม่มีความเครียดแสดงแถบการยืด C=C ที่ตำแหน่งใกล้เคียงกับของซีไอโซเมอร์ของโอลิฟิน แต่เมื่อขนาดของวงเล็กลงพันธะคู่ชนิดเอนโดไซคลิกจะแสดงแถบการยืด C=C ที่ความถี่ต่ำลง ขณะที่พันธะคู่ชนิดเอกไซคลิกจะแสดงแถบการยืด C=C ที่ความถี่สูงขึ้นดังแสดงข้างล่างนี้

แถบการยืด C=C					
	1565	1610	1645	1655	cm^{-1}
	8				
แถบการยืด C=C	1781		1650		cm^{-1}

แถบการยืด C=C ของ cycloolefin ยังขึ้นอยู่กับหมู่อะตอมรอบพันธะคู่ เช่นการเพิ่มหมู่อะตอมรอบพันธะคู่ที่อยู่ในวงจะทำให้ความถี่ของแถบการยืด C=C เพิ่มมากขึ้นดังที่พบใน 1-methylcyclohexene แถบการยืด C=C เกิดที่ 1670 cm^{-1}

นอกจากนี้ถ้าพันธะ C=C อยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับคลอรีน, โบรมีน หรือไอโอดีน แถบการยืด C=C จะเกิดที่ความถี่ต่ำลงเมื่อเทียบกับเอทิลีน ในขณะที่ฟลูออรีนซึ่งเกาะติดอยู่กับพันธะคู่จะมีผลทำให้แถบการยืด C=C เกิดที่ความถี่สูงขึ้นประมาณ 25 cm^{-1}

2. แถบการยืด C-H

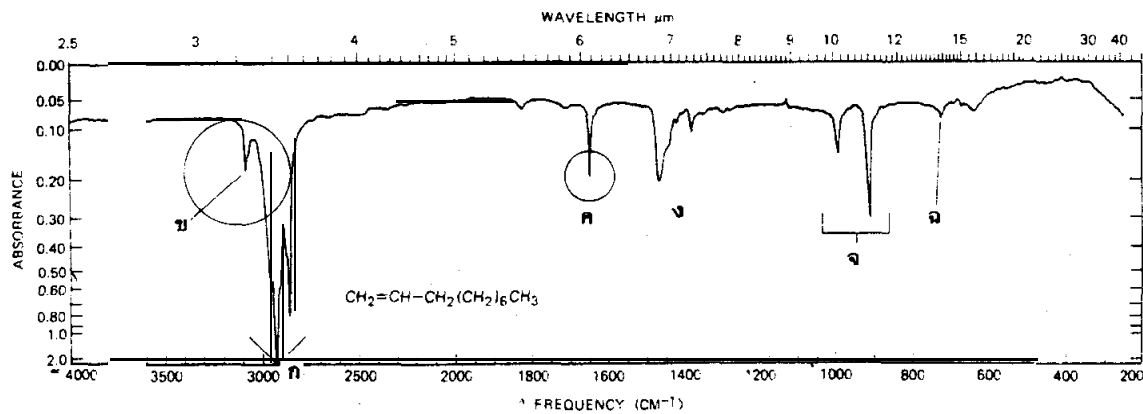
โดยทั่วไปแถบการยืด C-H ของอัลคีนจะเกิดในย่าน 3000–3100 cm^{-1}

3. แถบการงอ C-H

การสั่นแบบงอที่สำคัญที่สุดของอัลคีนคือการงอนอกระนาบ C-H ซึ่งจะทำให้เกิด

แถบดูดกลืนที่ $650-1000 \text{ cm}^{-1}$ แถบดูดกลืนชนิดนี้โดยปกติจะมีความเข้มสูงที่สุดในสเปกตรัมของอัลคีน ดังนั้นจึงเป็นแถบที่มีประโยชน์มากในการยืนยันว่ามีหมู่ $>C=C<$ อยู่ในโมเลกุล นอกจากนี้ยังให้ข้อมูลเกี่ยวกับการจัดตัวของหมู่อะตอมรอบพันธะคู่ อย่างไรก็ตามในสเปกตรัมของอัลคีนแถบการงอของ C-H ที่เชื่อถือได้มากที่สุดคือแถบการงอของ C-H ของหมู่ vinyl, หมู่ vinylidene และ trans-disubstituted olefin ตารางที่ 7.4 แสดงตำแหน่งของแถบการงอของ C-H ของอัลคีนชนิดต่าง ๆ

สำหรับแถบการงอในระนาบ C-H ของอัลคีนจะเกิดใกล้ 1400 cm^{-1} จึงมักถูกบ่งด้วยแถบการงอ C-H ของอัลเคนที่มีความเข้มสูง



รูปที่ 7.16 IR สเปกตรัมของ 1-decene

ก. C-H ยืดของหมู่ CH_3 และ CH_2

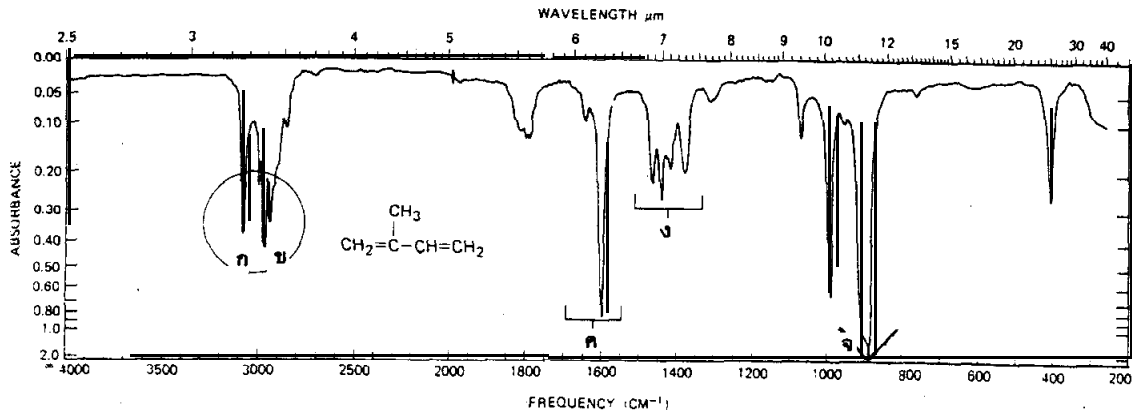
ข. $=\text{C-H}$ ยืด 3049 cm^{-1}

ค. $\text{C}=\text{C}$ ยืด 1645 cm^{-1}

ง. C-H งอของหมู่ CH_3 และ CH_2

จ. $=\text{C-H}$ งอนอกระนาบ 907 และ 986 cm^{-1}

ฉ. CH_2 โค้ง 720 cm^{-1} เมื่อมีหมู่ CH_2 ตั้งแต่ 4 หมู่ขึ้นไป



รูปที่ 7.17 IR สเปกตรัมของ isoprene

ก. =C-H ยืด 3078 cm^{-1}

ข. C-H ยืดของหมู่ CH ,

ค. C=C ยืด : $\nu_{\text{as}} 1640$ (ความเข้มต่ำ), $\nu_{\text{s}} 1598$ (ความเข้มสูง) cm^{-1}

ง. C-H งอของหมู่ CH , และ C-H งอในระนาบ

จ. C-H งอนอกระนาบของหมู่ vinyl $880, 980 \text{ cm}^{-1}$

6.3 อัลไคน์

การสั่นแบบยืด 2 ชนิดซึ่งพบในอัลไคน์คือการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ และการยืด C-H ส่วนแถบการงอ C-H จะเป็นลักษณะพิเศษของ acetylene และ monosubstituted alkynes พันธะ C-H ในหัวข้อนี้หมายถึงพันธะระหว่างไฮโดรเจนกับคาร์บอนซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของพันธะสาม (C-H)

แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของอัลไคน์มีดังนี้

1. แถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$

แถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ ของอัลไคน์เป็นแถบที่มีความเข้มต่ำเกิดในย่าน $2100\text{--}2260 \text{ cm}^{-1}$ แถบดูดกลืนชนิดนี้จะไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมของ acetylene และ disubstituted acetylene ชนิดสมมาตร เพราะสารประกอบ 2 ชนิดนี้มีสมมาตรในโมเลกุล โดยปกติสเปกตรัมของ monosubstituted acetylene จะแสดงแถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ ที่ $2100\text{--}2140 \text{ cm}^{-1}$ สำหรับ disubstituted acetylene ชนิดไม่สมมาตรแสดงแถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ ที่ $2190\text{--}2260 \text{ cm}^{-1}$ อย่างไรก็ตามในบางครั้งแถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ ของ disubstituted acetylene ชนิดไม่สมมาตรอาจไม่ปรากฏให้เห็นก็ได้ เป็นที่น่าสังเกตว่าอัลไคน์ที่มีพันธะ $\text{C}\equiv\text{C}$ อยู่ปลายโมเลกุลจะแสดงแถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ ซึ่งมีความเข้มสูงกว่าของอัลไคน์ที่มีพันธะ $\text{C}\equiv\text{C}$ อยู่ด้านในโมเลกุล นอกจากนี้ความเข้มของแถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ จะเพิ่มขึ้นเมื่อพันธะสามอยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิล

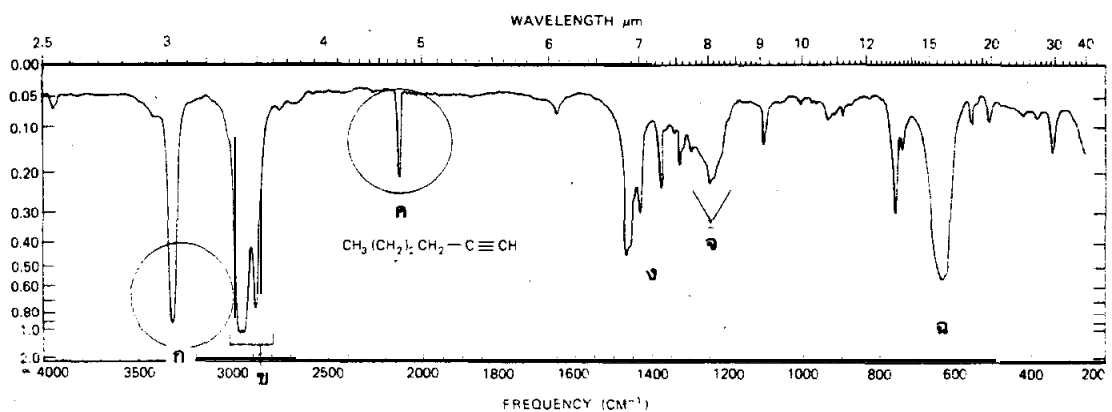
2. แถบการยืด C-H

โดยทั่วไปแถบการยืด C-H ของ monosubstituted acetylene จะเกิดในย่าน 3267–3333 cm^{-1} แถบดูดกลืนชนิดนี้มีความเข้มสูงและมีลักษณะแคบกว่าแถบการยืด O-H และแถบการยืด N-H ซึ่งเกิดในย่านความถี่เดียวกันนี้

3. แถบการงอ C-H

แถบการงอ C-H ของ acetylene หรือ monosubstituted acetylene จะปรากฏในย่าน 610–700 cm^{-1} แถบดูดกลืนชนิดนี้มีความเข้มสูงและมีลักษณะเป็นแถบกว้าง

นอกจากนี้ยังอาจพบแถบโอเวอร์โทนของแถบการงอ C-H ปรากฏเป็นแถบกว้างที่มีความเข้มต่ำในย่าน 1220–1370 cm^{-1}



รูปที่ 7.18 IR สเปกตรัมของ 1-hexyne

- ก. C-H ยืด 3268 cm^{-1}
- ข. C-H ยืดของหมู่ CH, และ CH, 2857-2941 cm^{-1}
- ค. C≡C ยืด 2110 cm^{-1}
- ง. C-H งอของหมู่ CH₃ และ CH₂
- จ. แถบโอเวอร์โทนของ ≡C-H งอ 1247 cm^{-1}
- ฉ. ≡C-H งอ 630 cm^{-1}

6.4 สารประกอบอะโรเมติก

แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของสารประกอบอะโรเมติกมีดังนี้

1. แถบการยืด C-H

แถบการยืด C-H (=C-H) ของวงอะโรเมติกจะเกิดในย่าน 3000–3100 cm^{-1} ซึ่ง

คล้ายคลึงกับแถบการยืด C-H ของอัลคีน แถบดูดกลืนชนิดนี้จะมีความเข้มปานกลางถึงความเข้มต่ำ ในบางครั้งแถบดูดกลืนนี้จะปรากฏให้เห็นเป็นหัวไหล่ของแถบการยืด C-H ของอัลเคนที่มีความเข้มสูง

2. แถบการยืด C=C

แถบการยืด C=C ของวงอะโรเมติกมี 4 แถบปรากฏที่ ~ 1450 , ~ 1500 , ~ 1580 และ ~ 1600 cm^{-1} แต่โดยทั่วไปแล้วจะพบเฉพาะแถบดูดกลืนที่ ~ 1500 และ ~ 1600 cm^{-1} แถบดูดกลืนทั้งสองแถบนี้จึงมีประโยชน์ในการหาโครงสร้างของสารประกอบอะโรเมติก สำหรับแถบดูดกลืนที่ 1580 cm^{-1} มักมีความเข้มต่ำขณะที่แถบดูดกลืนที่ 1450 cm^{-1} อาจถูกบดบังด้วยแถบการงอ C-H ของหมู่แอลคิลหรือแถบดูดกลืนของ nujol เป็นที่น่าสังเกตว่าความเข้มสัมพัทธ์ของแถบดูดกลืนทั้ง 4 ชนิดนี้จะแปรเปลี่ยนไปเรื่อย อย่างไรก็ตามการปรากฏของแถบที่คมชัดใกล้ 1500 cm^{-1} เพียง 1 แถบก็เพียงพอที่จะใช้ยืนยันว่ามีวงเบนซีนอยู่ในโมเลกุล สำหรับแถบดูดกลืนที่ 1600 cm^{-1} ในบางครั้งอาจถูกบดบังด้วยแถบการยืด C=O ของสารประกอบคาร์บอนิลบางชนิดหรืออาจถูกบดบังด้วยแถบการงอ N-H ของเอมีน ด้วยเหตุนี้แถบดูดกลืนที่ 1600 cm^{-1} จึงเชื่อถือได้น้อยกว่าแถบดูดกลืนที่ 1500 cm^{-1} ข้อสังเกตแถบการยืด C=C ของวงเบนซีนจะแตกต่างจากแถบดูดกลืนของพันธะไม่อิ่มตัวอื่น ๆ ดังนั้นการตรวจหาวงเบนซีนจาก IR สเปกตรัมโดยปกติจะไม่ยุ่งยากนัก

3. แถบการงอ C-H

แถบการงอ C-H ของวงอะโรเมติกมี 2 ชนิดคือแถบการงอในระนาบ C-H ซึ่งเกิดในย่าน $1000-1300$ cm^{-1} มักเป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มต่ำ เนื่องจากแถบดูดกลืนชนิดนี้เกิดในย่านความถี่เดียวกับแถบการยืดของพันธะ C-C, C-O และพันธะเดี่ยวอื่น ๆ จึงเป็นแถบที่มีประโยชน์น้อยมาก สำหรับแถบการงอ C-H อีกชนิดหนึ่งคือแถบการงอนอกระนาบ C-H ซึ่งเกิดในย่าน $675-900$ cm^{-1} แถบดูดกลืนในย่านนี้จะมีความเข้มสูง โดยทั่วไปจึงเป็นแถบดูดกลืนที่มีประโยชน์มากในการบอกรูปแบบการจัดตัวของหมู่แทนที่บนวงเบนซีน (ดูรูปที่ 7.19) ตารางที่ 7.5 แสดงแถบการงอนอกระนาบ C-H ของสารประกอบเบนซีนซึ่งมีหมู่แทนที่เกาะอยู่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ของวง อย่างไรก็ตามการแปลความหมายจากแถบการงอนอกระนาบ C-H อาจผิดพลาดได้ในกรณีดังต่อไปนี้

1. เมื่อมีแถบดูดกลืนชนิดอื่นเกิดที่ความถี่ต่ำกว่า 900 cm^{-1} ตัวอย่างเช่นแถบการยืด C-Cl และ C-Br ซึ่งเป็นแถบดูดกลืนที่มีตำแหน่งไม่แน่นอน
2. เมื่อมีหมู่แทนที่ที่มีขั้วสูง (เช่น C=O, $-\text{NO}_2$, $-\text{OCH}_3$) เกาะอยู่กับวงเบนซีน อาจมีผลทำให้แถบการงอนอกระนาบ C-H มีตำแหน่งแตกต่างไปจากที่ควรจะเป็น

3. เมื่อแถบการรบกวนของ C-H มีความเข้มต่ำมาก ในกรณีนี้จะไม่สามารถบอกความแตกต่างระหว่างรูปแบบการจัดตัวของหมู่แทนที่บนวงเบนซีนบางชนิด ตัวอย่างเช่นไม่สามารถบอกความแตกต่างระหว่าง monosubstitution กับ 1, 3-disubstitution

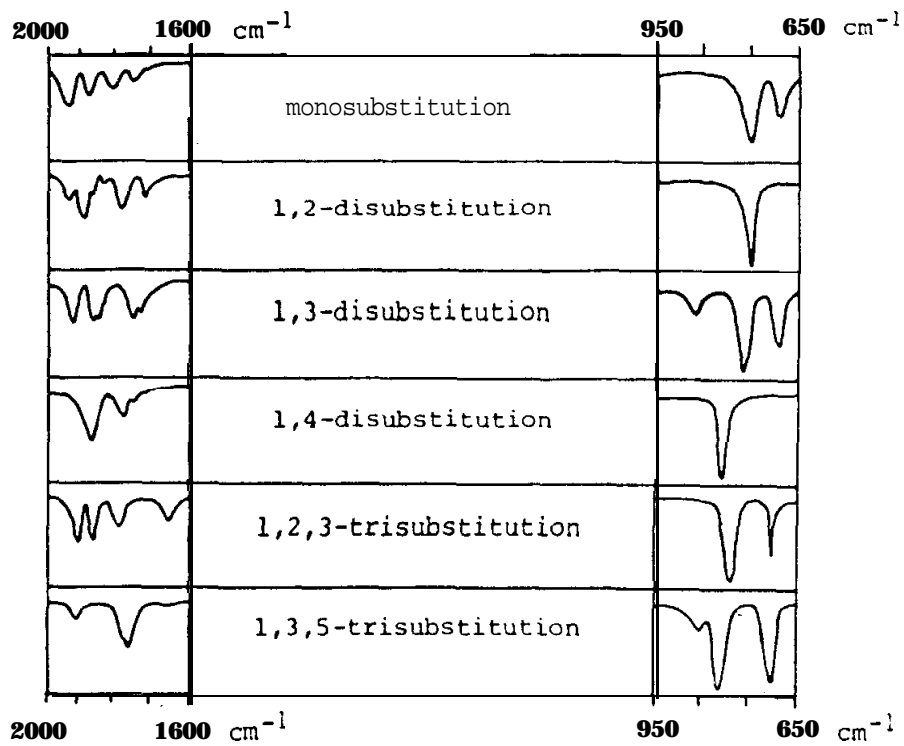
ตารางที่ 7.5 แถบการรบกวนของ C-H ของสารประกอบเบนซีน

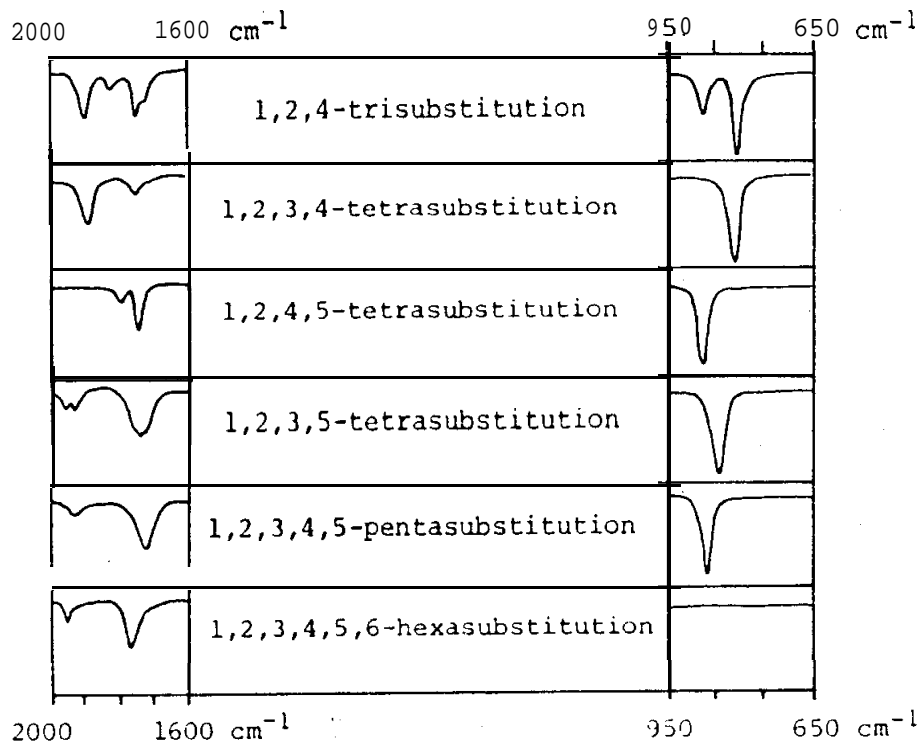
ชนิดของหมู่แทนที่	ย่านความถี่ (cm^{-1}) และความเข้ม	หมายเหตุ
หมู่แทนที่ 1 หมู่	690–710 (s) และ 730–770 (vs)	2 แถบเป็นลักษณะเฉพาะของวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่
หมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบออร์โท	730–770 (vs)	เป็นแถบที่มีความเข้มสูงมากเพียงแถบเดียว
หมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบเมตา	680–725 (s) และ 750–810 (vs)	2 แถบคล้ายวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ แต่แถบที่ความถี่สูงจะมีความถี่สูงกว่า 50 cm^{-1} และแถบที่ความถี่ต่ำจะมีตำแหน่งและความเข้มแปรเปลี่ยนมากกว่าที่พบในวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่
หมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบพารา	800–860 (vs)	เป็นแถบที่มีความเข้มสูงมากเพียงแถบเดียวคล้ายวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่แบบออร์โท แต่เกิดที่ความถี่สูงกว่า 50 cm^{-1}
หมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ ตำแหน่ง 1, 3, 5	730–765 (s) และ 810–865 (s)	2 แถบ แต่อยู่ห่างกันมากกว่าที่พบในวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่หรือ 2 หมู่แบบเมตา
หมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ ตำแหน่ง 1, 2, 3	705–745 (s) และ 760–780 (s)	2 แถบคล้ายกับที่พบในวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบเมตา แต่มีระยะห่างของแถบทั้งสองใกล้กันมากกว่า
หมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ ตำแหน่ง 1, 2, 4	805–825 (s) และ 870–885 (s)	2 แถบที่ความถี่สูงกว่าที่พบในวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่, 2 หมู่แบบเมตา และ 3 หมู่ที่ตำแหน่งอื่น ๆ

s=strong, vs=very strong

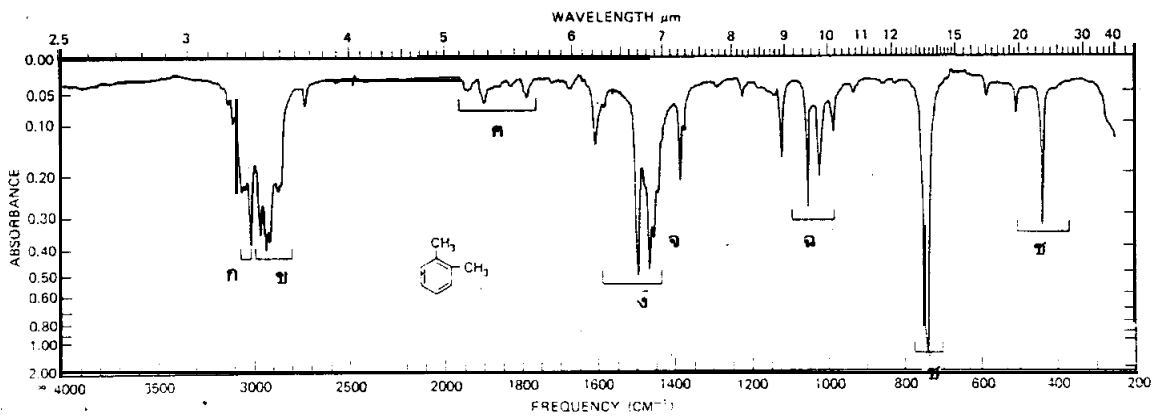
4. แลปไอเวอร์โทนและแลปคอมบีเนชัน

แลปไอเวอร์โทนและแลปคอมบีเนชันของวงอะโรเมติกจะปรากฏในย่าน 1650–2000 cm^{-1} เป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มต่ำ รูปแบบที่ปรากฏในสเปกตรัมของแลปเหล่านี้จะเป็นลักษณะเฉพาะของการจัดตัวแบบต่าง ๆ ของหมู่แทนที่บนวงเบนซีนดังแสดงในรูปที่ 7.19 ดังนั้นจึงเป็นแถบดูดกลืนที่มีประโยชน์ในการหาโครงสร้างของสารประกอบอะโรเมติก อย่างไรก็ตามประโยชน์ของแลปไอเวอร์โทนและแลปคอมบีเนชันของวงเบนซีนมักมีขีดจำกัดเพราะแลปเหล่านี้อาจเกิดซ้อนทับกับแถบดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ เช่นหมู่คาร์บอนิลหรืออาจซ้อนทับกับแลปไอเวอร์โทนของหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ





รูปที่ 7.19 แถบไอเวอร์โทนและแถบคอมปีเนชันของวงอะโรเมติกในย่าน 1600–2000 cm^{-1} และแถบการงอกระนาบ C-H ของวงอะโรเมติกในย่าน 650–950 cm^{-1}



รูปที่ 7.20 IR สเปกตรัมของ o-xylene

ฟ. =C-H ยืด 3008 cm^{-1}

ข. C-H ยืดของหมู่ CH , 2875, 2918, 2938, 2965 cm^{-1}

- ก. แถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบิเนชัน 1667–2000 cm^{-1}
- ง. C=C ยืดของวงเบนซีน 1466, 1495, 1605 cm^{-1}
- จ. C-H งอของหมู่ CH_3 1375, 1450 cm^{-1}
- ฉ. =C-H งอในระนาบ 1022, 1052 cm^{-1}
- ช. =C-H งอนอกระนาบ 742 cm^{-1} แสดงว่าเป็นเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่อยู่

แบบออร์โท

- ซ. C=C งอนอกระนาบของวงเบนซีน 438 cm^{-1}

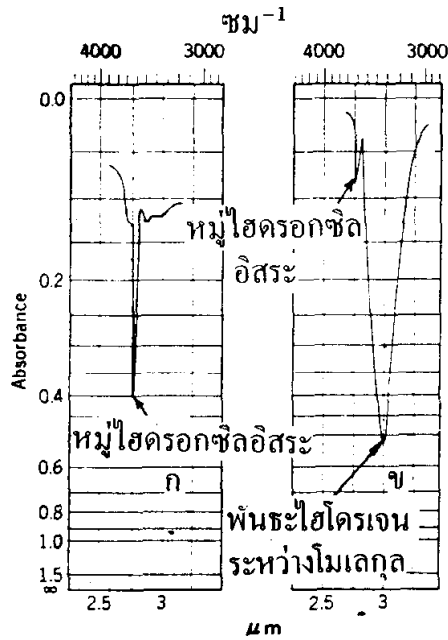
6.5 แอลกอฮอล์และฟีนอล

ใน IR สเปกตรัมหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของแอลกอฮอล์และฟีนอลแสดงแถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะ 3 แถบดังนี้

1. แถบการยืด O-H

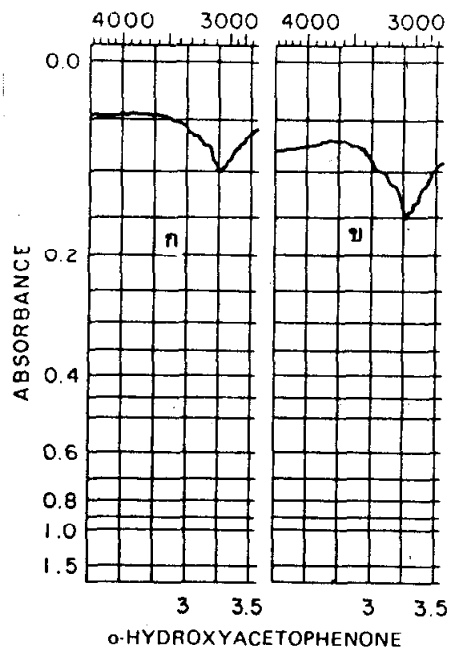
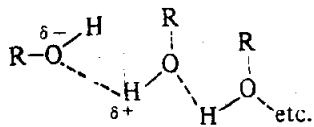
หมู่ไฮดรอกซิลอิสระ (free hydroxyl group) ของแอลกอฮอล์และฟีนอลจะแสดงแถบการยืด O-H ซึ่งมีความเข้มสูงและมีลักษณะแหลมคมในย่าน 3584–3650 cm^{-1} โดยปกติตำแหน่งของแถบการยืด O-H จะเปลี่ยนแปลงกับความเข้มข้นของสารตัวอย่าง ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้และอุณหภูมิที่ใช้ในการบันทึกสเปกตรัม เพราะหมู่ไฮดรอกซิลสามารถก่อพันธะไฮโดรเจน

โดยทั่วไปการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล (intramolecular hydrogen bonding) และพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (intermolecular hydrogen bonding) ของหมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์และฟีนอลจะมีผลทำให้แถบการยืด O-H ปรากฏที่ความถี่ต่ำลงคือในย่าน 3200–3550 cm^{-1} และแถบดูดกลืนจะมีลักษณะกว้างขึ้น อย่างไรก็ตามการเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้ง 2 ชนิดนี้สามารถบอกความแตกต่างได้จาก IR สเปกตรัม กล่าวคือแถบการยืด O-H ซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลมักมีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่าง ขณะที่แถบการยืด O-H ซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลจะไม่เปลี่ยนแปลงความเข้มเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตัวอย่าง



รูปที่ 7.21 IR สเปกตรัมของ cyclohexyl carbinol ใน CCl_4 ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน (ก) ความเข้มข้น 0.03 M (ความหนาของเซลล์ 0.406 มม) (ข) ความเข้มข้น 1.00 M (ความหนาของเซลล์ 0.014 มม.)

จากรูปที่ 7.21 แถบการยืด O-H ที่ 3623 cm^{-1} เกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลอิสระ ขณะที่แถบการยืด O-H ซึ่งมีลักษณะกว้างปรากฏที่ 3333 cm^{-1} เกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลดังแสดงข้างล่างนี้



รูปที่ 7.22 ส่วนหนึ่งของ IR สเปกตรัมของ o-hydroxyacetophenone (ก) ความเข้มข้น 0.03 M (ความหนาของเซลล์ 0.41 มม.) (ข) ความเข้มข้น 1.0 M (ความหนาของเซลล์ 0.015 มม.)

เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของ o-hydroxyacetophenone เกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลที่แข็งแรง จากรูปที่ 7.22 จะเห็นได้ว่าแถบการยืด O-H ซึ่งมีลักษณะกว้างและความเข้มต่ำที่ 3077 cm^{-1} จะไม่เปลี่ยนแปลงความเข้มเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

สำหรับ p-hydroxyacetophenone จะแสดงแถบการยืด O-H ของหมู่ไฮดรอกซิลอิสระที่ 3600 cm^{-1} เมื่อทำการบันทึกสเปกตรัมในรูปสารละลายเจือจางของ CCl_4 แต่จะแสดงแถบการยืด O-H ของหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลที่ 3100 cm^{-1} เป็นแถบที่มีความเข้มสูงและกว้างเมื่อทำการบันทึกสเปกตรัมในรูปสารตัวอย่างบริสุทธิ์

ใน 2, 6-di-t-butylphenol ความเกะกะของหมู่ t-butyl ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลไม่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ดังนั้นแม้จะบันทึกสเปกตรัมในรูปสารตัวอย่างบริสุทธิ์จะไม่พบแถบการยืด O-H ของหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล

2. แถบการยืด C-O

แถบการยืด C-O ของแอลกอฮอล์และฟีนอลเป็นแถบที่มีความเข้มสูงปรากฏในย่าน $1000\text{--}1260 \text{ cm}^{-1}$ ตารางที่ 7.6 แสดงแถบการยืด C-O ของแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ และฟีนอล จึงอาจกล่าวได้ว่าตำแหน่งของแถบดูดกลืนชนิดนี้มีประโยชน์ในการบอกชนิดของแอลกอฮอล์และฟีนอล

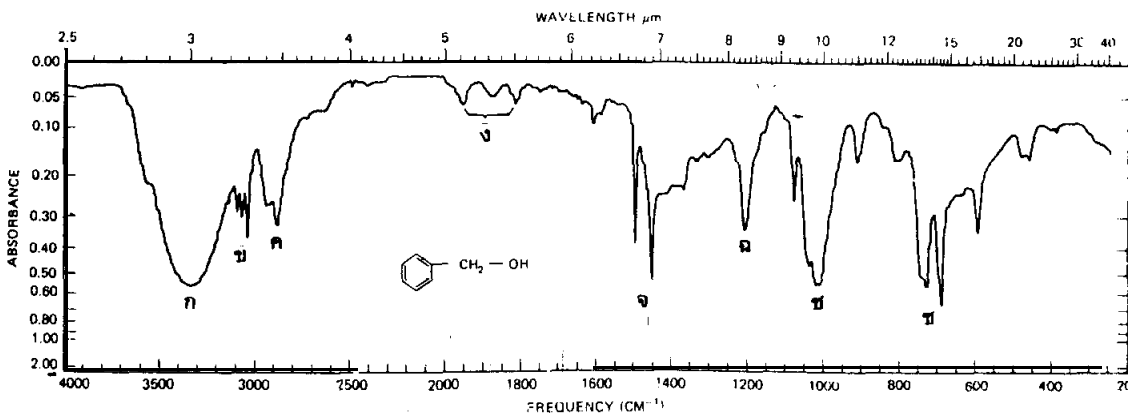
ตารางที่ 7.6 แถบการยืด C-O ของแอลกอฮอล์และฟีนอล

สารประกอบ	แถบการยืด C-O (cm^{-1})
แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (RCH_2OH)	~ 1050
แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ ($\text{RR}'\text{CHOH}$)	~ 1100
แอลกอฮอล์ตติยภูมิ ($\text{RR}'\text{R}''\text{COH}$)	~ 1150
ฟีนอล (ArOH)	~ 1200

3. แถบการงอ O-H

โดยทั่วไปแถบการงอในระนาบ O-H จะปรากฏในย่าน $1330-1420 \text{ cm}^{-1}$ ในแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและแอลกอฮอล์ทุติยภูมิแถบการงอในระนาบ O-H จะ couple กับแถบการกระดิก C-H ทำให้เกิดเป็นแถบคู่คลื่น 2 แถบใกล้ 1330 และ 1420 cm^{-1} แถบคู่คลื่นเหล่านี้จะมีประโยชน์น้อยมากต่อการวิเคราะห์สเปกตรัม สำหรับแอลกอฮอล์ตติยภูมิจะไม่เกิด coupling ดังกล่าวข้างต้นจึงแสดงแถบคู่คลื่นเพียง 1 แถบในย่านนี้ เป็นที่น่าสังเกตว่าตำแหน่งของแถบการงอในระนาบ O-H จะขึ้นกับระดับชั้น (degree) การเกิดพันธะไฮโดรเจน กล่าวคือถ้าระดับชั้นการเกิดพันธะไฮโดรเจนต่ำ แถบการงอในระนาบ O-H จะแคบลงและเกิดที่ความถี่ต่ำลง

ถ้าบันทึกสเปกตรัมของแอลกอฮอล์และฟีนอลในสถานะของเหลวจะพบแถบคู่คลื่นที่มีลักษณะกว้างในย่าน $650-769 \text{ cm}^{-1}$ แถบคู่คลื่นนี้เกิดจากการงอนอกระนาบ O-H ของหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล



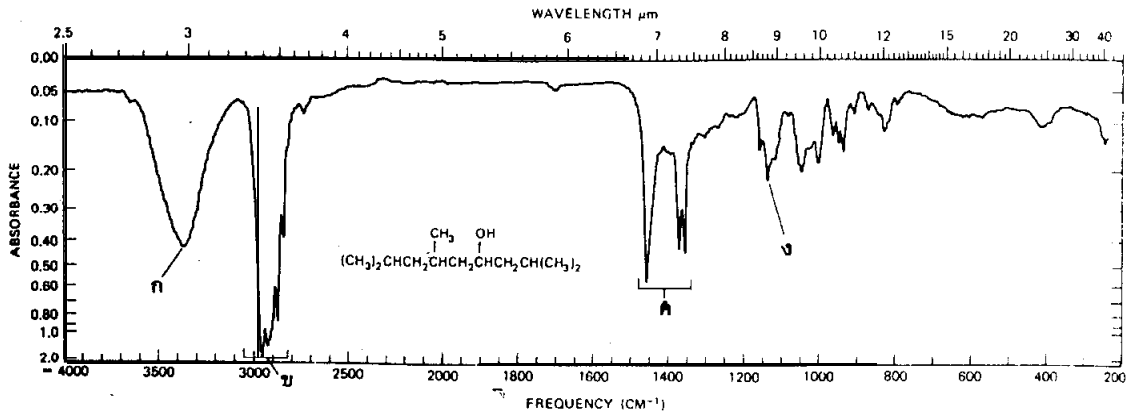
รูปที่ 7.23 IR สเปกตรัมของ benzyl alcohol

- ก. O-H ยืดของหมู่ -OH ซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล 3300 cm^{-1}
- ข. C-H ยืดของวงเบนซีน $3000-3100 \text{ cm}^{-1}$
- ค. C-H ยืดของหมู่ CH_2 $2840-2980 \text{ cm}^{-1}$
- ง. แถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบิเนชัน $1667-2000 \text{ cm}^{-1}$
- จ. C=C ยืดของวงเบนซีน $1453, 1497 \text{ cm}^{-1}$ โดยแถบคู่คลื่นที่ 1453 cm^{-1} ถูกซ้อนทับกับแถบการงอแบบตะไกร C-H ของหมู่ CH_2 ใกล้ 1471 cm^{-1}

ฉ. O-H งอ 1208 cm^{-1} แถบนี้อาจถูกเสริมด้วยแถบการงอในระนาบ C-H

ข. C-O ยืดของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ 1017 cm^{-1}

ค. C-H งอนอกระนาบของวงเบนซีน $697, 735 \text{ cm}^{-1}$ แสดงว่าเป็นเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่



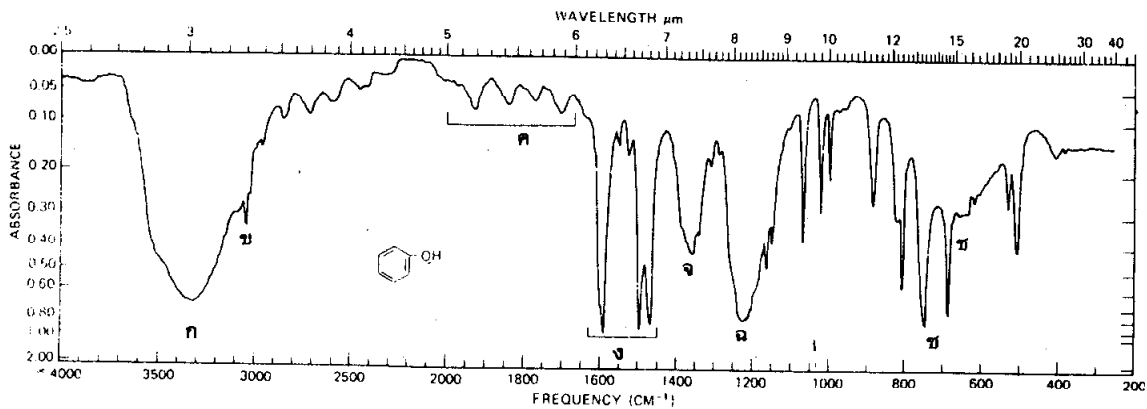
รูปที่ 7.24 IR สเปกตรัมของ 2, 6, 8-trimethyl-4-nonanol

ก. O-H ยืดของหมู่ -OH ซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล 3355 cm^{-1}

ข. C-H ยืดของหมู่ CH_3, CH_2 $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$

ค. C-H งอของหมู่ CH_3, CH_2 โดยมี doublet ของหมู่ isopropyl ที่ 1355 และ 1373 cm^{-1}

ง. C-O ยืด 1138 cm^{-1} แถบนี้มีความเข้มต่ำเป็นผลมาจากแถบ C-H มีความเข้มสูงมากเนื่องจากโมเลกุลนี้ประกอบด้วยพันธะ C-H จำนวนมาก



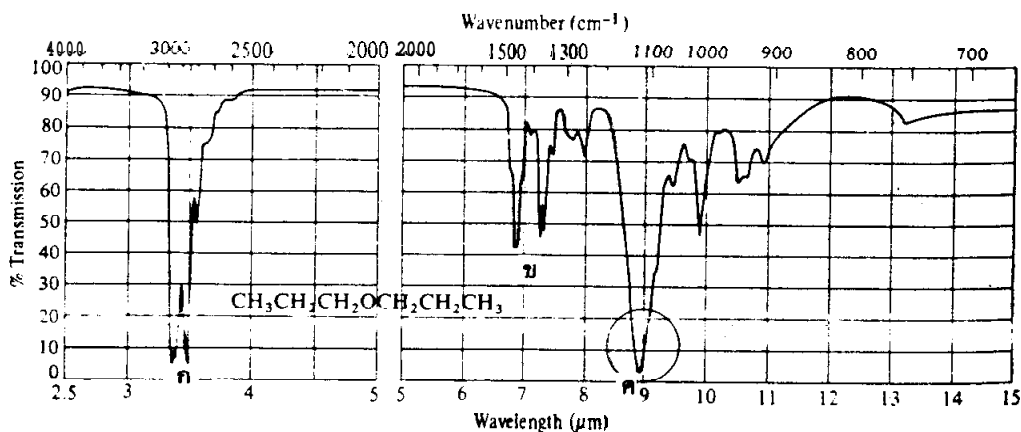
รูปที่ 7.25 IR สเปกตรัมของฟีนอล

- ก. O-H ยืดของหมู่ -OH ซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล 3333 cm^{-1}
- ข. =C-H ยืด 3045 cm^{-1}
- ค. แถบโอเวอร์โทนหรือแถบคอมบิเนชัน 1667–2000 cm^{-1}
- ง. C=C ยืด 1468, 1495, 1580 cm^{-1}
- จ. O-H งอในระนาบ 1359 cm^{-1}
- ฉ. C-O ยืด 1223 cm^{-1}
- ช. =C-H งอนอกระนาบ 685, 745 cm^{-1} แสดงว่าเป็นเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่
- ซ. O-H งอนอกระนาบที่ประมาณ 650 cm^{-1} แถบดูดกลืนนี้มีลักษณะกว้างเป็นผลมาจากการเกิดพันธะไฮโดรเจน

6.6 อีเทอร์

แถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของอีเทอร์คือแถบการยืด C-O แถบดูดกลืนชนิดนี้มักเป็นแถบที่มีความเข้มสูงปรากฏในย่าน 1090–1300 cm^{-1} ตำแหน่งของแถบการยืด C-O จะขึ้นอยู่กับชนิดของอีเทอร์ดังนี้

1. อัลคิลอีเทอร์ (alkyl ethers) แสดงแถบการยืดแบบสมมาตร C-O ในย่าน 1085–1150 cm^{-1} ส่วนแถบการยืดแบบสมมาตร C-O โดยปกติจะมีความเข้มต่ำจึงอาจไม่ปรากฏให้เห็น
2. ไวนิลและเอริลอีเทอร์ (vinyl and aryl ethers) แสดงแถบการยืดแบบสมมาตร C-O ที่ 1200–1275 cm^{-1} และแถบการยืดแบบสมมาตร C-O ที่ 1020–1075 cm^{-1} แถบดูดกลืนทั้งสองชนิดนี้มีความเข้มสูง

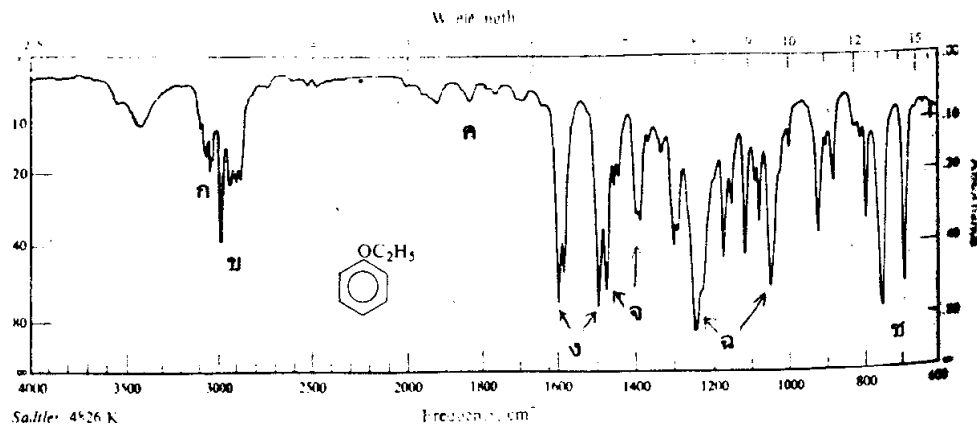


รูปที่ 7.26 IR สเปกตรัมของ di-n-propyl ether

ฟ. C-H ยืดของหมู่ CH_3, CH_2 2'800, 2850, 2950, 2970 cm^{-1}

ข. C-H งอของหมู่ CH_3, CH_2 1370, 1460 cm^{-1}

ค. C-O ยืด 1130 cm^{-1}



รูปที่ 7.27 IR สเปกตรัมของ ethyl phenyl ether

ก. C-H ยืดของวงเบนซีน 3000–3100 cm^{-1}

ข. C-H ยืดของหมู่ CH_3, CH_2 2900–3000 cm^{-1}

ค. แถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบิเนชัน 1670–2000 cm^{-1}

ง. C=C ยืดของวงเบนซีน 1500, 1600 cm^{-1}

จ. C-H ยืดของหมู่ CH_3, CH_2 1375, 1450 cm^{-1}

ฉ. C-O ยืด : ν_s 1050, ν_{as} 1250 cm^{-1} แสดงว่าเป็นเอริลอีเทอร์

ช. =C-H งอนอกระนาบ 700, 760 cm^{-1} แสดงว่าเป็นเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่

6.7 สารประกอบคาร์บอนิล

สารประกอบคาร์บอนิล (ได้แก่ คีโตน อัลดีไฮด์ กรดคาร์บอกซิลิก เอสเทอร์ แลคโตน (lactone) เฮไลด์ของกรด แอนไฮไดรด์ของกรด เอไมด์และแลคแทม (lactam)) มักแสดงแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ในย่าน 1540–1870 cm^{-1} เนื่องจากแถบดูดกลืนชนิดนี้มีความเข้มสูงและไม่ถูกลบบังด้วยแถบดูดกลืนชนิดอื่น ๆ ด้วยเหตุนี้แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ของสารประกอบคาร์บอนิลจึงเป็นแถบดูดกลืนที่ตรวจหาได้ง่ายที่สุดใน IR สเปกตรัม

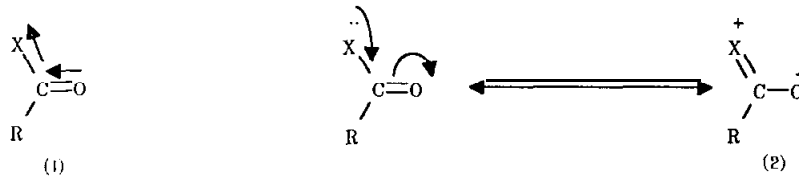
ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อตำแหน่งของแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ มีดังนี้

1. สถานะทางกายภาพ

การเปลี่ยนสถานะทางกายภาพของสารตัวอย่างอาจทำให้แถบการยืด $C=O$ มีความถี่สูงหรือต่ำกว่าความถี่ของแถบการยืด $C=O$ ของอะลิฟาติกคีโตนชนิดอิ่มตัวซึ่งเกิดที่ 1715 cm^{-1} มักใช้ความถี่นี้เป็นมาตรฐานของแถบการยืด $C=O$ ตัวอย่างเช่นการเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายที่ใช้บันทึกสเปกตรัมจะมีผลทำให้ความถี่ของแถบการยืด $C=O$ เปลี่ยนแปลงแต่ไม่เกิน 25 cm^{-1} ถ้าเปรียบเทียบกับความถี่ของแถบการยืด $C=O$ ที่บันทึกจากสารตัวอย่างบริสุทธิ์ นอกจากนี้การบันทึกสเปกตรัมในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วจะทำให้แถบการยืด $C=O$ ปรากฏที่ความถี่สูงขึ้น ขณะที่การบันทึกสเปกตรัมในตัวทำละลายที่มีขั้วจะทำให้แถบการยืด $C=O$ ปรากฏที่ความถี่ต่ำลง

2. ชนิดของหมู่แทนที่ที่เกาะติดกับหมู่คาร์บอนิล

ถ้ามีเฮเทอโรอะตอมเกาะติดกับหมู่คาร์บอนิลจะทำให้แถบการยืด $C=O$ เลื่อนออกไปจากตำแหน่ง 1715 cm^{-1} สำหรับทิศทางของการเลื่อนนี้จะขึ้นอยู่กับว่า inductive effect (1) หรือ resonance effect (2) มีความสำคัญมากกว่ากัน



โดยทั่วไป inductive effect จะลดความยาวของพันธะ $C=O$ จึงทำให้ค่าคงตัวของแรงของพันธะ $C=O$ มีค่าเพิ่มขึ้น ผลที่ตามมาคือแถบการยืด $C=O$ จะปรากฏที่ความถี่สูงขึ้น ซึ่งตรงกันข้ามกับ resonance effect ที่เพิ่มความยาวของพันธะ $C=O$ หรืออาจกล่าวได้ว่าทำให้พันธะ $C=O$ มีลักษณะเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้น ดังนั้นจึงมีผลทำให้ความถี่ของแถบการยืด $C=O$ ลดลง

ตารางที่ 7.7 การดูดกลืนรังสี IR ของสารประกอบคาร์บอนิลชนิดต่าง ๆ

หมู่ X ซึ่งทำให้เกิด inductive effect เป็นสำคัญ	
X	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})
Cl	1785-1815
F	ประมาณ 1869
Br	1812
OH (โมโนเมอร์)	1760
OR	1735-1750

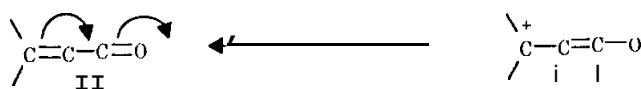
หมู่ X ซึ่งทำให้เกิด resonance effect เป็นสำคัญ	
X	$\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)
NH ₂	1650-1 695
SR	1690-1 720

จากตารางที่ 7.7 สรุปได้ว่าเมื่อเฮเทอโรอะตอมที่เกาะติดกับหมู่คาร์บอนิลคือ ออกซิเจนหรือคลอรีนอะตอม ดังเช่นที่พบในเอสเทอร์ กรดคาร์บอกซิลิก แอนไฮไดรด์ของกรดและคลอไรด์ของกรด inductive effect จะมีความสำคัญมากกว่า resonance effect ด้วยเหตุนี้แถบการยืด C=O ของเอสเทอร์ กรดคาร์บอกซิลิก แอนไฮไดรด์ของกรดและคลอไรด์ของกรด จึงปรากฏที่ความถี่สูงกว่าที่พบในคีโตน ในทางตรงกันข้ามเมื่อเฮเทอโรอะตอมที่เกาะติดกับหมู่คาร์บอนิลคือไนโตรเจนอะตอม resonance effect จะมีความสำคัญมากกว่า inductive effect ดังนั้นแถบการยืด C=O ของเอไมด์จึงปรากฏที่ความถี่ต่ำกว่าของคีโตน โดยปกติแถบการยืด C=O ของเอไมด์จะปรากฏที่ความถี่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับสารประกอบคาร์บอนิลชนิดอื่น ๆ

ถ้าเปรียบเทียบความถี่ของแถบการยืด C=O ของอัลดีไฮด์กับคีโตน เนื่องจากหมู่ อัลคิลเป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอนเมื่อเทียบกับไฮโดรเจนอะตอม ดังนั้นแถบการยืด C=O ของอัลดีไฮด์จึงมักเกิดที่ความถี่สูงกว่าของคีโตน เพราะการให้อิเล็กตรอนต่อหมู่คาร์บอนิลจะทำให้พันธะ C=O มีลักษณะของพันธะเดี่ยวมากขึ้น ด้วยเหตุนี้ความถี่ของการสั่นแบบยืดจึงลดลง

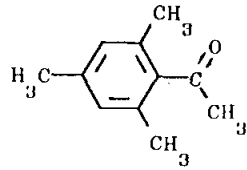
3. คอนจูเกชัน

ถ้ามีพันธะคู่ C=C อยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิล จะทำให้เกิดการไม่ประจําที่ของพายอิเล็กตรอนของหมู่คาร์บอนิล ซึ่งมีผลทำให้พันธะ C=O มีลักษณะของพันธะเดี่ยวมากขึ้นดังแสดงข้างล่างนี้

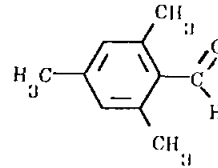


ด้วยเหตุนี้แถบการยืด C=O ที่คอนจูเกตกับพันธะคู่ C=C ของอัลคีนหรือวงอะโรเมติกจึงมักปรากฏที่ความถี่ต่ำลงประมาณ 30 cm⁻¹ ถ้ามีคอนจูเกชันเพิ่มมากขึ้นความถี่ของแถบการยืด C=O จะลดต่ำลงมาก ๆ

อย่างไรก็ตามระบบคอนจูเกตอาจถูกทำลายเนื่องจาก steric effect ในโมเลกุล ตัวอย่างเช่น steric effect ในคีโตน (3) ทำให้หมู่คาร์บอนิลอยู่คนละระนาบกับวงเบนซีน จึงไม่เกิดคอนจูเกชันระหว่างพันธะ C=O กับวงเบนซีน ด้วยเหตุนี้แถบการยืด C=O จึงปรากฏที่ความถี่ใกล้เคียงกับที่พบในคีโตนซึ่งไม่มีคอนจูเกต สำหรับในอัลดีไฮด์ (4) หมู่คาร์บอนิลอยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับวงเบนซีน ดังนั้นแถบการยืด C=O จึงปรากฏที่ความถี่ต่ำลง



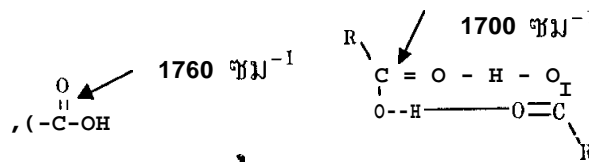
แถบการยืด C=O 1700 cm^{-1}
(3)



1680 cm^{-1}
(4)

4. พันธะไฮโดรเจน

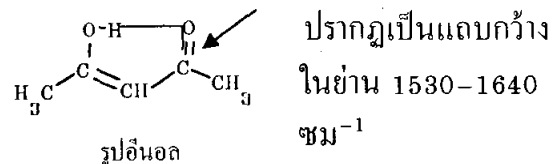
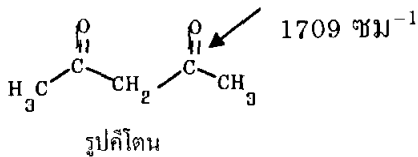
โดยทั่วไปการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิลจะทำให้แถบการยืด C=O ปรากฏที่ความถี่ต่ำลง เพราะการเกิดพันธะไฮโดรเจนจะทำให้ลักษณะที่เป็นพันธะคู่ (double bond character) ของหมู่คาร์บอนิลลดลง ตัวอย่างเช่นกรดคาร์บอกซิลิกอิสระ (หรือในรูปโมโนเมอร์) แสดงแถบการยืด C=O ใกล้เคียง 1760 cm^{-1} ขณะที่กรดคาร์บอกซิลิกในรูปไดเมอร์ซึ่งโมเลกุลทั้งสองยึดกันด้วยพันธะไฮโดรเจนแสดงแถบการยืด C=O ที่ 1700 cm^{-1}



กรดคาร์บอกซิลิกในรูปโมโนเมอร์

กรดคาร์บอกซิลิกในรูปไดเมอร์

อีกตัวอย่างหนึ่งคือการเกิดอินทอลไอเซชันของ β -diketone, β -ketoacid และ β -ketoamide จะทำให้แถบการยืด C=O ปรากฏที่ความถี่ต่ำลงเพราะในรูปอินทอลจะมีพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลเกิดขึ้นดังแสดงข้างล่างนี้ ดังนั้นจึงสามารถใช้ IR ศึกษา keto-enol equilibrium ได้



5. ความเครียดของวง (ring strain)

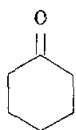
ในไซคลิกคีโตนมุมระหว่างพันธะของหมู่ $\text{C}=\text{O}$ จะมีอิทธิพลต่อตำแหน่งของแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ กล่าวคือถ้ามุมระหว่างพันธะของหมู่ $\text{C}=\text{O}$ มีขนาดเล็กกว่า 120° จะทำให้แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ เลื่อนไปที่ความถี่สูงขึ้น โดยปกติคีโตนที่ไม่เป็นวงและคีโตนที่มีขนาดมหึมาจะมีมุมระหว่างพันธะของหมู่ $\text{C}=\text{O}$ ใกล้ 120°

6.7.1 คีโตน

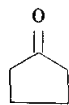
แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของคีโตนมีดังนี้

1. แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$

อะลิฟาติกคีโตนชนิดอิ่มตัวแสดงแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ที่ 1715 cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 7.28 แต่ถ้าหมู่คาร์บอนิลของคีโตนอยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับพันธะ $\text{C}=\text{C}$ ของอัลคีนหรือวงอะโรแมติกแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ จะเกิดที่ความถี่ต่ำลงคือในย่าน $1666\text{--}1685 \text{ cm}^{-1}$ ดังแสดงในรูปที่ 7.29 สำหรับไซคลิกคีโตนเช่นไซโคลเฮกซานอนแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ จะเกิดที่ความถี่เดียวกับที่พบในอะลิฟาติกคีโตนชนิดอิ่มตัวคือที่ 1715 cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 7.30 แต่ถ้าขนาดของวงเล็กลง แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ จะปรากฏที่ความถี่สูงขึ้นดังตัวอย่างต่อไปนี้



แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ 1715 cm^{-1}



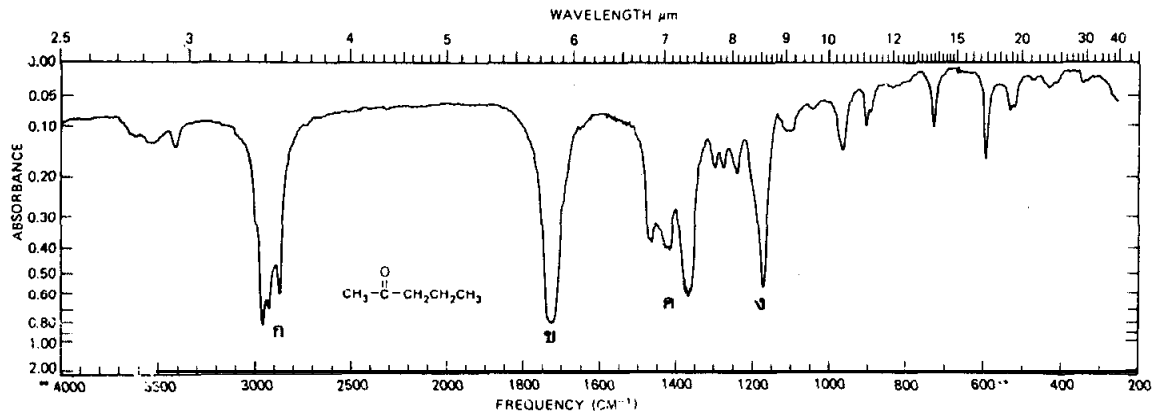
1751 cm^{-1}



1775 cm^{-1}

2. แถบการยืดและการงอ $\text{C}-\text{C}-\text{C}$

คีโตนแสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มปานกลางในย่าน $1100\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการยืดและการงอของหมู่ $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ แถบดูดกลืนในย่านนี้อาจประกอบขึ้นด้วยหลายแถบ ในอะลิฟาติกคีโตนแถบการยืดและการงอ $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ จะปรากฏในย่าน $1100\text{--}1230 \text{ cm}^{-1}$ ส่วนอะโรแมติกคีโตนแถบดูดกลืนชนิดนี้จะปรากฏทางด้านความถี่สูงของช่วงดูดกลืนนี้ นอกจากนี้อาจพบแถบโอเวอร์โทนของแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ที่ $3350\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 7.28 IR สเปกตรัมของ 2-pentanone

ก. C-H ยืด : CH_{as} 2955 ν_{s} 2866 cm^{-1}

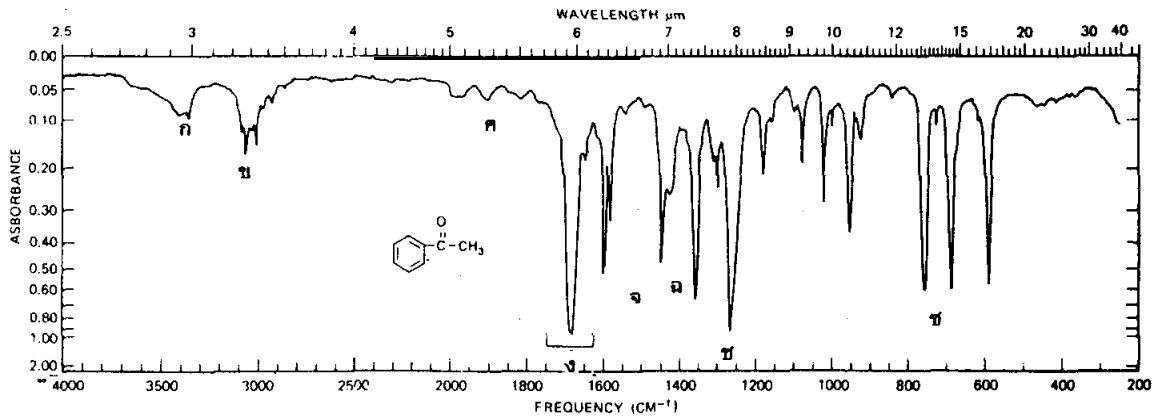
CH, ν_{as} 2930 cm^{-1}

ข. C=O ยืด 1725 cm^{-1}

ค. C-H งอ : CH, δ_{as} ประมาณ 1430, δ_{s} 1370 cm^{-1}

CH, δ_{s} 1430 cm^{-1}

ง. C-CO-C ยืดและงอ 1172 cm^{-1}



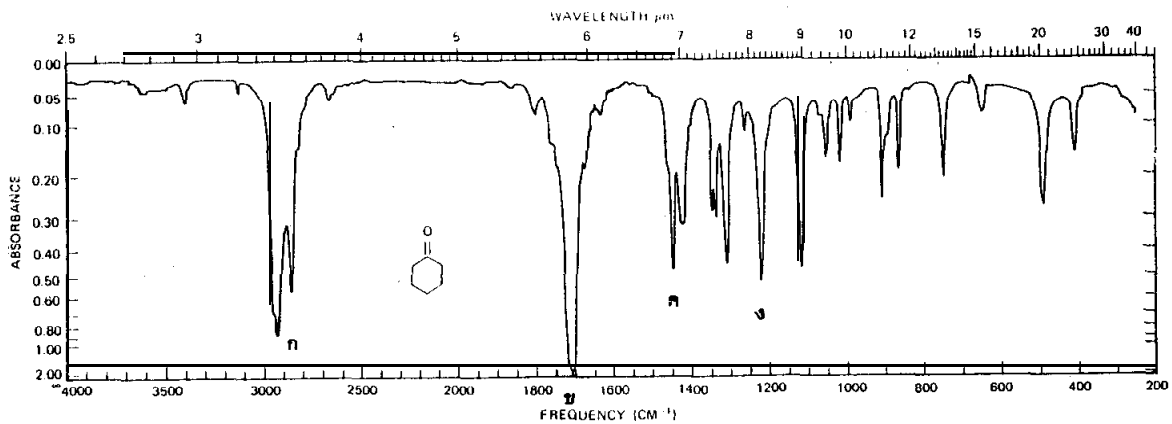
รูปที่ 7.29 IR สเปกตรัมของ acetophenone

ก. แถบโอเวอร์โทนของการยืด C=O 3350 cm^{-1} (ความถี่เป็น 2 เท่าของการยืด C=O)

- ข. =C-H ยืดของวงเบนซีน
- ค. แถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบีนเนชัน 1720–2000 cm^{-1}
- ง. C=O ยืด 1683 cm^{-1} ความถี่ต่ำกว่าในรูปที่ 7.28 เพราะเกิดคอนจูเกชันกับหมู่

ฟีนิล

- จ. C=C ยืด 1450, 1580, 1600 cm^{-1}
- ฉ. C-H งอ : CH_3 δ_{as} 1440, δ_{s} 1370 cm^{-1}
- ช. C-CO-C ยืดและงอ 1270 cm^{-1}
- ซ. =C-H งอนอกระนาบ 690, 750 cm^{-1} แสดงว่าเป็นเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่



รูปที่ 7.30 IR สเปกตรัมของ cyclohexanone

- ก. C-H ยืดของหมู่ CH,
- ข. C=O ยืด 1715 cm^{-1}
- ค. C-H งอของหมู่ CH,
- ง. C-CO-C ยืดและงอ 1225 cm^{-1}

6.7.2 อัลดีไฮด์

แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของอัลดีไฮด์คือ

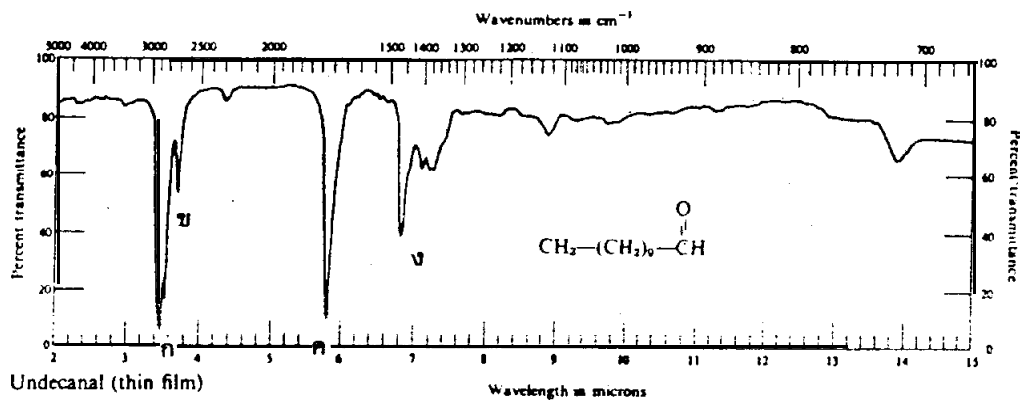
1. แถบการยืด C=O

หมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์จะดูดกลืนรังสี IR ที่ความถี่สูงกว่าของคีโตน เช่นอะลิฟาติกอัลดีไฮด์แสดงแถบการยืด C=O ใกล้ 1720–1740 cm^{-1}

ถ้าหมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์ก่อเกิดกับพันธะ C=C เช่นที่พบในอัลดีไฮด์ชนิดไม่อิ่มตัวที่ตำแหน่งแอลฟาและเบต้าและเบนซาลดีไฮด์ แถบการยืด C=O จะปรากฏที่ความถี่ต่ำลงคือในย่าน 1685–1710 cm^{-1} เป็นที่น่าสังเกตว่าตำแหน่งของแถบการยืด C=O ไม่สามารถใช้ออกความแตกต่างระหว่างอัลดีไฮด์กับคีโตน

2. แถบการยืด C-H

โดยทั่วไปอัลดีไฮด์จะแสดงแถบการยืด C-H ของหมู่ -C-H เป็นแถบคู่ที่มีความเข้มปานกลางที่ 2720 และ 2820 cm^{-1} แต่แถบหลังมักถูกบดบังด้วยแถบการยืด C-H ของหมู่เมทิลและหมู่เมทิลีน ดังนั้นแถบการยืด C-H ที่ 2720 cm^{-1} จึงเป็นแถบดูดกลืนที่มีประโยชน์มากในการยืนยันว่ามีหมู่อัลดีไฮด์อยู่ในสารตัวอย่าง



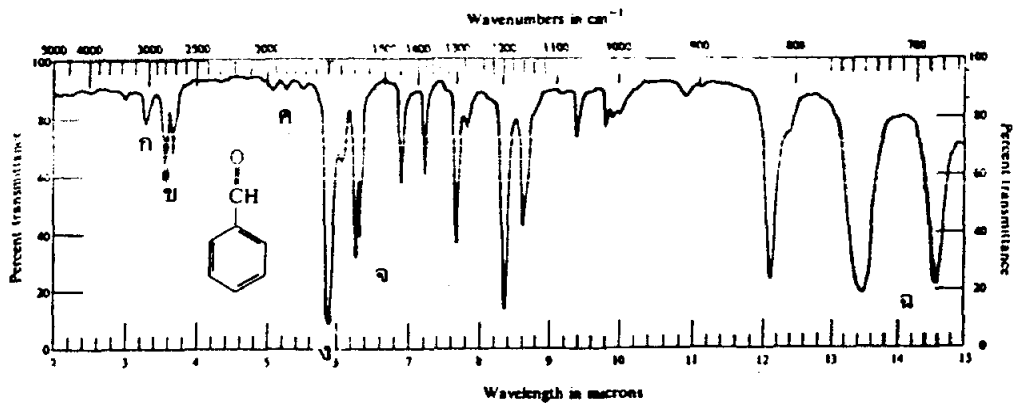
รูปที่ 7.31 IR สเปกตรัมของ undecanal

ก. C-H ยืดของหมู่ CH_3, CH_2 2820, 2850 cm^{-1}

ข. C-H ยืดของหมู่ -CHO 2700 cm^{-1} เพราะแถบที่ความถี่สูงถูกซ้อนทับกับแถบการยืด C-H ของหมู่ CH_3, CH_2

ค. C=O ยืด 1720 cm^{-1}

ง. C-H งอของหมู่ CH_3, CH_2



รูปที่ 7.32 IR สเปกตรัมของ benzaldehyde

ก. =C-H ยืดของวงเบนซีน

ข. C-H ของหมู่ -CHO 2720, 2800 cm^{-1} แถบแรกไม่ถูกบดบังด้วยแถบการยืด C-H ของหมู่แอลคิล

ค. แถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบิเนชัน 1750–2000 cm^{-1}

ง. C=O ยืด 1700 cm^{-1} เพราะหมู่ -CHO คอนจูเกตกับวงเบนซีน

จ. C=C ยืดของวงเบนซีน 1450, 1580, 1600 cm^{-1}

ฉ. =C-H งอนอกระนาบ 690, 740 cm^{-1} แสดงว่าเป็นวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่

6.7.3 กรดคาร์บอกซิลิก

แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของกรดคาร์บอกซิลิก (RCOOH) คือ

1. แถบการยืด O-H

กรดคาร์บอกซิลิกอิสระ (หรือในรูปโมโนเมอร์) แสดงแถบการยืด O-H ใกล้เคียง 3520 cm^{-1} สำหรับกรดคาร์บอกซิลิกที่พบส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปไดเมอร์ซึ่งเกิดจากมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงยึดกรดคาร์บอกซิลิก 2 โมเลกุลเข้าด้วยกัน กรดคาร์บอกซิลิกชนิดหลังนี้จะแสดงแถบการยืด O-H ซึ่งมีลักษณะกว้างมากและมีความเข้มสูงในย่าน 2500–3300 cm^{-1} โดยปกติแถบดูดกลืนนี้จะมีศูนย์กลางใกล้ 3000 cm^{-1} และมักเกิดซ้อนทับกับแถบการยืด C-H ที่มีความเข้มต่ำซึ่งเกิดในย่านความถี่เดียวกัน

สารประกอบอื่นๆ ที่มีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงเช่น β -diketone ในรูปอื่นอลจะแสดงแถบการยืด O-H ในย่าน 2500–3300 cm^{-1} แต่แถบดูดกลืนนี้โดยปกติจะมีความเข้มต่ำกว่าของกรดคาร์บอกซิลิก นอกจากนี้แถบการยืด C=O ของ β -diketone มักปรากฏ

ที่ความถี่ต่ำกว่าของกรดคาร์บอกซิลิกด้วย จึงสามารถบอกความแตกต่างของสารประกอบทั้ง 2 ชนิดนี้ได้

2. แถบการยืด C=O

โดยทั่วไปกรดอะลิฟาติกชนิดอิมัลต์วโมโนเมอร์และไดเมอร์จะแสดงแถบการยืด C=O ที่ความถี่ต่างกันคือใกล้ 1760 และ 1710 cm^{-1} ตามลำดับ สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะพันธะไฮโดรเจนในไดเมอร์มีผลทำให้พันธะ C=O มีลักษณะเป็นพันธะเดี่ยวมากขึ้น ดังนั้นจึงดูคล้ายที่ความถี่ต่ำกว่าของโมโนเมอร์

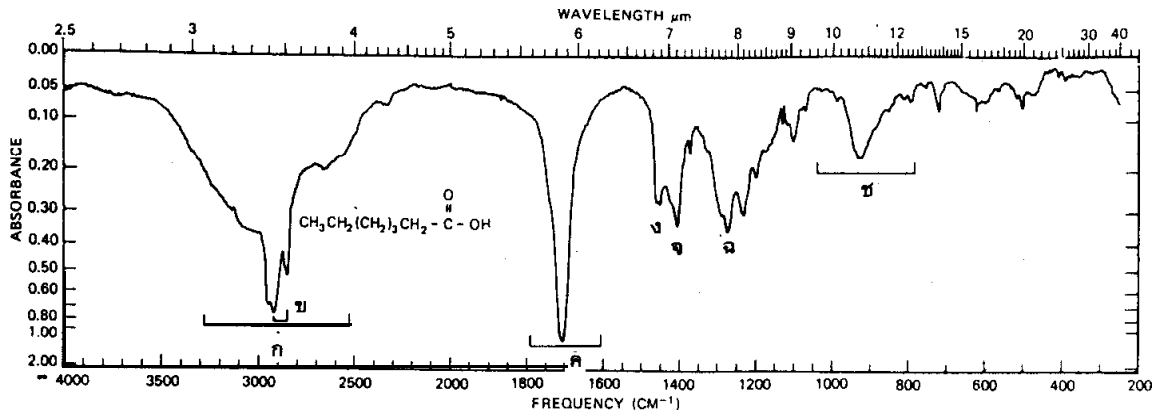
ข้อควรสังเกตพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลจะมีผลไปลดความถี่ของแถบการยืด C=O ได้มากกว่าพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ตัวอย่างเช่น salicylic acid ซึ่งก่อพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลแสดงแถบการยืด C=O ที่ 1665 cm^{-1} ขณะที่ p-hydroxy benzoic acid ซึ่งก่อพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลแสดงแถบการยืด C=O ที่ 1680 cm^{-1}

ถ้ามีคอนจูเกชันกับหมู่คาร์บอนิลของกรดคาร์บอกซิลิกในรูปโมโนเมอร์และไดเมอร์จะทำให้ความถี่ของแถบการยืด C=O ลดลงเพียงเล็กน้อย เช่นกรดชนิดไม่อิ่มตัวที่ตำแหน่งแอลฟาและเบต้า ($\text{RCH}=\text{CHCOOH}$) และกรดเอริล (aryl conjugated acid, ArCOOH) ในรูปไดเมอร์จะแสดงแถบการยืด C=O ในย่าน 1680–1710 cm^{-1} ถ้ามีคอนจูเกชันต่อออกไปนอกเหนือตำแหน่งแอลฟาและเบต้าจะทำให้แถบการยืด C=O เลื่อนไปที่ความถี่ต่ำลงเพียงเล็กน้อย

3. แถบการยืด C-O และแถบการงอ O-H

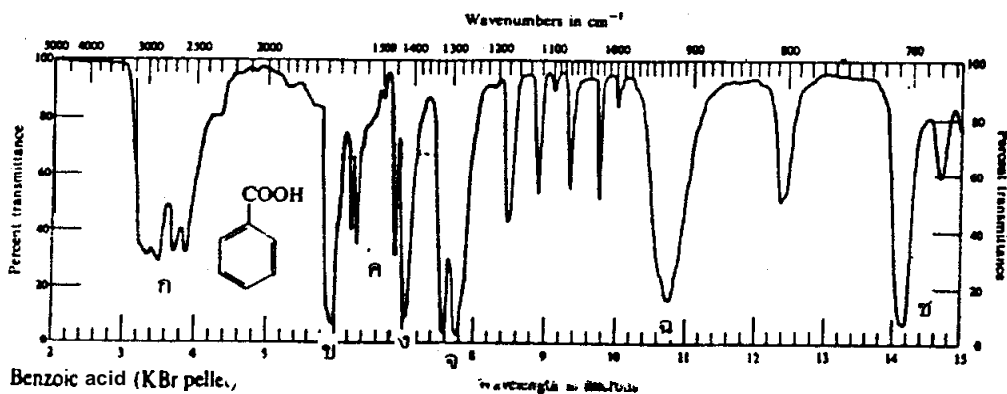
ในสเปกตรัมของกรดคาร์บอกซิลิกนอกจากแถบการยืด O-H และแถบการยืด C=O แล้วยังมีแถบการยืด C-O และแถบการงอ O-H ปรากฏให้เห็นใกล้ 1210–1320 cm^{-1} และใกล้ 1395–1440 cm^{-1} ตามลำดับ โดยปกติแถบการยืด C-O จะมีความเข้มสูง ส่วนแถบการงอ O-H จะมีความเข้มปานกลางและมักปรากฏในย่านความถี่เดียวกับการงอแบบตะไกร C-H ของหมู่เมทิลซึ่งอยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิล

นอกจากนี้ยังมีแถบดูดกลืนพิเศษในสเปกตรัมของกรดคาร์บอกซิลิกในรูปไดเมอร์ซึ่งเกิดจากการงอของพันธะ O-H ปรากฏใกล้ 920 cm^{-1} เป็นแถบดูดกลืนที่มีลักษณะกว้างและมีความเข้มปานกลาง



รูปที่ 7.33 IR สเปกตรัมของ heptanoic acid *

- ก. O-H ยืดเป็นแถบกว้าง 2500–3300 cm^{-1}
- ข. C-H ยืดของหมู่ CH_3 , CH_2 2850, 2920, 2950 cm^{-1}
- ค. C=O ยืดของกรดคาร์บอกซิลิกในรูปไดเมอร์ 1715 cm^{-1}
- ง. C-H ยืด : CH_3 δ_s 1375 cm^{-1} CH_2 δ_{as} ซ้อนทับกับ CH_2 δ_s 1460 cm^{-1}
- จ. C-O-H งอในระนาบ 1408 cm^{-1}
- ฉ. C-O ยืดของกรดคาร์บอกซิลิกในรูปไดเมอร์ 1280 cm^{-1}
- ช. O-H งอนอกระนาบ 930 cm^{-1}



รูปที่ 7.34 IR สเปกตรัมของ benzoic acid

- ก. O-H ยืด 2500–3300 cm^{-1}
- ข. C=O ยืด 1675 cm^{-1} เพราะหมู่คาร์บอนิลคอนจูเกตกับวงเบนซีน
- ค. C=C ยืดของวงเบนซีน 1450, 1500, 1580, 1600 cm^{-1}

ง. C-O-H งอในระนาบ 1410 cm^{-1}

จ. C-O ยืด 1280 cm^{-1}

ฉ. O-H งอนอกระนาบ 930 cm^{-1}

ช. =C-H งอนอกระนาบ 680, 705 cm^{-1} หมู่ -COOH เป็นหมู่แทนที่ที่มีขั้วสูงจึงทำให้ตำแหน่งของแถบดูดกลืนชนิดนี้ผิดไปจากที่ควรจะเป็นสำหรับเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่

6.7.4 เอสเทอร์

แถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะพิเศษของเอสเทอร์ (RCOOR') คือแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ และแถบการยืด $\text{C}-\text{O}$ แถบดูดกลืนทั้ง 2 ชนิดนี้มีความเข้มสูง โดยปกติแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ของเอสเทอร์จะปรากฏที่ความถี่สูงกว่าของคีโตน แต่ในเอสเทอร์บางชนิดแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ อาจปรากฏที่ความถี่เดียวกับแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ของคีโตน อย่างไรก็ตามเราสามารถบอกความแตกต่างระหว่างเอสเทอร์กับคีโตนได้เพราะเอสเทอร์มีแถบการยืด $\text{C}-\text{O}$ 2 แถบที่มีความเข้มสูง เป็นที่น่าสังเกตว่าแถบการยืด $\text{C}-\text{O}$ ของเอสเทอร์จะปรากฏให้เห็นในย่านเดียวกับแถบการยืดและการงอ $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ ซึ่งเป็นแถบที่มีความเข้มต่ำของคีโตน ในบางครั้งแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ของเอสเทอร์และของกรดคาร์บอกซิลิกจะเกิดในย่านความถี่เดียวกัน แต่เราสามารถบอกความแตกต่างได้ง่ายเพราะกรดคาร์บอกซิลิกจะมีแถบการยืด $\text{O}-\text{H}$ และแถบการงอ $\text{O}-\text{H}$ เพิ่มขึ้น

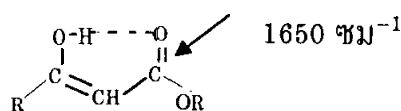
แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของเอสเทอร์มีดังนี้

1. แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$

แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ของอะลิฟาติกเอสเทอร์ชนิดอิ่มตัว ยกเว้น formate จะเกิดในย่าน 1735–1750 cm^{-1}

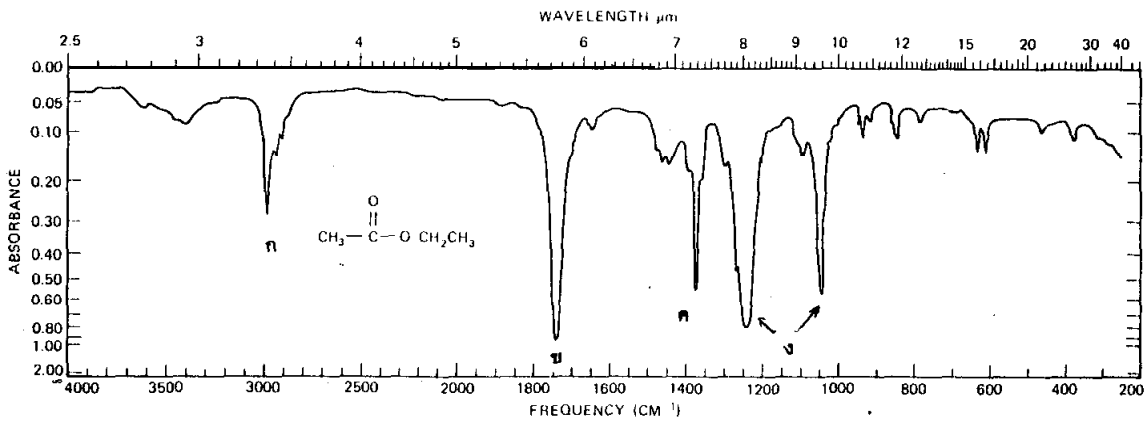
ถ้ามีคอนจูเกชันของพันธะ $\text{C}=\text{C}$ กับหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์เช่นใน ArCOOR' และ $-\text{C}=\text{C}-\text{COOR}$ แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ จะเกิดที่ความถี่ต่ำลงคือในย่าน 1715–1730 cm^{-1} แต่ถ้าพันธะ $\text{C}=\text{C}$ ถูกต่อเข้ากับพันธะ $\text{C}-\text{O}$ ของเอสเทอร์เช่นใน RCOOAr และ $\text{RCOO}-\text{C}=\text{C}-$ แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ จะเกิดที่ความถี่สูงขึ้นคือใกล้ 1770 cm^{-1}

สำหรับแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ ของ β -keto ester ซึ่งอยู่ในรูปอินอลจะเกิดใกล้ 1650 cm^{-1}



2. แถบการยืด C-O

เอสเทอร์แสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูง 2 แถบในย่าน $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดชนิดอสมมาตร และชนิดสมมาตร C-O แถบการยืดชนิดอสมมาตร C-O จะเกิดที่มีความถี่สูงกว่าแถบการยืดชนิดสมมาตร C-O และโดยปกติแถบการยืดชนิดอสมมาตร C-O จะเป็นแถบที่มีความเข้มสูงกว่าและกว้างกว่าแถบการยืด C=O



รูปที่ 7.35 IR สเปกตรัมของ ethyl acetate

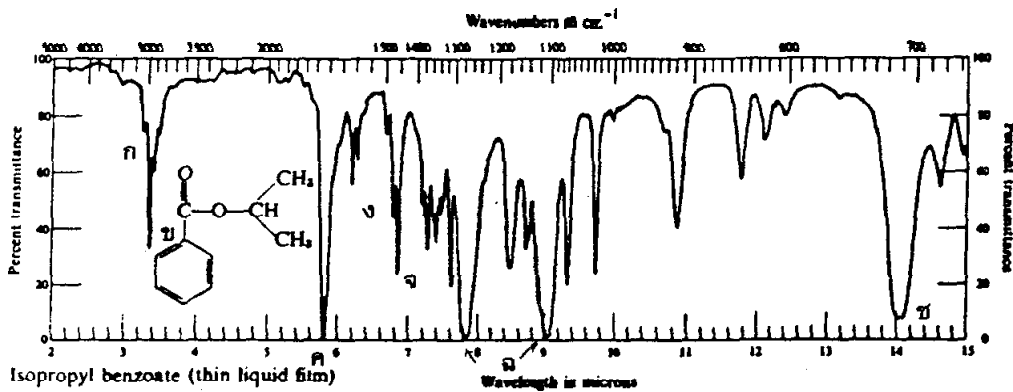
ก. C-H ยืดของหมู่ CH₃, CH₂,

ข. C=O ยืด 1740 cm^{-1} ความถี่ปกติของแถบการยืด c=o ของเอสเทอร์

ค. C-H งอ : CH₃, δ_{as} 1450 , δ_{s} 1375 cm^{-1}

CH₂, δ_{s} 1465 cm^{-1}

ง. c-o ยืด : ν_{as} 1240 , ν_{s} 1050 cm^{-1}



รูปที่ 7.36 IR สเปกตรัมของ isopropyl benzoate

ก. =C-H ยืดของหมู่ฟีนิล 3050 cm^{-1}

ข. C-H ยืดของหมู่ isopropyl

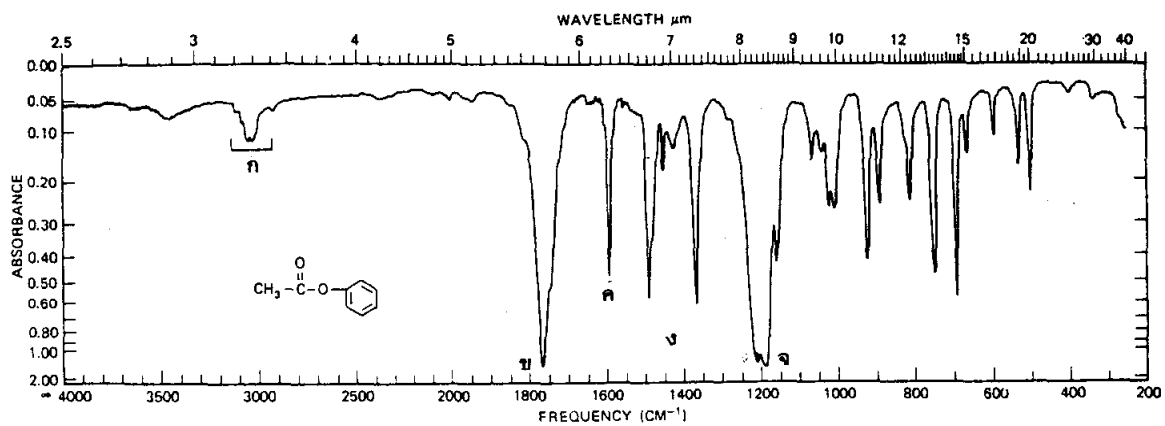
ค. C=O ยืด 1720 cm^{-1} ความถี่ต่ำกว่า C=O ยืดในรูปที่ 7.35 เพราะหมู่คาร์บอนิลคอนจูเกตกับหมู่ฟีนิล

ง. C=C ยืด 1460, 1500, 1580, 1610 cm^{-1}

จ. C-H งอ : CH_3 δ_{as} 1450, δ_{s} 1350, 1370 cm^{-1} แถบคู่ที่ความถี่ต่ำแสดงว่ามีหมู่ isopropyl อยู่ในโมเลกุล

ฉ. C-O ยืด : ν_{as} 1280, ν_{s} 1110 cm^{-1}

ช. =C-H งอนอกระนาบ 685, 710 cm^{-1} ตำแหน่งคลาดเคลื่อนจากที่ควรจะเป็นสำหรับวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่



รูปที่ 7.37 IR สเปกตรัมของ phenyl acetate

ก. =C-H ยืดของหมู่ฟีนิล 3040, 3070 cm^{-1}


ข. C=O ยืด 1770 cm^{-1} ความถี่สูงกว่า C=O ยืดในรูปที่ 7.36 เพราะหมู่ฟีนิลคอนจูเกตกับพันธะ C-O ของเอสเทอร์

ค. C=C ยืด 1593 cm^{-1}

ง. C-H งอ : CH, δ_{as} 1493, δ_{s} 1360 cm^{-1}

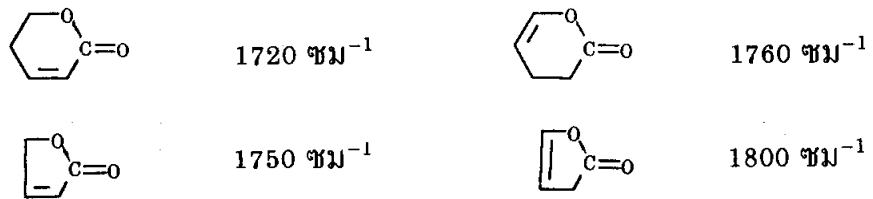
จ. C-O ยืด : ν_{as} 1205, ν_{s} 1183 cm^{-1}

6.7.5 แลคโตน

แลคโตนคือเอสเทอร์ที่เป็นวง () ดังนั้นแถบดูดกลืนที่เป็นลักษณะเฉพาะของแลคโตนจะคล้ายคลึงกับของเอสเทอร์

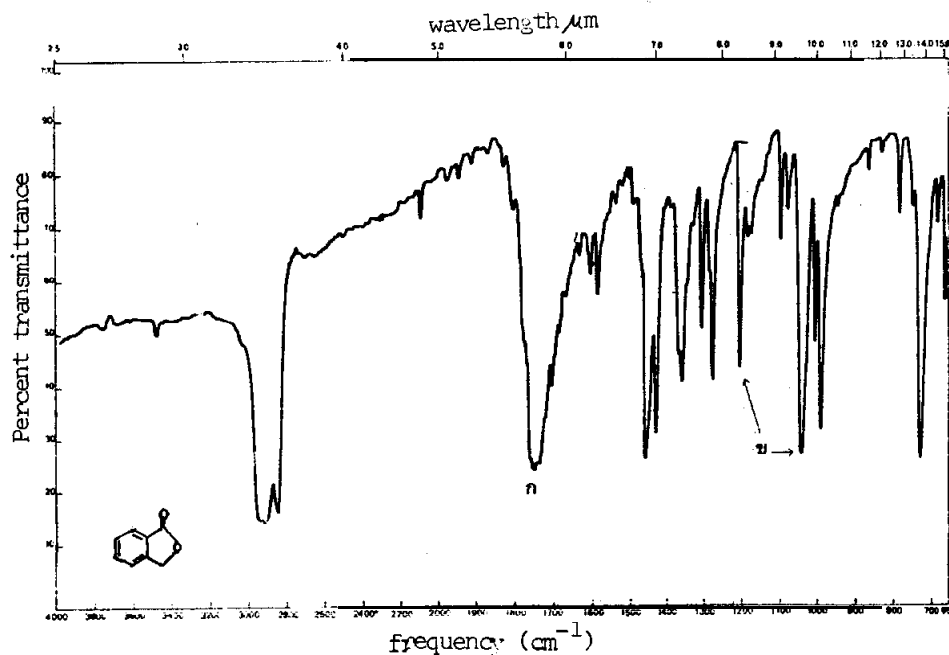
1. แถบการยืด C=O

แลคโตนชนิดอิมิดัวซึ่งมีวงขนาดหกเหลี่ยมหรือที่เรียกกันว่า δ -lactone แสดงแถบการยืด C=O ในย่านความถี่เดียวกับแถบการยืด C=O ของเอสเทอร์ชนิดอิมิดัวซึ่งมีโครงสร้างเป็นไซตรง ถ้าขนาดของวงเล็กลงแถบการยืด C=O จะเกิดที่ความถี่สูงขึ้นเช่นแลคโตนชนิดอิมิดัวซึ่งมีวงขนาดห้าเหลี่ยม (γ -lactone) แสดงแถบการยืด C=O ในย่าน 1760-1795 cm^{-1} คอนจุกชันมีผลต่อตำแหน่งของแถบการยืด C=O ของแลคโตนดังนี้



2. แถบการยืด C-O

แลคโตนแสดงแถบการยืด C=O 2 แถบในย่านความถี่เดียวกับแถบการยืด C-O ของเอสเทอร์



รูปที่ 7.38 IR สเปกตรัมของ phthalide

fl. C=O ยืด 1750 ซม^{-1}

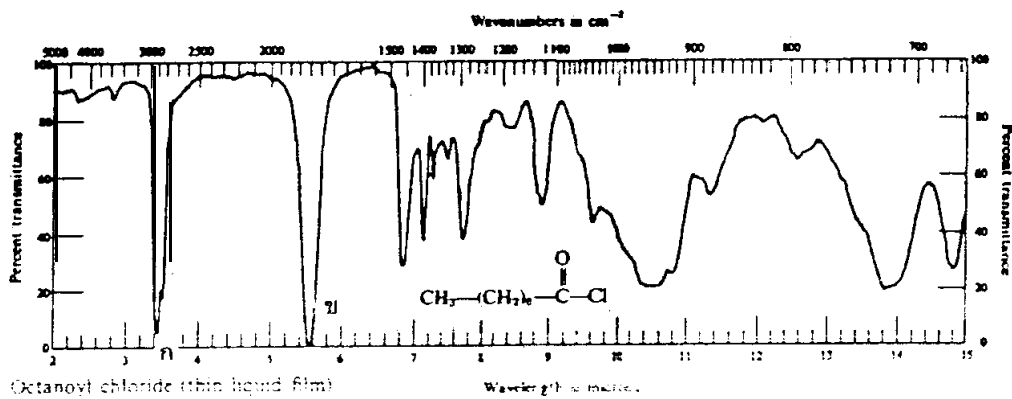
'U. C-O ยืด : $\nu_{as} 1240, \nu_s 1050 \text{ ซม}^{-1}$

6.7.6 กลอไรด์ของกรด

แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของกลอไรด์ของกรด (RCOCl) มีดังนี้

1. แถบการยืด C=O

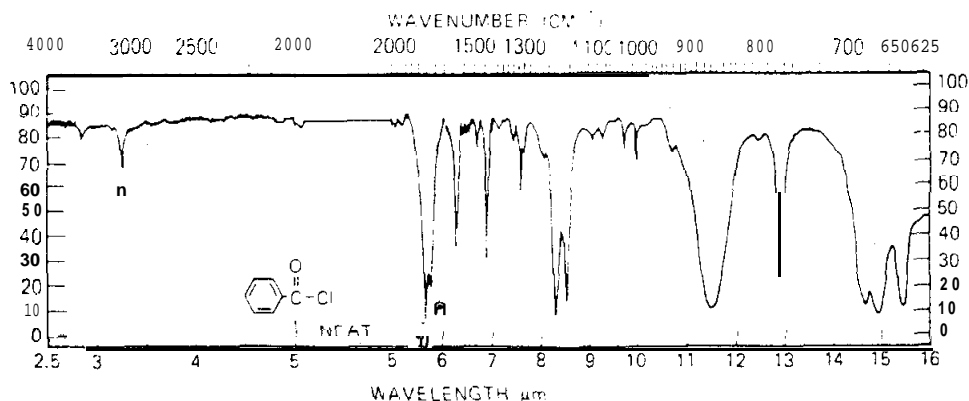
กลอไรด์ของกรดชนิดที่ไม่มีคอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิลแสดงแถบการยืด C=O ในย่าน $1785-1815 \text{ ซม}^{-1}$ ส่วนกลอไรด์ของกรดชนิดที่มีคอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิล เช่นใน ArCOCl แสดงแถบการยืด C=O ที่มีคามเข้มสูงในย่าน $1770-1800 \text{ ซม}^{-1}$ นอกจากนี้ในสารประกอบชนิดหลังนี้ยังมีแถบดูดกลืนความเข้มต่ำเพิ่มอีก 1 แถบใกล้ $1735-1750 \text{ ซม}^{-1}$ แถบดูดกลืนนี้เกิดจากเฟอมีเรโซแนนซ์ระหว่างแถบการยืด C=O กับแถบไอเวอร์โทนของแถบที่ 875 ซม^{-1}



รูปที่ 7.39 IR สเปกตรัมของ octanoyl chloride

ก. C-H ยืดของหมู่ CH_2, CH_3

ข. C=O ยืด 1800 ซม^{-1}



รูปที่ 7.40 สเปกตรัมของ benzoyl chloride

ก. =C-H ยืด 3080 cm^{-1}

ข. C=O ยืด 1790 cm^{-1} ความถี่ต่ำกว่า C=O ยืดในรูปที่ 7.39 เนื่องจากหมู่คาร์บอนิลคอนจูเกตกับวงอะโรมาติก

ค. แถบเฟอเมรีไซแนส (ของการยืด C=O และโอเวอร์โทนของแถบที่ 875 cm^{-1}) 1745 cm^{-1} แถบนี้จะพบเฉพาะในคลอไรด์ของกรดอะโรมาติกเท่านั้น

6.7.7 แอนไฮไดรด์ของกรด

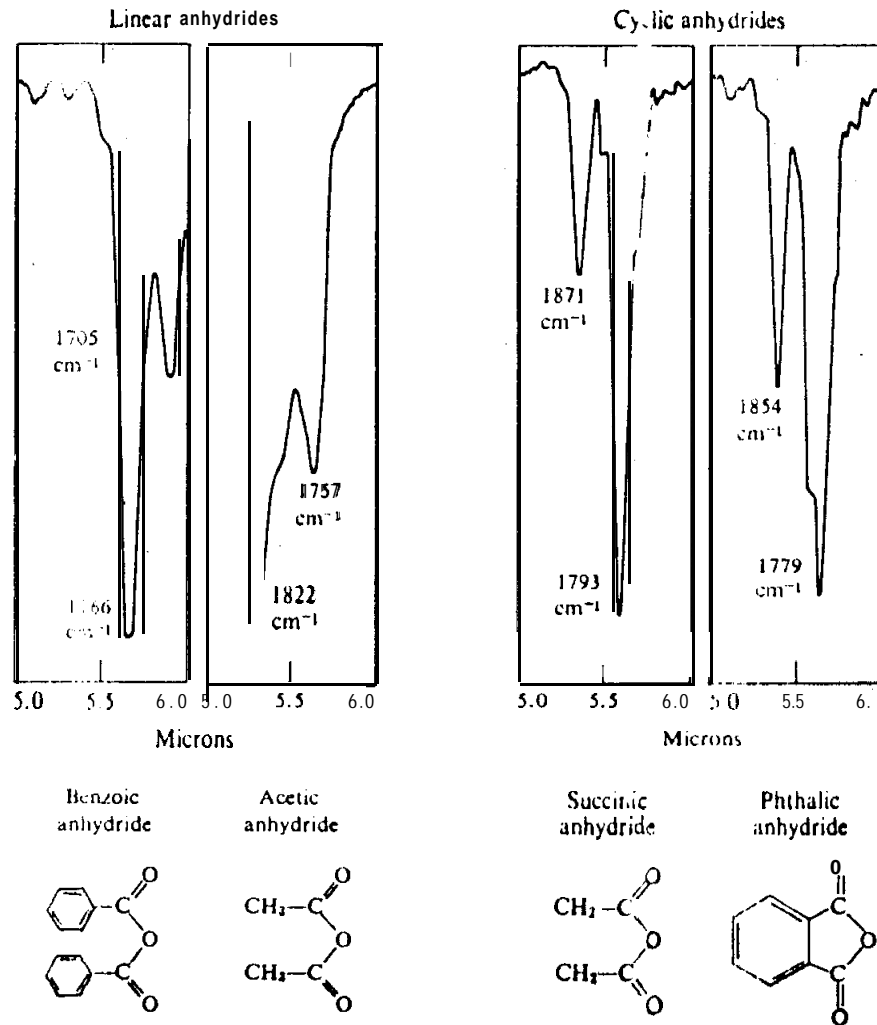
แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของแอนไฮไดรด์ของกรด (RCO-O-COR') มีดังนี้

1. แถบการยืด C=O

แอนไฮไดรด์ของกรดแสดงแถบการยืด C=O 2 แถบซึ่งเกิดจากการสั่นแบบอสมมาตรและสมมาตรในย่าน 1800–1860 cm^{-1} และ 1750–1800 cm^{-1} ตามลำดับ แถบดูดกลืนทั้ง 2 แถบนี้โดยปกติจะอยู่ห่างกันประมาณ 60 cm^{-1}

ถ้ามีคอนจูเกชันกับหมู่คาร์บอนิลแถบการยืด C=O จะเลื่อนไปที่ความถี่ต่ำลง นอกจากนี้ตำแหน่งของแถบการยืด C=O ยังขึ้นอยู่กับขนาดของวงแอนไฮไดรด์ กล่าวคือถ้าขนาดของวงเล็กลง แถบการยืด C=O จะเลื่อนไปที่ความถี่สูงขึ้น

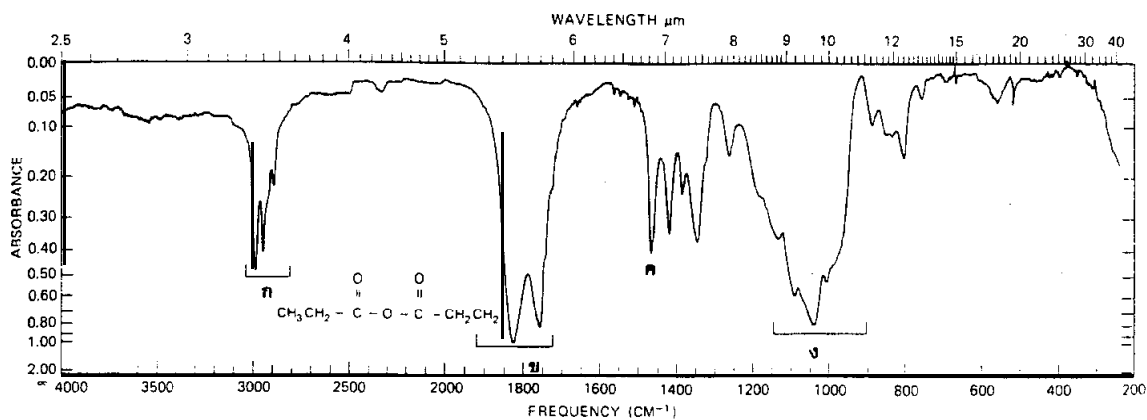
สำหรับความเข้มสัมพัทธ์ของแถบการยืด C=O 2 แถบจะแสดงถึงชนิดของแอนไฮไดรด์ของกรด กล่าวคือแอนไฮไดรด์ชนิดไม่เป็นวงจะแสดงแถบการยืด C=O ที่ความถี่สูงมีความเข้มมากกว่าแถบการยืด C=O ที่ความถี่ต่ำ สำหรับความเข้มสัมพัทธ์ซึ่งมีลักษณะตรงกันข้ามกับที่กล่าวข้างบนนี้จะพบในแอนไฮไดรด์ชนิดที่เป็นวงดังแสดงในรูปที่ 7.41



รูปที่ 7.41 ความเข้มสัมพัทธ์ของแถบการยืด C=O 2 แถบในแอนไฮไดรด์ชนิดไม่เป็นวงและชนิดที่เป็นวง

2. แถบการยืด C-O

นอกจากแถบการยืด C=O แถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงในสเปกตรัมของแอนไฮไดรด์เกิดจากการยืด C-O สำหรับแอนไฮไดรด์ชนิดไม่เป็นวง แถบการยืด C-O จะเกิดในช่วง 1045-1175 ซม⁻¹ ส่วนแอนไฮไดรด์ชนิดที่เป็นวง แสดงแถบการยืด C-O ในย่าน 1210-1310 ซม⁻¹



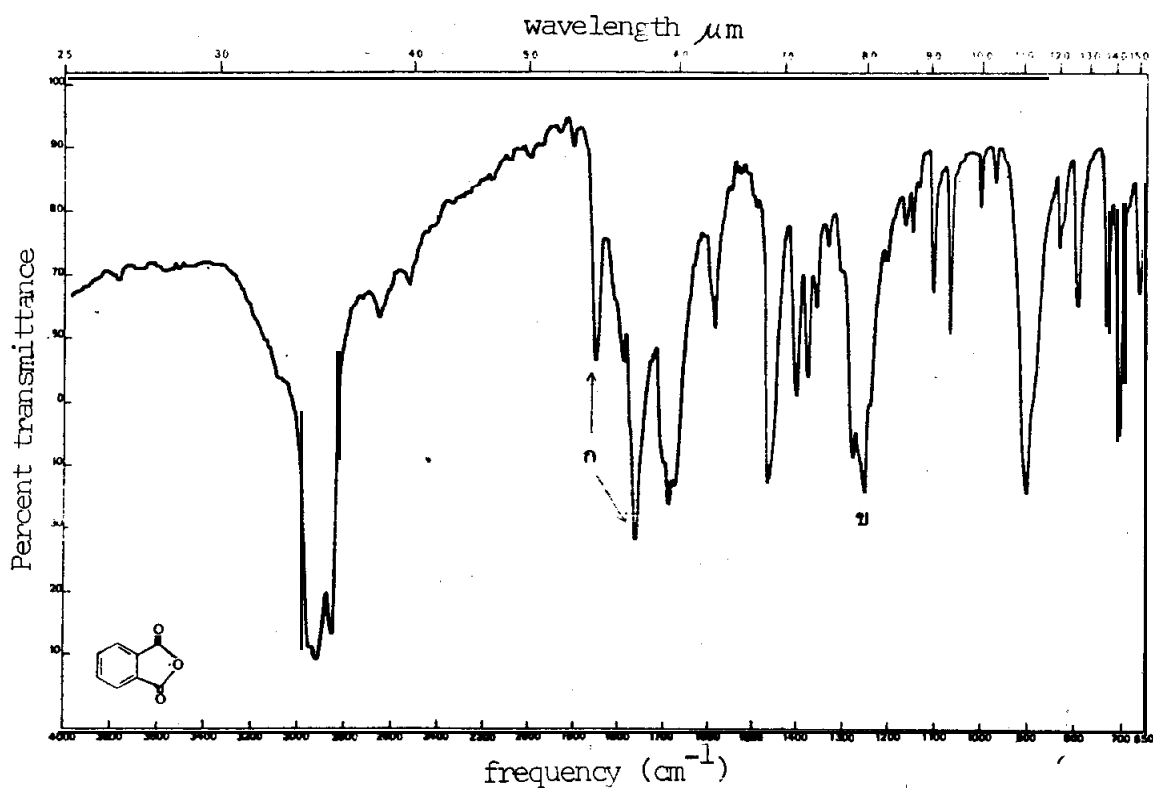
รูปที่ 7.42 IR สเปกตรัมของ propionic anhydride

ก. C-H ยืดของหมู่ CH_2 , CH , 2880, 2950, 2990 cm^{-1}

ข. C=O ยืด : ν_{as} 1825, ν_{s} 1758 cm^{-1}

ค. C-H งอ : $\text{CH}_2\delta_{\text{s}}$ 1465 cm^{-1}

ง. c-o ยืด 1040 cm^{-1}



รูปที่ 7.43 IR สเปกตรัมของ phthalic anhydride (nujol mull)

n. C=O ยืด: ν_{as} 1850, ν_s 1760 cm^{-1}

γ. C-OH 1250 cm^{-1}

6.7.8 เอไมด์

แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของเอไมด์ (RCONH_2 , RCONHR' , $\text{RCONR}'\text{R}''$) มีดังนี้

1. แถบการยืด N-H

เอไมด์ซึ่งมีพันธะ N-H อยู่ในโมเลกุลจะแสดงแถบการยืด N-H ซึ่งมีความเข้มปานกลางในย่าน 3050–3550 cm^{-1} ในสารละลายเจือจางเอไมด์ปฐมภูมิ (primary amide) จะแสดงแถบการยืด N-H เป็น 2 แถบซึ่งเกิดจากการยืดแบบสมมาตรและแบบอสมมาตร แถบทั้ง 2 นี้เกิดใกล้ 3400 และ 3520 cm^{-1} ตามลำดับ สำหรับเอไมด์ทุติยภูมิ (secondary amide) จะแสดงแถบการยืด N-H เพียง 1 แถบใกล้ 3400–3500 cm^{-1}

2. แถบการยืด C=O

โดยทั่วไปแถบการยืด C=O ของเอไมด์จะเกิดในย่าน 1650–1690 cm^{-1} แถบดูดกลืนชนิดนี้ถูกเรียกว่าแถบเอไมด์

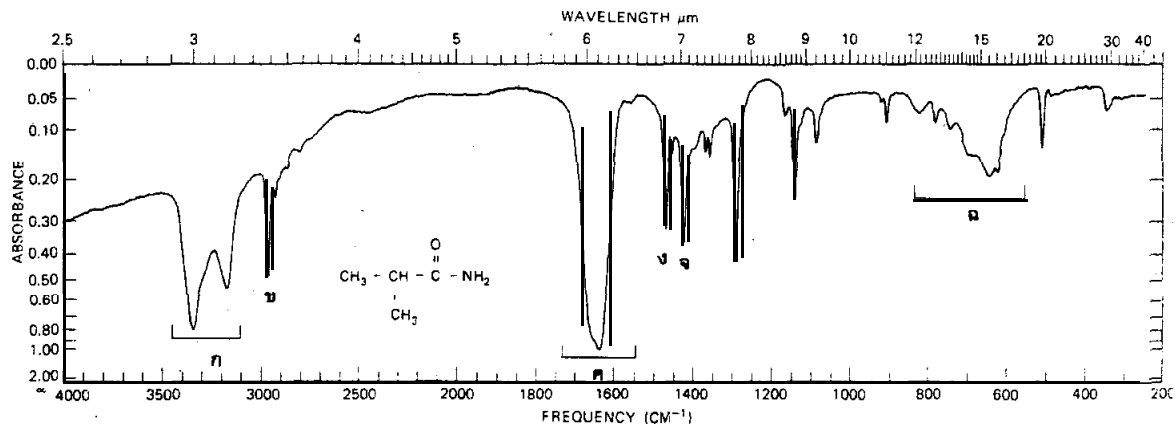
ข้อควรสังเกตเอไมด์ตติยภูมิ (tertiary amide) จะแสดงเฉพาะแถบการยืด C=O ใกล้ 1650 cm^{-1} เพราะไม่มีพันธะ N-H อยู่ในโมเลกุล

3. แถบการงอ N-H

แถบการงอ N-H ของเอไมด์ถูกเรียกว่าแถบเอไมด์ II เอไมด์ปฐมภูมิแสดงแถบการงอ N-H ในย่าน 1600–1640 cm^{-1} แถบนี้จะมีความเข้มเพียง 1/2–1/3 ของแถบการยืด C=O สำหรับเอไมด์ทุติยภูมิแถบการงอ N-H จะเกิดในย่าน 1500–1530 cm^{-1}

4. แถบดูดกลืนชนิดอื่น ๆ

เอไมด์ปฐมภูมิยังแสดงแถบการยืด C-N ใกล้ 1400 cm^{-1} นอกจากนี้ในสเปกตรัมของเอไมด์ปฐมภูมิและเอไมด์ทุติยภูมิยังแสดงแถบการกระดิกนอกระนาบ N-H (out of plane N-H wagging) ซึ่งมีความเข้มปานกลางและมีลักษณะกว้างในย่าน 666–800 cm^{-1}



รูปที่ 7.44 IR สเปกตรัมของ isobutyramide

ก. N-H ยืดของเอไมด์ปฐมภูมิซึ่งก่อพันธะไฮโดรเจน : ν_{as} 3350, ν_s 3170

ซม⁻¹

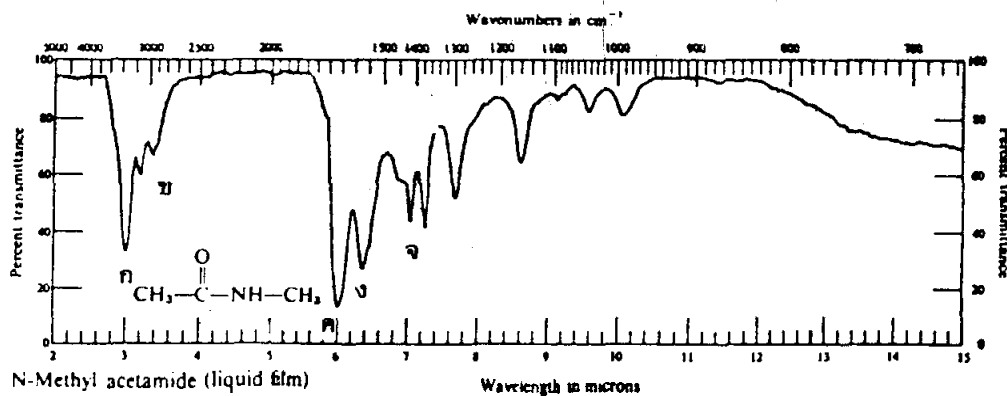
ข. C-H ยืดของหมู่ isopropyl 2960 ซม⁻¹

ค. C=O ยืด (แถบเอไมด์ I) 1640 ซม⁻¹ ถูกซ้อนทับกับแถบการงอ N-H (แถบเอไมด์ II) 1640 ซม⁻¹

ง. C-H งอ : CH₃ δ_{as} 1470, δ_s 1360, 1375 ซม⁻¹ แถบคู่ที่ความถี่ต่ำแสดงว่ามีหมู่ isopropyl อยู่ในโมเลกุล

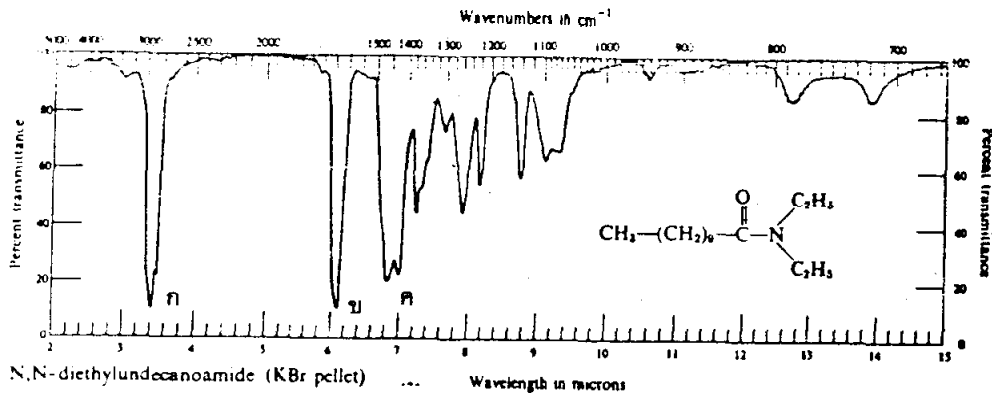
จ. C-N ยืด 1425 ซม⁻¹

ฉ. N-H งอนอกระนาบ 600-700 ซม⁻¹ เป็นแถบกว้าง



รูปที่ 7.45 IR สเปกตรัมของ N-methyl acetamide


- ก. N-H ยืด ของเอไมด์ทุติยภูมิ 3300 cm^{-1}
- ข. C-H ยืดของหมู่ CH, 2950 cm^{-1}
- ค. C=O ยืด (แถบเอไมด์ I) 1660 cm^{-1}
- ง. N-H งอ (แถบเอไมด์ II) 1570 cm^{-1}
- จ. C-H งอ : CH, δ_{as} 1420, δ_s 1375 cm^{-1}



รูปที่ 7.46 IR สเปกตรัมของ N, N-diethylundecanoamide

- ก. C-H ยืดของหมู่ CH₃, CH₂ 2840, 2950 cm^{-1}
- ข. C=O ยืด (แถบเอไมด์ I) 1640 cm^{-1}
- ค. C-H งอ : CH₃ δ_{as} 1420, δ_s 1375 cm^{-1}
CH, δ_s 1460 cm^{-1}

6.7.9 แลคแทม

แลคแทมคือเอไมด์ชนิดที่เป็นวง () ดังนั้นแถบดูดกลืน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแลคแทมจึงคล้ายคลึงกับของเอไมด์ กล่าวคือแลคแทมจะแสดงแถบการยืด N-H เพียง 1 แถบเหมือนกับเอไมด์ทุติยภูมิ แลคแทมที่มีวงขนาดหกเหลี่ยมหรือใหญ่กว่าจะแสดงแถบการยืด C=O ใกล้ 1650 cm^{-1} แต่ถ้าวงของแลคแทมมีขนาดเล็กลง แถบการยืด C=O จะเลื่อนไปที่ความถี่สูงขึ้น ข้อควรสังเกตแลคแทมส่วนใหญ่ไม่แสดงแถบการงอ N-H ใกล้ 1550 cm^{-1} สำหรับแถบการกระดิกนอกระนาบ N-H จะเป็นแถบที่มีลักษณะกว้างปรากฏในย่าน 700–800 cm^{-1}

6.8 เอมีน

แถบดูดกลืนที่สำคัญในสเปกตรัมของเอมีนมีดังนี้

1. แถบการยืด N-H

แถบการยืด N-H ของเอมีนจะเกิดในย่าน $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ จำนวนของแถบดูดกลืนชนิดนี้จะบอกชนิดของเอมีนดังนี้

เอมีนปฐมภูมิ (primary amine, RNH_2) มี 2 แถบ (เกิดจากการยืดแบบอสมมาตรและแบบสมมาตร)

เอมีนทุติยภูมิ (secondary amine, $\text{RR}'\text{NH}$) มี 1 แถบ

เอมีนตติยภูมิ (tertiary amine, $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$) ไม่มีแถบเลย

แถบการยืด N-H จะคล้ายแถบการยืด O-H ก็จะเปลี่ยนตามความเข้มข้นชนิดของตัวทำละลายและอุณหภูมิ โดยปกติเราสามารถบอกความแตกต่างระหว่างแถบการยืด N-H และแถบการยืด O-H ได้เพราะแถบการยืด N-H จะมีลักษณะแหลมคมกว่าและมีความเข้มต่ำกว่าแถบการยืด O-H แม้จะเกิดพันธะไฮโดรเจนก็ตาม

2. แถบการงอ N-H

เอมีนปฐมภูมิแสดงแถบการงอแบบตะไกร N-H ในย่าน $1580-1650 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มปานกลางถึงความเข้มสูง สำหรับเอมีนทุติยภูมิแถบการงอ N-H จะปรากฏในย่าน $1490-1580 \text{ cm}^{-1}$ เนื่องจากแถบดูดกลืนชนิดหลังนี้มีความเข้มต่ำ จึงมักถูกบดบังด้วยแถบการยืด $\text{C}=\text{C}$ ของวงอะโรมาติก จึงมีประโยชน์น้อยมากในการแปลความหมายของสเปกตรัม

นอกจากนี้เอมีนปฐมภูมิและเอมีนทุติยภูมียังแสดงแถบการกระดิก N-H ในย่าน $650-900 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบกว้างที่มีความเข้มปานกลางถึงความเข้มสูง สำหรับเอมีนปฐมภูมิแถบดูดกลืนชนิดนี้จะปรากฏใกล้ 750 cm^{-1}

3. แถบการยืด C-N

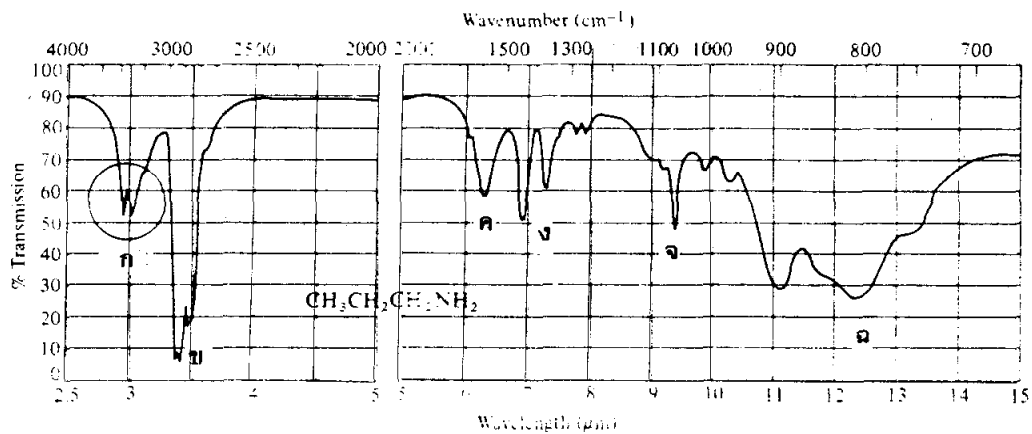
อะลิฟาติกเอมีนแสดงแถบการยืด C-N ซึ่งมีความเข้มต่ำถึงความเข้มปานกลางในย่าน $1020-1250 \text{ cm}^{-1}$ สำหรับเอมีนตติยภูมิแถบการยืด C-N จะปรากฏให้เห็นเป็น 2 แถบ ตำแหน่งของแถบการยืด C-N ขึ้นอยู่กับชนิดของเอมีนและรูปแบบของการแทนที่บนคาร์บอนอะตอมที่ตำแหน่งแอลฟา

ส่วนอะโรมาติกเอมีนแสดงแถบการยืด C-N ในย่าน $1266-1342 \text{ cm}^{-1}$ จะเห็นได้ว่าแถบดูดกลืนนี้เกิดที่ความถี่สูงกว่าของอะลิฟาติกเอมีนเพราะเกิดคอนจูเกชันของอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนกับวงอะโรมาติก ซึ่งมีผลทำให้พันธะ C-N มีลักษณะเป็น

พันธะคู่มากขึ้น แถบการยืด C-N ซึ่งมีความเข้มสูงเป็นลักษณะพิเศษในสเปกตรัมของอะโรแมติกเอมีน

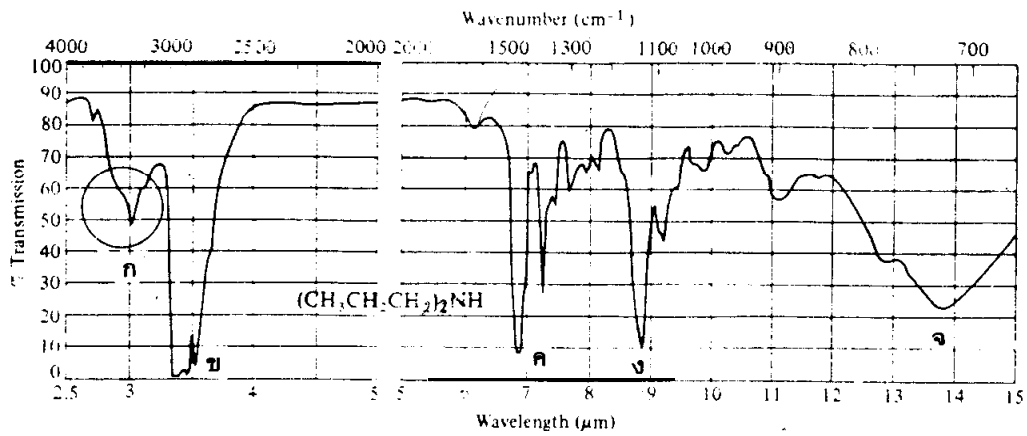
ตารางที่ 7.8 แถบการยืด C-N ของอะโรแมติกเอมีน

อะโรแมติกเอมีน	แถบการยืด C-N (cm^{-1})
ปฐมภูมิ	1250-1340
ทุติยภูมิ	1280-1350
ตติยภูมิ	1310-1360



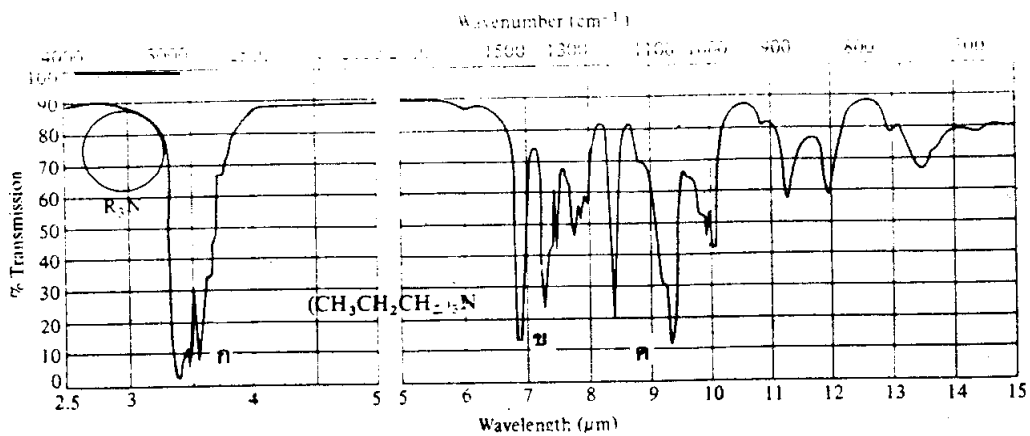
รูปที่ 7.47 IR สเปกตรัมของ n-propylamine

- ก. N-H ยืด : ν_{as} 3400, ν_s 3300 cm^{-1} 2 แถบแสดงว่าเป็นเอมีนปฐมภูมิ
- ข. C-H ยืดของหมู่ CH_3, CH_2 2860, 2930, 2960 cm^{-1}
- ค. N-H งอแบบตะไกร 1600 cm^{-1}
- ง. C-H งอของหมู่ CH_3, CH_2 1375, 1460 cm^{-1}
- จ. C-N ยืด 1070 cm^{-1}
- ฉ. N-H กระดิก 650-900 cm^{-1}



รูปที่ 7.48 IR สเปกตรัมของ dipropylamine

- ก. N-H ยืด 3310 cm^{-1} 1 แถบแสดงว่าเป็นเอมีนทุติยภูมิ
- ข. C-H ยืดของหมู่ CH_3, CH_2 $2850\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$
- ค. C-H งอของหมู่ CH_3, CH_2 $1375, 1470 \text{ cm}^{-1}$ (N-H งอแบบตะไกรอาจซ้อนทับกับแถบ 1470 cm^{-1})
- ง. C-N ยืด 1140 cm^{-1}
- จ. N-H กระดิก $650\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$

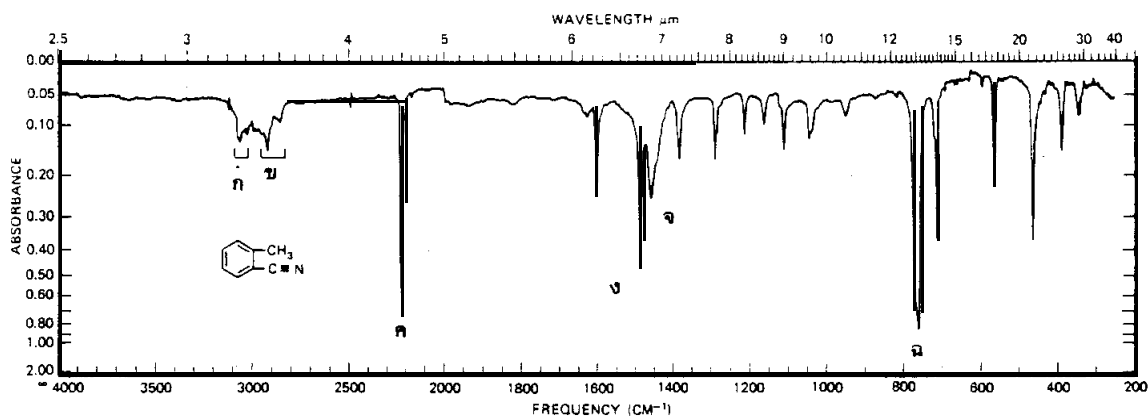


รูปที่ 7.49 IR สเปกตรัมของ tripropylamine

- ก. C-H ยืด CH_3, CH_2 $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$
- ข. C-H งอ CH_3, CH_2 $1375, 1460 \text{ cm}^{-1}$
- ค. C-N ยืด $1080, 1200 \text{ cm}^{-1}$

6.9 ไนไตรล์ (nitriles)

แถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของไนไตรล์คือแถบการยืด $C\equiv N$ ซึ่งมีความเข้มต่ำถึงความเข้มปานกลาง ในอะลิฟาติกไนไตรล์แถบการยืด $C\equiv N$ จะเกิดในย่าน 2240–2260 cm^{-1} สำหรับอะโรมาติกไนไตรล์แถบดูดกลืนชนิดเดียวกันนี้จะเกิดในย่าน 2222–2240 cm^{-1} และมีความเข้มเพิ่มขึ้น



รูปที่ 7.50 IR สเปกตรัมของ o-tolunitrile

ก. $C-H$ ยืดของวงเบนซีน 3025, 3070 cm^{-1}

ข. $C-H$ ยืดของหมู่ CH_3 2860, 2910 cm^{-1}

ค. $C\equiv N$ ยืด 2210 cm^{-1} ความเข้มที่เพิ่มขึ้นของแถบนี้เป็นผลมาจากการเกิดคอนจูเกชันกับวงเบนซีน

ง. $C=C$ ยืดของวงเบนซีน 1500, 1600 cm^{-1}

จ. $C-H$ งอ : CH_3 δ_{as} 1465, δ_s 1380 cm^{-1}

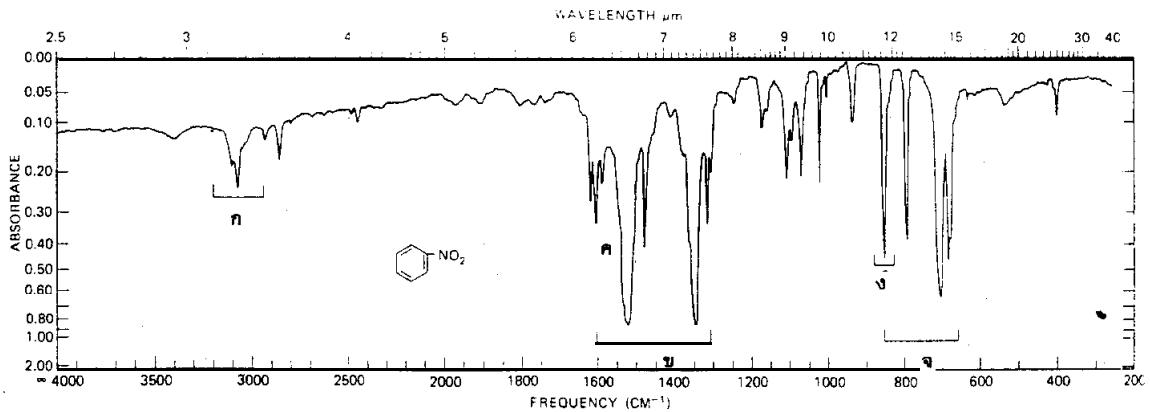
ฉ. $C-H$ งอนอกระนาบ 760 cm^{-1} แสดงว่าเป็นเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่อยู่แบบออร์โท

6.10 สารประกอบไนโตร (nitro compounds)

สารประกอบไนโตรแสดงแถบการยืดแบบสมมาตรและแบบอสมมาตรของหมู่ NO_2 ในย่าน 1259–1389 cm^{-1} และ 1499–1661 cm^{-1} ตามลำดับ แถบดูดกลืนทั้ง 2 ชนิดนี้มักมีความเข้มสูง

ในสารประกอบอะลิฟาติกแถบการยืดแบบสมมาตรและแบบอสมมาตรของหมู่ $-NO_2$ จะเกิดใกล้ 1380 และ 1550 cm^{-1} ตามลำดับ ขณะที่สารประกอบอะโรมาติกแสดง

แถบดูดกลืนทั้ง 2 ชนิดนี้เกิดใกล้ 1350 และ 1520 cm^{-1} ตำแหน่งของแถบเหล่านี้จะเปลี่ยนแปลงตามชนิดของหมู่แทนที่ซึ่งอยู่ใกล้กับหมู่นิโตร นอกจากนี้ยังพบว่าถ้ามีคอนจูเกชันกับหมู่นิโตรแถบดูดกลืนทั้ง 2 ชนิดที่กล่าวข้างต้นนี้จะเลื่อนไปเกิดที่ความถี่ต่ำลง



รูปที่ 7.51 IR สเปกตรัมของ nitrobenzene

ก. =C-H ยืด 3080, 3100 cm^{-1}

ข. N=O ยืด : ν_{as} 1520, ν_{s} 1345 cm^{-1}

ค. C=C ยืด 1475, 1580, 1600 cm^{-1}

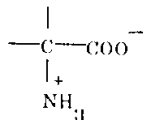
ง. C-N ยืด 850 cm^{-1}

จ. ในกรณีนี้แถบดูดกลืนที่ความถี่ต่ำจะมีประโยชน์น้อยมากในการกำหนดรูปแบบการจัดตัวของหมู่แทนที่บนวงเบนซีนเพราะแถบเหล่านี้เกิดจากการกระทำของความถี่ของแถบการยืด NO_2 และแถบการงอนอกระนาบ C-H

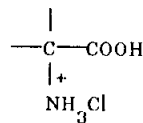
6.11 กรดอะมิโนและเกลือของกรดอะมิโน

กรดอะมิโนจะอยู่ได้ใน 3 รูปแบบดังนี้

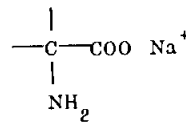
1. ในรูปกรดอะมิโนอิสระ (zwitterion)



2. ในรูปเกลือไฮโดรคลอไรด์ (หรือเกลืออื่น ๆ)



3. ในรูปเกลือโซเดียม (หรือเกลือของแคตไอออนอื่น ๆ)



ข้อมูลส่วนใหญ่รวบรวมได้จากการศึกษาสเปกตรัมของกรดอะมิโนชนิดแอลฟา (α -amino acid) อย่างไรก็ตามตำแหน่งสัมพัทธ์ของหมู่อะมิโนและหมู่คาร์บอกซิลจะมีผลต่อแถบดูดกลืนเพียงเล็กน้อย สำหรับกรดอะมิโนปฐมภูมิอิสระ (free primary amino acids) แถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะพิเศษมีดังนี้

1. แถบการยืด N-H

แถบการยืด N-H ของหมู่ -NH_3^+ เกิดในย่าน $2600\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบที่มีลักษณะกว้างและมีความเข้มสูง แถบดูดกลืนชนิดนี้อาจเชื่อมต่อกับแถบคอมบิเนชันและแถบโอเวอร์โทน ดังนั้นจึงอาจปรากฏให้เห็นเป็นแถบกว้างลงไปจนถึงความถี่ประมาณ 2000 cm^{-1} นอกจากนี้ยังมีแถบดูดกลืนที่เด่นชัดใกล้ $2000\text{--}2222 \text{ cm}^{-1}$ แถบดูดกลืนชนิดหลังนี้จะไม่ปรากฏให้เห็นถ้าไนโตรเจนอะตอมของกรดอะมิโนมีหมู่อะตอมอื่นมาเกาะติดอยู่

2. แถบการงอ N-H

แถบการงอแบบอสมมาตร N-H ของหมู่ -NH_3^+ จะเกิดใกล้ย่าน $1610\text{--}1660 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มต่ำ ส่วนแถบการงอแบบสมมาตร N-H ของหมู่ -NH_3^+ จะเกิดใกล้ย่าน $1485\text{--}1550 \text{ cm}^{-1}$ เป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงพอควร

3. แถบการยืด C(=O)₂

หมู่คาร์บอกซิเลตไอออน (-C(=O)-O^-) จะแสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงใกล้ $1590\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ และแถบดูดกลืนที่มีความเข้มต่ำใกล้ 1400 cm^{-1} แถบดูดกลืนทั้ง 2 แถบนี้เกิดขึ้นจากการยืดแบบอสมมาตรและแบบสมมาตร C(=O)_2 ตามลำดับ

ไฮโดรคลอไรด์ของกรดอะมิโนจะแสดงแถบดูดกลืนดังนี้

1. แถบการยืด O-H และ N-H

แถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงและกว้างในย่าน $2380\text{--}3333 \text{ cm}^{-1}$ เกิดจากการซ้อนทับกันของแถบการยืด O-H และ N-H ของหมู่ NH_3^+ แถบดูดกลืนนี้จะสังเกตได้ง่ายเนื่องจากมีลักษณะละเอียดเกิดตรงแถบดูดกลืนทางด้านที่มีความยาวคลื่นยาว

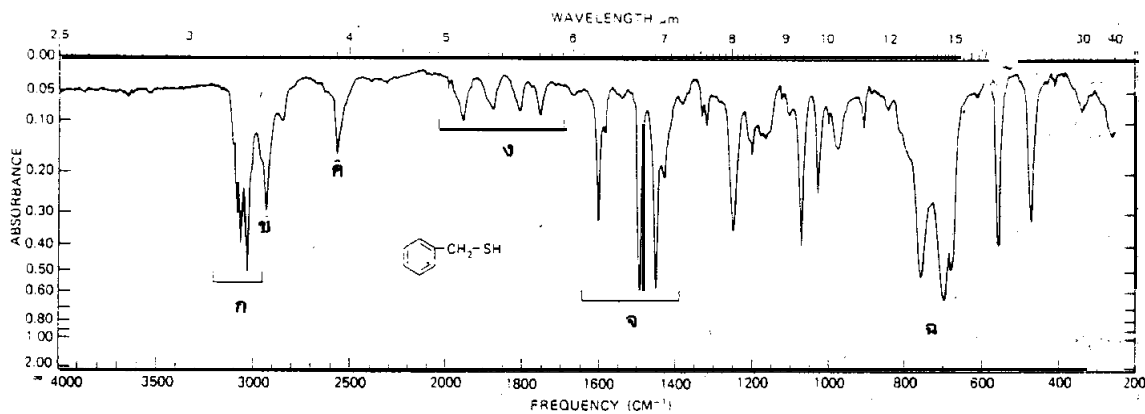
น. (C=O)₂ ยืด : ν_s 1 4 0 5 cm^{-1}

ซ. torsional (-NH,+) N-H oscillation 525 cm^{-1}

6.12 สารประกอบซัลเฟอร์

6.12.1 ไธออล (thiols, RSH)

อะลิฟาติกไธออลและไธโอฟีโนล (thiophenol, ArSH) แสดงแถบการยืด S-H ที่มีความเข้มต่ำในย่าน 2550–2600 cm^{-1} เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันเพียงน้อยชนิดที่แสดงแถบดูดกลืนในย่านความถี่นี้ ดังนั้นการตรวจหาหมู่ S-H จาก IR สเปกตรัมจึงยังคงมีประโยชน์ ข้อควรสังเกตแถบการยืด S-H อาจถูกบดบังด้วยแถบการยืด O-H ของกรดคาร์บอกซิลิกซึ่งมีความเข้มสูงในย่านความถี่เดียวกัน



รูปที่ 7.53 IR สเปกตรัมของ α -toluenethiol

ก. =C-H ยืดของวงเบนซีน 3030, 3060, 3085 cm^{-1}

ข. C-H ยืดของหมู่ CH_2 2930 cm^{-1}

ค. S-H ยืด 2565 cm^{-1}

ง. แถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบิเนชัน 1667–2000 cm^{-1} แสดงว่าเป็นเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่

จ. C=C ยืดของวงเบนซีน 1455, 1495, 1600 cm^{-1}

ฉ. =C-H งอนอกระนาบ 700, 760 cm^{-1} แสดงว่าเป็นเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่

6.12.2 สารประกอบซัลเฟอร์ซึ่งประกอบด้วยหมู่ S=O และ -SO₂-

สารประกอบซัลเฟอร์ซึ่งเป็นที่รู้จักกันมากมักประกอบด้วยหมู่ S=O หรือ -SO₂- หมู่ฟังก์ชันทั้ง 2 ชนิดนี้จะแสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงในย่าน 1000–

1400 cm^{-1} แถบดูดกลืนของหมู่ $\text{S}=\text{O}$ หรือ $-\text{SO}_2-$ จะมีลักษณะคล้ายหมู่คาร์บอนิล กล่าวคือ การก่อกวนระไฮโดรเจนจะมีอิทธิพลต่อตำแหน่งของแถบดูดกลืนชนิดนี้ แต่แถบดูดกลืนของหมู่ $\text{S}=\text{O}$ และ $-\text{SO}_2-$ จะได้รับอิทธิพลจากคอนจูเกชันน้อยมาก

ตารางที่ 7.9 แถบดูดกลืนที่สำคัญของสารประกอบซัลเฟอร์ซึ่งประกอบขึ้นด้วย หมู่ $\text{S}=\text{O}$ หรือ $-\text{SO}_2-$

ชนิดของการสั่น	เลขคลื่น (cm^{-1})	หมายเหตุ
S=O ยืด		
sulphoxides	1030–1070	} คอนจูเกชันจะทำให้ความถี่ลดลง 10–20 cm^{-1}
sulphinic acids	~ 1090	
sulphinic esters	~ 1130	
-SO₂- ยืด		
sulphones	1300–1350	} 1. แถบทั้งหมดจะมีความเข้มสูง 2. ระยะห่างระหว่างแถบคู่จะมีความถี่ ก่อนข้างคงที่ 3. ในของแข็งความถี่ของแถบดูดกลืน เหล่านี้จะลดลง 10–20 cm^{-1} 4. คอนจูเกชันหรือความเครียดของวง จะมีผลต่อตำแหน่งของแถบดูด- กลืนเหล่านี้เพียงเล็กน้อย
sulphonic acids	1150–1210	
sulphonic ester	1330–1420	
sulphates	1350–1440	
sulphonamides	1330–1370	
sulphonyl chlorides	1340–1375	
		1160–1190

6.13 สารประกอบเฮไลด์

แถบดูดกลืนที่สำคัญของสารประกอบเฮไลด์มีดังนี้

1. แถบการยืด C-X

แถบการยืด C-X ของสารประกอบเฮไลด์จะมีความเข้มสูงและจะเกิดที่ตำแหน่งต่าง ๆ กันขึ้นอยู่กับชนิดของเฮไลเจนอะตอมดังนี้

แถบการยืด C-F

1100–1350 cm^{-1}

แถบการยืด C-Cl	500-850 cm^{-1}
แถบการยืด C-Br	515-690 cm^{-1}
แถบการยืด C-I	500-600 cm^{-1}

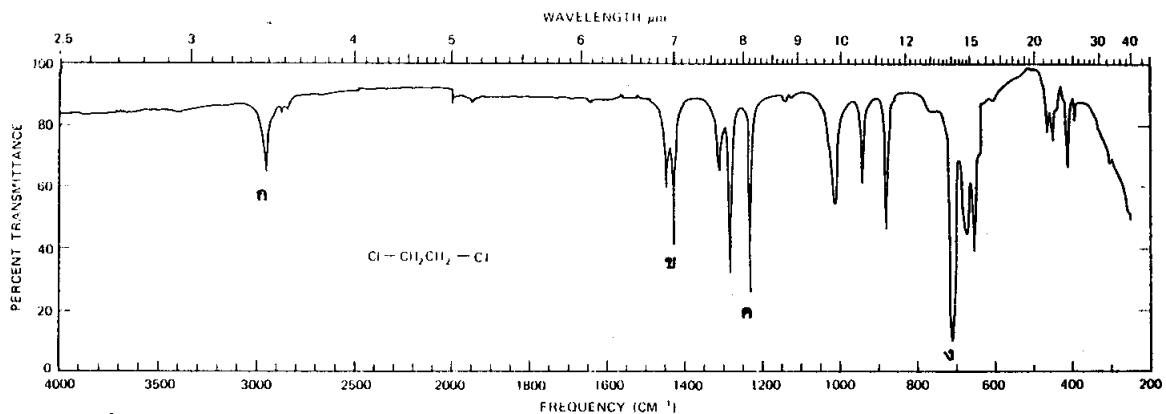
ถ้าไฮโดรเจนอะตอมในโมเลกุลมีจำนวนเพิ่มขึ้น แถบการยืด C-X จะมีความถี่และความเข้มเพิ่มขึ้นด้วย

2. แถบการกระดิก CH_2

แถบการกระดิก CH_2 ของหมู่ $-\text{CH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) จะเกิดในย่าน 1150-1300 cm^{-1} เป็นแถบที่มีความเข้มสูง สำหรับตำแหน่งของแถบดูดกลืนชนิดนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของไฮโดรเจนอะตอม

ถ้ามีไฮโดรเจนอะตอมเกาะติดอยู่กับวงอะโรเมติกจะพบแถบดูดกลืนซึ่งเกิดขึ้นจากการสั่นชนิดหนึ่งของวงอะโรเมติกซึ่งเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของหมู่แทนที่ แถบดูดกลืนชนิดนี้จะเกิดในย่าน 1100-1250 cm^{-1} เมื่อ $\text{X}=\text{F}$ ในย่าน 1040-1100 cm^{-1} เมื่อ $\text{X}=\text{Cl}$ และในย่าน 1020-1070 cm^{-1} เมื่อ $\text{X}=\text{Br}$

ข้อควรสังเกตการตรวจหาไฮโดรเจนอะตอมจาก IR สเปกตรัมจะมีประโยชน์น้อยมาก เพราะแถบดูดกลืนของสารประกอบไฮไลด์บางชนิดจะเกิดที่ความถี่ต่ำกว่าที่สเปกโตรโฟโตมิเตอร์จะบันทึกได้ นอกจากนี้แถบดูดกลืนบางชนิดยังมีตำแหน่งไม่แน่นอนและอาจถูกบดบังด้วยแถบดูดกลืนชนิดอื่นๆ เช่น แถบการงอ C-H ของวงอะโรเมติกซึ่งมักเกิดในย่านความถี่เดียวกับแถบการยืด C-Cl และ C-Br

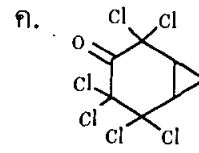
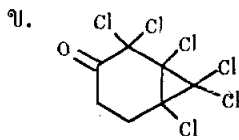
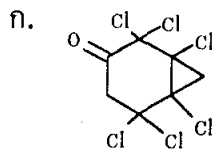


รูปที่ 7.54 IR สเปกตรัมของ 1,2-dichloroethane

- ก. C-H ยืดของหมู่ CH_2 2950 cm^{-1}
- ข. C-H งอของหมู่ CH_2 1430 cm^{-1}
- ค. C-H กระดิกของหมู่ $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 1230 cm^{-1}
- ง. C-Cl ยืด 710 cm^{-1}

กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 6

1. ไบไซคลิกคลอโรคีโตนตัวใดไม่แสดงแถบดูดกลืนในย่านความถี่ 2000–2900 cm^{-1}



2. สารประกอบตัวใดแสดงแถบดูดกลืนที่ความถี่ 720 cm^{-1} ใน IR สเปกตรัม

ก. 4-methylheptane

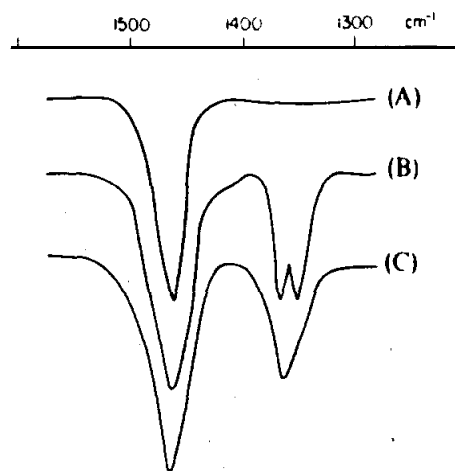
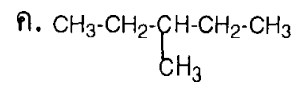
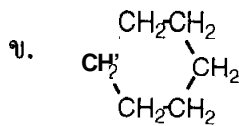
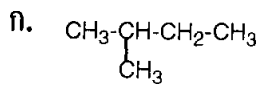
ข. n-pentane

ค. 2-methyloctane

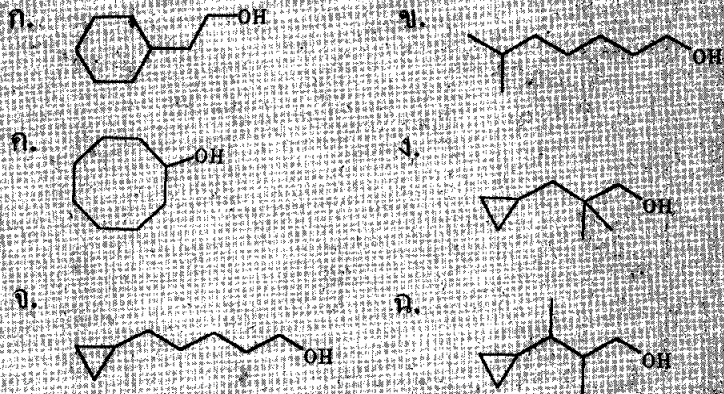
ง. 2-methylhexane

จ. 2,6-dimethyldecane

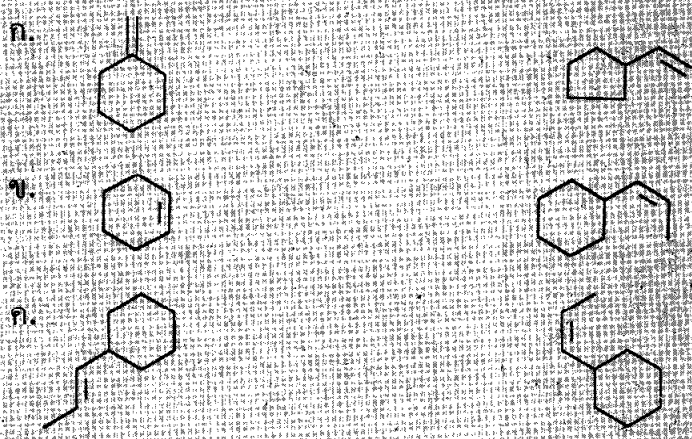
3. จงจับคู่ของสารประกอบซึ่งทำให้เกิดแถบการงอ C-H ดังแสดงในสเปกตรัมข้างล่างนี้



4. อะลิฟาติกแอลกอฮอล์ปฐมภูมิตัวใดซึ่งแสดงแถบดูดกลืนที่ 1367, 1382, 1460, 2865, 2940 และ 3050 cm^{-1} นอกเหนือจากแถบดูดกลืนอื่น ๆ ในคลสเปกตรัม แต่ไม่แสดงแถบดูดกลืนที่ 720 cm^{-1}



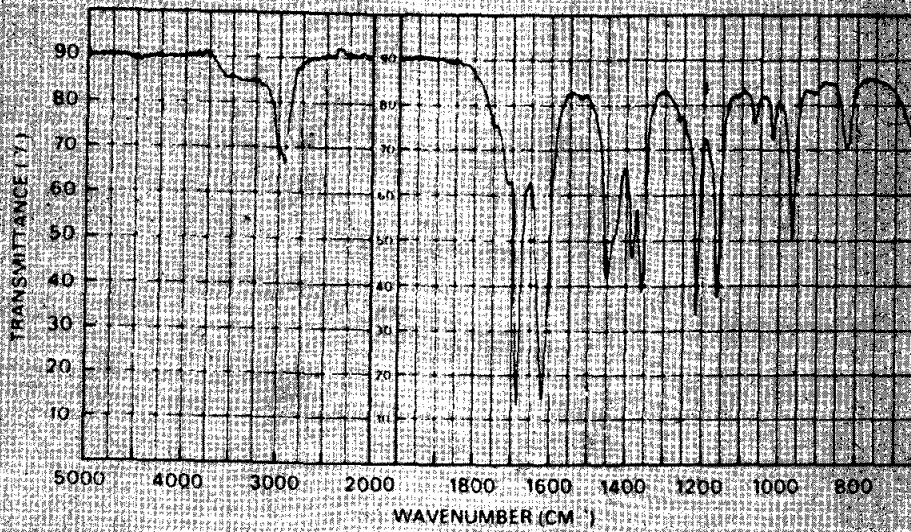
5. สารประกอบคู่ใดที่ไม่สามารถบอกความแตกต่างได้จากแถบการงอนอกระนาบ =C-H



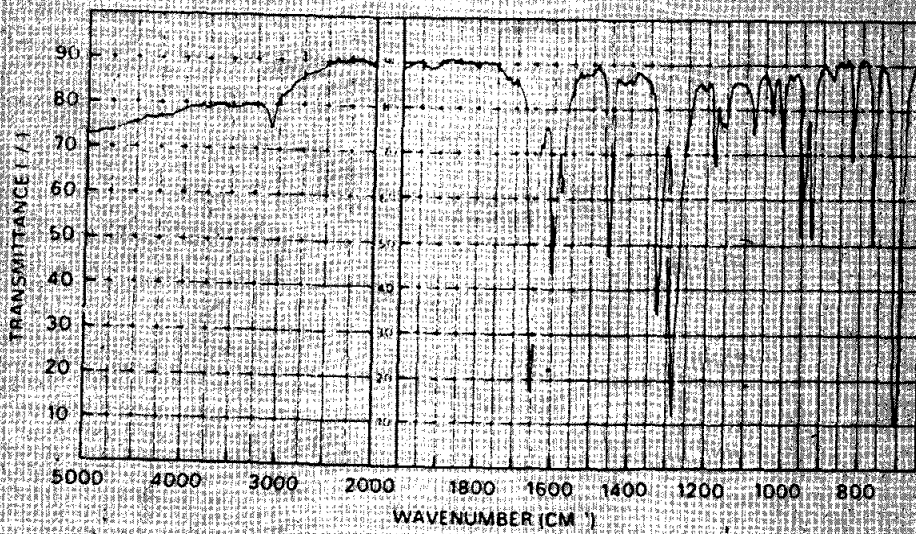
6. อัลไคน์ตัวใดแสดงแถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ ที่มีความเข้มมากที่สุด



7. สเปกตรัมอินฟราเรดแสดงแถบดูดกลืนของวงเบนซีน



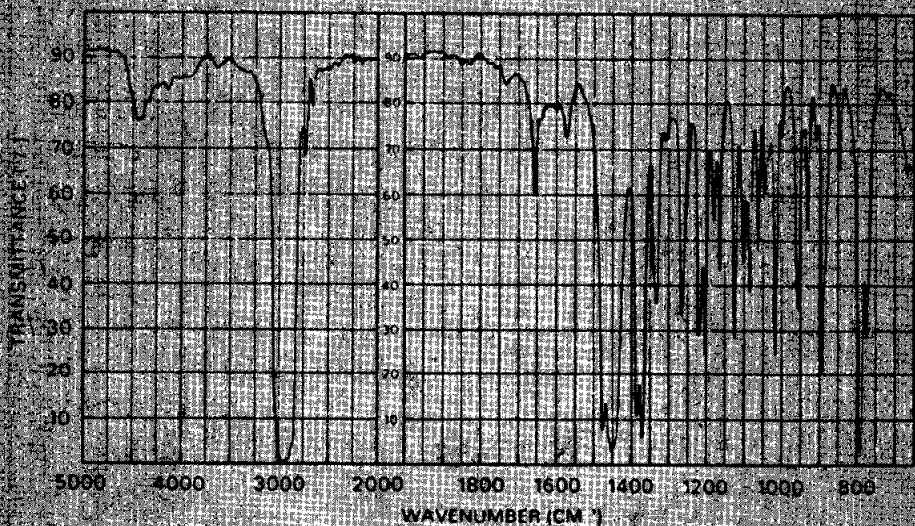
(ก)



(ข)

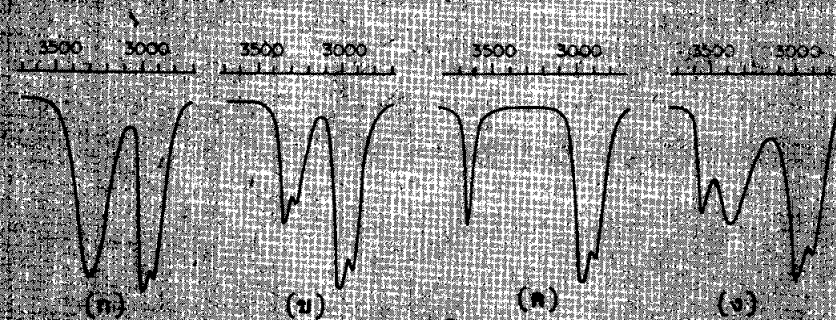


(ก)



(ข)

8. สเปกตรัมใดเป็นของสารประกอบเอมีน



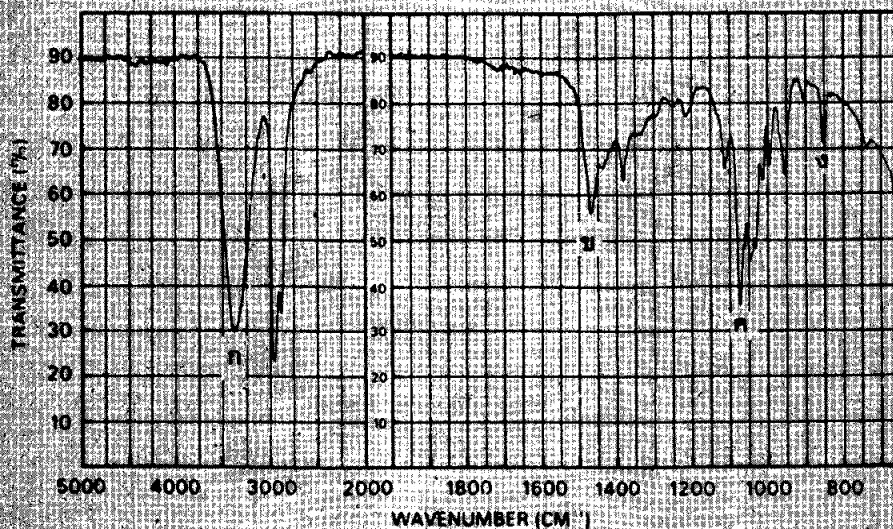
(ก)

(ข)

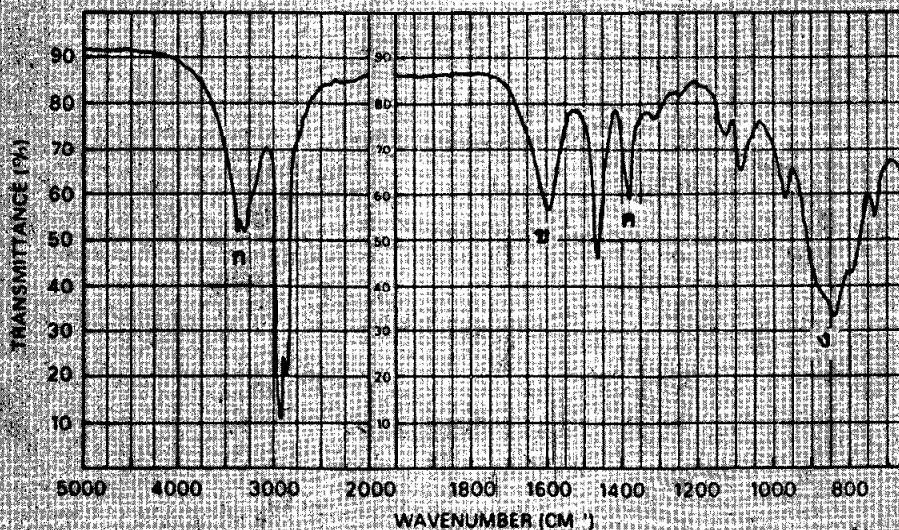
(ค)

(ง)

9. สเปกตรัมโคเป็นของสารประกอบเอมีนและสเปกตรัมโคเป็นของแอลกอฮอล์



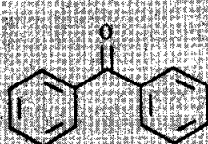
(ก)



(ข)

10. จงบอกชนิดของกลิ่นใน เค สเปกตรัมที่ใช้ยืนยันว่าออกซิเจนจะต่อมในสารประกอบ $C_8H_{10}O$ เป็นของหมู่คาร์บอนิล, หมู่ไฮดรอกซิลหรือหมู่อีเทอร์

11. จงเรียงลำดับของสารประกอบซึ่งแสดงแถบการยึด $C=O$ ที่ความถี่ต่ำไปหาสูง



(a)



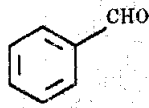
(b)



(c)

12. จงจับคู่ความถี่ของแถบการยืด C=O ซึ่งพ้องจองกับอัลดีไฮด์ดังแสดงข้างล่างนี้

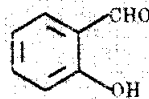
$\nu_{C=O}$ 1730 1768 1700 1666 cm^{-1}



(ii)



(iii)



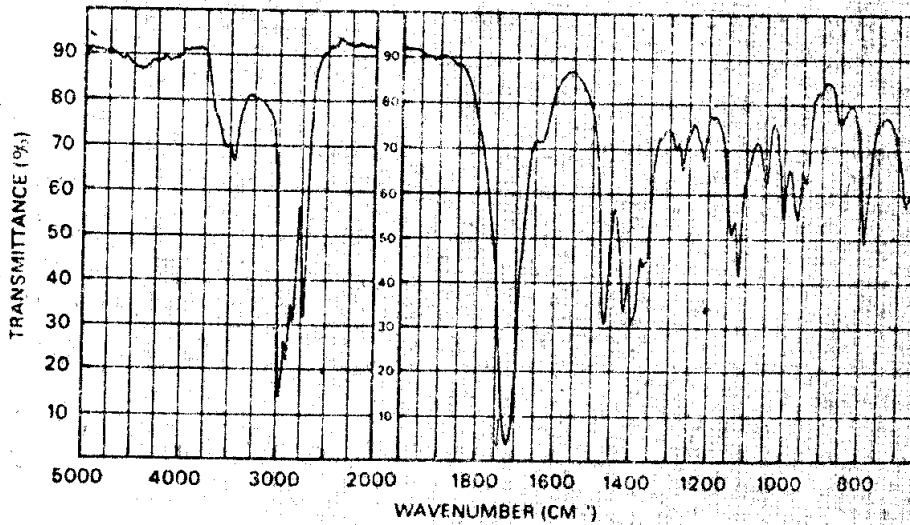
(iv)



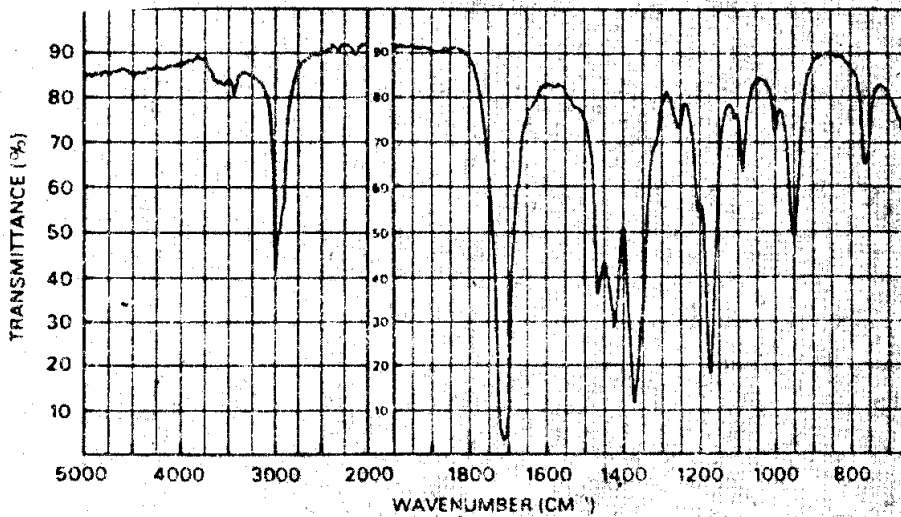
(i)

13. จงบอกความสัมพันธ์ได้เป็นของ butyraldehyde, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$, และสเปกตรัมได้เป็นของ 2-butanone, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$

(ก)



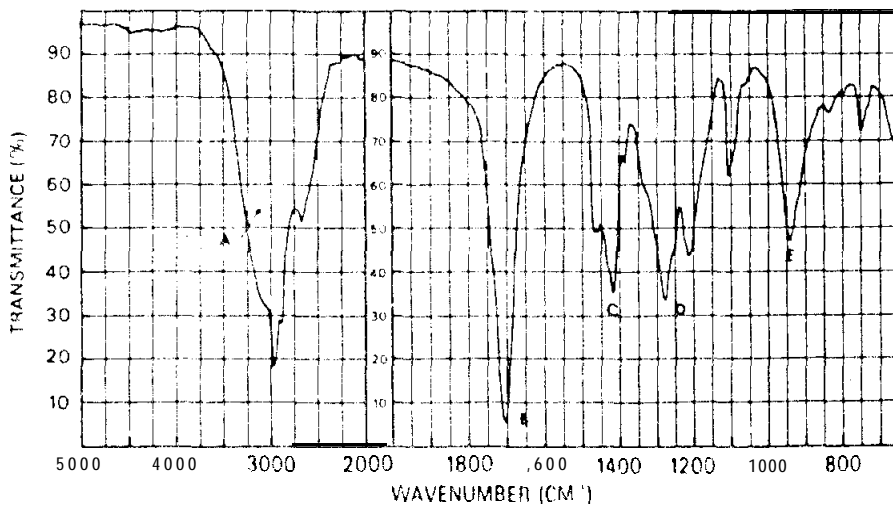
(ข)



14. จงบอกว่าแถบการยืด O-H ในรูปใดเป็นของ benzoic acid และ pentanoic acid ให้เหตุผลประกอบการเลือก

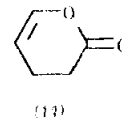
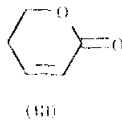
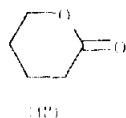


15. จงกำหนดว่าแถบดูดกลืนซึ่งกำกับด้วยอักษร A-E ในสเปกตรัมของ pentanoic acid เกิดจากการสั่นประเภทใด



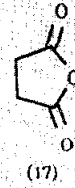
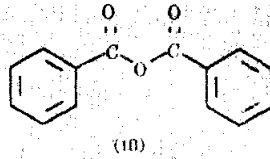
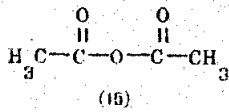
16. จงจับคู่ความถี่ของแถบการยืด C=O ซึ่งพ้องจองกับ δ -lactone ดังแสดงข้างล่างนี้

$\nu_{C=O}$ 1720, 1745 และ 1760 cm^{-1}

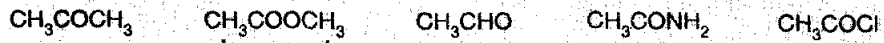


17. จงจับคู่ความถี่ของแถบการยืด C=O ซึ่งพ้องของกับแอนไฮไดรด์ของกรดดังแสดงข้างล่างนี้

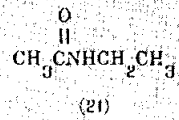
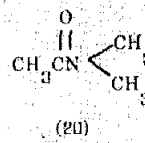
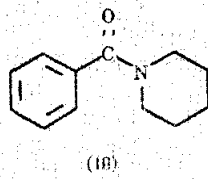
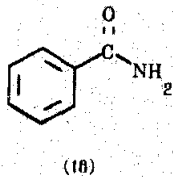
$\nu_{C=O}$ 1865, 1780, 1811, 1757, 1720



18. จงเรียงลำดับสารประกอบที่มีแถบการยืด C=O ที่มีความถี่ต่ำไปหาสูง

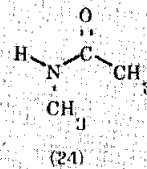
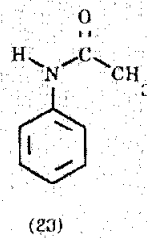
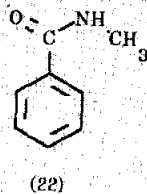


19. เอไมด์ตัวใดที่มีความถี่ของแถบการยืด C=O ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายที่ใช่ว่า

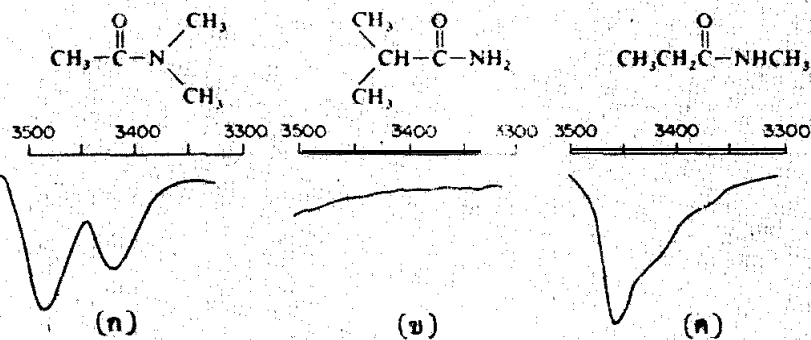


20. จงจับคู่ความถี่ของแถบการยืด C=O ซึ่งพ้องตรงกับเอไมด์ดังแสดงข้างล่างนี้

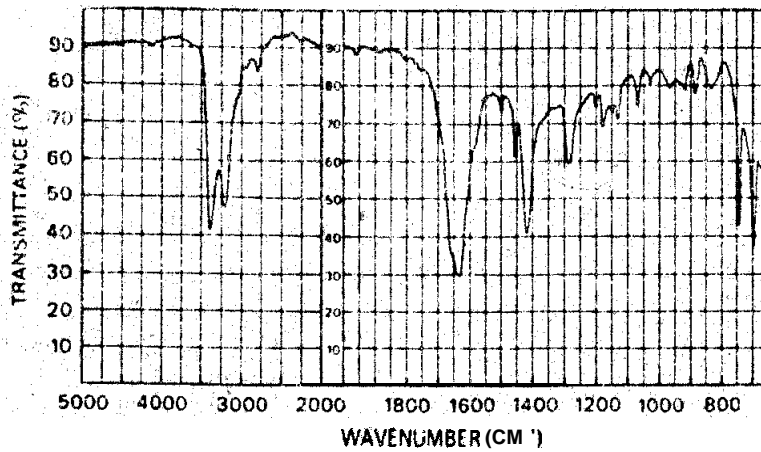
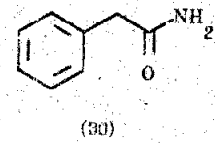
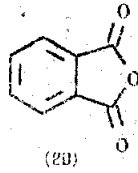
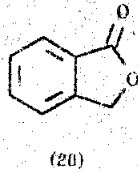
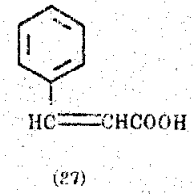
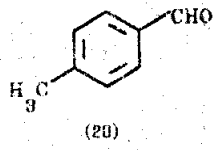
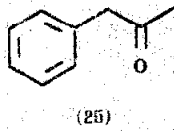
$$\nu_{\text{C=O}} \quad 1650, \quad 1660, \quad 1685 \text{ ซม}^{-1}$$



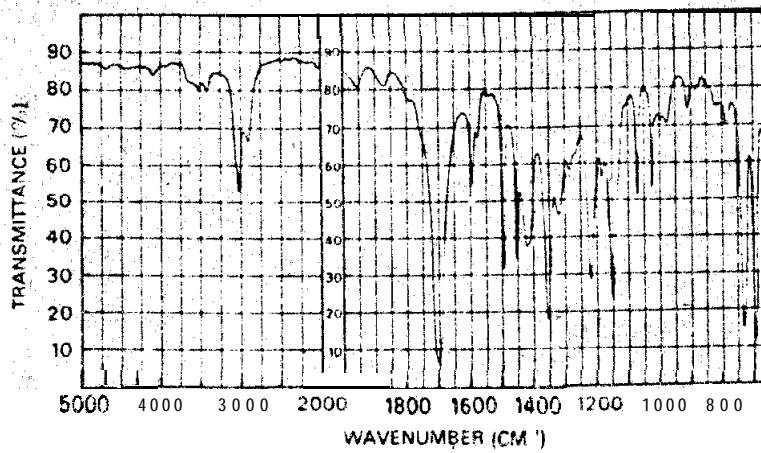
21. จงจับคู่สเปกตรัมซึ่งพ้องตรงกับเอไมด์ดังแสดงข้างล่างนี้



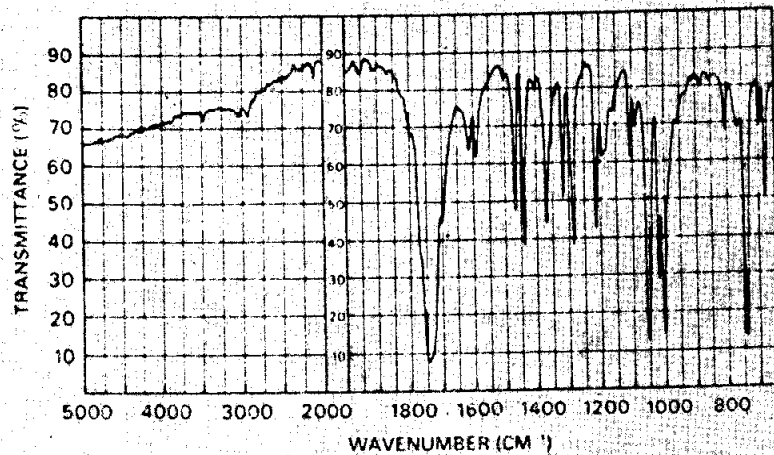
22. จงจับคู่สเปกตรัมซึ่งพ้องจองกับสารประกอบคาร์บอนิลต่อไปนี้



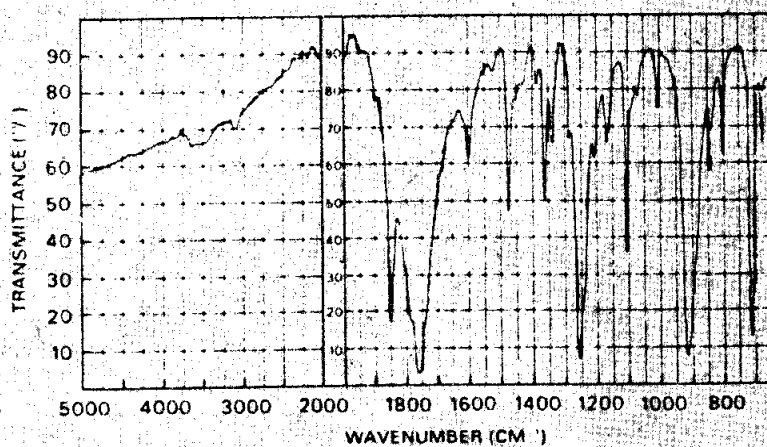
(f) (solid, split mull*)



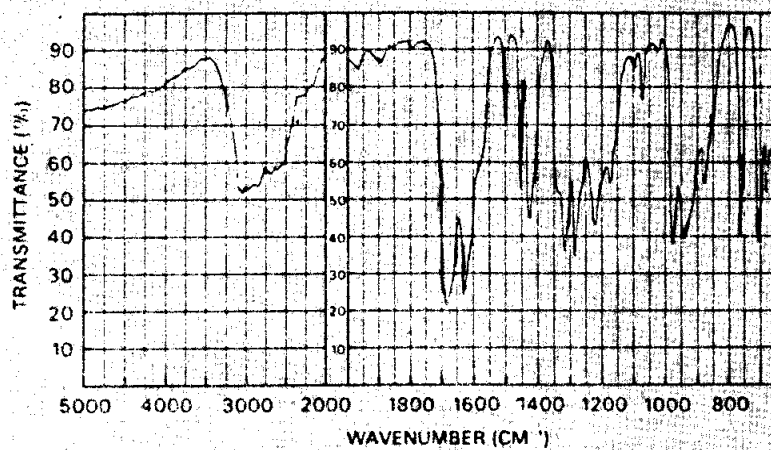
(g) (liquid, capillary film)



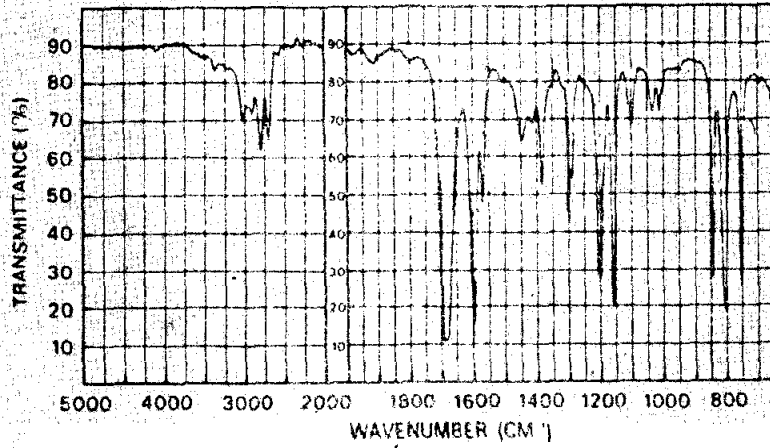
(f) (solid, split mull*)



(j) (solid, 1% disc in KBr)



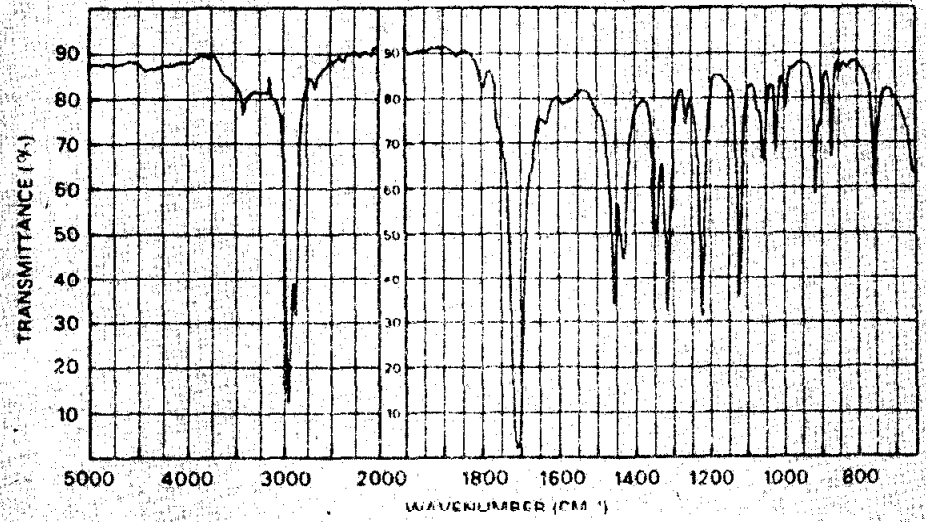
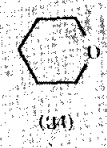
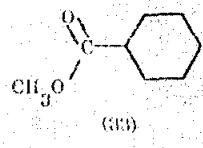
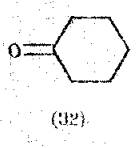
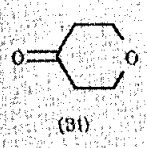
(i) (solid, split mull*)



(ฉ) (liquid, capillary film)

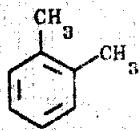
(ใช้ hexachlorobutadiene mull สำหรับความถี่ 1300-1600 และ 2000-4000 cm^{-1} และ ใช้ nujol mull กับสเปกตรัมส่วนที่เหลือ)

23. สเปกตรัมข้างล่างนี้เป็นของสารประกอบตัวใด



(liquid, capillary film)

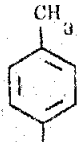
24. สเปกตรัมข้างล่างนี้เป็นของสารประกอบตัวใด



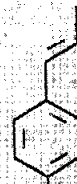
(35)



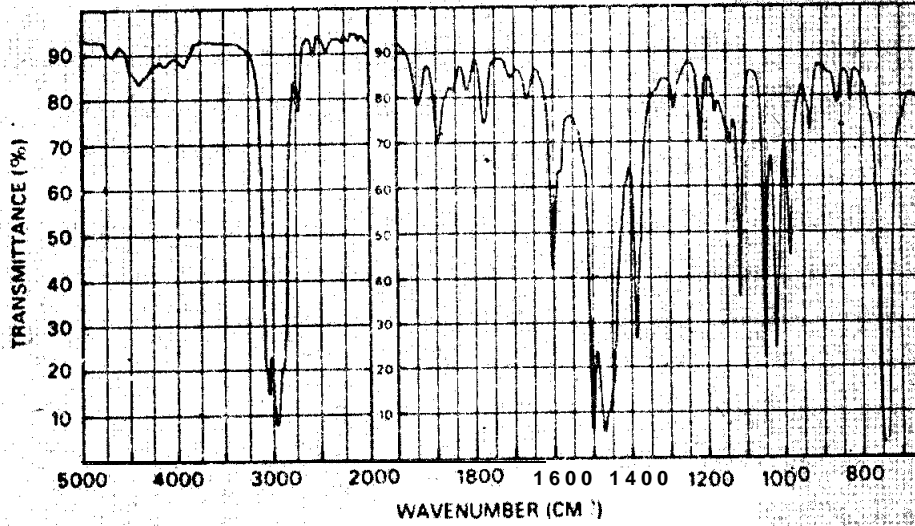
(36)



(37)



(38)



(liquid, capillary film)

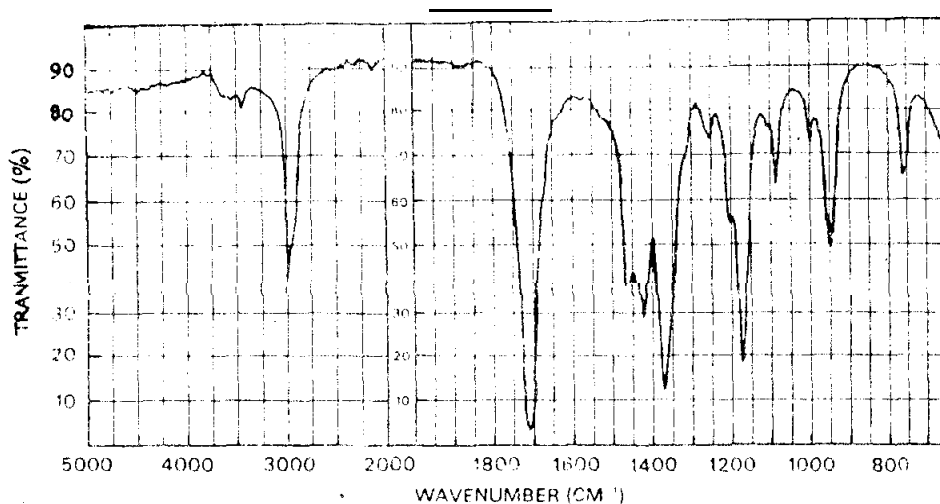
7. ตัวอย่าง การแปลความหมายของ IR สเปกตรัม

แม้การแปลความหมายของ IR สเปกตรัมจะยังไม่มีความแน่นอน แต่ถ้านักศึกษาหมั่นฝึกฝนทำโจทย์ IR บ่อย ๆ จะทำให้เกิดความชำนาญในการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสารประกอบจาก IR สเปกตรัม ในหัวข้อนี้จะแสดงการทำโจทย์ IR โดยใช้ความรู้จากหัวข้อที่ 6 และรายละเอียดเกี่ยวกับแถบดูดกลืนในตารางที่ 7.3 และภาคผนวกที่ 2 ประกอบกัน ในการทำโจทย์ข้อแรกนักศึกษาจะได้รับคำแนะนำเป็นขั้น ๆ ถึงการแปลความหมายของ IR สเปกตรัม สำหรับการทำให้โจทย์ข้อต่อ ๆ ไปจะลดคำแนะนำลงเรื่อย ๆ จนกระทั่งในที่สุดนักศึกษาก็จะสามารถแปลความหมายของสเปกตรัมทั้งหมดได้เอง

เนื่องจากข้อมูลที่ได้จาก IR สเปกตรัมส่วนใหญ่มีไม่เพียงพอที่จะใช้หาสูตรโครงสร้างของสาร ดังนั้นโจทย์ IR ส่วนใหญ่จะมีข้อมูลเพิ่มเติมกำกับไว้เพื่อให้การหาสูตรโครงสร้างของสารสมบูรณ์ขึ้นหรืออย่างน้อยที่สุดทำให้สามารถจำกัดโครงสร้างที่เป็นไปได้ให้เหลือเล็กน้อยที่สุด ข้อมูลเพิ่มเติมอาจได้แก่ สูตรโมเลกุล น้ำหนักโมเลกุล สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารประกอบ หรือข้อมูลจากสเปกโตรสโกปีประเภทอื่น ๆ เช่น UV, NMR และแมสสเปกโตรสโกปี สำหรับการหาสูตรโครงสร้างของสารโดยใช้ข้อมูลจากสเปกโตรสโกปีทั้ง 4 ประเภทจะกล่าวถึงในบทที่ 10

ตัวอย่างที่ 1

จงบอกประเภทของสารอินทรีย์ซึ่งเป็นของเหลวไม่มีสีและมี IR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 7.55



รูปที่ 7.55 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 1

ขั้นที่ 1 จากรูปที่ 7.55 ให้นักศึกษาพิจารณาแถบดูดกลืนในย่านหมู่ฟังก์ชัน จะเห็นได้ว่าแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงที่สุดปรากฏที่ 1705 cm^{-1} แถบดูดกลืนนี้เกิดจากการสั่นแบบยืด $\text{C}=\text{O}$ แสดงว่ามีหมู่คาร์บอนิลอยู่ในสารประกอบ

ขั้นที่ 2 ให้กำหนดชนิดของสารประกอบคาร์บอนิลเพราะหมู่คาร์บอนิลพบในสารประกอบหลายชนิด แต่สารประกอบคาร์บอนิลที่แสดงแถบดูดกลืนเหนือ 1700 cm^{-1} ได้แก่ อัลดีไฮด์ คีโตนโซ่เปิด เอสเทอร์ กรดคาร์บอกซิลิก กลอไรด์ของกรด และแอนไฮไดรด์ของกรด

สำหรับสารประกอบคาร์บอนิลที่แสดงแถบดูดกลืนเหนือ 1750 cm^{-1} ได้แก่ กลอไรด์ของกรดและแอนไฮไดรด์ของกรด ดังนั้นจะเหลือสารประกอบคาร์บอนิลที่เป็นไปได้คือ อัลดีไฮด์ คีโตนโซ่เปิด เอสเทอร์ และกรดคาร์บอกซิลิก ถึงแม้ว่าสารประกอบทั้ง 4 ชนิดมีแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ เกิดในย่านความถี่ที่ใกล้เคียงกันมากหรืออาจซ้อนทับกัน แต่พบว่าสารประกอบคาร์บอนิล 3 ชนิดมีแถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะเกิดในย่านความถี่อื่น ๆ ของสเปกตรัม แถบดูดกลืนเหล่านี้สามารถนำมาใช้บอกความแตกต่างของสารประกอบคาร์บอนิลดังนี้

อัลดีไฮด์มีแถบการยืด $\text{C}-\text{H}$ ของหมู่ $-\text{CHO}$ ปรากฏเป็นแถบคู่ในย่าน $2650-2820 \text{ cm}^{-1}$

กรดคาร์บอกซิลิกมีแถบการยืด $\text{O}-\text{H}$ ซึ่งมีลักษณะกว้างในย่าน $2500-3300 \text{ cm}^{-1}$ และแถบการยืด $\text{C}-\text{O}$ ใกล้ $1210-1320 \text{ cm}^{-1}$

เอสเทอร์มีแถบการยืด $\text{C}-\text{O}$ 2 แถบเป็นแถบที่มีความเข้มสูงในย่าน $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$

จากรูปที่ 7.55 จะไม่พบแถบดูดกลืนที่เป็นลักษณะเฉพาะของอัลดีไฮด์ กรดคาร์บอกซิลิก และเอสเทอร์ ดังนั้นอาจสรุปได้ว่าเป็นสารประกอบคีโตน เนื่องจากความถี่ของแถบการยืด $\text{C}=\text{O}$ สูงเกินกว่าที่จะเป็นหมู่คาร์บอนิลในคีโตนชนิดไม่อิ่มตัวที่ตำแหน่งแอลฟาและเบต้า แต่อาจเป็นไปได้ว่าพันธะ $\text{C}=\text{C}$ ต่อยู่ในลักษณะไม่คอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิล

ขั้นที่ 3 เนื่องจากไม่มีแถบการยืด $\text{C}-\text{H}$ ของอัลคีนซึ่งเกิดเหนือ 3000 cm^{-1} ในสเปกตรัม แสดงว่าไม่มีพันธะ $\text{C}=\text{C}$ อยู่ในสารประกอบ แต่มีแถบการยืด $\text{C}-\text{H}$ ของหมู่ CH_3 และหมู่ CH_2 ของอัลเคนเกิดในย่าน $2900-3000 \text{ cm}^{-1}$

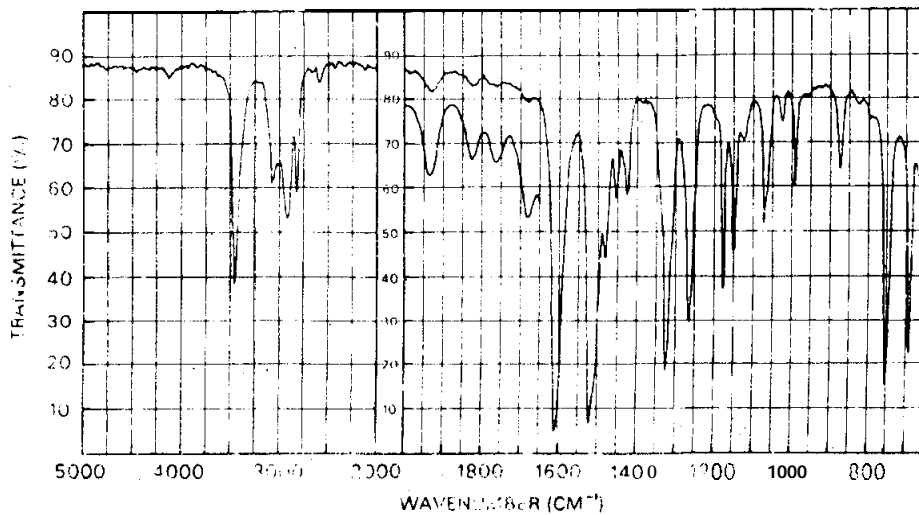
อย่างไรก็ตามไม่สามารถตัดไซคลิกคีโตนทั้งหมดออกได้ เฉพาะไซคลิกคีโตนที่มีวงขนาดสี่และห้าเหลี่ยมเท่านั้นที่สามารถตัดออกได้

ขั้นที่ 4 พิจารณาแถบดูดกลืนที่ 1380 cm^{-1} ซึ่งน่าจะเกิดจากการงอแบบสมมาตร C-H ของหมู่ CH_3 ด้วยเหตุนี้จึงอาจตัดไซคลิกคีโตนซึ่งประกอบขึ้นด้วยหมู่ CH_2 ทั้งหมดออกได้

จากข้อมูลทั้งหมดอาจสรุปได้ว่าสารประกอบน่าจะเป็นอะลิฟาติกคีโตนหรือไซคลิกคีโตนที่มีวงขนาดปานกลางหรือขนาดใหญ่พร้อมกับมีไฮโดรเจน 1 หรือมากกว่า 1 แห่ง ถ้าทราบสูตรโมเลกุลหรือน้ำหนักโมเลกุลจะสามารถหาสูตรโครงสร้างที่สมบูรณ์ได้ อย่างไรก็ตามสเปกตรัมในรูปที่ 7.55 เป็นของ 2-butanone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$)




ตัวอย่างที่ 2

จงหาสูตรโครงสร้างของของเหลวที่ไม่มีสี มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ จาก IR สเปกตรัมในรูปที่ 7.56




รูปที่ 7.56 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 2

จากสูตรโมเลกุลเราสามารถคำนวณหาจำนวน double bond equivalent (D.B.E.) คือหาจำนวนพันธะไม่อิ่มตัวและ/หรือจำนวนวงที่มีอยู่ในโมเลกุลได้ เช่น

โมเลกุลที่มี 1 D.B.E. ได้แก่โมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ ($>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{N}<$, $>\text{C}=\text{O}<$, ...) 1 พันธะ หรือโมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยวง ( ,  , ) 1 วง

โมเลกุลที่มี 2 D.B.E. ได้แก่โมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ 2 พันธะ หรือโมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ 1 พันธะ และวง 1 วง หรือโมเลกุลที่ประกอบด้วยพันธะสาม (C≡C, C≡N) 1 พันธะ

โมเลกุลที่มี 3 D.B.E. ได้แก่โมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยพันธะสาม 1 พันธะและวง 1 วง เป็นต้น

โมเลกุลที่มี 4 D.B.E. ได้แก่โมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยวงเบนซีน () 1 วง เป็นต้น

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

เมื่อ n_4 คือจำนวนของอะตอมที่มีเวเลนซ์เป็น 4 เช่นคาร์บอนอะตอม

n_3 คือจำนวนของอะตอมที่มีเวเลนซ์เป็น 3 เช่นไนโตรเจนอะตอม

n_1 คือจำนวนของอะตอมที่มีเวเลนซ์เป็น 1 เช่นไฮโดรเจนและเฮลิเจนอะตอม

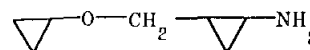
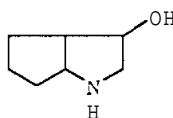
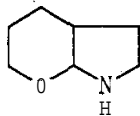
ข้อสังเกตจะเห็นได้ว่าออกซิเจนอะตอมไม่ต้องนำไปคำนวณในสูตรนี้ สำหรับโมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยกำมะถัน ถ้ากำมะถันมีเวเลนซ์เป็น 2 (เช่นในซัลไฟด์และไรออล) ให้คิดกำมะถันเหมือนออกซิเจน ถ้ากำมะถันมีเวเลนซ์เป็น 4 (เช่นในซัลโฟไซด์) ให้หักจำนวนไฮโดรเจนออก 2 อะตอมต่อกำมะถัน 1 อะตอม และถ้ากำมะถันมีเวเลนซ์เป็น 6 (เช่นในซัลโฟน, กรดซัลโฟนิก, ซัลโฟนิลและซัลเฟต) ให้หักจำนวนไฮโดรเจนออก 4 อะตอมต่อกำมะถัน 1 อะตอม

สำหรับโมเลกุลที่ประกอบขึ้นด้วยฟอสฟอรัส ให้คิดฟอสฟอรัสเหมือนไนโตรเจน คือหักจำนวนไฮโดรเจนออก 1 อะตอมต่อไนโตรเจน 1 อะตอม แต่ถ้าฟอสฟอรัสมีเวเลนซ์เป็น 5 ให้หักจำนวนไฮโดรเจนออก 3 อะตอมต่อฟอสฟอรัส 1 อะตอม

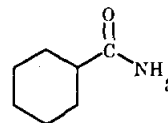
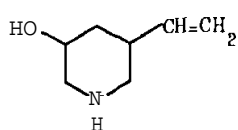
จำนวน D.B.E. ที่คำนวณได้จากสูตรโมเลกุลโดยทั่วไปแล้วจะตรงกับสูตรโครงสร้างที่แตกต่างกันหลายชนิด อย่างไรก็ตามข้อมูลจากเคสเปคตรัมหรือข้อมูลอื่น ๆ จะสามารถลดจำนวนสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้ลง ตัวอย่างเช่น $C_7H_{13}NO$ มี 2 D.B.E. โมเลกุลนี้จึงอาจประกอบขึ้นด้วย

ก. พันธะคู่ 2 พันธะ เช่น C=C, C=C; C-O, C=C; C=N, C=O

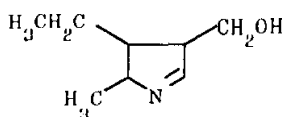
ข. วง 2 วงซึ่งเฮเทอโรอะตอมประกอบอยู่ในวงใดวงหนึ่งหรืออยู่ใน 2 วง หรือไม่อยู่ในวงทั้งสอง ตัวอย่างเช่น



ก. 1 วงและ 1 พันธะคู่ซึ่งเฮทเทอโรอะตอมอาจเป็นส่วนหนึ่งของวงหรือพันธะคู่ ตัวอย่างเช่น



นอกจากนี้พันธะคู่อาจอยู่ภายในวงเช่น



ง. พันธะสาม $C\equiv C$ หรือ $C\equiv N$ 1 พันธะ

ข้อควรสังเกตโมเลกุลที่มีค่า D.B.E. สูงและประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 6 หรือมากกว่า 6 อะตอมมักสรุปได้ว่าเป็นสารประกอบอะโรแมติกเพราะวงเบนซีน 1 วงมี 4 D.B.E.

กลับมาที่ตัวอย่างที่ 2 สารประกอบมีสูตรโมเลกุล C_7H_9N

ขั้นที่ 1 คำนวณหาจำนวน D.B.E. = 4 แสดงว่าน่าจะมีวงเบนซีน 1 วง ซึ่งสามารถยืนยันได้จาก IR สเปกตรัม เพราะสารประกอบอะโรแมติกมักแสดงแถบดูดกลืนดังต่อไปนี้ใน IR สเปกตรัม

ก. แถบการยืด $=C-H$ ในย่าน $3000-3100 \text{ cm}^{-1}$

ข. แถบการยืด $C=C$ ที่ประมาณ $1450, 1500, 1580$ และ 1600 cm^{-1} และ

ค. แถบการงอกระนาบ $C-H$ ในย่าน $675-900 \text{ cm}^{-1}$

แถบการยืด $C=C$ ที่ 1500 และ 1600 cm^{-1} เป็นแถบดูดกลืนที่สำคัญที่สุดที่ใช้ยืนยันว่าเป็นสารประกอบอะโรแมติก แม้แถบการยืด $C=C$ ของอัลคีนจะเกิดในย่านความถี่เดียวกันนี้ แต่แถบดูดกลืนชนิดหลังนี้โดยปกติจะมีความเข้มต่ำมากเมื่อเทียบกับแถบการยืด $C=C$ ของวงอะโรแมติกและบ่อยครั้งมากที่จะเกิดที่ความถี่ต่ำลงไปถึง 1500 cm^{-1}

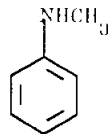
ขั้นที่ 2 ตรวจสอบแถบดูดกลืนของสารประกอบอะโรแมติกจากรูปที่ 7.56 จะพบแถบการยืด $=C-H$ ที่ 3060 cm^{-1} เป็นแถบที่มีความเข้มต่ำ แถบการยืด $C=C$ ที่ $1480, 1520, 1605 \text{ cm}^{-1}$ และแถบการงอกระนาบ $C-H$ ซึ่งมีความเข้มสูงที่ 695 และ 750 cm^{-1} ข้อมูลจาก IR สเปกตรัมยืนยันว่าเป็นสารประกอบอะโรแมติก

ขั้นที่ 3 จากสูตรโมเลกุลจะเห็นว่าสารประกอบนี้ยังประกอบขึ้นด้วยไนโตรเจน 1 อะตอม ดังนั้นหมู่ฟังก์ชันที่อาจเป็นไปได้คือ $-NH_2, >NH, >N-, -C\equiv N, -N\equiv C, >C=N-$

เนื่องจากไม่มีออกซิเจนในสูตรโมเลกุลจึงตัดเอไมด์ (-CONH₂), หมูไนโตร (-NO₂) และหมูไซยาเนต (-CNO) ออก เนื่องจากโมเลกุลประกอบขึ้นด้วยวงเบนซีนจึงสามารถตัดหมู -C≡N, -N≡C และ >C=N ออกได้เพราะจำนวน D.B.E. ของโมเลกุลมี - 4 ดังนั้นหมูฟังก์ชันที่เหลือคือหมู NH₂, NH และ >N- เฉพาะ 2 หมูแรกที่แสดงแถบการยืด N-H ในย่าน 3200-3500 ซม.⁻¹ ความแตกต่างของเอมีนปฐมภูมิ (RNH₂) และเอมีนทุติยภูมิ (R₂NH) ดูได้จากจำนวนแถบดูดกลืน ในย่านความถี่นี้ จากรูปที่ 7.56 จะพบแถบดูดกลืนที่แหลมคมและมีความเข้มสูงเพียง 1 แถบ ที่ 3450 ซม.⁻¹ แสดงว่าสารประกอบเป็นเอมีนทุติยภูมิ

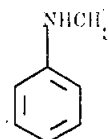
ขั้นที่ 4 จากรูปที่ 7.56 ยังพบแถบการยืด C-H (อะลิฟาติก) ที่ 2800 และ 2900 ซม.⁻¹ เป็นแถบคู่ซึ่งแยกออกจากกันอย่างชัดเจน

จากข้อมูลทั้งหมดอาจสรุปได้ว่าสารประกอบขึ้นด้วยวงอะโรมาติก, >N-H และ หมูอัลคิล ดังนั้นสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้คือ



รูปแบบการจัดตัวของหมูแทนที่บนวงเบนซีนยืนยันได้จากแถบการงอกระนาบ C-H ที่ 695 และ 750 ซม.⁻¹ แถบดูดกลืนเหล่านี้แสดงว่าเป็นวงเบนซีนที่มีหมูแทนที่ 1 หมู นอกจากนี้ยังพบแถบดูดกลืนที่มีความเข้มต่ำที่ 875 ซม.⁻¹ ซึ่งอาจแสดงว่าวงเบนซีนมีหมูแทนที่ 2 หมูแบบเมตา สำหรับข้อมูลที่สนับสนุนวงเบนซีนที่มีหมูแทนที่ 1 หมู ได้จากการปรากฏของแถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบิเนชันในย่าน 1650-2000 ซม.⁻¹ ในรูปที่ 7.56 แถบเหล่านี้จะมีประโยชน์ถ้ามีความเข้มสูงพอ

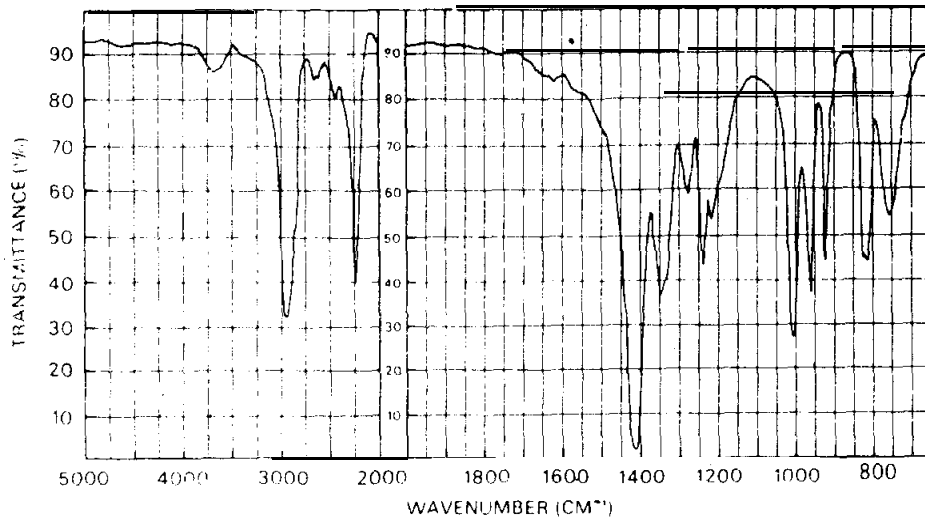
จากข้อมูลทั้งหมดสรุปได้ว่าสารประกอบคือ N-methylaniline



หมายเหตุ ข้อมูลที่สนับสนุนสูตรโครงสร้างนี้อีกอันหนึ่งคือแถบการยืด C-H ที่ 2810 ซม.⁻¹ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ N-CH₃ ในสเปกตรัมนี้แถบการงอ N-H ถูกบดบังด้วยแถบการยืด C=C จึงไม่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สูตรโครงสร้างของสาร

ตัวอย่างที่ 3

จงหาสูตรโครงสร้างของของแข็งสีขาวซึ่งมีจุดหลอมเหลว 54° ซ มีน้ำหนักโมเลกุล 80 จาก IR สเปกตรัมในรูปที่ 7.57



รูปที่ 7.57 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 3

ขั้นที่ 1 ในตัวอย่างนี้เราไม่ทราบสูตรโมเลกุลและไม่ทราบด้วยว่าเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ แต่จากรูปที่ 7.57 สรุปได้ว่าเป็นสารอินทรีย์หรือมีส่วนของสารอินทรีย์ประกอบอยู่เพราะมีแถบการยืดและแถบการงอ C-H ที่มีความเข้มสูง นอกจากนั้นจุดแหลมแหลมที่เกือบข้างต้นก็แสดงว่าเป็นสารอินทรีย์มากกว่าสารอนินทรีย์

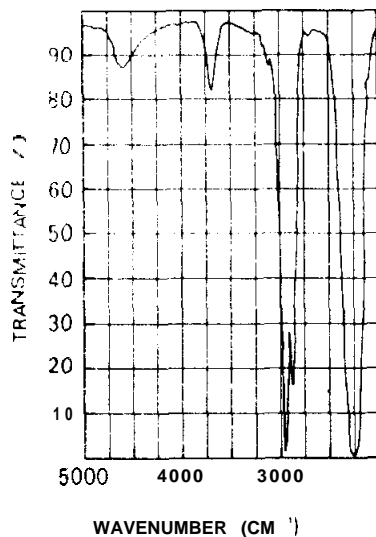
ขั้นที่ 2 ให้สังเกตย่านหมู่ฟังก์ชันจะพบแถบดูดกลืนที่แหลมคมและมีความเข้มสูงที่ 2250 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-D, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ และ $\text{-N}=\text{C}=\text{O}$ นอกจากนี้ที่ย่านนี้ยังมีแถบการยืด C-H (อะลิฟาติก) สำหรับแถบดูดกลืนที่ 3700 cm^{-1} มีความเข้มต่ำและกว้างเกินกว่าที่จะเกิดจากการยืด O-H ของแอลกอฮอล์อิสระ

ตำแหน่งของแถบดูดกลืนที่ 2250 cm^{-1} ไม่สามารถใช้บอกความแตกต่างระหว่างหมู่ฟังก์ชันทั้ง 4 ชนิดที่กล่าวข้างต้นนี้ ในขณะที่ถ้าสมมติว่ามีหมู่ $\text{C}\equiv\text{C}$ ประกอบอยู่ สารประกอบจัดเป็นอัลไคน์ซึ่งอาจอยู่ในรูป $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ หรือ $\text{R-C}\equiv\text{C-R}$ จากรูปที่ 7.57 สามารถตัด $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ ออกได้เพราะไม่มีแถบการยืด $\equiv\text{C-H}$ ใกล้ 3300 cm^{-1}

ถ้าพิจารณาระหว่างหมู่ C-D, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ และ NCO จะเห็นว่าหมู่ $\text{C}\equiv\text{C}$ จะให้แถบดูดกลืนที่มีความเข้มต่ำที่สุดเพราะเป็นแถบดูดกลืนของอัลไคน์ที่มีหมู่แทนที่เกาะอยู่กับพันธะ $\text{C}\equiv\text{C}$ 2 หมู่ โดยทั่วไปแล้วถ้าโมเลกุลของอัลไคน์มีความสมมาตรแถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ จะไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 7.57 สารประกอบไม่ควรประกอบด้วยพันธะ $\text{C}\equiv\text{C}$ เพราะแถบดูดกลืนที่ 2250 cm^{-1} มีความเข้มสูงและเกิดที่ความถี่ค่อนข้างสูงสำหรับ $\text{RC}\equiv\text{CR}$ บังเอิญที่ว่าสมบัติทางกายภาพของสารก็สนับสนุนข้อมูลข้างต้นนี้เพราะอัลไคน์ที่มีน้ำหนัก

โมเลกุล 80 จะไม่เป็นของแข็งเงินเสียแต่ว่าสารประกอบขึ้นด้วยหมู่ที่มีขั้วเช่น หมู่ $-COOH$ หรือ $-CONH_2$ แต่หมู่ฟังก์ชันทั้งสองนี้ไม่แสดงแถบดูดกลืนในรูปที่ 7.57 สำหรับอัลไคน์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงที่สุดคือ $C_3H_7C\equiv CCH_3$ (2-hexyne) มีน้ำหนักโมเลกุล 82 และเป็นของเหลวที่มีจุดเดือดที่ $92^\circ C$

ถ้าหันมาพิจารณาความน่าจะเป็นของหมู่ $-NCO$ จากน้ำหนักโมเลกุลหมู่แอลคิลที่ใหญ่ที่สุดที่จะจับกับหมู่ $-NCO$ คือหมู่ C_3H_7 ดังนั้นสูตรโมเลกุลซึ่งน่าจะเป็นไปได้คือ C_3H_7NCO ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 85 นับว่าใกล้เคียงมาก น้ำหนักโมเลกุลที่คลาดเคลื่อนไปแสดงว่าสารประกอบไม่ใช่สารประกอบ isocyanate หลักฐานที่ชัดเจนจาก IR สเปกตรัมทำให้ตัดหมู่ $-NCO$ ออกได้เพราะสเปกตรัมส่วนหนึ่งของ isopropyl isocyanate ดังแสดงในรูปที่ 7.58 แสดงให้เห็นว่าแถบการยืด $-N=C=O$ ของ isopropyl isocyanate ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขนาดใกล้เคียงกันมีความเข้มสูงกว่าแถบการยืด $C-H$ มาก ตามความเป็นจริงแล้วแถบการยืด $-N=C=O$ จะเป็นแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงที่สุดในสเปกตรัม นอกจากนี้มักเป็นแถบที่มีลักษณะกว้างด้วย ซึ่งเป็นลักษณะที่ตรงกันข้ามกับแถบการยืด $C\equiv N$ (ตรงจุดนี้แสดงให้เห็นถึงการใช้ลักษณะอื่นของแถบดูดกลืนนอกเหนือจากการใช้ความถี่ของแถบดูดกลืนในการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชัน) ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าไม่มีหมู่ $-NCO$ ในโมเลกุลนี้



รูปที่ 7.58 IR สเปกตรัมส่วนหนึ่งของ isopropyl isocyanate

ในขณะนี้เราจะต้องเลือกระหว่างหมู่ $C\equiv N$ และ $C-D$ แม้เราจะไม่สามารถตัดสินจากสเปกตรัม แต่กล่าวได้ว่าตำแหน่งของแถบดังกล่าวนี้อยู่ที่ความถี่สูงเกินกว่าของอะลิฟาติก $C-D$

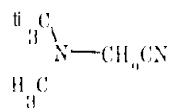
เนื่องจากสาร ังประกอบขึ้นด้วยตัวเทอเรียมอะตอมในปริมาณมากจนปรากฏให้เห็นเป็นแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมจะไม่เกิดขึ้นในธรรมชาติหรือจะไม่พบในสารที่เตรียมขึ้นทั่วไป (ความอุดมในธรรมชาติของ $^2\text{H}=0.015\%$ ของ ^1H) ในการวิเคราะห์สเปกตรัมของสารซึ่งประกอบขึ้นด้วยตัวเทอเรียมมักมีบางสิ่งบางอย่างเป็นเครื่องชี้ว่ามีอะตอมชนิดนี้อยู่เสมอ ดังนั้นโดยปกติเราไม่จำเป็นต้องคำนึงถึงว่ามีพันธะ C-D อยู่ในโมเลกุล

จากรูปที่ 7.57 แสดงว่าไม่มีหมู่ O-H, C=O, C-O ซึ่งพบกันบ่อย ๆ รวมทั้งไม่มีหมู่ N=O และ S=O ซึ่งแสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงมาก ๆ ดังนั้นโมเลกุลจะประกอบขึ้นด้วย C-H และ C≡N เท่านั้น

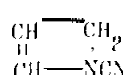
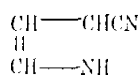
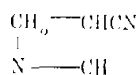
ขั้นที่ 3 จากน้ำหนักโมเลกุลและข้อมูลที่ได้จากขั้นที่ 2 สูตรโมเลกุลที่เป็นไปได้คือ $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$ (น้ำหนักโมเลกุล 83) นับเป็นสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงที่สุด แม้ว่าเราจะสามารถทำให้น้ำหนักโมเลกุลของสารใกล้เคียงกับค่าที่กำหนดมากขึ้นโดยเพิ่มพันธะคู่หรือพันธะสามหรือวงเข้าไปในโมเลกุล แต่จะพบว่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้ก็ยังไม่ตรงกับค่าที่กำหนดเพราะน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบชนิดไม่อิ่มตัวซึ่งประกอบขึ้นด้วยหมู่ $\text{C}\equiv\text{N}$ 1 หมู่จะเหมือนกับของสารประกอบชนิดอิ่มตัวซึ่งประกอบขึ้นด้วยหมู่ $\text{C}\equiv\text{N}$ 1 หมู่ก็ต้องเป็นเลขคู่

จากกฎไนโตรเจน (Nitrogen rule) ซึ่งกล่าวไว้ว่าสารอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคู่จะต้องประกอบขึ้นด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคู่เสมอหรือไม่มีไนโตรเจนประกอบอยู่ ในทางตรงกันข้ามสารอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นเลขคี่จะต้องประกอบขึ้นด้วยไนโตรเจนอะตอมเป็นจำนวนคี่เสมอ กฎนี้ยังใช้ได้เสมอแม้ว่าโมเลกุลจะมีเฮเทอโรอะตอมชนิดอื่น ๆ ประกอบอยู่ด้วยก็ตาม

ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลที่เป็นเลขคู่ในโจทย์ข้อนี้ แสดงว่าจะต้องมีไนโตรเจน 2 อะตอมอยู่ในโมเลกุล จากรูปที่ 7.57 ไม่พบแถบการยืด N-H ดังนั้นสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้คือ

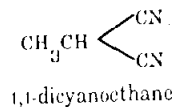
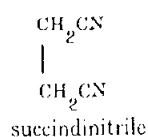


สารประกอบนี้มีน้ำหนักโมเลกุล 84 แต่น้ำหนักโมเลกุลที่กำหนดคือ 80 ซึ่งเราอาจลดน้ำหนักโมเลกุลโดยเพิ่มพันธะคู่เข้าไป 2 พันธะหรือเพิ่มพันธะคู่เข้าไป 1 พันธะและวง 1 วง ส่วนการเพิ่มวงเข้าไป 2 วงในกรณีนี้เป็นไปไม่ได้ จากข้อมูลในขั้นนี้สูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้ (น้ำหนักโมเลกุล 80) คือ



ในรูปที่ 7.57 ไม่พบแถบการยืด C=N ไม่พบแถบการยืด N-H ไม่พบแถบการยืด C=C

เมื่อตรวจสอบกับ IR สเปกตรัมสูตรโครงสร้างข้างบนนี้เป็นไปไม่ได้เลย อย่างไรก็ตามสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยหมู่ C≡N 2 หมู่และมีน้ำหนักโมเลกุล 80 ได้แก่

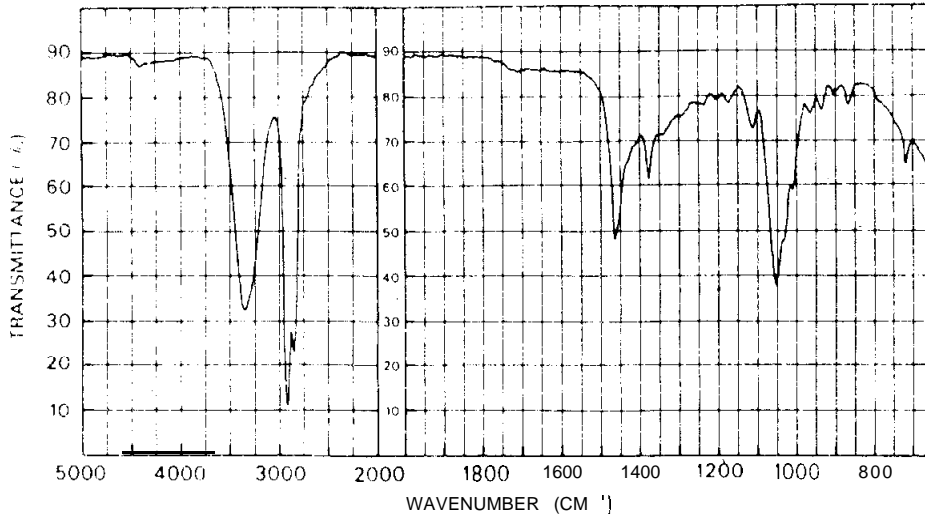


ขั้นที่ 4 จากรูปที่ 7.57 ไม่พบแถบการงอ C-H ของหมู่ CH₃ ที่ 1380 ซม⁻¹ แสดงว่าสารประกอบไม่ใช่ 1, 1-dicyanoethane อย่างไรก็ตามการดูสเปกตรัมเพียงอย่างเดียวอาจไม่สามารถบอกความแตกต่างระหว่างสูตรโครงสร้างทั้ง 2 สูตรข้างบนนี้ได้แน่นอน วิธีที่จะใช้ยืนยันคำตอบได้ดีคือนำสเปกตรัมในรูปที่ 7.57 ไปเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของ succindinitrile และ 1, 1-dicyanoethane ผลจากการเปรียบเทียบสรุปได้ว่าสเปกตรัมในรูปที่ 7.57 เป็นของ succindinitrile

หมายเหตุ ในโจทย์ข้อนี้ น้ำหนักโมเลกุลเป็นกุญแจดอกสำคัญที่ทำให้ทราบขนาดของโมเลกุล และทำให้เราสามารถลดสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้ลงเหลือเพียง 2 สูตรเมื่อพิจารณาประกอบกับสเปกตรัม สิ่งสำคัญในการใช้น้ำหนักโมเลกุลเพื่อหาสูตรโครงสร้าง น้ำหนักโมเลกุลจะต้องถูกต้องอย่างน้อยที่สุด 1 หน่วยมวล (mass unit)

ตัวอย่างที่ 4

จงหาสูตรโครงสร้างของของเหลวที่ไม่มีสี มีจุดเดือด 195°ซ และ มีสูตรโมเลกุล C₇H₁₆O IR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 7.59



รูปที่ 7.59 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 4

ตัวอย่างนี้ค่อนข้างตรงไปตรงมา นักศึกษาควรทราบประเภทของสารประกอบอย่างรวดเร็ว

ขั้นที่ 1 จากสูตรโมเลกุล คำนวณ D.B.E.=0 แสดงว่าเป็นสารประกอบอิ่มตัวที่เป็นไซโซเปิด เมื่อตรวจสอบในย่านหมู่ฟังก์ชันของรูปที่ 7.59 พบว่ามีแถบการยืด C-H (อะลิฟาติก) และแถบการยืด O-H ที่ 3360 cm^{-1} ดังนั้นสารประกอบน่าจะเป็นแอลกอฮอล์ชนิดอิ่มตัว

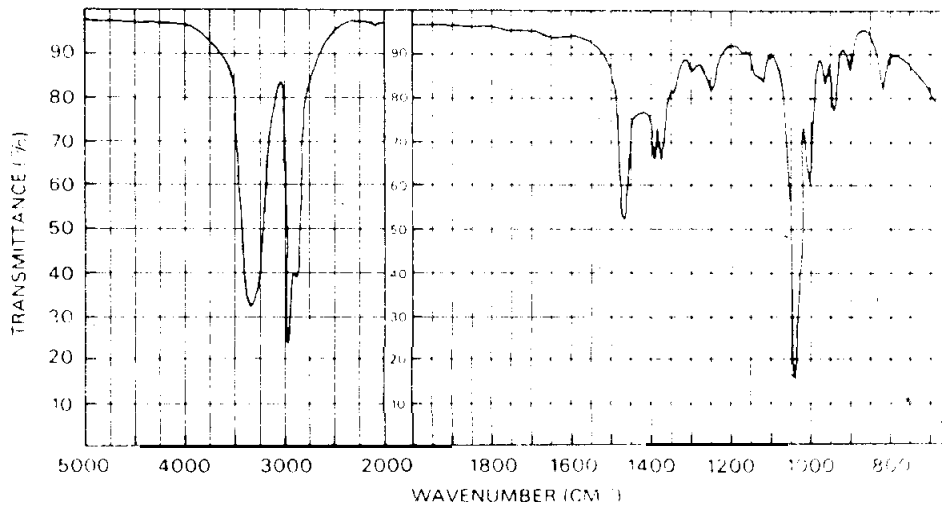
ขั้นที่ 2 ต้องระบุว่า เป็น 1°, 2° หรือ 3° แอลกอฮอล์ โดยพิจารณาได้จากแถบการยืด C-O ในย่าน 1000–1260 cm^{-1} จากรูปที่ 7.59 พบแถบการยืด C-O ซึ่งมีความเข้มสูงที่ 1050 cm^{-1} แสดงว่าเป็น 1° แอลกอฮอล์

ถ้ามีหมู่ฟังก์ชันอื่นแสดงแถบดูดกลืนในย่านความถี่เดียวกับแถบการยืด C-O ของแอลกอฮอล์ ในกรณีนี้จะไม่สามารถบอกประเภทของแอลกอฮอล์จาก IR สเปกตรัม ตัวอย่างเช่น $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ จะมีแถบการยืด C-O ของอีกหมู่หนึ่งปรากฏในย่านความถี่เดียวกับแถบการยืด C-O ของแอลกอฮอล์

ขั้นที่ 3 การวิเคราะห์ไซโซคาร์บอนว่าเป็นไซโซตรงหรือไซโซแขนงจาก IR สเปกตรัมจะไม่เหมาะนัก เทคนิคที่ดีกว่าสำหรับจุดประสงค์นี้คือ NMR สเปกโตรสโกปี จากรูปที่ 7.59 พบแถบการโคลงของหมู่ CH_2 ใกล้เคียง 720 cm^{-1} แสดงว่ามีหมู่เมทิลีน 4 หรือมากกว่า 4 หมู่เชื่อมต่อกันเป็นไซโซตรง เนื่องจากแถบดูดกลืนชนิดนี้มักมีความเข้มต่ำและมีลักษณะกว้างจึงอาจถูกบดบังด้วยแถบการงอกระนาบ C-H ของวงอะโรมาติก นอกจากนี้ยังพบแถบการงอ C-H ของหมู่

CH₃ ที่ 1380 cm⁻¹ มีลักษณะเป็น 1 แถบอย่างชัดเจน ถ้าแถบดูดกลืนนี้แตกออกเป็นแถบคู่ แสดงว่ามีหมู่ gem-dimethyl อยู่ในโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 7.60

ดังนั้นสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้มีเพียง 1 สูตรเท่านั้นคือ CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-OH (1-heptanol)

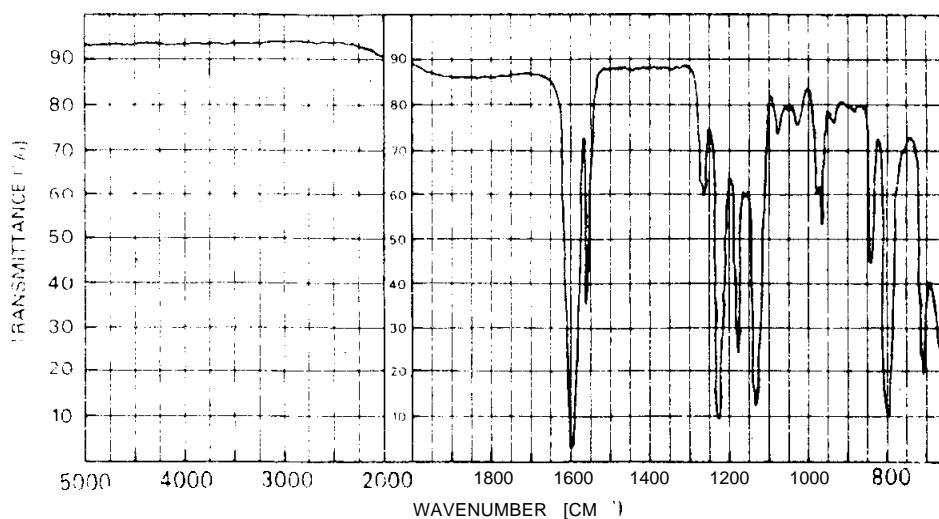


รูปที่ 7.60 IR สเปกตรัมของ isopropanol

ข้อสังเกต ตัวอย่างที่ 4 ที่กล่าวข้างต้นนี้แสดงการหาสูตรโครงสร้างของสารจาก IR สเปกตรัมเพียงอย่างเดียวซึ่งนับว่าเป็นกรณีพิเศษเท่านั้น โดยทั่วไปแล้วการหาสูตรโครงสร้างของสารจะต้องใช้ IR, NMR และแมสสเปกตรัมประกอบกัน

ตัวอย่างที่ 5

จงหาสูตรโครงสร้างของของเหลวซึ่งแยกได้จากปฏิกิริยาการเพิ่มคลอรีน (chlorination) ของสารผสมของไฮโดรคาร์บอน ของเหลวที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุล 273 และมี C ประกอบอยู่ 22% IR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 7.61



รูปที่ 7.61 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 5

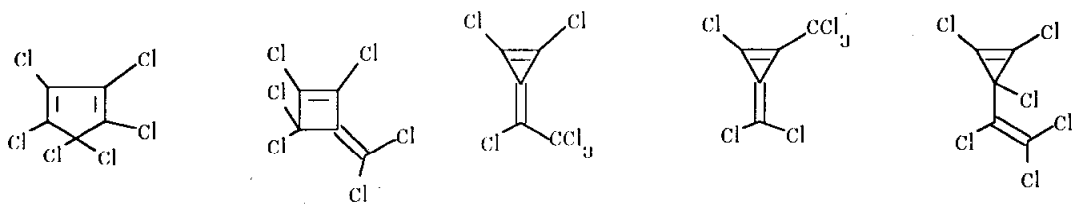
ขั้นที่ 1 จากรูปที่ 7.61 สิ่งที่ผิดปกติในสเปกตรัมนี้เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่คือไม่พบแถบดูดกลืนเหนือ 1700 cm^{-1} และในย่าน $1300\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ เลย แสดงว่าไม่มีไฮโดรเจนอะตอมในโมเลกุล แถบดูดกลืนที่สำคัญ 2 แถบในสเปกตรัมนี้คือแถบการยืด $\text{C}=\text{C}$ ที่ 1600 cm^{-1} และแถบการยืด $\text{C}-\text{Cl}$ ที่ 800 cm^{-1} ซึ่งแถบดูดกลืนชนิดหลังนี้ปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจนเพราะโมเลกุลนี้ไม่มีไฮโดรเจนอะตอม โดยปกติแล้วแถบการยืด $\text{C}-\text{Cl}$ มักถูกบดบังด้วยแถบการงอ $\text{C}-\text{H}$ ชนิดต่าง ๆ

ขั้นที่ 2 เนื่องจากสารประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนอะตอม 22% ของน้ำหนักโมเลกุล คิดเป็นน้ำหนักอะตอมของคาร์บอนทั้งหมดในโมเลกุลนี้ $= \frac{273 \times 22}{100} = 60$ ซึ่งเท่ากับจำนวนคาร์บอน $= \frac{60}{12} = 5$ อะตอม ดังนั้นโมเลกุลนี้จะต้องประกอบขึ้นด้วยคาร์บอน 5 อะตอม (C_5) คลอรีน และพันธะคู่อย่างน้อย 1 พันธะ

ขั้นที่ 3 จากน้ำหนักโมเลกุล จำนวนคลอรีนในโมเลกุล $= \frac{273-60}{35.5} = 6$ อะตอม ดังนั้นสูตรโมเลกุลของสารคือ C_5Cl_6 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลตรงตามที่กำหนด

ขั้นที่ 4 จากสูตรโมเลกุล C_5Cl_6 หาจำนวน D.B.E. = 3 เนื่องจากไม่มีแถบดูดกลืนเหนือ 1700 cm^{-1} แสดงว่าไม่มีหมู่ $\text{C}\equiv\text{C}$ และ $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ ดังนั้นสารควรประกอบขึ้นด้วยพันธะคู่ 2 พันธะและวง 1 วง หรือวง 2 วงและพันธะคู่ 1 พันธะในกรณีหลังเป็นไปได้น้อยมากเพราะจำนวนคาร์บอนอะตอมมีน้อย

จากข้อมูลทั้งหมดข้างต้นสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้คือ

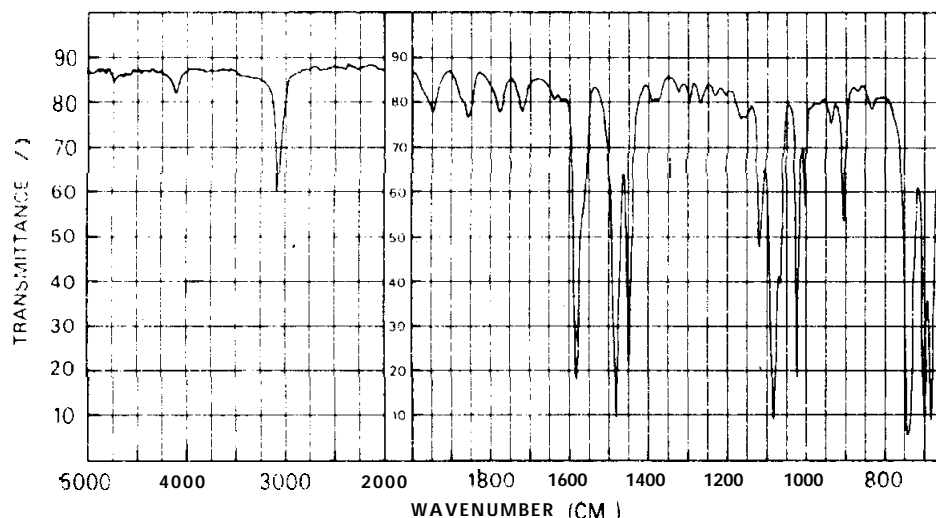


จะเห็นว่าสเปกโตรสโคปี ไม่สามารถใช้อธิบายความแตกต่างของโครงสร้างเหล่านี้ตามความเป็นจริงแล้วสเปกตรัมรูปที่ 7.61 เป็นของ hexachlorocyclopentadiene

หมายเหตุ ในรูปที่ 7.61 แถบดูดกลืน 3 แถบที่มีความเข้มสูงในย่าน 1100–1250 cm^{-1} เกิดจากการยืด C-C เพราะแถบการยืดและแถบการงอ C-Cl จะเกิดที่ความถี่ต่ำกว่า 900 cm^{-1} แถบการยืด C-C 3 แถบเกิดจากโมเลกุลประกอบขึ้นด้วยพันธะ C-C 3 พันธะ แถบการยืด C-C ในกรณีนี้มีความเข้มสูงกว่ากรณีทั่วไปที่พบ สาเหตุอาจเนื่องมาจาก $>\text{CCl}_2$ ซึ่งอยู่ที่ปลายด้านหนึ่งของโมเลกุลทำให้พันธะ C-C มีสภาพมีขั้วมากขึ้น สำหรับแถบดูดกลืนที่มีความเข้มต่ำที่ 1270 cm^{-1} อาจเป็นแถบโอเวอร์โทนหรือแถบคอมบิเนชัน

ตัวอย่างที่ 6

จงหาสูตรโครงสร้างของของเหลวที่ไม่มีสี มีจุดเดือด 132° ซ และมีน้ำหนักโมเลกุล 122 IR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 7.62



รูปที่ 7.62 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 6

ขั้นที่ 1 จากรูปที่ 7.62 พบแถบดูดกลืนซึ่งยืนยันว่าเป็นสารประกอบอะโรเมติกที่มีหมู่แทนที่เกาะบนวงเบนซีน 1 หมู่ดังนี้

ก. แถบการยืด =C-H เหนือ 3000 cm^{-1}

ข. แถบการยืด C=C ใกล้เคียง 1500 และ 1600 cm^{-1}

ค. แถบการงอออกกระนาบ C-H 690 และ 740 cm^{-1} แสดงว่าเป็นวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ ข้อสรุปนี้ยังยืนยันได้จากแถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบีเนชันในย่าน $1700-2000 \text{ cm}^{-1}$

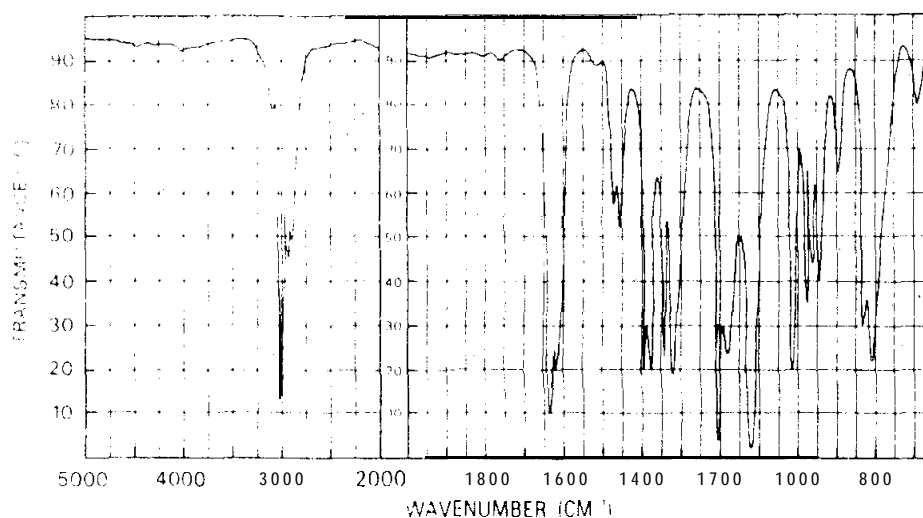
นอกจากนี้ไม่พบแถบดูดกลืนของหมู่ O-H, -NH₂, อะลิฟาติก C-H และ C=O

ขั้นที่ 2 น้ำหนักโมเลกุลของหมู่ฟีนิล = 77 ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลที่เหลือ = $112 - 77 = 35$ ซึ่งใกล้เคียงกับน้ำหนักอะตอมของคลอรีน (35.5) มาก ดังนั้นสารประกอบคือ chlorobenzene

เนื่องจากแถบการยืด C-Cl เกิดในย่านความถี่เดียวกับแถบการงอออกกระนาบ C-H ของวงอะโรเมติก อย่างไรก็ตามอาจเป็นไปได้ว่าแถบดูดกลืนที่ความถี่ต่ำที่สุดซึ่งแยกออกเป็นแถบคู่เกิดจากแถบการยืด C-Cl 1 แถบ

ตัวอย่างที่ 7

จงหาสูตรโครงสร้างของของเหลวที่ไม่มีสี มีน้ำหนักโมเลกุล 86 IR สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 7.63



รูปที่ 7.63 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 7

ขั้นที่ 1 จากรูปที่ 7.63 พบแถบดูดกลืนที่น่าสนใจดังนี้

แถบการยืด C-H (อะลิฟาติก) $2900-3000 \text{ cm}^{-1}$

แถบการยืด C-H ของวงเบนซีนหรืออัลคีน 3050 cm^{-1} อย่างไรก็ตาม น้ำหนักโมเลกุลซึ่งค่อนข้างต่ำสามารถตัดสารประกอบอะโรมาติกออกได้

แถบดูดกลืนที่ 1640 cm^{-1} อาจเกิดจากการยืด C=C เพราะมีแถบการยืด C-H ของอัลคีนที่ 3050 cm^{-1} อย่างไรก็ตามอาจเป็นแถบการยืด C=O ของเอไมด์คีตติยภูมิ เพราะไม่มีแถบการยืด N-H ของเอไมด์ปฐมภูมิหรือเอไมด์ทุติยภูมิในสเปกตรัมนี้ $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ (น้ำหนักโมเลกุล 87) เป็นเอไมด์คีตติยภูมิซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกับค่าที่กำหนดมาก แต่รูปที่ 7.63 มีแถบการยืด C-H ของอัลคีน ดังนั้นแถบดูดกลืนที่ 1640 cm^{-1} จะต้องเกิดจากการยืด C=C จะเห็นได้ว่าแถบดูดกลืนนี้มีความเข้มสูงผิดปกติแสดงว่าเป็นพันธะที่มีขั้วหรืออาจมีหมู่ที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงอยู่ติดกับพันธะ C=C

แถบดูดกลืนที่ 1380 cm^{-1} แยกออกเป็น 2 แถบแสดงว่ามีหมู่ gem-dimethyl หรือหมู่ isopropyl อยู่ในโมเลกุล

แถบดูดกลืนซึ่งมีความเข้มสูงที่ 1120 cm^{-1} เกิดจากการยืด C-O แสดงว่ามีพันธะ C-O อยู่ในโมเลกุล แต่จากข้อมูลข้างต้นยืนยันว่าไม่มีหมู่ -OH หรือ C=O ดังนั้นแถบการยืด C-O ที่ปรากฏในสเปกตรัมน่าจะมาจาก C-O-C ของอีเทอร์ ซึ่งอาจเป็นส่วนที่ทำให้พันธะ C=C มีขั้วสูงขึ้น

แถบคู่ความเข้มสูงที่ 820 cm^{-1} อาจเกิดจากการงอกระนาบ C-H ของอัลคีน ถึงแม้ว่าความถี่จะอยู่ในย่านเดียวกับแถบการยืด C-Cl แต่จากน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำและมวลทั้งหมดของ fragment ที่ได้วิเคราะห์ข้างต้นนี้ แสดงว่าไม่มีคลอรีนอะตอมประกอบอยู่ในโมเลกุล

จากข้อมูลทั้งหมดข้างต้นนี้ โมเลกุลน่าจะประกอบขึ้นด้วย $>\text{C}=\text{C}<$, -O- และ $\text{CH}_3\text{-C-CH}_3$ มวลของส่วนประกอบทั้ง 3 นี้รวมเป็น 82 ดังนั้นมวลที่เหลือ = $86 - 82 = 4$ ซึ่งน่าจะมาจากไฮโดรเจน 4 อะตอม เมื่อเชื่อมส่วนประกอบทั้งหมดนี้เข้าด้วยกันจะได้ isopropyl vinyl ether $[\text{CH}_2=\text{CH-O-CH}(\text{CH}_3)_2]$

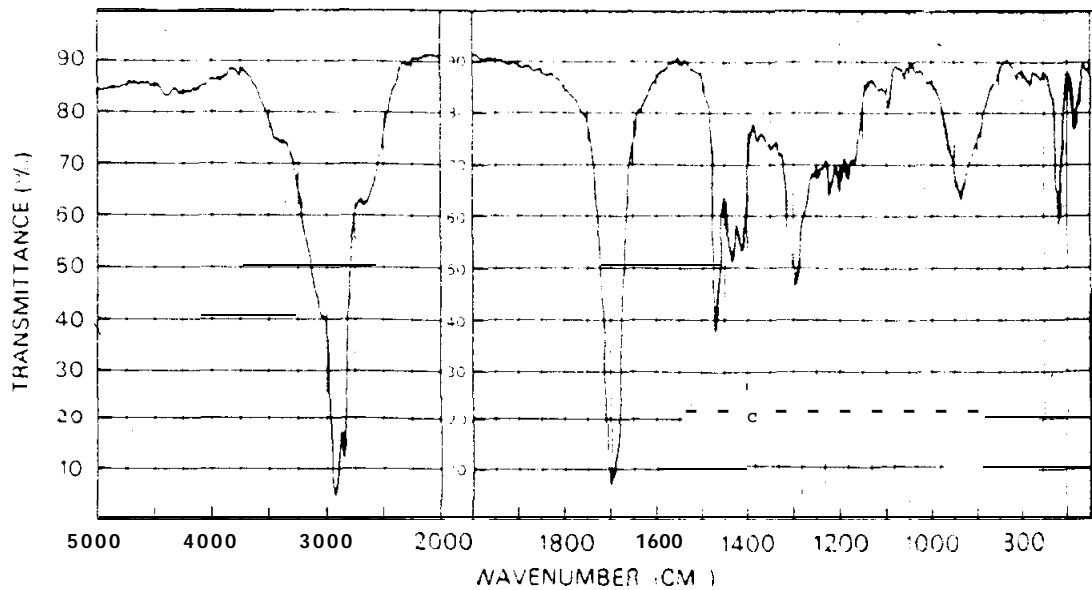
ขั้นที่ 2 เมื่อได้สูตรโครงสร้างแล้ว ควรตรวจสอบสเปกตรัมอีกครั้งว่ามีข้อมูลเพิ่มเติมอะไรบ้างที่ยืนยันโครงสร้างข้างต้นนี้ ในกรณีนี้จะเห็นว่ามีแถบดูดกลืนซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ไวนิลซึ่งควรจะมีปรากฏเป็น 2 แถบในย่าน $900\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ และ 1 แถบในย่าน $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ แถบเหล่านี้เกิดจากการงอกระนาบ C-H ในรูปที่ 7.63 จะพบแถบดูดกลืน 4 แถบที่มีความเข้มต่ำในย่าน $900\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ และแถบที่มีความเข้มต่ำมาก ๆ ที่ความถี่ประมาณ 700 cm^{-1} แต่แถบที่สำคัญที่สุดในย่านนี้คือแถบคู่ใกล้ 820 cm^{-1} ซึ่งอยู่นอกย่านความถี่ของหมู่ไวนิล โดยทั่วไปแถบการงอกระนาบ C-H จะมีประโยชน์มากที่สุดในการหาสูตรโครงสร้างของสาร แต่ในกรณีนี้พันธะคู่อยู่ใกล้กับหมู่อะตอมที่มีขั้วแถบดูดกลืนดังกล่าวนี้จึงไม่มีประโยชน์นัก

สำหรับการแตกของแถบการยืด C=C เป็น 2 แถบที่ 1620 และ 1640 cm^{-1} มีสาเหตุมาจากการเกิดเฟอร์มิเรโซแนนซ์กับแถบโอเวอร์โทนของแถบดูดกลืนที่ 820 cm^{-1}

ตัวอย่างทั้งหมดข้างต้นนี้นอกจาก IR สเปกตรัมแล้วยังมีข้อมูลอื่น ๆ เพิ่มเติมทำให้สามารถหาสูตรโมเลกุลของสารได้ ส่วนตัวอย่างต่อไปจะเป็นตัวอย่างที่ต้องการเพียงที่จะทราบประเภทของสารประกอบเท่านั้น

ตัวอย่างที่ 8

จงบอกประเภทของสารประกอบจาก IR สเปกตรัมในรูปที่ 7.64 สารประกอบนี้เป็นของแข็งที่มีลักษณะคล้ายขี้ผึ้ง



รูปที่ 7.64 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 8

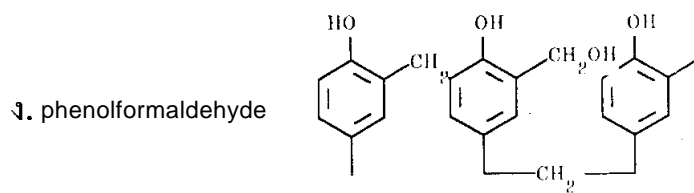
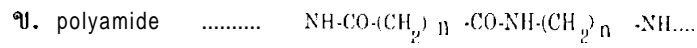
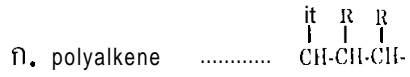
จากรูปที่ 7.64 จะพบแถบการยืด C-H (อะลิฟาติก) ในย่าน 2800–3000 cm^{-1} แสดงว่าน่าจะเป็นสารประกอบชนิดอิ่มตัว ข้อควรสังเกตถ้ามีพันธะคู่ 1 พันธะในไซโคลโพรเพนที่ยาวมาก ๆ พันธะคู่นี้อาจไม่แสดงเป็นแถบดูดกลืนให้เห็นในสเปกตรัมชัดเจนพอที่จะบอกได้ว่ามีพันธะ C=C ในโมเลกุล

นอกจากนี้ยังพบแถบการยืด O-H ของกรดคาร์บอกซิลิกในย่าน 2400–3600 cm^{-1} ส่วนแถบการยืด C=O เกิดในย่านความถี่ของกรดคาร์บอกซิลิกชนิดอิ่มตัว แถบดูดกลืนที่ 720 cm^{-1} แสดงว่ามีหมู่เมทิลีน 4 หรือมากกว่า 4 หมู่เชื่อมต่อกันเป็นโซ่ตรง

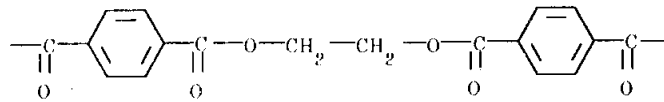
ดังนั้นสารประกอบคือกรดไขมันโซ่ยาว (long chain fatty acid) ตามความจริงแล้ว
สเปคตรัมในรูปที่ 7.64 เป็นของกรดสเตียริก $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}]$

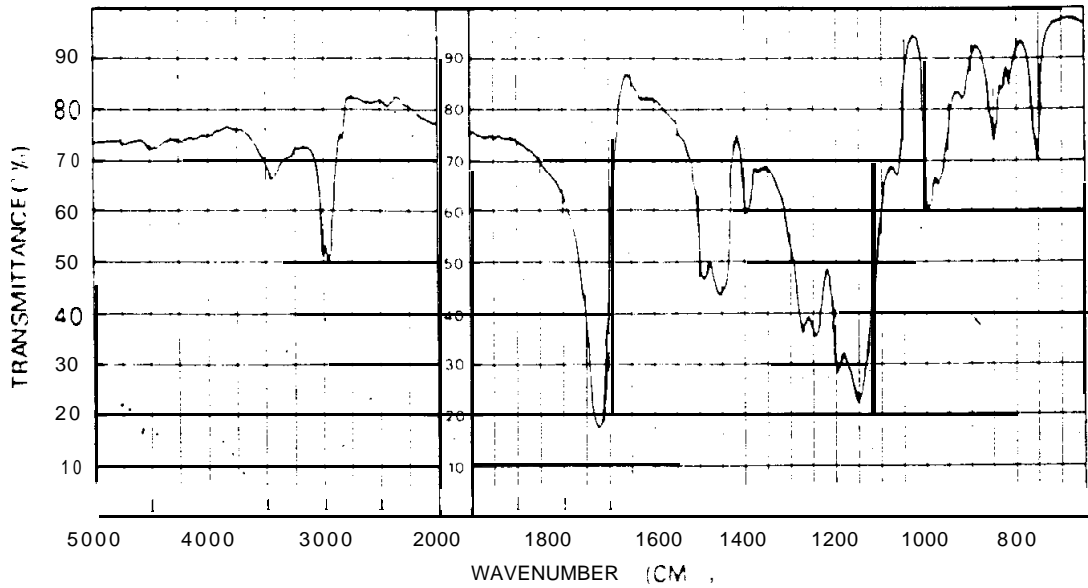
ตัวอย่างที่ 9

สเปคตรัมในรูปที่ 7.65 เป็นของโพลีเมอร์ชนิดใด



ฉ. terylene (polyterephthalic ester)



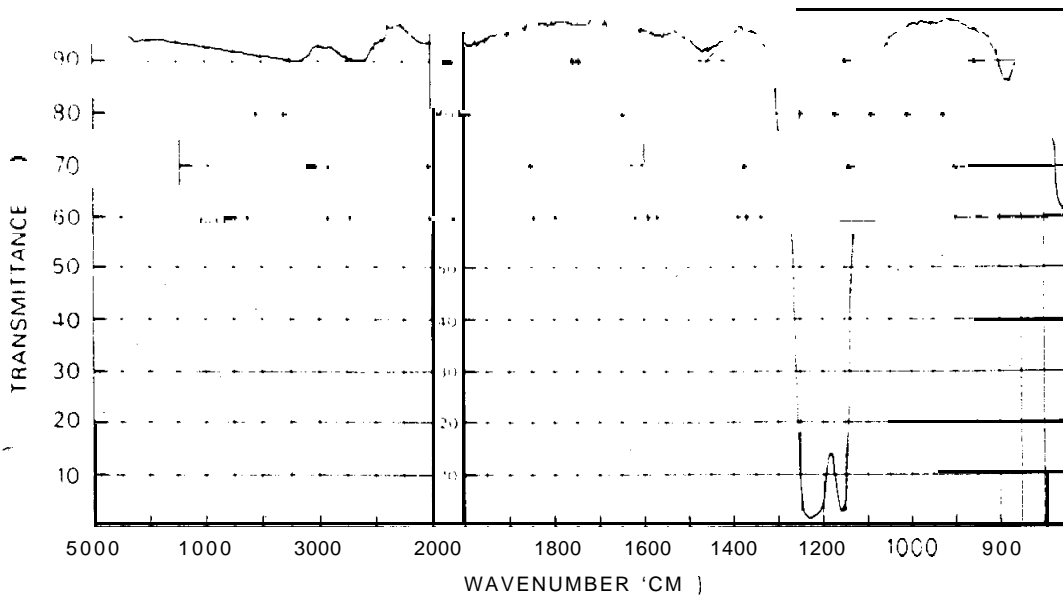


รูปที่ 7.65 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 9

จากรูปที่ 7.65 จะพบแถบการยืด C=O ที่ 1730 cm^{-1} และแถบการยืด C-O ในย่าน 1000–1300 cm^{-1} แสดงว่ามีหมู่ -COOR อยู่ในโมเลกุล สำหรับแถบการยืด O-H, N-H และแถบคูดกลืนของวงอะโรมาติกไม่ปรากฏในสเปกตรัม ดังนั้นสรุปได้ว่าเป็น polyacrylate

ตัวอย่างที่ 10

จบบอกชนิดของพลาสติกจากสเปกตรัมในรูปที่ 7.66

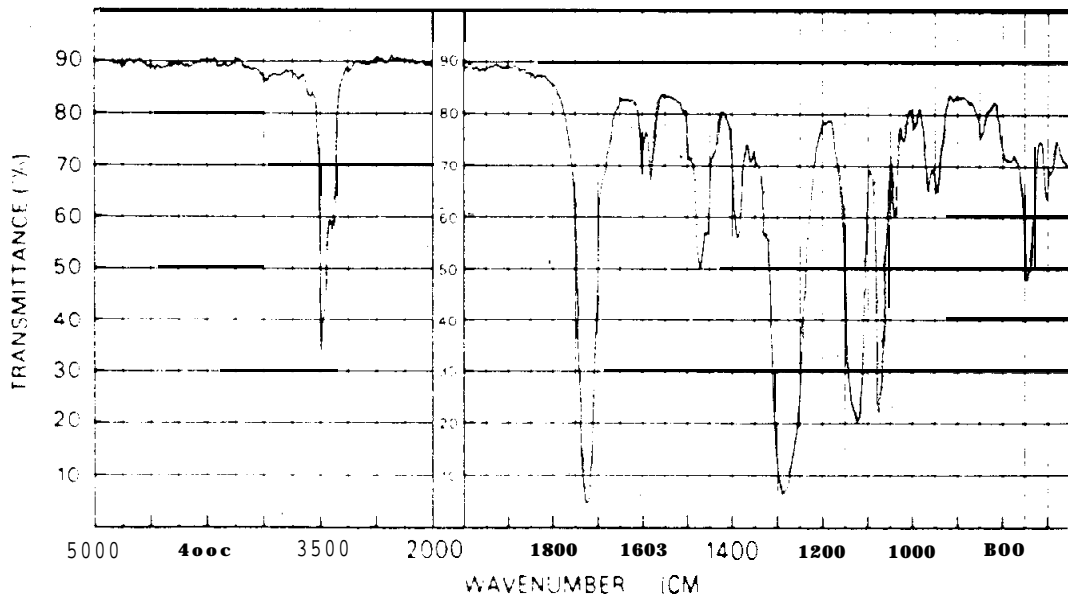


รูปที่ 7.66 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 10

แถบดูดกลืนในรูปที่ 7.66 แสดงว่าสารประกอบไม่มีไฮโดรเจนอะตอมประกอบอยู่ และไม่มีสารอนินทรีย์เพราะไม่มีแถบดูดกลืนใกล้ 1000 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากพันธะ Si-O และอื่น ๆ และพิจารณาจากความเข้มของแถบดูดกลืนประกอบ ดังนั้นสารควรเป็นสารประกอบซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนและเฮโลเจนอะตอมเท่านั้น จากแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงใกล้ 1200 cm^{-1} แสดงว่าเฮโลเจนคือฟลูออรีนอะตอม และไม่ปรากฏแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงใกล้ 750 cm^{-1} แสดงว่าอาจมีคลอรีนอะตอมประกอบอยู่ในโมเลกุลเพียงเล็กน้อย ตามความเป็นจริงแล้วสเปกตรัมของรูปที่ 7.66 เป็นของ polytetrafluoroethylene (Teflon)

ตัวอย่างที่ 11

เมื่อผ่านอะซิโตนไปยังท่อ PVC สิ่งที่ผ่านมาจากท่อถูกนำไปประเหยโดยใช้เครื่องอิงน้ำให้ของเหลวที่มีลักษณะเหมือนน้ำเชื่อมข้น ๆ จากสเปกตรัมในรูปที่ 7.67 จงบอกว่าเป็นของเหลวที่ได้คืออะไร

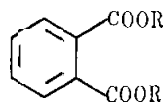
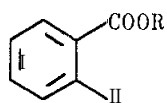


รูปที่ 7.67 IR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 11

จากรูปที่ 7.67 พบแถบการยืด C=O ที่ 1725 cm^{-1} และแถบการยืด C-O ที่ 1125 และ 1290 cm^{-1} แสดงว่าเป็นเอสเทอร์ แถบการยืด C=O เกิดที่ความถี่ต่ำแสดงว่าหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์จะต้องอยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับพันธะ C=C หรือวงเบนซีน สำหรับแถบดูดกลืนใกล้ 1500 และ 1600 cm^{-1} ยืนยันว่ามีวงเบนซีนอยู่ในโมเลกุล และแถบดูดกลืนในย่าน $700-900\text{ cm}^{-1}$ ยังแสดงว่าวงเบนซีนมีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบออร์โท แถบการยืด

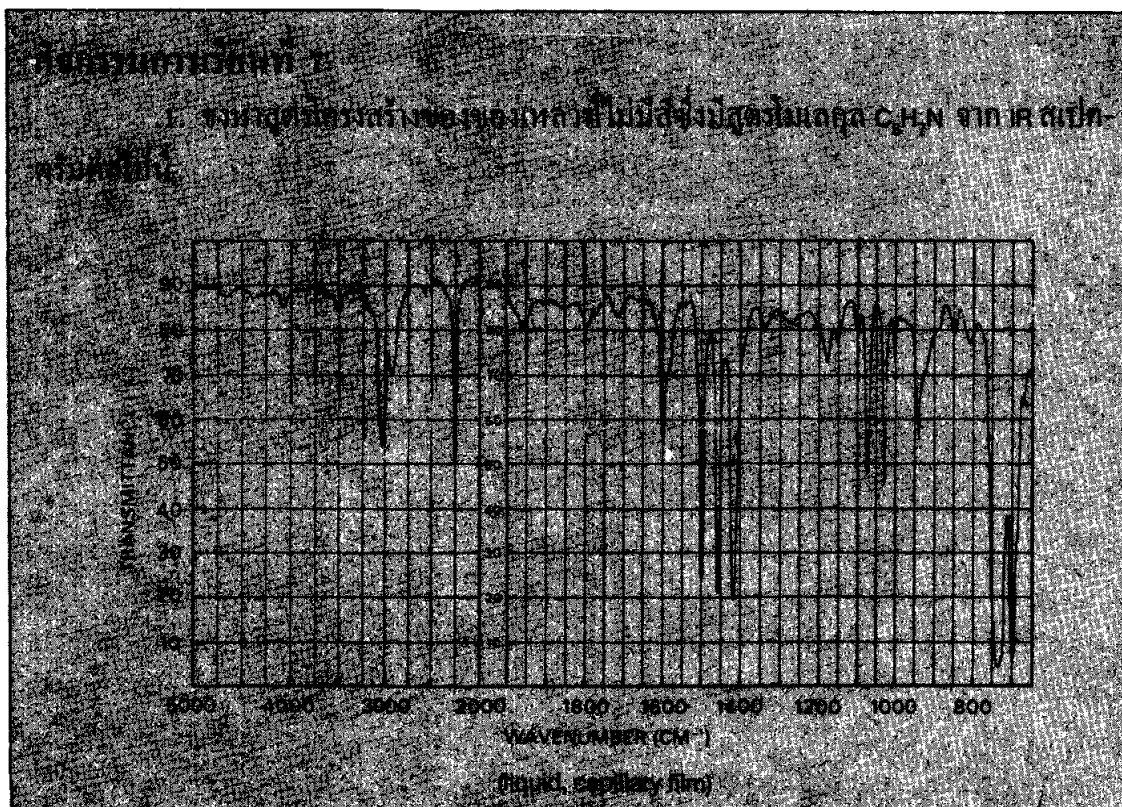
C-H ซึ่งมีความเข้มสูงปรากฏที่ความถี่ต่ำกว่า 3000 cm^{-1} แสดงว่ามีส่วนที่เป็นอะลิฟาติกอยู่ในโมเลกุล

ข้อมูลข้างต้นนี้ไม่สามารถนำมาใช้ตัดสินระหว่างสูตรโครงสร้าง 2 สูตรข้างล่างนี้

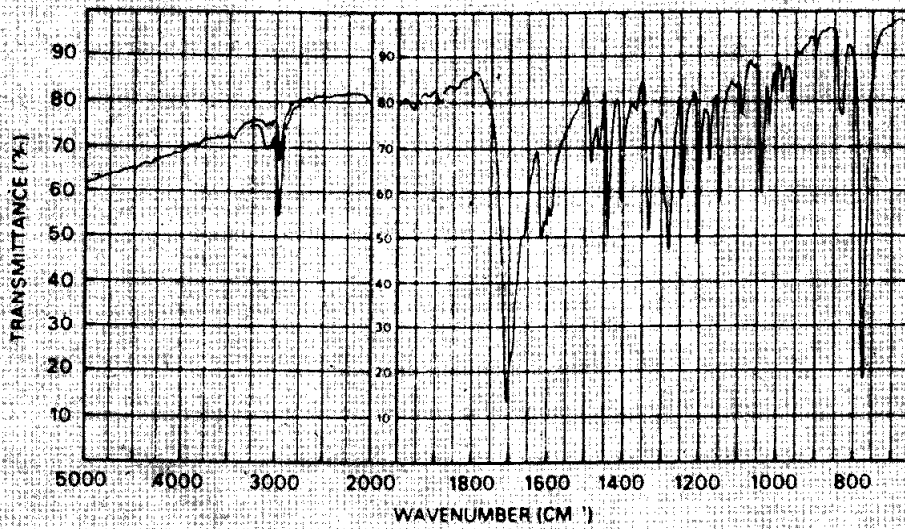


เป็นที่ทราบกันว่า phthalic ester มักถูกนำมาใช้เป็น plasticizer ดังนั้นสูตรโครงสร้างอันหลังจึงมีความเป็นไปได้มาก แต่ตามความเป็นจริงแล้วสเปกตรัมในรูปที่ 7.67 เป็นของ dibutyl phthalate

จากตัวอย่างในหัวข้อนี้ นักศึกษาจะเห็นว่าการแปลความหมายของ IR สเปกตรัมนั้น จะต้องใช้ความรู้ ความเข้าใจเกี่ยวกับทฤษฎีของ IR สเปกโตรสโคปี และประสบการณ์ แม้ว่าการใช้ตารางที่ 7.3 และภาคผนวกที่ 2 จะช่วยในการทำโจทย์ได้มาก แต่ในหลายกรณีจำเป็นต้องใช้การเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบสูตรโครงสร้างเพื่อให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของสาร unknown มากขึ้น ข้อสังเกตโดยทั่วไปแล้ว IR สเปกตรัมจะให้ข้อมูลบางอย่างเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสารเท่านั้น จึงจำเป็นต้องใช้ข้อมูลจากแหล่งอื่นๆ ประกอบเสมอ

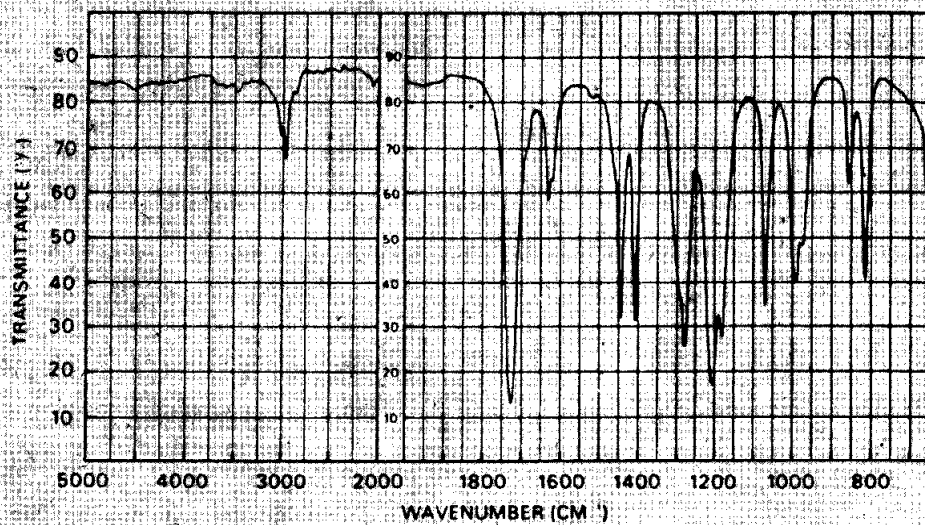


2. จงหาสูตรโครงสร้างของผลึกซึ่งมีสูตรโมเลกุล C_9H_8O จาก IR สเปกตรัมต่อไปนี้



(solid, KBr disc)

3. จงหาสูตรโครงสร้างของของเหลวซึ่งมีสูตรโมเลกุล $C_4H_6O_2$ จาก IR สเปกตรัมต่อไปนี้



สรุป

1. อินฟราเรดสเปกโตรสโคปีเป็นการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างรังสี IR กับสารอินทรีย์
2. รังสี IR หมายถึงรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งอยู่ระหว่างย่านวิซิเบิลกับย่านไมโครเวฟ โดยทั่วไปรังสี IR ถูกแบ่งย่อยออกเป็น 3 ย่านคือย่าน IR กลาง (มีเลขคลื่น $4000-667 \text{ cm}^{-1}$) เป็นย่านที่นักเคมีอินทรีย์สนใจเพราะเป็นย่านของการสั่นแบบพื้นฐาน ย่าน IR ใกล้ (มีเลขคลื่น $12500-4000 \text{ cm}^{-1}$) เป็นย่านของโอเวอร์โทน และย่าน IR ไกล (มีเลขคลื่น $667-50 \text{ cm}^{-1}$) เป็นย่านของการหมุน
3. ตำแหน่งของแถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมมักนิยมใช้ในรูปแบบเลขคลื่น ($\bar{\nu}$, ในหน่วย cm^{-1}) เพราะเลขคลื่นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพลังงานของการสั่นและความถี่ ดังนั้นใน IR สเปกโตรสโคปีจึงมักนิยมเรียกเลขคลื่นว่าเป็นความถี่ในหน่วย cm^{-1}
4. IR สเปกตรัมเป็นกราฟซึ่งได้จากการพลอตระหว่าง %T (transmittance) ในแกนตั้งกับความถี่ (ในหน่วย cm^{-1}) ในแกนนอน
5. เนื่องจากความถี่ของการสั่นของพันธะในโมเลกุลตรงกับความถี่ของรังสี IR ดังนั้นการที่สารอินทรีย์ดูดกลืนรังสี IR ที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะใด จะมิผลทำให้การสั่นของพันธะนั้นมี amplitude เพิ่มขึ้นเรียกว่าเกิดเรโซแนนซ์ ณ จุดนี้โมเลกุลจะมีพลังงานมากกว่าปกติ (คืออยู่ในสถานะกระตุ้นนั่นเอง) โมเลกุลในสถานะกระตุ้นสามารถเคลื่อนกลับคืนไปอยู่ในสถานะพื้นได้โดยการคายพลังงานออกมาในรูปความร้อน นอกจากนี้จะทำให้เกิดการสั่นของพันธะต่างๆในโมเลกุล พลังงานของรังสี IR ที่สารดูดกลืนเข้าไปยังทำให้เกิดการหมุนของโมเลกุลด้วย
6. แถบดูดกลืนใน IR สเปกตรัมมีลักษณะเป็นแถบแคบๆ เพราะโมเลกุลดูดกลืนรังสี IR เป็นช่วงความถี่แคบๆ เพื่อทำให้เกิดการสั่นของโมเลกุล
7. การสั่นแบบพื้นฐานในโมเลกุลแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทคือการยืด (การสั่นในแนวแกนของพันธะซึ่งมีผลทำให้ระยะห่างระหว่างอะตอมยาวขึ้นหรือสั้นลง) และการงอ (การสั่นที่ทำให้ตำแหน่งของอะตอมเปลี่ยนไปจากแนวแกนของพันธะ) นอกจากนี้การสั่นแบบยืดยังแบ่งย่อยออกเป็น 2 ประเภทคือการยืดแบบสมมาตรและการยืดแบบอสมมาตร ส่วนการสั่นแบบงอแบ่งย่อยออกได้เป็น 4 ประเภทคือการงอแบบตะไกร, การโคลง, การกระดิกและการบิด
8. โมเลกุลที่มีโครงสร้างไม่เป็นเส้นตรงจะมีจำนวนการสั่นแบบพื้นฐานเท่ากับ $3n-6$ ส่วนโมเลกุลที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงจะมีจำนวนการสั่นแบบพื้นฐานเท่ากับ $3n-5$ เมื่อ n คือจำนวนอะตอมทั้งหมดในโมเลกุล

9. การสั่นประเภท IR active คือการสั่นที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์
ภายในโมเลกุลจะทำให้เกิดการดูดกลืนรังสี IR ส่วนการสั่นประเภท IR inactive คือการสั่นที่ไม่
ทำให้เกิดการดูดกลืนรังสี IR

10. กฎของฮุกเป็นกฎที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของการสั่นแบบยืด
มวลของอะตอมทั้งสองและค่าคงตัวของแรงของพันธะระหว่างอะตอมทั้งสองดังแสดงใน
สมการต่อไปนี้

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{M_x M_y / (M_x + M_y)}}$$

เมื่อ $\bar{\nu}$ คือความถี่ของการสั่นแบบยืด (cm^{-1}), c คือความเร็วของแสง ($\text{cm}/$
วินาที), f คือค่าคงตัวของแรงของพันธะระหว่างอะตอมทั้งสอง (ไดน์/ซม), M_x และ M_y คือ
มวล (กรัม) ของอะตอม x และอะตอม y ตามลำดับ

11. สาเหตุที่ทำให้แถบการสั่นแบบพื้นฐานในสเปกตรัมมีจำนวนน้อยกว่าที่คำนวณ
ได้มีดังนี้

11.1 แถบการสั่นแบบพื้นฐานบางแถบเกิดที่ความถี่นอกย่าน 667–4000
 cm^{-1}

11.2 แถบการสั่นแบบพื้นฐานบางแถบมีความเข้มต่ำมาก ๆ จนไม่สามารถ
สังเกตเห็นได้

11.3 แถบการสั่นแบบพื้นฐานบางแถบจะเกิดที่ความถี่ใกล้กันมาก ๆ จนดู
เหมือนซ้อนทับกันเป็น 1 แถบ

11.4 แถบการสั่นแบบพื้นฐานบางแถบเกิดที่ความถี่เดียวกันที่เรียกว่าแถบ
ดีเจนเนอเรต มักพบในโมเลกุลที่มีความสมมาตรมาก ๆ

11.5 การสั่นแบบพื้นฐานบางชนิดเป็นการสั่นประเภท IR inactive

12. แถบดูดกลืนชนิดอื่น ๆ ซึ่งอาจจะพบได้ใน IR สเปกตรัมมีดังนี้

12.1 แถบโอเวอร์ โทนเป็นแถบดูดกลืนซึ่งเกิดที่ความถี่เป็น 2 เท่า, 3 เท่า, ---
ของแถบการสั่นแบบพื้นฐาน แถบดูดกลืนชนิดนี้จะมีค่าเข้มต่ำ

12.2 แถบคอมบิเนชันเป็นแถบดูดกลืนซึ่งเกิดขึ้นจากการรวมกันของแถบ
ดูดกลืนตั้งแต่ 2 แถบขึ้นไป

12.3 แถบผลต่างเป็นแถบดูดกลืนที่เกิดจากผลต่างของแถบดูดกลืนตั้งแต่ 2
แถบขึ้นไป

12.4 แถบเฟอมีเรโซแนนซ์เป็นแถบดูดกลืนซึ่งเกิดจาก coupling ของการสั่นแบบพื้นฐาน 2 ชนิดหรือ coupling ของการสั่นแบบพื้นฐานกับการสั่นแบบโอเวอร์โทนหรือการสั่นแบบคอมบิเนชันโทน

13. ส่วนประกอบที่สำคัญของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดที่ใช้ลำรังสีคือแหล่งกำเนิดรังสี, เซลล์บรรจุสารตัวอย่างและสารอ้างอิง, โมโนโครเมเตอร์, อุปกรณ์สำหรับวัดรังสีและอุปกรณ์สำหรับบันทึกรังสี

14. แหล่งกำเนิดรังสี IR ที่นิยมใช้คือ Nernst filament หรือ Globar ส่วนเซลล์บรรจุสารมักทำด้วยโลหะเฮไลต์ เซลล์ที่นิยมใช้กันมากเป็นเซลล์ที่ทำจากผลึกโซเดียมคลอไรด์

15. โมโนโครเมเตอร์ทำหน้าที่เลือกความยาวคลื่นของรังสีในช่วงแคบๆ ผ่านไปยังอุปกรณ์สำหรับวัดรังสี โมโนโครเมเตอร์ที่เป็น grating จะนิยมใช้กันมากเพราะสามารถทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพตลอดย่านความถี่ $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ และแปรเปลี่ยนกับอุณหภูมิไม่มากนัก

16. อุปกรณ์สำหรับวัดรังสีทำหน้าที่เปลี่ยนพลังงานของรังสี IR ซึ่งได้รับจากโมโนโครเมเตอร์ไปเป็นสัญญาณไฟฟ้าโดยอาศัยความร้อนจากรังสี IR อุปกรณ์สำหรับวัดรังสีที่นิยมใช้คือเทอร์โมคัปเปิล

17. การทำงานของสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ดูในหัวข้อที่ 3.5

18. ข้อดีของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ชนิดที่ใช้ลำรังสีคือแถบดูดกลืนซึ่งเกิดจากตัวทำละลาย, คาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำในบรรยากาศจะไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัมของสารตัวอย่าง

19. สารตัวอย่างที่จะนำมาบันทึก IR สเปกตรัมอาจจะเป็นได้ทั้งแก๊ส, ของเหลว หรือของแข็ง

20. สารตัวอย่างที่เป็นแก๊สสามารถเตรียมโดยผ่านแก๊สเข้าไปในเซลล์ที่ทำขึ้นสำหรับบรรจุแก๊สโดยตรง อย่างไรก็ตามการเตรียมวิธีนี้ยังสามารถนำมาใช้กับของเหลวที่มีจุดเดือด $< 100^{\circ} \text{C}$ ได้

21. สารตัวอย่างที่เป็นของเหลวสามารถเตรียมในรูปของเหลวบริสุทธิ์ ในรูปแผ่นฟิล์มบางๆ และในรูปสารละลายซึ่งมีความเข้มข้น $0.05-10\%$ ตัวทำละลายที่นิยมใช้กันมากคือคาร์บอนเตตระคลอไรด์และคาร์บอนไดซัลไฟด์

22. สารตัวอย่างที่เป็นของแข็งสามารถเตรียมในรูปสารละลาย, ในรูป mull (โดยนำของแข็งมาผสมกับ mulling agent เรียกวิธีนี้ว่า mulling technique) และในรูปแผ่นกลมบาง (โดยนำของแข็งมาบดกับสารประกอบแอลคาไลเฮไลต์ชนิดที่นิยมใช้กันมากคือ KBr แล้วนำมาอัดเป็นแผ่นกลมบางๆ) การเตรียมแต่ละวิธีจะมีข้อดีและ/หรือข้อเสีย

23. mulling agent ที่นิยมใช้ในการเตรียมของแข็งในรูป mull คือ nujol ซึ่งเป็นสารผสมของไฮโดรคาร์บอนชนิดอิ่มตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ ใน IR สเปกตรัม nujol จะแสดงแถบดูดกลืนที่มีความเข้มสูงที่ 2900, 1470 และ 1370 cm^{-1}

24. ในการแปลความหมายของ IR สเปกตรัม เรามักพิจารณาแถบดูดกลืนในสเปกตรัมโดยแบ่งออกเป็น 3 ย่านดังนี้

24.1 ย่านความถี่ 1300–4000 cm^{-1} เรียกว่าย่านหมู่ฟังก์ชัน เพราะแถบดูดกลืนในย่านนี้จะบอกชนิดของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล แถบดูดกลืนส่วนใหญ่ในย่านนี้เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะในโมเลกุล

24.2 ย่านความถี่ 910–1300 cm^{-1} เรียกว่าย่านรอยนิ้วมือ แถบดูดกลืนในย่านนี้จะมีลักษณะซับซ้อนจึงใช้เพื่อยืนยันว่าสาร 2 ตัวที่สงสัยเป็นสารเดียวกันหรือไม่

24.3 ย่านความถี่ 650–910 cm^{-1} เป็นย่านที่ใช้บอกรูปแบบการจัดตัวของหมู่แทนที่บนพันธะคู่ของโอลิฟินหรือบนวงเบนซีน

25. แถบดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันในสารอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ

25.1 อัลเคน

* แถบการยืด C-H 2840–3000 cm^{-1}

CH_3 - 2872, 2962 cm^{-1}

$-\text{CH}_2-$ ~2853, ~2926 cm^{-1}

* แถบการงอ C-H

CH_3 - ~1375, ~1450 cm^{-1} (แถบ 1375 cm^{-1} จะแยกเป็น 2 แถบ ถ้ามีหมู่ isopropyl จะพบที่ 1365–1370 และ 1380–1385 cm^{-1} เป็นแถบที่มีความเข้มเกือบเท่ากัน แต่ถ้ามีหมู่ tert-butyl จะพบที่ใกล้ 1370 และ 1385–1395 cm^{-1} โดยแถบที่มีความถี่ต่ำจะมีความเข้มมากกว่า)

$-\text{CH}_2-$ ~1465 cm^{-1} (แถบการงอแบบตะไกร)

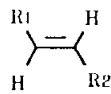
~720 cm^{-1} (แถบการโคลง) (แถบนี้แสดงว่ามีหมู่เมทิลีน 4 หรือมากกว่า 4 หมู่เชื่อมต่อกันเป็นโซ่ตรงอยู่ในโมเลกุล)

25.2 อัลคีน

* แถบการยืด C-H 3000–3100 cm^{-1}

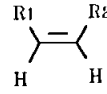
* แถบการยืด C=C 1640–1667 cm^{-1} (ความเข้มต่ำ → ปานกลาง) สำหรับ unconjugated olefin ถ้ามีพันธะ C=C อยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับพันธะที่ไม่อิ่มตัว แถบการยืด C=C จะเกิดที่ความถี่ต่ำลงแต่มีความเข้มเพิ่มขึ้น

*แถบการงอออกกระนาบ C-H 650-1000 cm^{-1} (ความเข้มสูง) ใช้แสดงรูปแบบการจัดตัวของหมู่แทนที่บนพันธะคู่เช่น



ทรานส์

960-980 cm^{-1}



ซิส

665-730 cm^{-1}

25.3 อัลไคน์

*แถบการยืด C-H 3267-3333 cm^{-1} (เป็นแถบแคบและมีความเข้มสูง)

*แถบการยืด $\text{C}\equiv\text{C}$ 2100-2600 cm^{-1} (ความเข้มต่ำ)

แถบการงอ C-H 610-700 cm^{-1} (เป็นแถบกว้างและมีความเข้มสูง)

25.4 สารประกอบอะโรแมติก

*แถบการยืด C-H 3000-3100 cm^{-1}

*แถบการยืด $\text{C}=\text{C}$ ~ 1450 , ~ 1500 , ~ 1580 และ ~ 1600 cm^{-1} (มักพบเฉพาะแถบที่ ~ 1500 และ ~ 1600 cm^{-1})

*แถบการงอออกกระนาบ 675-900 cm^{-1} (ความเข้มสูง) ใช้แสดงรูปแบบการจัดตัวของหมู่แทนที่บนวงเบนซีนเช่น

วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ 690-710, 730-770 cm^{-1}

วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบออร์โท 730-770 cm^{-1}

วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบเมตา 680-725, 750-810 cm^{-1}

วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ แบบพารา 800-860 cm^{-1}

แถบโอเวอร์โทนและแถบคอมบิเนชัน 1650-2000 cm^{-1} (ความ

เข้มต่ำ) ใช้แสดงรูปแบบการจัดตัวของหมู่แทนที่บนวงเบนซีน

25.5 แอลกอฮอล์และฟีนอล

*แถบการยืด O-H

หมู่ไฮดรอกซิลอิสระ 3584-3650 cm^{-1} (แถบแหลมคมและมีความเข้มสูง)

หมู่ไฮดรอกซิลซึ่งเกิดพันธะไฮโดรเจน 3200-3550 cm^{-1} (แถบกว้าง)

*แถบการยืด C-O 1000-1260 cm^{-1} ใช้แสดงชนิดของแอลกอฮอล์และฟีนอล

ดังนี้

แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ $\sim 1050 \text{ ซม}^{-1}$

แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ $\sim 1100 \text{ ซม}^{-1}$

แอลกอฮอล์ตติยภูมิ $\sim 1150 \text{ ซม}^{-1}$

ฟีนอล $\sim 1200 \text{ ซม}^{-1}$

แถบการงอในระนาบ O-H 1330–1420 ซม^{-1} (สำหรับแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและ
ทุติยภูมิจะมี 2 แถบ ส่วนแอลกอฮอล์ตติยภูมิจะมี 1 แถบในย่านนี้)

แถบการงอนอกระนาบ O-H 650–769 ซม^{-1} (แถบกว้าง)

25.6 อีเทอร์

*แถบการยืด C-O 1000–1300 ซม^{-1} (ความเข้มสูง)

อัลคิลอีเทอร์ 1085–1150 ซม^{-1}

ไวนิลและเอริลอีเทอร์ 1200–1275, 1020–1075 ซม^{-1}

25.7 คีโตน

*แถบการยืด C=O 1715 ซม^{-1} สำหรับอะลิฟาติกคีโตน

แถบการยืดและการงอ C-C 1100–1300 ซม^{-1}

แถบโอเวอร์โทนของแถบการยืด C=O 3350–3500 ซม^{-1}

25.8 อัลดีไฮด์

*แถบการยืด C=O 1720–1740 ซม^{-1} สำหรับอะลิฟาติกอัลดีไฮด์

*แถบการยืด C-H ของหมู่ -CHO 2720, 2820 ซม^{-1} (ความเข้มปานกลาง)

25.9 กรดคาร์บอกซิลิก

*แถบการยืด O-H

ในรูปโมโนเมอร์ $\sim 3520 \text{ ซม}^{-1}$

ในรูปไดเมอร์ 2500–3300 ซม^{-1} (แถบกว้างและมีความเข้มสูง)

*แถบการยืด C=O

ในรูปไดเมอร์ 1710 ซม^{-1} สำหรับกรดอะลิฟาติกชนิดอิมตัว

*แถบการยืด C-O $\sim 1210\text{--}1320 \text{ ซม}^{-1}$ (ความเข้มสูง)

แถบการงอนอกระนาบ O-H

ในรูปไดเมอร์ $\sim 920 \text{ ซม}^{-1}$ (แถบกว้างและมีความเข้มปานกลาง)

25.10 เอสเทอร์

*แถบการยืด C=O 1735–1750 ซม^{-1} สำหรับอะลิฟาติกเอสเทอร์ชนิดอิมตัว

*แถบการยืด C-O 1000–1300 ซม^{-1} (ความเข้มสูง) มักปรากฏให้เห็นเป็น 2

25.11 แลคโตน

*แถบการยืด C=O คล้ายเอสเทอร์แต่ขึ้นกับขนาดของวงและพันธะคู่ที่อยู่ในลักษณะคอนจูเกตกับหมู่ฟังก์ชันของแลคโตน

*แถบการยืด C-O ปรากฏเป็น 2 แถบคล้ายเอสเทอร์

25.12 กลอไรด์ของกรด

*แถบการยืด C=O 1785–1815 cm^{-1} สำหรับกลอไรด์ของกรดชนิดอิ่มตัว

25.13 แอนไฮไดรต์ของกรด

*แถบการยืด C=O 1800–1860, 1750–1800 cm^{-1} (2 แถบ)

*แถบการยืด C-O

ชนิดไม่เป็นวง 1045–1175 cm^{-1}

ชนิดเป็นวง 1210–1310 cm^{-1}

25.14 เอไมด์

*แถบการยืด N-H 3050–3550 cm^{-1} (ความเข้มปานกลาง) สำหรับเอไมด์ปฐมภูมิแสดง 2 แถบ ส่วนเอไมด์ทุติยภูมิแสดง 1 แถบ

*แถบการยืด C=O 1650–1690 cm^{-1}

*แถบการงอ N-H

เอไมด์ปฐมภูมิ 1600–1640 cm^{-1} (ความเข้มเพียง 1/2–1/3 ของแถบการยืด C=O)

เอไมด์ทุติยภูมิ 1500–1530 cm^{-1}

แถบการยืด C-N

เอไมด์ปฐมภูมิ 1400 cm^{-1}

แถบการกระดิกนอกระนาบ N-H

เอไมด์ปฐมภูมิและทุติยภูมิ 666–800 cm^{-1} (แถบกว้างและมีความเข้มปานกลาง)

25.15 แอลกอฮอล์ แสดงแถบดูดกลืนคล้ายเอไมด์

*แถบการยืด N-H 1 แถบ

*แถบการยืด C=O ขึ้นกับขนาดของวง

*แถบการงอ N-H ไม่เกิดใกล้ 1550 cm^{-1}

แถบการกระดิกนอกระนาบ N-H 700–800 cm^{-1} (แถบกว้าง)

25.16 เอมีน

*แถบการยืด N-H 3200–3500 cm^{-1} ใช้แสดงชนิดของเอมีนดังนี้

เอมีนปฐมภูมิ 2 แถบ
เอมีนทุติยภูมิ 1 แถบ
เอมีนตติยภูมิ ไม่มีแถบในย่านนี้เลย

*แถบการงอแบบตะไกร N-H

เอมีนปฐมภูมิ 1580–1650 cm^{-1} (ความเข้มปานกลาง → สูง)

เอมีนทุติยภูมิ 1490–1580 cm^{-1} (ความเข้มต่ำ)

แถบการกระดิก N-H 650–900 cm^{-1} (ความเข้มปานกลาง → สูง) สำหรับ
เอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิ

แถบการยืด C-N ใช้แสดงชนิดของเอมีน

อะลิฟาติกเอมีน 1020–1250 cm^{-1} (ความเข้มต่ำ → ปานกลาง)

สำหรับเอมีนตติยภูมิจะมี 2 แถบ

อะโรเมติกเอมีน 1266–1342 cm^{-1} (ความเข้มสูง) สำหรับแถบการ
ยืด C-N ของอะโรเมติกเอมีนชนิดต่าง ๆ มีดังนี้

อะโรเมติกเอมีนปฐมภูมิ 1250–1340 cm^{-1}

อะโรเมติกเอมีนทุติยภูมิ 1280–1350 cm^{-1}

อะโรเมติกเอมีนตติยภูมิ 1310–1360 cm^{-1}

25.17 ไนไตรล์

*แถบการยืด $\text{C}\equiv\text{N}$ 2240–2260 cm^{-1} (ความเข้มต่ำ → ปานกลาง) สำหรับ
อะลิฟาติกไนไตรล์

25.18 สารประกอบไนโตร

*แถบการยืดของหมู่ NO_2 1259–1389, 1499–1661 cm^{-1} (ความเข้มสูง)

25.19 กรดอะมิโนและเกลือของกรดอะมิโน

กรดอะมิโนปฐมภูมิอิสระแสดงแถบดูดกลืนดังนี้

*แถบการยืด N-H ของหมู่ $-\text{NH}_3^+$ 2600–3100 cm^{-1} (แถบกว้างและมีความ
เข้มสูง)

*แถบการงอ N-H ของหมู่ NH_3^+

แบบอสมมาตร $\sim 1610\text{--}1660$ cm^{-1} (ความเข้มต่ำ)

แบบสมมาตร $\sim 1485\text{--}1550$ cm^{-1} (ความเข้มสูง)

*แถบการยืด $\text{C}(=\text{O})_2$ 1590–1600 cm^{-1} (ความเข้มสูง), ~ 1400 cm^{-1} (ความ
เข้มต่ำ)

ไฮโดรคลอไรด์ของกรดอะมิโนแสดงแถบดูดกลืนดังนี้

*แถบการยืด O-H และ N-H ของหมู่ NH_3^+ 2380–3333 cm^{-1} (แถบกว้างและมีความเข้มสูง)

*แถบการงอ N-H ของหมู่ NH_3^+

แบบอสมมาตร $\sim 1590\text{--}1610 \text{ cm}^{-1}$ (ความเข้มต่ำ)

แบบสมมาตร 1481–1550 cm^{-1} (ความเข้มสูง)

*แถบการยืด $\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}$ 1190–1220 cm^{-1} (ความเข้มสูง)

*แถบการยืด $\text{C}=\text{O}$

กรดอะมิโนชนิดแอลฟา 1730–1755 cm^{-1} (ความเข้มสูง)

กรดอะมิโนชนิดอื่น ๆ 1700–1730 cm^{-1}

เกลือโซเดียมของกรดอะมิโนแสดงแถบดูดกลืนดังนี้

*แถบการยืด N-H 3200–3400 cm^{-1}

*แถบการยืดของหมู่ $-\text{COO}^-$ $\sim 1590\text{--}1600$, $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$

25.20 ไธออล

*แถบการยืด S-H 2550–2600 cm^{-1} (ความเข้มต่ำ) สำหรับอะดิฟาทิกไธออลและไซโอฟีนอล

25.21 สารประกอบซัลเฟอร์ซึ่งประกอบด้วยหมู่ $\text{S}=\text{O}$ และ $-\text{SO}_2-$

*แถบการยืด $\text{S}=\text{O}$ หรือ $-\text{SO}_2-$ 1000–1400 cm^{-1} (ความเข้มสูง)

25.22 สารประกอบเฮไลด์

แถบการยืด $\text{C}-\text{X}$ (ความเข้มสูง)

X = F 1100–1350 cm^{-1}

X = Cl 550–850 cm^{-1}

X = Br 515–690 cm^{-1}

X = I 500–600 cm^{-1}

(หมายเหตุ แถบเหล่านี้จะมีความถี่และความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนเฮไลเจนอะตอมในโมเลกุล)

*แถบการกระดิก CH_2 ของหมู่ $-\text{CH}_2\text{X}$ (ความเข้มสูง)

X = Cl, Br, I 1150–1300 cm^{-1}

(ถ้าเฮไลเจนอะตอมเกาะติดกับวงอะโรเมติกจะพบแถบดูดกลืนซึ่งเกิดขึ้นจากการสั่นชนิดหนึ่งของวงอะโรเมติกที่ 1100–1250 cm^{-1} เมื่อ X = F, 1040–1100 cm^{-1} เมื่อ X = Cl และ 1020–1070 cm^{-1} เมื่อ X = Br)

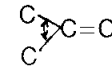
26. ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อตำแหน่งของแถบการยืด $C=O$ ของสารประกอบคาร์บอนิลมีดังนี้

26.1 สถานะทางกายภาพ เช่นการบันทึกสเปกตรัมในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว จะทำให้แถบการยืด $C=O$ ปรากฏที่ความถี่สูงขึ้น

26.2 ชนิดของหมู่แทนที่ที่เกาะติดกับหมู่คาร์บอนิล เช่นถ้ามีเฮทเทอโรอะตอมเกาะติดอยู่กับหมู่คาร์บอนิล ตำแหน่งของแถบการยืด $C=O$ จะเลื่อนไปในทิศทางใด ขึ้นอยู่กับว่า inductive effect หรือ resonance effect มีความสำคัญมากกว่ากัน โดยทั่วไป inductive effect จะทำให้แถบการยืด $C=O$ ปรากฏที่ความถี่สูงขึ้น ส่วน resonance effect จะทำให้แถบการยืด $C=O$ ปรากฏที่ความถี่ต่ำลง

26.3 คอนจูเกชัน การเพิ่มพันธะคู่ $C=C$ ที่คอนจูเกตกับหมู่คาร์บอนิลจะทำให้แถบการยืด $C=O$ ปรากฏที่ความถี่ต่ำลงมาก ๆ

26.4 พันธะไฮโดรเจน การเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิลจะทำให้แถบการยืด $C=O$ ปรากฏที่ความถี่ต่ำลง

26.5 ความเครียดของวง ในไซคลิกไลโตนมุมระหว่างพันธะของหมู่  $C=O$ จะมีอิทธิพลต่อตำแหน่งของแถบการยืด $C=O$

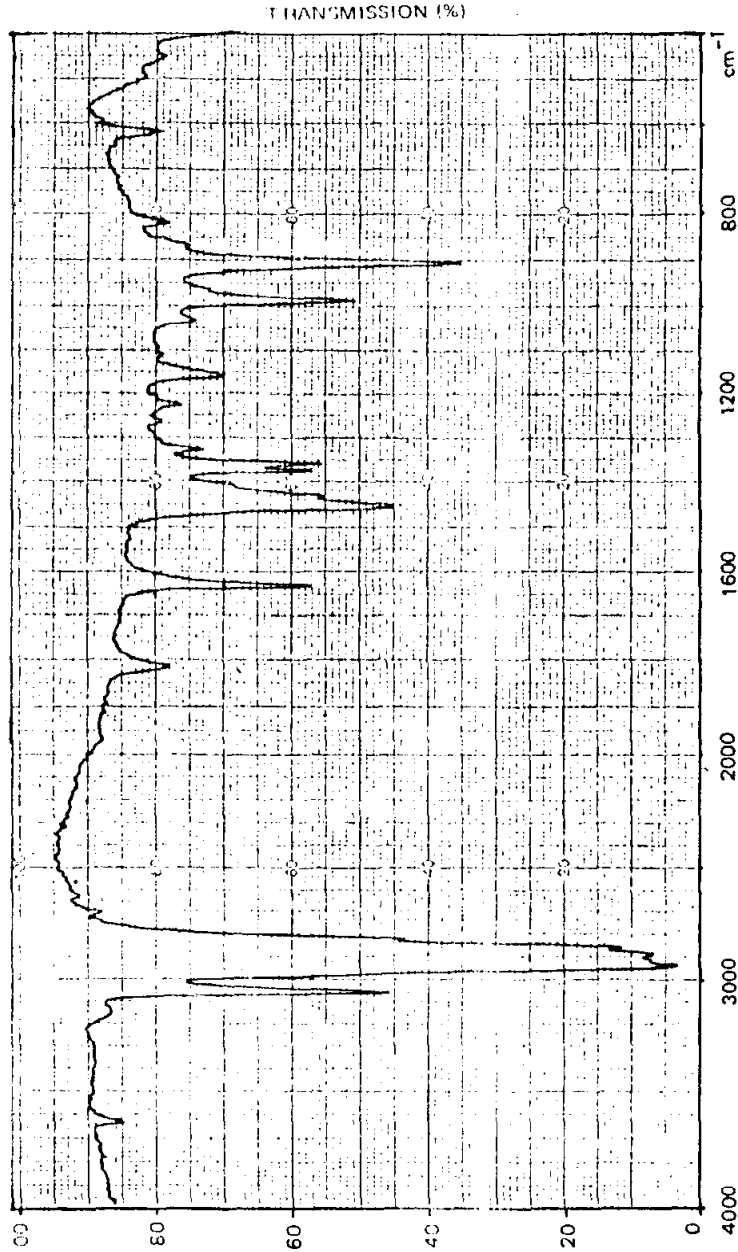
27. การมีพันธะคู่ไปคอนจูเกตกับพันธะ $C=C$ จะมีผลทำให้แถบการยืด $C=C$ เคลื่อนไปปรากฏที่ความถี่ต่ำลง

28. ตำแหน่งของแถบการยืด $X-H$ (เมื่อ $X=O, N$) จะขึ้นอยู่กับการเกิดพันธะไฮโดรเจน ถ้ามีพันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นแถบการยืด $X-H$ จะเคลื่อนไปปรากฏที่ความถี่ต่ำลง เป็นที่ทราบกันแล้วว่าการเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นอยู่กับการปัจจัย 3 อย่างคือความเข้มข้นของสารตัวอย่าง, ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้และอุณหภูมิที่ใช้ในการบันทึกสเปกตรัม

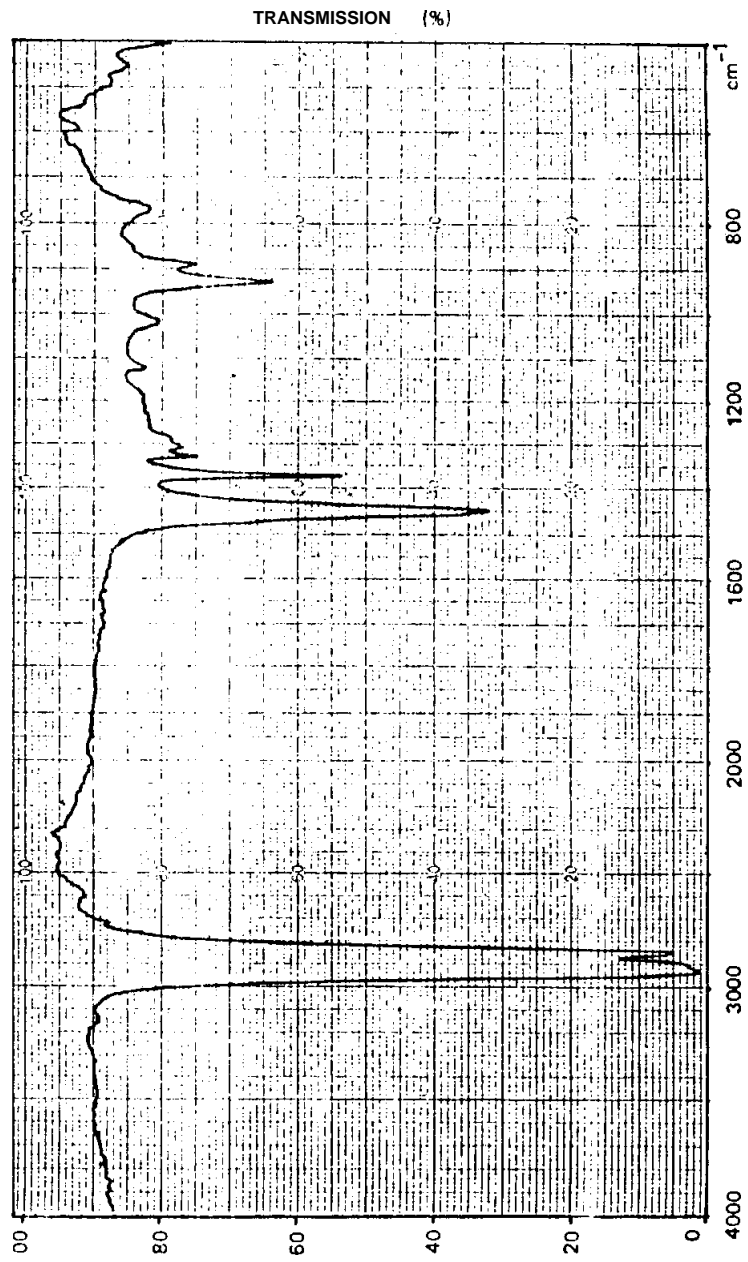
แบบฝึกหัดท้ายบท

1. จาก IR สเปกตรัมในข้อต่อไปนี จงหาสูตรโครงสร้างของสารซึ่งประกอบขึ้นด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนเท่านั้น

1.1 ไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นของเหลวที่ระเหยง่ายและมีน้ำหนักโมเลกุล 84

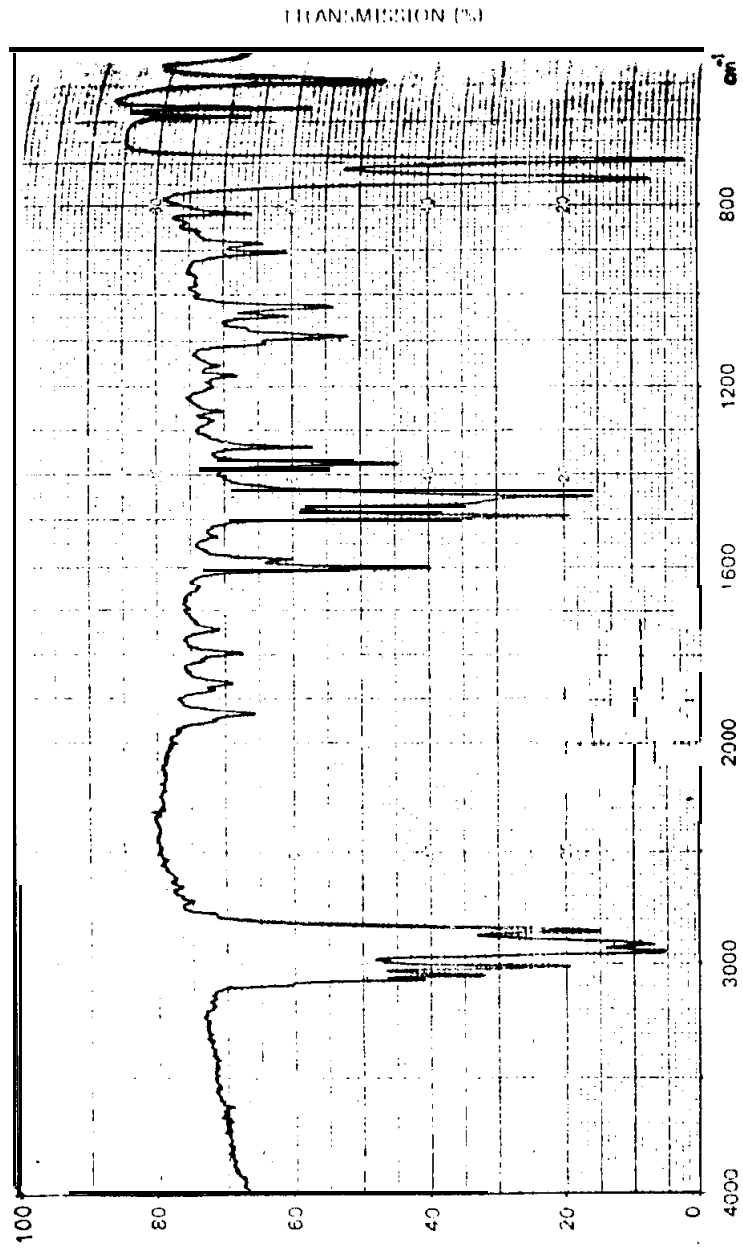


1.2 ไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นของเหลวที่มีสูตรโมเลกุล C_7H_{14}

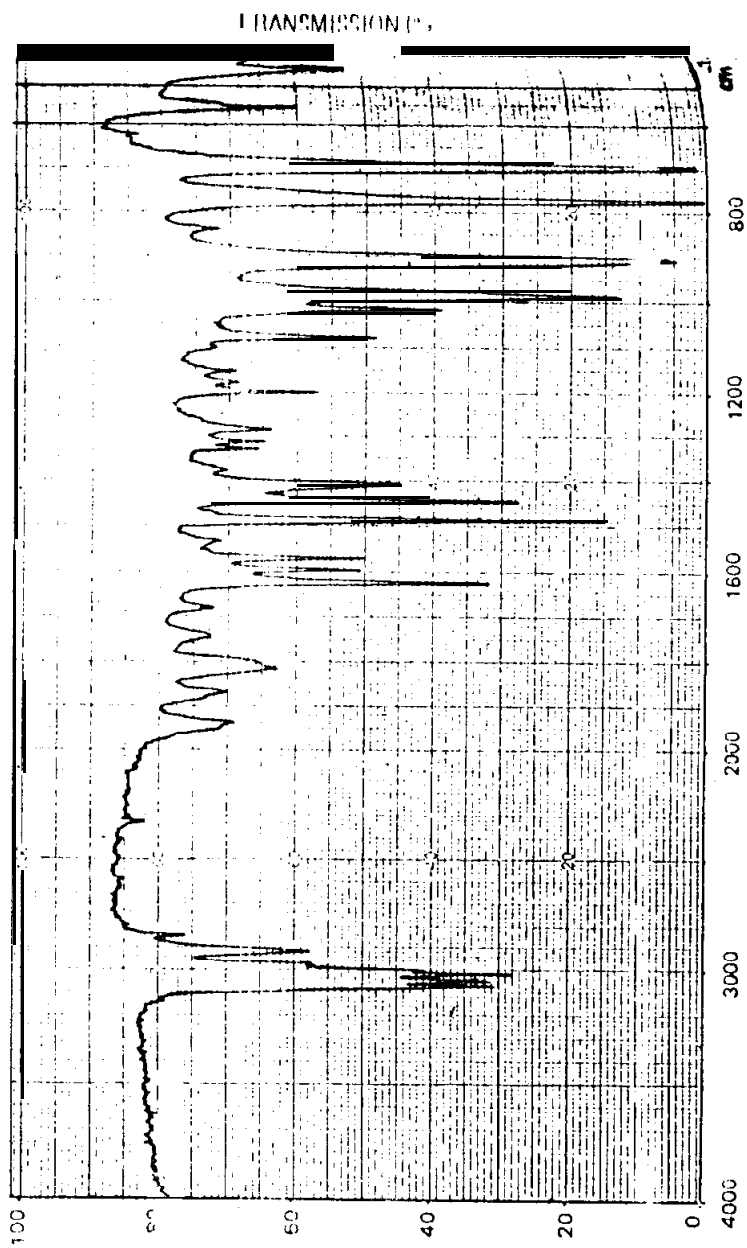


1.3 ไรต์คาร์บอนซึ่งเป็นของเหลวที่มีจุดเดือด 159 °ซ และมีน้ำหนักโมเลกุล

120

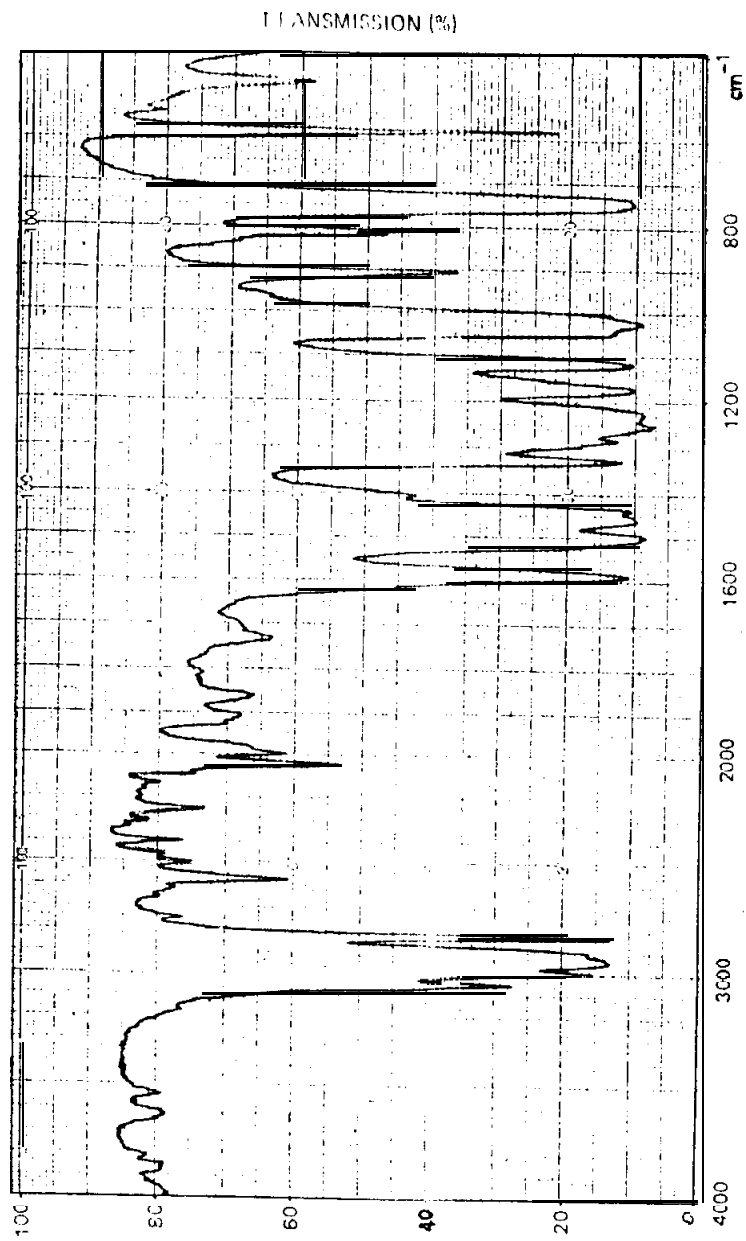


1.4 ไรต์กราฟบอมนซึ่งเป็นของเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุล 104

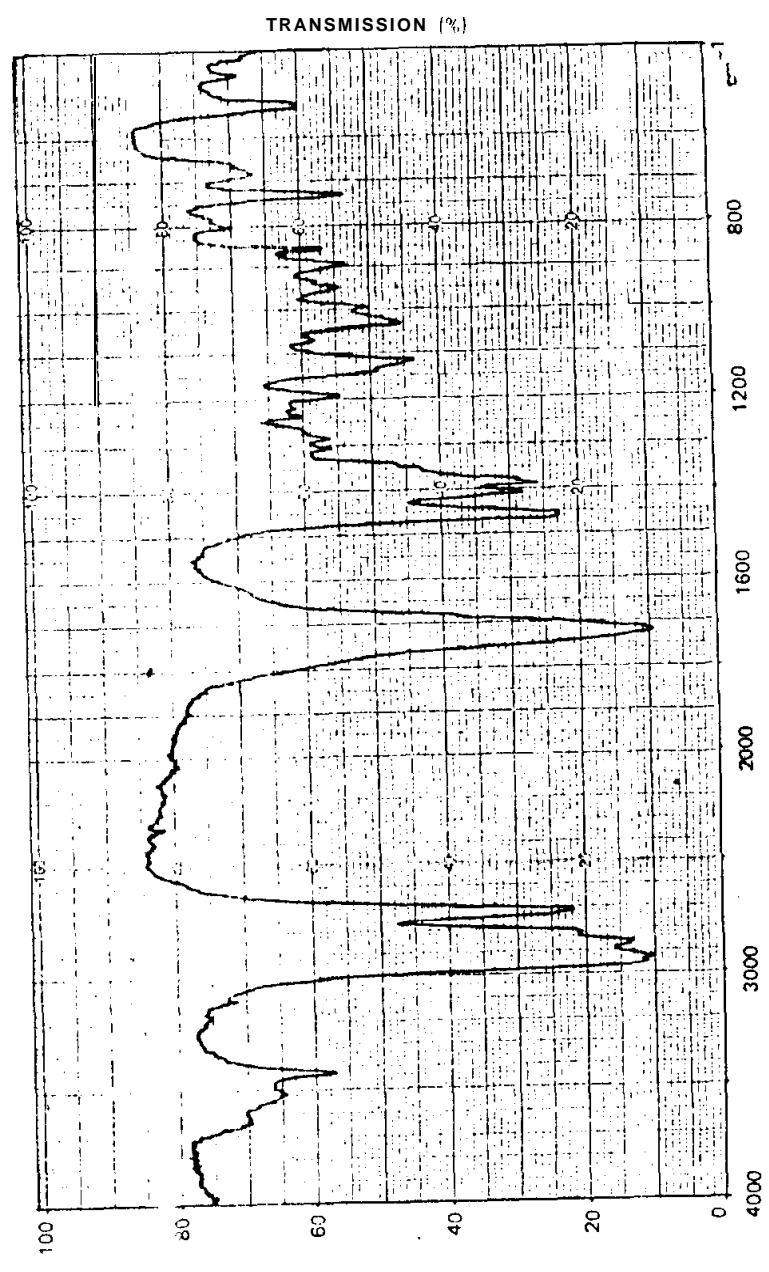


2. จาก IR สเปกตรัมในข้อต่อไป นี้ จงหาสูตรโครงสร้างของสารซึ่งประกอบด้วยคาร์บอน, ไฮโดรเจนและออกซิเจนเท่านั้น สารประกอบในแต่ละข้อจะมีหมู่ฟังก์ชันซึ่งประกอบไปด้วยออกซิเจนเพียง 1 ชนิด

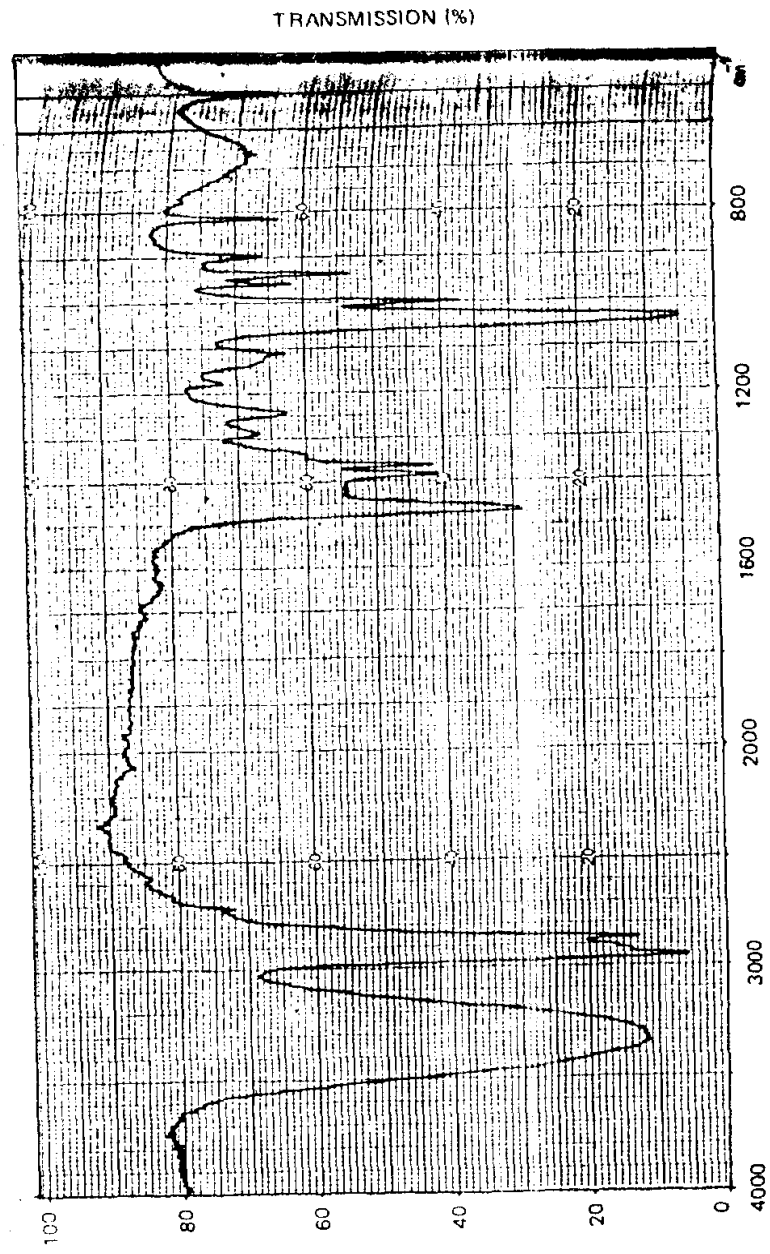
2.1 ของเหลวซึ่งมีจุดเดือด 206°C และมีน้ำหนักโมเลกุล 138



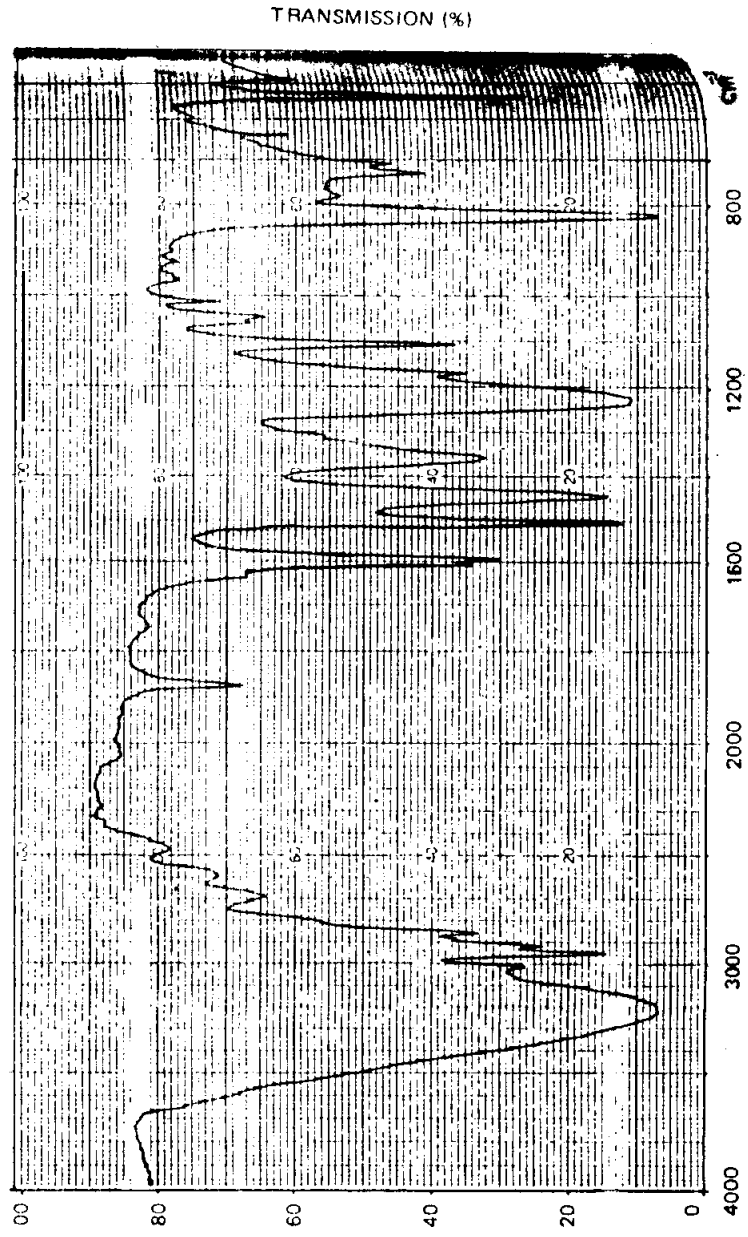
2.2 ของเหลวซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 100



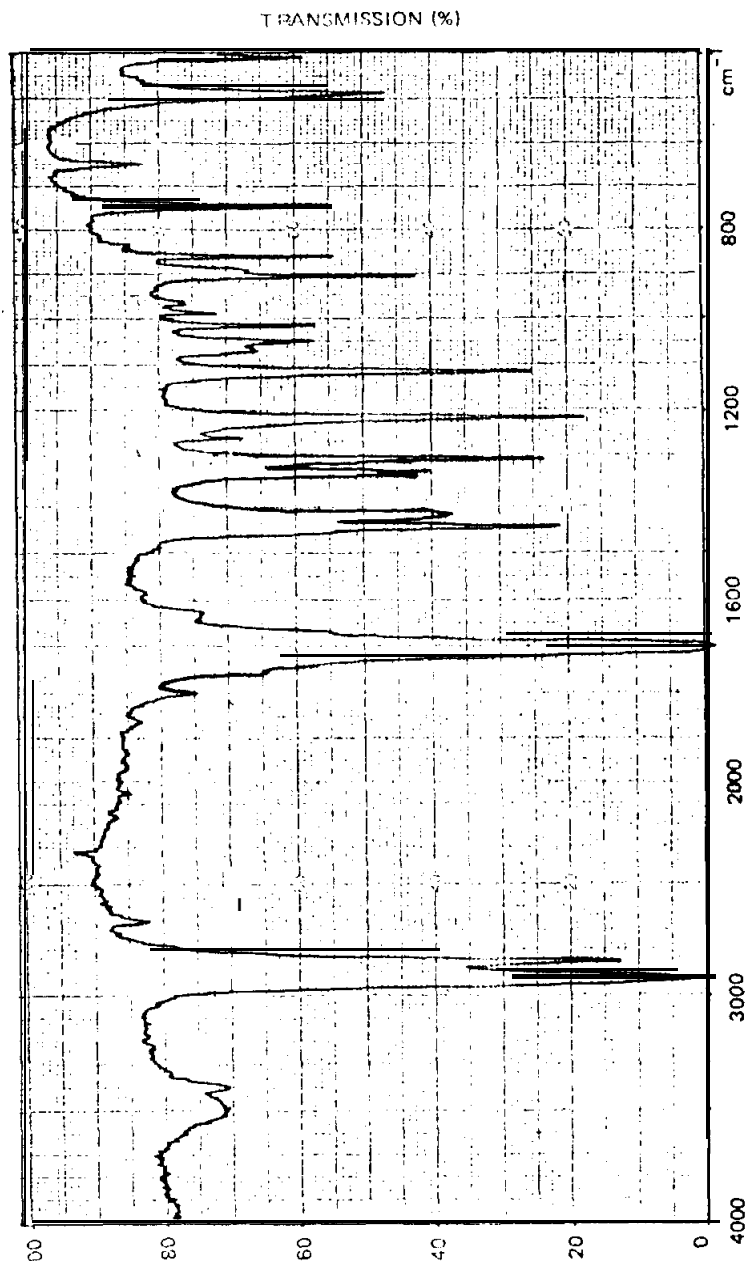
2.3 ขอบเขตซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 74



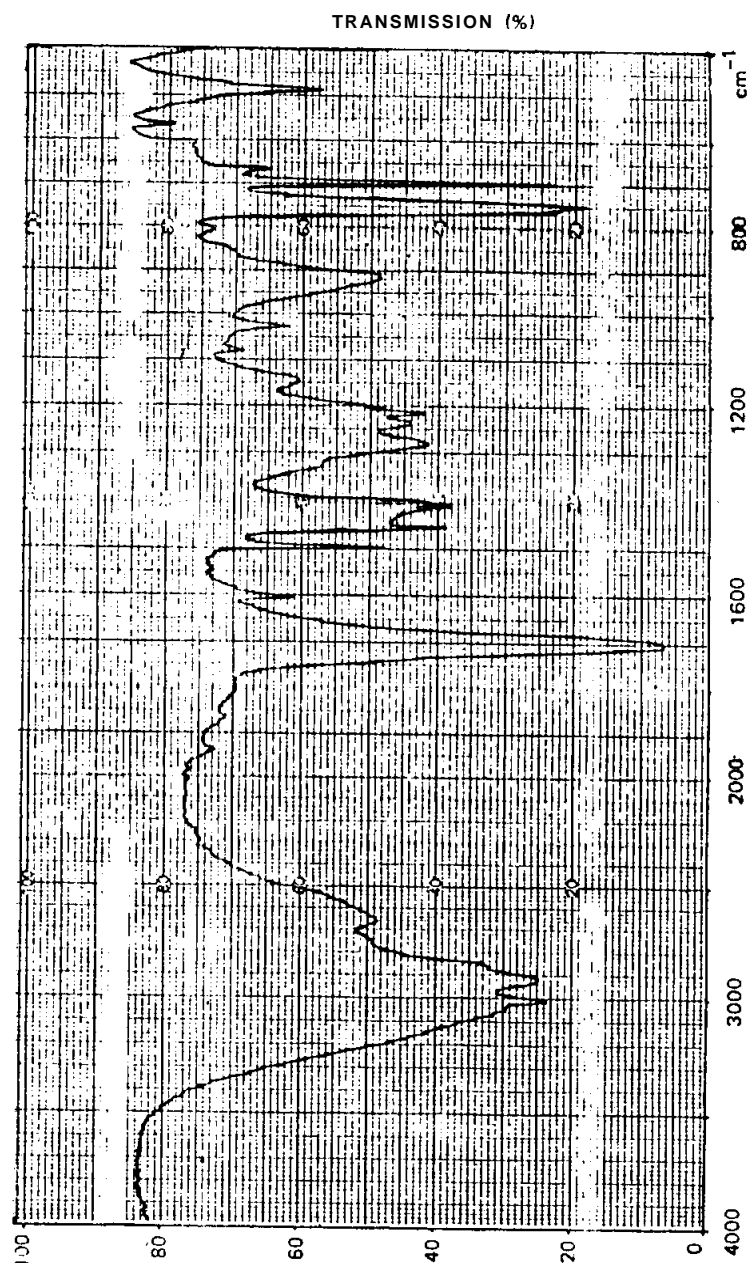
2.4 ขอบแรงซึ่งมีจุดหลอมเหลว 43° ซ และ มีน้ำหนักโมเลกุล 122



2.5 ของเหลวซึ่งมีจุดเดือด 155° ซ และมิสุตรโมเลกุล $C_6H_{10}O$

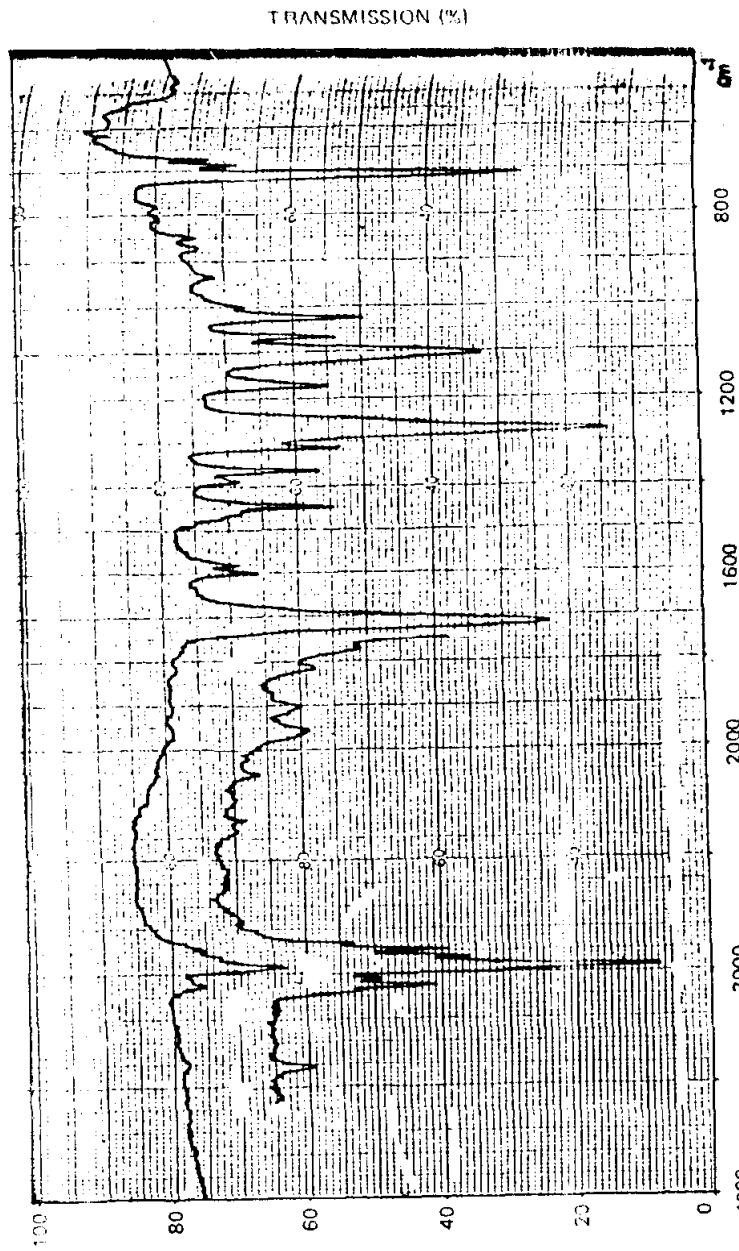


2.6 ขอบแข็งซึ่งมีจุดหลอมเหลว 50-52°C และมีน้ำหนักโมเลกุล 164



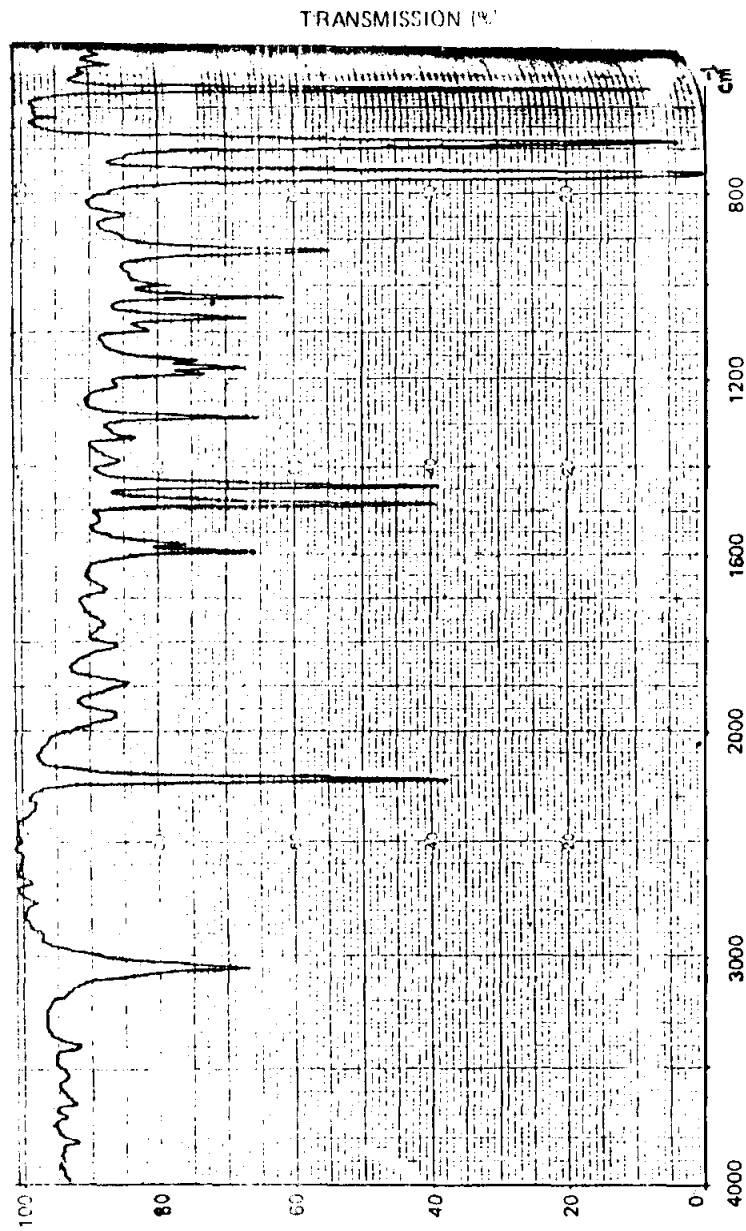
2.7 สารประกอบอะโรมาติกซึ่งประกอบด้วยคาร์บอน, ไฮโดรเจนและออกซิเจน

ซีเจน

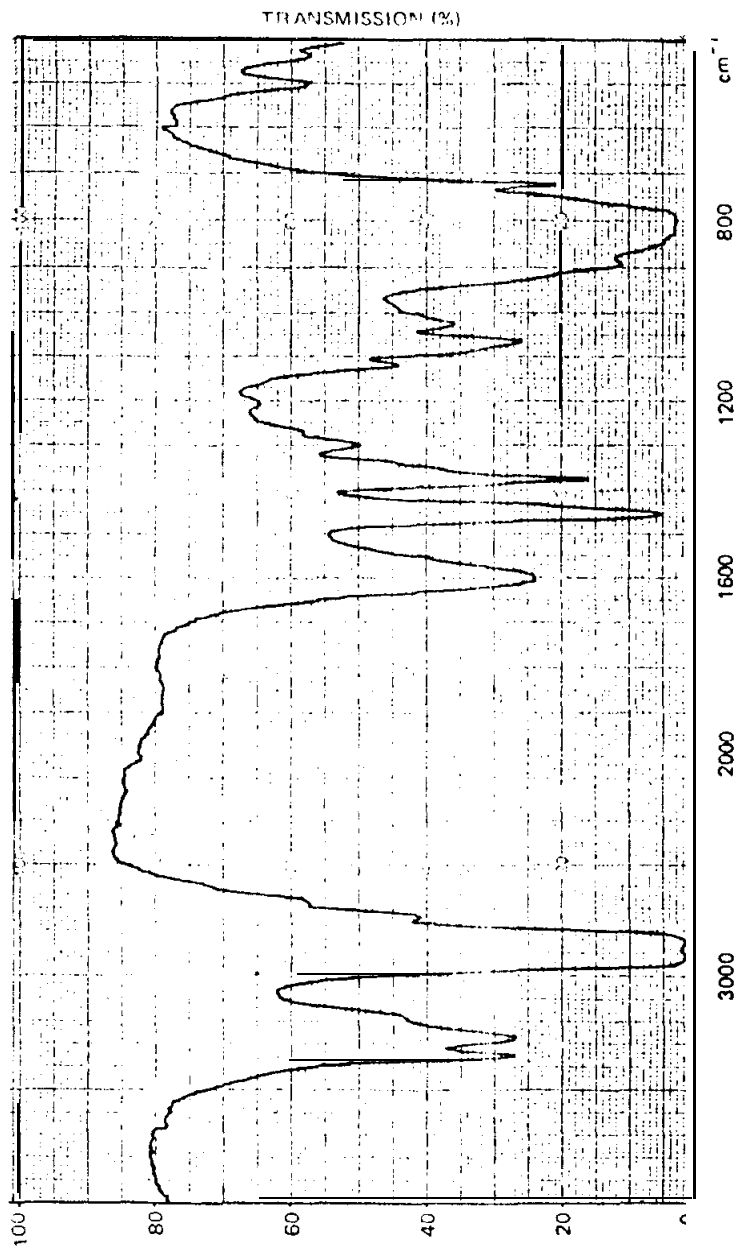


3. จาก IR สเปกตรัมในข้อต่อไปนี่ จงหาสูตรโครงสร้างของสารซึ่งประกอบด้วยคาร์บอน, ไฮโดรเจนและไนโตรเจนเท่านั้น สารประกอบในแต่ละข้อจะมีหมู่ฟังก์ชันซึ่งประกอบขึ้นด้วยไนโตรเจนเพียง 1 ชนิด

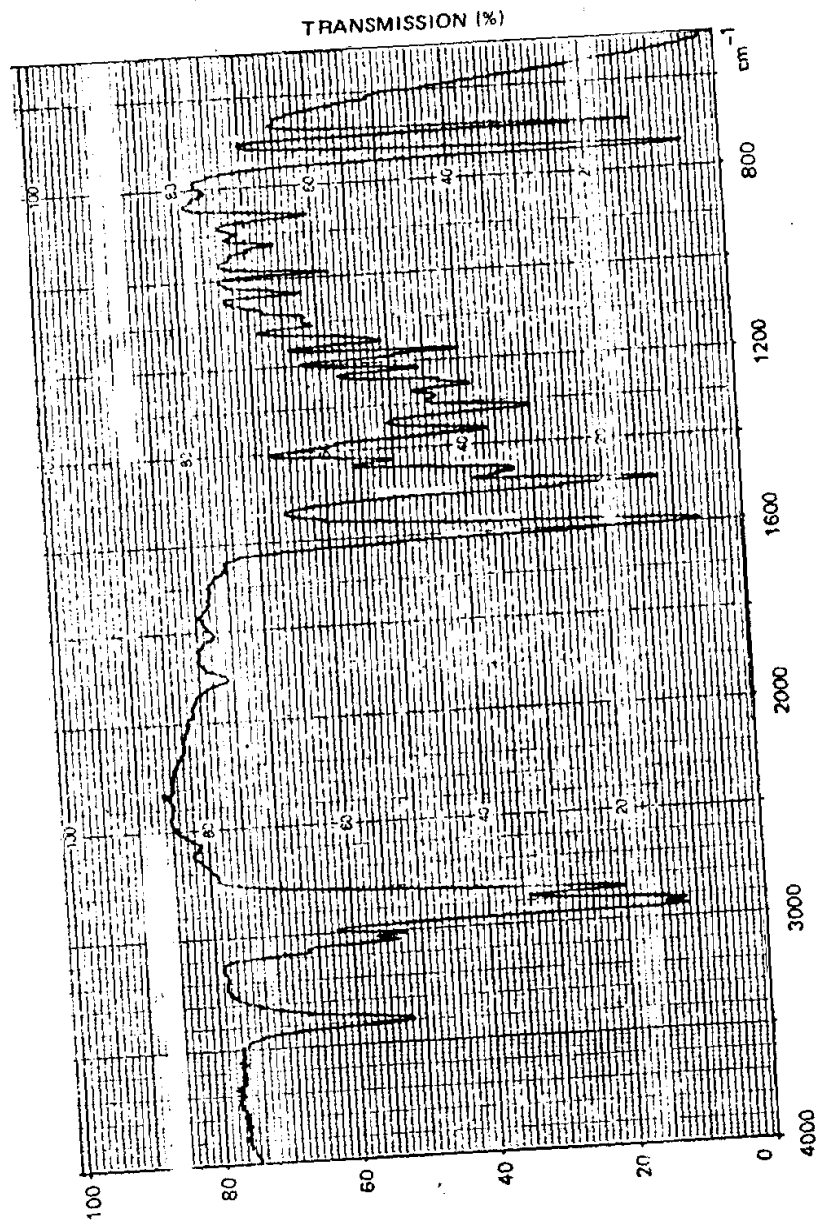
3.1 สารประกอบซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 103



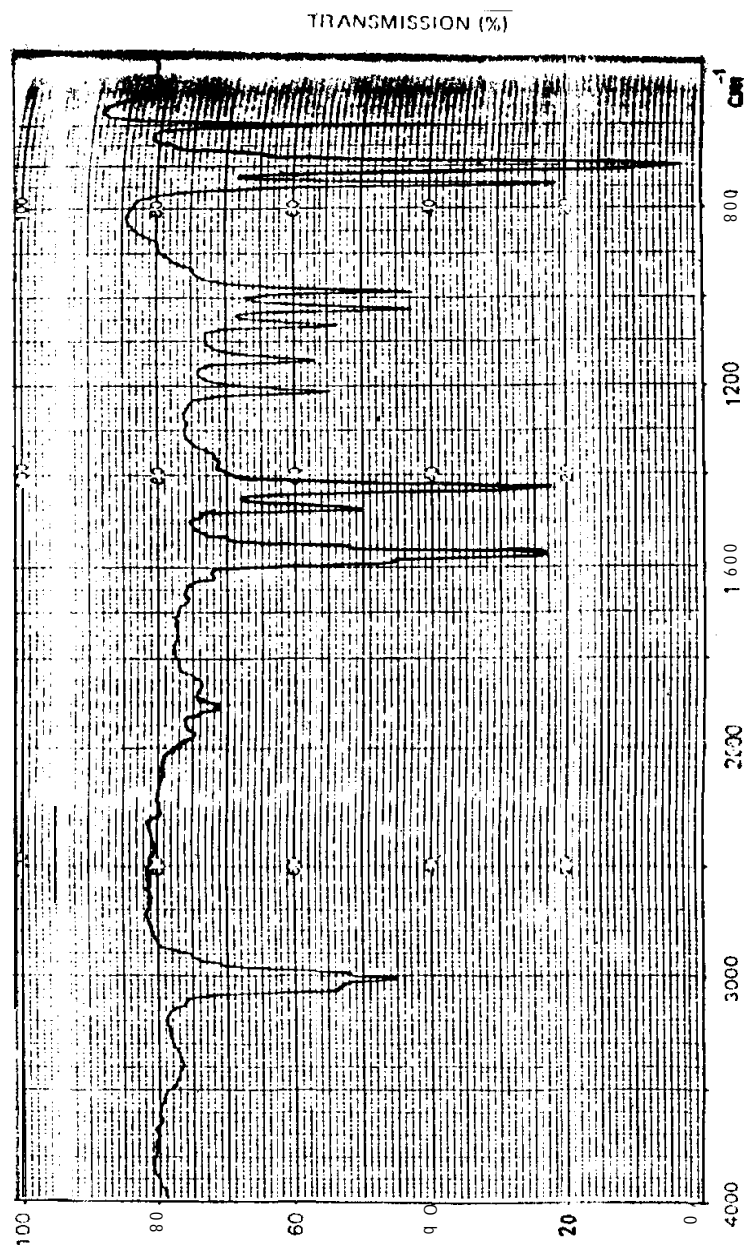
3.2 ของเหลวซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 101



3.3 ตารางประกอบซึ่งมีสูตรโมเลกุล $C_{10}H_{15}N$

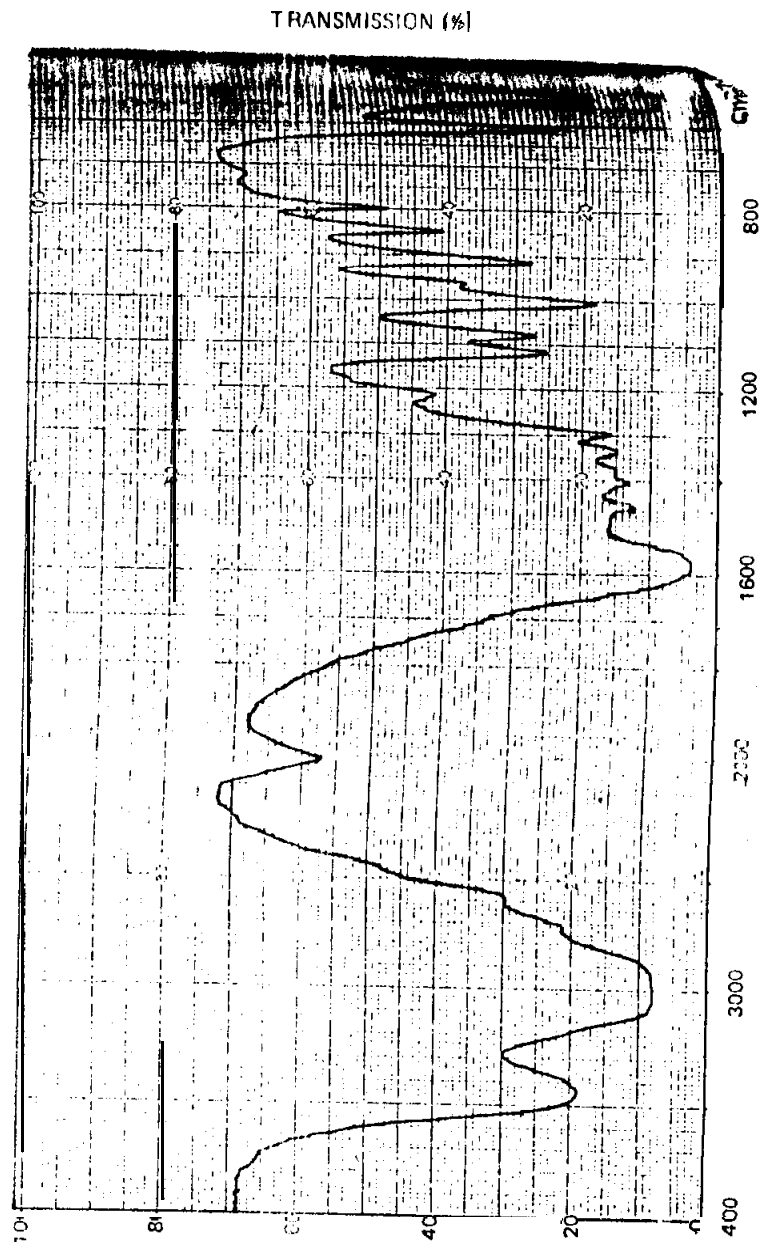


3.4 สารประกอบซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 79

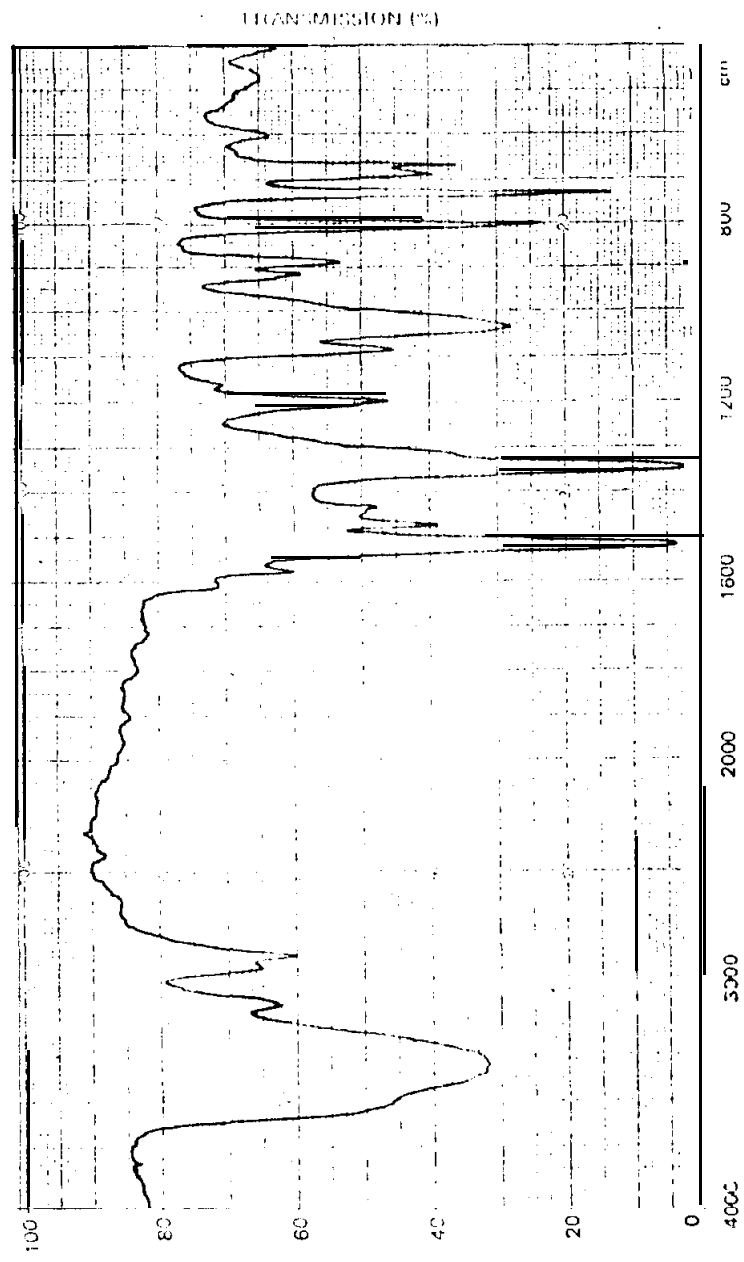


4. จาก IR สเปกตรัมในข้อต่อไปนี่ จงหาสูตรโครงสร้างของสารซึ่งประกอบด้วย คาร์บอน, ไฮโดรเจน, ไนโตรเจนและออกซิเจนเท่านั้น

4.1 สารประกอบซึ่งมีสูตรโมเลกุล $C_8H_{10}O_2N$ (IR สเปกตรัมบันทึกได้จากสารตัวอย่างที่เตรียมในรูป KBr disc)



4.2 สารประกอบซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 153 (IR สเปกตรัมบันทึกได้จากสารบริสุทธิ์โดยตรง)



4.3 สารประกอบซึ่งน้ำหนักโมเลกุล 87 (IR สเปกตรัมบันทึกได้จากสารตัว-
 อย่างที่เตรียมในรูปแบบ KNO_3)

