

## บทที่ 2

# สเปกโทรสโกปี

นักเคมีในสมัยเมื่อ 30-40 ปีที่แล้ว ยังไม่มีเครื่องมือที่ทันสมัยไว้ใช้ มักประสบกับความยากลำบากในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารตัวอย่าง วิธีที่นักเคมีใช้ในสมัยนั้นเป็นวิธีที่สิ้นเปลืองทั้งปริมาณสารและเวลาในการตรวจสอบ สารตัวอย่างที่มีปริมาณน้อยจึงไม่เพียงพอที่จะให้ทดสอบได้ ในปัจจุบันนักเคมีสามารถแยกสารเคมีออกจากของผสมได้อย่างสะดวกโดยวิธีโครมาโทกราฟี (chromatography) สารเคมีที่แยกออกมาได้ก็สามารถนำไปวิเคราะห์โดยเครื่องมือที่ทันสมัยและได้ข้อมูลมากมายในเวลาเพียงไม่กี่ชั่วโมง ปริมาณสารเคมีที่ใช้ก็น้อยมาก เครื่องมือทันสมัยบางชนิดต้องการสารเคมีเพียง 10 มิลลิกรัมเท่านั้น

วิชาสเปกโทรสโกปี (spectroscopy) เป็นวิชาที่ศึกษาเกี่ยวกับการกระทำของพลังงานของรังสีที่แผ่ออกมายังสสาร ความยาวคลื่นต่าง ๆ ของรังสีที่สารอินทรีย์ดูดกลืนไว้นั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารอินทรีย์ ดังนั้นเทคนิคทางสเปกโทรสโกปีจึงมีประโยชน์ใช้หาโครงสร้างของสารอินทรีย์และใช้ศึกษาพันธะต่าง ๆ ในสารอินทรีย์ที่รู้โครงสร้างแล้วได้อีกด้วย

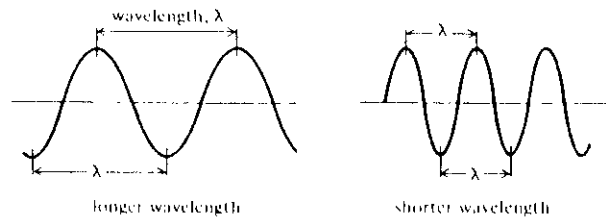
เครื่องมือที่วัดโดยอาศัยหลักวิชาสเปกโทรสโกปีเรียกว่า สเปกโตรมิเตอร์ (spectrometer) หรือสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (spectrophotometer) ซึ่งจะบันทึกผลออกมาบนแผ่นกระดาษ เรียกว่า สเปกโตรแกรม (spectrogram) หรือสเปกตรัม (spectrum) ในบทนี้จะได้กล่าวถึงสเปกโทรสโกปี 4 ชนิด คือ

- (1) อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (infrared หรือ IR spectroscopy)
- (2) นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (nuclear magnetic resonance หรือ NMR spectroscopy)
- (3) อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (ultraviolet-visible spectroscopy หรือ UV spectroscopy)
- (4) แมสสเปกโตรเมตรี (mass spectrometry หรือ MS)

## 2.1 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

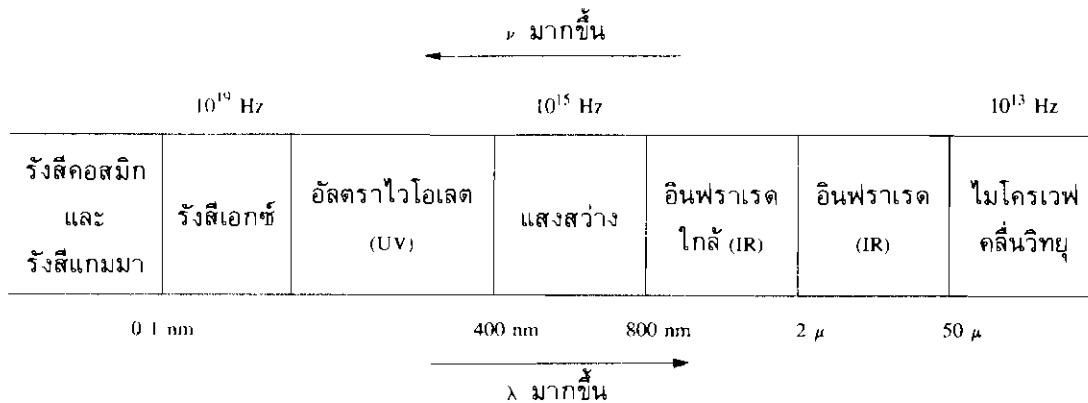
รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) ประกอบด้วยรังสีแม่เหล็กกับรังสีไฟฟ้า โดยที่ระนาบของรังสีแม่เหล็กและระนาบของรังสีไฟฟ้าทำมุมเป็นมุมฉากต่อกัน รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นพลังงานที่ส่งผ่านออกไปในรูปของคลื่น เช่น คลื่นวิทยุ (radio waves) แสงอัลตราไวโอเล็ต แสงอินฟราเรด และแสงสว่าง (visible) เป็นต้น คลื่นเหล่านี้มีสมบัติที่อธิบายได้ด้วยความถี่ (frequency,  $\nu$ ) และความยาวคลื่น (wavelength,  $\lambda$ )

ความยาวคลื่นคือ ความยาวที่วัดจากยอดคลื่นลูกหนึ่งไปยังยอดคลื่นอีกลูกหนึ่ง ซึ่งอยู่ถัดไปดังภาพ 2.1



ภาพ 2.1 ความยาวคลื่นของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

สเปกตรัมทั้งหมดของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าแสดงไว้ในภาพ 2.2 ความยาวคลื่นของแสงสว่างอยู่ในช่วง 400–800 นาโนเมตร ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$  หรือ  $10^{-7} \text{ cm}$ ) จะเห็นว่าแสงสว่างเป็นส่วนประกอบส่วนน้อยของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าทั้งหมด ความยาวคลื่นของแสงสว่างที่ 400 นาโนเมตร (nanometre) อยู่ติดกับแสงอัลตราไวโอเล็ต ส่วนความยาวคลื่นที่ 800 นาโนเมตร อยู่ติดกับแสงอินฟราเรด คลื่นวิทยุซึ่งมีความยาวคลื่นเป็นเมตรอยู่ไกลออกไปจากช่วงคลื่นแสงสว่างมาก



ภาพ 2.2 สเปกตรัมของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้ายังมีสมบัติอีกอย่างหนึ่งคือ ความถี่ ความถี่คือ จำนวนคลื่นในหนึ่งวินาที มีหน่วยเป็น รอบ/วินาที (cycles per second, cps) หรือ เฮิรท์ซ (Hertz, Hz) รังสีที่มีความถี่มากขึ้นจะมีจำนวนคลื่นมากขึ้นในเวลาหนึ่งวินาที ดังนั้นความยาวคลื่นจะสั้นลงด้วย ความยาวคลื่นแปรผกผันกับความถี่ ดังสมการ 2.1

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

เมื่อ  $\nu$  = ความถี่ มีหน่วยเป็น เฮิรท์ซ

$c$  = ความเร็วแสง มีค่าเท่ากับ  $3 \times 10^{10}$  ซม./วินาที

$\lambda$  = ความยาวคลื่น มีหน่วยเป็น เซนติเมตร

สำหรับอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีนั้น ความถี่ไม่นิยมวัดเป็นเฮิรท์ซ แต่วัดเป็น เลขคลื่น (wave number) เลขคลื่นก็คือ จำนวนคลื่นในระยะหนึ่งเซนติเมตร มีหน่วยเป็น ซม.<sup>-1</sup> จำนวนนี้ได้จากความยาวคลื่นดังสมการ 2.2

$$\text{ความยาวคลื่น, ซม.}^{-1} = \frac{1}{\lambda \text{ ซม.}} \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าแผ่กระจายออกไปในลักษณะของหมู่คลื่นซึ่งเรียกว่า โฟตอน (photon) หรือควอนตา (quanta) พลังงานของแต่ละโฟตอนเป็นสัดส่วนผกผันกับความยาวคลื่น ดังสมการ 2.3

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

เมื่อ  $h$  คือ ค่าคงที่ของ Planck =  $6.626 \times 10^{-34}$  Joule·sec

เนื่องจากรังสีที่มีความยาวคลื่นสั้นลงจะมีพลังงานมากขึ้น ดังนั้นโฟตอนของแสงอัลตราไวโอเล็ตจึงมีพลังงานสูงกว่าโฟตอนของแสงสว่าง และโฟตอนของแสงสว่างมีพลังงานสูงกว่าโฟตอนของคลื่นวิทยุ เป็นต้น เมื่อรวมสมการ 2.1 กับสมการ 2.3 จะได้ว่า พลังงานของโฟตอนเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความถี่ ดังสมการ 2.4

$$E = h\nu \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

โมเลกุลทุกโมเลกุลจะไม่มีการหยุดนิ่ง แต่จะมีการเคลื่อนไหวอยู่ตลอดเวลา การเคลื่อนไหวมีสองแบบคือ การสั่น (vibration) และการหมุน (rotation) การเคลื่อนไหวทั้งสองแบบนี้จะเป็นไปมากน้อยเพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับระดับพลังงานของโมเลกุลนั้น โมเลกุลสามารถเปลี่ยนจากระดับพลังงานหนึ่งไปยังอีกระดับพลังงานหนึ่งที่สูงกว่าได้โดยดูดกลืนพลังงานจำนวนหนึ่ง

เข้าไป พลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปจะเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานเดิมและระดับพลังงานใหม่  
 ดังสมการ 2.5

$$\Delta E = E_f - E_i \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

เมื่อ  $\Delta E$  คือ ความแตกต่างของพลังงานจากระดับ  $i$  ไปยังระดับ  $f$   
 $E_i$  คือ ระดับพลังงานเริ่มต้น  
 $E_f$  คือ ระดับพลังงานสุดท้าย

โมเลกุลต่าง ๆ จะดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นค่าใดค่าหนึ่งตามที่ต้องการ  
 เท่านั้น เมื่อดูดกลืนพลังงานเข้าไปแล้ว โมเลกุลอาจจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลอื่นต่อไป หรือ  
 อาจจะผ่อนคลาย (relax) กลับไปสู่สภาวะพื้น (ground state) ก็ได้ ถ้าหากโมเลกุลเกิดการผ่อนคลาย  
 พลังงานจะถูกคายออกมามีปริมาณเท่ากับปริมาณที่ดูดกลืนไปคือ เท่ากับ  $\Delta E$  ในรูป  
 ของความร้อนหรือแสง สำหรับอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีและอัลตราไวโอเล็ตสเปกโทรสโกปี  
 โมเลกุลจะเกิดการผ่อนคลาย ไม่เกิดปฏิกิริยา

ถ้าโมเลกุลดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตเข้าไปจะมีผลทำให้อิเล็กตรอนในโมเลกุลนั้นถูก  
 กระตุ้นไปอยู่ในออร์บิทัลที่มีพลังงานสูงกว่า อิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นได้นั้นต้องเป็นอิเล็กตรอน  
 ที่ออกไปได้ง่ายซึ่งได้แก่ อิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่ไม่สร้างพันธะ (nonbonding orbital) และ  
 พายอิเล็กตรอน แต่ไม่ใช่อิเล็กตรอนในพันธะซิกมาเพราะอิเล็กตรอนในพันธะซิกมาถูกนิวเคลียส  
 ดึงดูดไว้อย่างเหนียวแน่น ถ้าโมเลกุลใดดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่ารังสีอัลตรา-  
 ไวโอเล็ต) เข้าไป จะมีผลทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการยืดมากขึ้น การดูดกลืนรังสีแม่เหล็ก  
 ไฟฟ้าโดยโมเลกุลซึ่งเป็นตัวกลางนั้น จะทำให้รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ผ่านตัวกลางออกมามีจำนวน  
 โฟตอนน้อยลง หรือมีความเข้ม (intensity) น้อยลง การวัดความเข้มของแสงจึงเป็นหลักการ  
 ที่สำคัญในวิชาสเปกโทรสโกปี

**2.1.1 ลักษณะของสเปกตรัม** ลักษณะของสเปกตรัมเป็นกราฟซึ่งแสดงความสัมพันธ์  
 ระหว่างความยาวคลื่นหรือความถี่ของรังสีก่อนผ่านตัวกลางกับเปอร์เซ็นต์ความส่องผ่าน (%  
 Transmittance, % T) หรือแอบซอร์เบ้นซ์ (Absorbance, A)

เปอร์เซ็นต์ความส่องผ่าน คือ ร้อยละของความเข้มของรังสีจากต้นแสงที่สามารถผ่าน  
 สารตัวอย่างออกมาได้ ดังสมการ 2.6

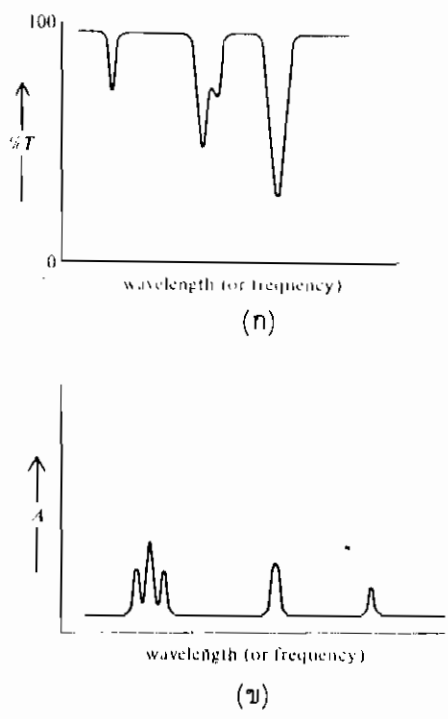
$$\% T = \frac{\text{ความเข้มของแสงหลังผ่านสารตัวอย่าง}}{\text{ความเข้มของแสงก่อนผ่านสารตัวอย่าง}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

ถ้าสารตัวอย่างไม่ได้ดูดกลืนรังสีไว้ รังสีที่ผ่านออกมาจะมีความเข้มเท่าเดิม เปอร์เซ็นต์ความส่องผ่านจะมีค่า 100% และมีความยาวคลื่นเท่าเดิม การดูดกลืนรังสีเข้าไปที่ความยาวคลื่นค่าใดก็ตาม จะทำให้รังสีที่ผ่านออกมามีปริมาณลดลง ทำให้ภาพสเปกตรัมปรากฏออกมาเป็นร่องลึก เรียกว่า ยอด (peak) หรือแถบการดูดกลืน (absorption band)

แอบซอร์เบ้นซ์คือ การวัดปริมาณการดูดกลืนรังสีของสารตัวอย่าง มีวิธีคำนวณดังสมการ 2.7

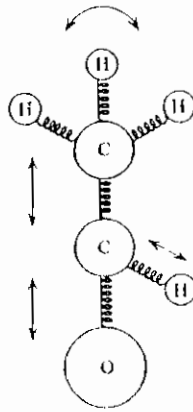
$$A = \log \left( \frac{\text{ความเข้มของรังสีหลังผ่านสารตัวอย่าง}}{\text{ความเข้มของรังสีก่อนผ่านสารตัวอย่าง}} \right) \quad \dots\dots\dots (2.7)$$

ในกรณีของการวัดเป็นแอบซอร์เบ้นซ์ ถ้าการดูดกลืนรังสีมากขึ้น สัญญาณที่ปรากฏในสเปกตรัมจะสูงขึ้น ภาพสเปกตรัมเมื่อวัดความเข้มของรังสีเป็น % T และ A แสดงไว้ในภาพ 2.3



ภาพ 2.3 สเปกตรัมที่วัดเป็น (ก) เปอร์เซ็นต์ความส่องผ่าน (ข) แอบซอร์เบ้นซ์ ที่ความยาวคลื่น (หรือความถี่) ต่าง ๆ

2.1.2 การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด อะตอมที่เชื่อมกันด้วยพันธะโคเวเลนต์มีการสั่นประจุก ลูกตุ้มผูกติดกับปลายของลวดสปริง ดังภาพ 2.4



ภาพ 2.4 การสั่นของโมเลกุลของแอซิแทลดีไฮด์

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไป พลังงานของรังสีที่ดูดกลืนเข้าไปจะทำให้พันธะยืดออก (stretch) หรืองอ (bend) มากขึ้น ดังภาพ 2.5 โมเลกุลในขณะนี้จึงเรียกว่า อยู่ในสภาวะการสั่นที่ถูกกระตุ้น (excited vibrational state) และขณะที่โมเลกุลกำลังกลับเข้าสู่สภาวะพื้น (ground state) โมเลกุลจะค่อย ๆ คายพลังงานของรังสีที่ดูดกลืนเข้าไปออกมาเป็นความร้อนอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจึงเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงการยืดหรือการงอของพันธะในโมเลกุลเมื่อดูดกลืนพลังงานรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่เป็นแสงอินฟราเรดเข้าไป

การสั่นของโมเลกุลขึ้นอยู่กับตัวแปรสองตัว คือ

- (1) มวลของอะตอมที่ปลายทั้งสองของพันธะ
- (2) ความแข็งแกร่งของพันธะ

การสั่นของโมเลกุลอาจเปรียบเทียบได้กับการสั่นของลวดสปริงที่มีลูกตุ้มผูกติดอยู่ อะตอม (หรือลูกตุ้ม) ที่มีมวลมากกว่าจะทำให้พันธะสั่นด้วยความถี่ที่ต่ำกว่า และพันธะ (หรือลวดสปริง) ที่แข็งแรงกว่าจะทำให้พันธะสั่นด้วยความถี่สูงกว่า สมการ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความถี่ของรังสีกับมวลอะตอมและความแข็งแกร่งของพันธะ

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad \dots\dots\dots (2.8)$$

เมื่อ  $\nu$  = ความถี่ของรังสีดูดกลืน, ซม.<sup>-1</sup>

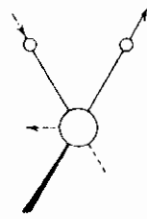
$c$  = ความเร็วแสง มีค่าเท่ากับ  $3.3 \times 10^{10}$  ซม./วินาที

$k$  = ค่าคงที่ของพันธะ

$m^*$  = มวลลดทอน (reduced mass) ของอะตอมทั้งสองที่ปลายสองข้างของ

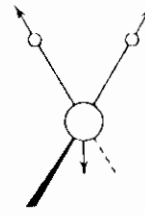
$$\text{พันธะ} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$m_1, m_2$  = มวลของอะตอมทั้งสอง



Asymmetrical stretching ( $\nu_{as}$ , CH<sub>2</sub>)

(ก)



Symmetrical stretching ( $\nu_s$ , CH<sub>2</sub>)

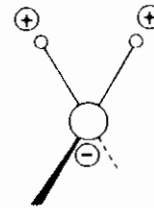
(ข)

STRETCHING VIBRATIONS



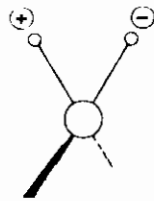
In-plane bending or scissoring ( $\delta_s$ , CH<sub>2</sub>)

(ค)



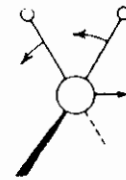
Out-of-plane bending or wagging ( $\omega$ , CH<sub>2</sub>)

(ง)



Out-of-plane bending or twisting ( $\tau$ , CH<sub>2</sub>)

(จ)



In-plane bending or rocking ( $\rho$ , CH<sub>2</sub>)

(ฉ)

BENDING VIBRATIONS

ภาพ 2.5 แบบการสั่นของหมู่—CH<sub>2</sub> (ก) การยืดอสมมาตร (ข) การยืดสมมาตร (ค) การงอในระนาบเดียวกันหรือการหนีบแบบกรรไกร (ง) การงอออกนอกระนาบหรือการกระดิก (จ) การงอออกนอกระนาบหรือการบิด (ฉ) การงอในระนาบเดียวกันหรือการโยก

หมายเหตุ ⊕ และ ⊖ หมายถึง การสั่นในทิศทางตั้งฉากกับหน้ากระดาษเข้าหาผู้อ่านและออกจากผู้อ่านตามลำดับ

สมการ 2.8 อธิบายได้ว่า ความถี่ของการสั่นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับรากที่สองของค่าคงที่ของพันธะ ( $k$ ) ค่าคงที่ของพันธะเป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับความแข็งแกร่งของพันธะ นอกจากนี้แล้วความถี่ของการสั่นยังเป็นสัดส่วนผกผันกับรากที่สองของมวลลดทอนด้วย มวลของอะตอมยิ่งมีค่ามากขึ้นเท่าใด รังสีที่จะดูดกลืนเข้าไปจะเป็นรังสีที่มีความถี่น้อยลงเท่านั้น ในทำนองเดียวกัน พันธะที่แข็งแรงเพียงใด รังสีที่จะถูกดูดกลืนจะต้องเป็นรังสีที่มีความถี่มากขึ้นเท่านั้น

จากหลักความจริงในสมการ 2.8 เราลองมาเปรียบเทียบค่าความถี่ของการสั่นของพันธะต่าง ๆ ดูบ้าง จากสมการ 2.8 จะเห็นได้ว่า ถ้าอะตอมที่ปลายทั้งสองของพันธะเหมือนกัน แต่พันธะไม่เหมือนกัน พันธะที่แข็งแรงกว่าจะต้องการพลังงานสูงกว่าเพื่อใช้ในการยืดพันธะ และเนื่องจากเลขคลื่นสอดคล้องกับระดับของพลังงาน ดังนั้นพันธะที่แข็งแรงจึงต้องการรังสีที่มีความถี่มากกว่า ตัวอย่างเช่น พันธะ  $C\equiv C$ ,  $C=C$ ,  $C-C$  ต้องการรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่น  $\sim 2,200$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 1,650$   $\text{cm}^{-1}$  และ  $\sim 1,200$   $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ

ถ้าหากอะตอมสองอะตอมเป็นอะตอมต่างชนิดกัน แต่พันธะระหว่างอะตอมทั้งสองเป็นพันธะชนิดเดียวกัน พันธะที่มีมวลลดทอนมากกว่าจะต้องการรังสีอินฟราเรดที่มีพลังงานต่ำกว่า หรือมีเลขคลื่นน้อยกว่าเพื่อใช้ในการยืดพันธะ

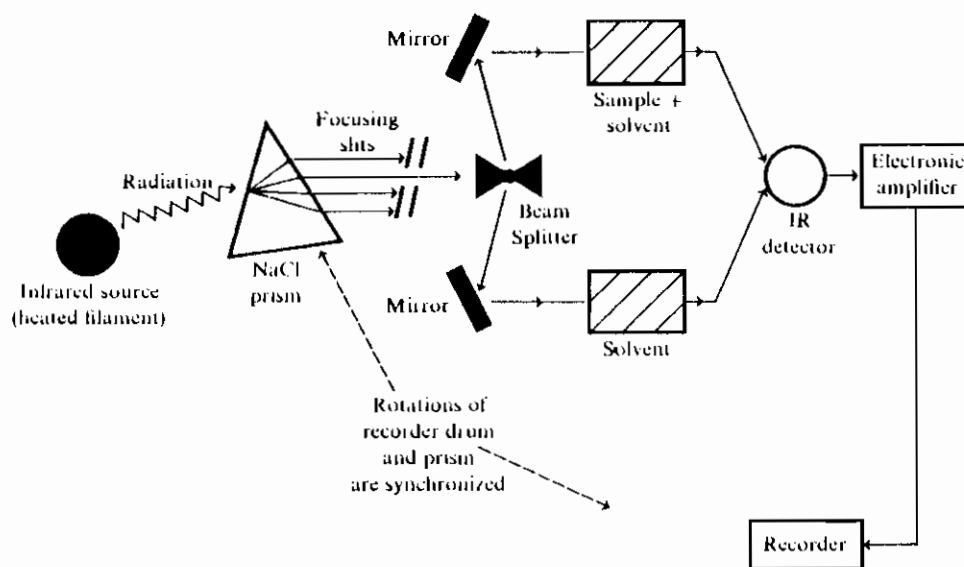
โมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมตั้งแต่สามอะตอมขึ้นไปมีการสั่นได้หลายแบบ ดังนั้นแต่ละพันธะอาจดูดกลืนพลังงานจากรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่นหลายค่า ตัวอย่างเช่น พันธะ  $O-H$  ดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่น  $3,300$   $\text{cm}^{-1}$  พลังงานที่เลขคลื่นนี้ทำให้พันธะ  $O-H$  เกิดการยืดมากขึ้น นอกจากนี้พันธะ  $O-H$  ยังดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่นประมาณ  $1,250$   $\text{cm}^{-1}$  อีกด้วย พลังงานที่เลขคลื่นนี้ทำให้พันธะ  $O-H$  เกิดการงอ

พลังงานที่ดูดกลืนเข้าไปจะมีปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับแต่ละพันธะซึ่งเกี่ยวข้องไปถึงโมเมนต์ของพันธะขณะที่ดูดกลืนพลังงานเข้าไป พันธะที่ไม่มีขั้ว เช่น  $C-H$  หรือ  $C-C$  จะให้แถบการดูดกลืนรังสีที่มีความเข้มข้นน้อย ส่วนพันธะที่มีขั้ว (polar bond) เช่น  $C=O$  จะให้แถบการดูดกลืนรังสีที่มีความเข้มข้นมาก

**2.1.3 อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์** เครื่องมือที่วัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเรียกว่า อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ ภาพ 2.6 เป็นแผนภาพแสดงการทำงานของอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดลำแสงคู่ แหล่งกำเนิดแสงอินฟราเรดจะแผ่รังสีซึ่งประกอบด้วยคลื่นแสงที่มีความยาวหลากหลายต่อเนื่องกัน เมื่อแสงอินฟราเรดผ่านปริซึมจะถูกแยกออกตามความยาวคลื่น เมื่อปริซึมหมุนจะปล่อยให้รังสีที่มีความยาวคลื่นค่าใดค่าหนึ่งเพียงค่าเดียวผ่านช่องโฟกัส (focusing slit) ออกไปที่ละค่า (จากน้อยไปหามาก) ลำแสงที่ประกอบด้วยความยาวคลื่นเพียงค่าเดียวเรียกว่า ลำแสงเอกรงค์ (monochromatic beam) ต่อจากนั้นลำแสงเอกรงค์จะถูก

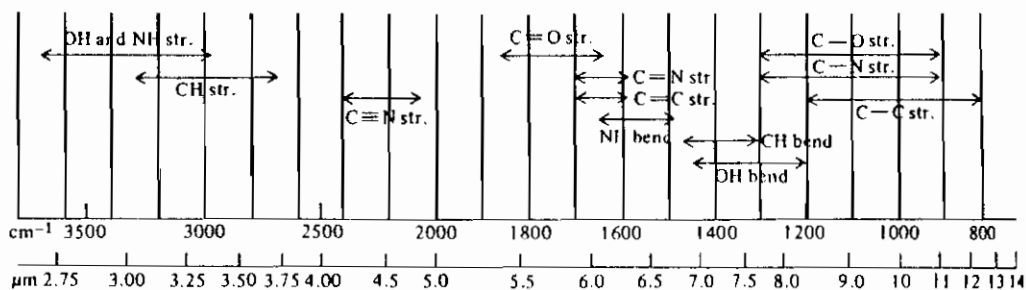


แยกออกเป็นสองทาง ลำแสงแรกจะส่งผ่านสารละลายซึ่งมีสารตัวอย่างละลายในตัวทำละลาย อีกลำแสงหนึ่งจะส่งผ่านตัวทำละลายซึ่งเป็นชนิดเดียวกับที่ใช้ละลายสารตัวอย่าง ลำแสงทั้งสองเมื่อผ่านสารละลายและตัวทำละลายแล้วจะผ่านไปยังเครื่องตรวจหาอินฟราเรด (infrared detector) ซึ่งจะทำหน้าที่หักลบความเข้มของแสงที่ผ่านตัวทำละลายออกจากความเข้มของแสงที่ผ่านสารละลาย ผลลัพธ์ที่ได้จะเป็นความเข้มของแสงที่ผ่านสารตัวอย่างเพียงอย่างเดียว สัญญาณความเข้มของแสงที่ผ่านสารตัวอย่างจะถูกบันทึกลงบนกระดาษกราฟเป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น การหมุนของปริซึมและการหมุนของม้วนกระดาษกราฟจะต้องมีความเร็วที่ได้จังหวะสัมพันธ์กัน เพื่อว่าความสูงที่อ่านได้จะได้ตรงกันกับค่าความยาวคลื่นบนแผ่นกราฟ นอกจากนี้เซลล์ที่บรรจุสารละลายหรือตัวทำละลาย และชิ้นส่วนอื่น ๆ ที่เป็นทางผ่านของแสงในอินฟราเรด-สเปกโตรมิเตอร์จะทำด้วยโลหะเฮไลต์ เช่น โซเดียมคลอไรด์ โพแทสเซียมคลอไรด์ เป็นต้น ดังนั้นเมื่อใช้เซลล์เหล่านี้จึงต้องใช้ความระมัดระวังและห้ามถูกน้ำโดยเด็ดขาด ควรเก็บเซลล์เหล่านี้ไว้ในโถดูดความชื้น (desiccator) เมื่อต้องการทำให้แห้งปราศจากตัวทำละลายควรใช้วิธีเป่าด้วยแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน การที่ต้องใช้เซลล์ที่ทำด้วยโลหะเฮไลต์ก็เพราะว่ารังสีอินฟราเรดจะไม่ส่องผ่านวัสดุที่ทำด้วยแก้ว



ภาพ 2.6 อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

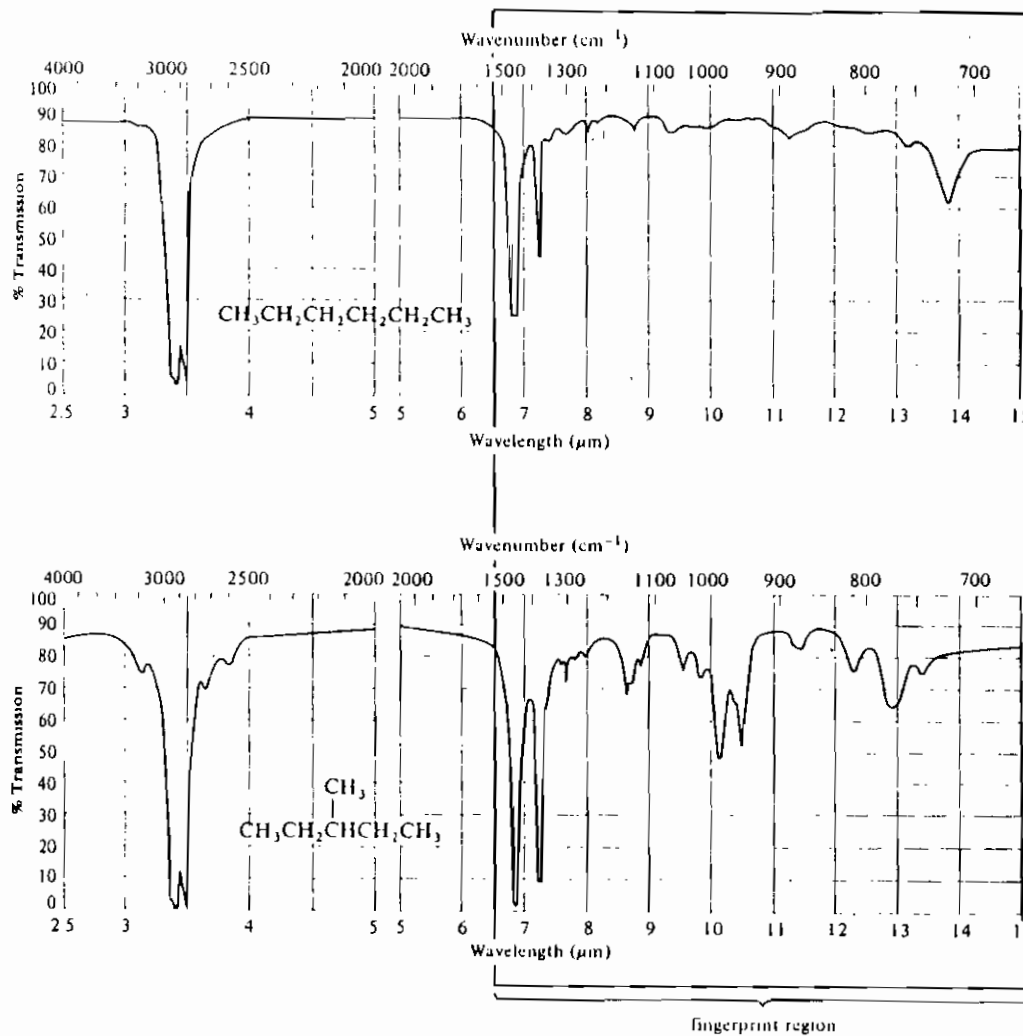
**2.1.4 ประโยชน์จากอินฟราเรดสเปกตรัม** อินฟราเรดสเปกตรัมช่วยให้เราทราบโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยบอกว่าในสารตัวอย่างมีหรือไม่มีหมู่ฟังก์ชันนัลใดบ้าง ในโมเลกุลของสารตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันนัลแต่ละหมู่จะปรากฏเป็นแถบการดูดกลืนรังสีที่เฉพาะแห่งและมีลักษณะเฉพาะตัว ภาพ 2.7 เป็นแผนภาพแสดงความถี่ของอินฟราเรดที่พันธะในหมู่ฟังก์ชันนัลต่าง ๆ เกิดการยืดหรือการงอ จากแผนภาพจะเห็นได้ว่า สัญญาณที่เกิดจากการยืดของพันธะ O—H และ N—H อยู่ระหว่างเลขคลื่น 2,970–3,700  $\text{cm}^{-1}$  (2.7–3.3  $\mu\text{m}$ ) ถ้าสเปกตรัมของสารตัวอย่างมีการดูดกลืนรังสีในบริเวณนี้ เราควรตั้งข้อสงสัยไว้ว่า สารตัวอย่างนั้นอาจมีหมู่—OH หรือหมู่—NH อยู่ในโมเลกุล แต่ถ้าบริเวณนี้ไม่มีการดูดกลืนรังสีเลย ก็จะสรุปได้ว่าไม่มีหมู่—OH หรือหมู่—NH อยู่ในโมเลกุลอย่างแน่นอน



ภาพ 2.7 ช่วงความถี่ที่เกิดจากการยืดหรือการงอของพันธะในหมู่ฟังก์ชันนัลต่าง ๆ

บริเวณเลขคลื่นระหว่าง 1,500 ถึง 4,000  $\text{cm}^{-1}$  (2.5  $\mu\text{m}$  ถึงประมาณ 6.5  $\mu\text{m}$ ) ซึ่งเป็นบริเวณด้านซ้ายของสเปกตรัม เป็นส่วนที่มีประโยชน์ในการบ่งชี้ว่ามีหมู่ฟังก์ชันนัลใดในโมเลกุล แถบการดูดกลืนรังสีที่ปรากฏในบริเวณนี้เกิดจากการยืดของพันธะ บริเวณทางด้านขวาของเลขคลื่น 1,500  $\text{cm}^{-1}$  เป็นบริเวณที่ค่อนข้างซับซ้อนเพราะเกิดการสั่นทั้งสองแบบคือการยืดและการงอ ในบริเวณทางด้านขวาของเลขคลื่น 1,500  $\text{cm}^{-1}$  นี้จึงไม่สามารถบอกได้แน่ชัดว่าแถบการดูดกลืนรังสีแถบใดเกิดจากการสั่นของหมู่ฟังก์ชันนัลใด สารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีเอกลักษณ์ของแถบการดูดกลืนรังสีที่บริเวณด้านขวาของเลขคลื่น 1,500  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งไม่เหมือนกันเลย บริเวณด้านขวาของเลขคลื่น 1,500  $\text{cm}^{-1}$  จึงมีชื่อเรียกว่า บริเวณลายนิ้วมือ (fingerprint region) ถึงแม้ว่าสารอินทรีย์สองชนิดที่คล้ายกันและมีแถบการดูดกลืนรังสีที่บริเวณด้านซ้ายของสเปกตรัมคล้ายกันมาก ถ้าสารอินทรีย์ทั้งสองชนิดเป็นสารชนิดเดียวกันต้องมีแถบการดูดกลืนรังสีที่บริเวณลายนิ้วมือเหมือนกันด้วย ภาพ 2.8 เป็นภาพสเปกตรัมของแอลเคนสองชนิดคือ n-hexane และ 3-methylpentane ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเหมือนกันคือ  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  จึง

สังเกตว่าสเปกตรัมของสารอินทรีย์ทั้งสองชนิดมีแถบการดูดกลืนรังสีระหว่าง 1,250 ถึง 4,000  $\text{cm}^{-1}$  ( $2.5 \mu\text{m}$  ถึงประมาณ  $8 \mu\text{m}$ ) คล้ายกันมาก แต่บริเวณลายนิ้วมือไม่เหมือนกันเลย



ภาพ 2.8 อินฟราเรดสเปกตรัมของเฮกเซน และ 3-เมทิลเพนเทน

การตีความหมายอินฟราเรดสเปกตรัมอาจจะประสบปัญหาบ้าง เช่น แถบการดูดกลืนรังสีของหมู่ฟังก์ชันัลสองหมู่อาจเกิดการซ้อนกัน หรือแถบการดูดกลืนรังสีอาจจะปรากฏห่างออกไปจากตำแหน่งที่ควรจะเป็น ปัญหาเหล่านี้ อาจจะมีสาเหตุมาจากคอนจูเกชัน (conjugation) การดึงคู่อิเล็กตรอนของหมู่อะตอมที่เกาะกับหมู่ฟังก์ชันัลนั้น ความเครียดเชิงมุม (angle strain) ความเครียดแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals strains) พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) หรือความเข้าใจผิดอันเนื่องมาจากการปรากฏของแถบการดูดกลืนรังสีของหมู่ฟังก์ชันัลอื่น ต่อไปนี้




เราจะได้รู้จักตำแหน่งและคัมกับลักษณะแถบการดูดกลืนรังสีของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ จากข้อมูลในตาราง 2.1

### 2.1.4.1 ไฮโดรคาร์บอน

(1) **พันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน** การยืดของพันธะระหว่าง  $sp^3$ -คาร์บอน กับ  $sp^3$ -คาร์บอน (พันธะ C—C) มักจะปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีความเข้มข้นอยู่ที่บริเวณ 1,100–1,300  $\text{cm}^{-1}$  (7.7–9.1  $\mu$ ) การยืดของพันธะระหว่าง  $sp^2$ -คาร์บอน กับ  $sp^2$ -คาร์บอน (พันธะ C=C) ของแอลคีน จะปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีที่บริเวณ 1,610–1,680  $\text{cm}^{-1}$  (5.95–6.2  $\mu$ ) แต่อาจเลื่อนไปที่ 1,600  $\text{cm}^{-1}$  ถ้ามีคอนจูเกชัน ส่วนการยืดของพันธะ C=C ในวงเบนซีนจะปรากฏที่ 1,500–1,600  $\text{cm}^{-1}$  (6.25–6.67  $\mu$ ) การยืดของพันธะระหว่าง  $sp$ -คาร์บอน กับ  $sp$ -คาร์บอน (พันธะ C≡C) ให้แถบการดูดกลืนรังสีที่ 2,100–2,260  $\text{cm}^{-1}$  (4.4–4.8  $\mu$ ) (ภาพ 2.9) ถ้าแอลคีนหรือแอลไคน์มีลักษณะสมมาตร จะไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีของการยืดพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน เพราะการสั่นของโมเลกุลที่สมมาตรจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ซึ่งเป็นสาเหตุของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โดยทั่วไปแล้วแถบการดูดกลืนรังสีอันเนื่องมาจากการสั่นของพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจนจะให้ข้อมูลที่มีประโยชน์มากกว่า

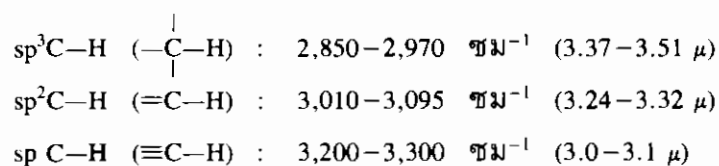
ตาราง 2.1 ความถี่ของรังสีอินฟราเรดที่ถูกกลืนโดยหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ

Compound Type	Bond Type	Wave Number (Frequency), $\bar{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$ (Intensity in Parentheses)	Wavelength $\lambda$ , $\mu$
Alkane	$\begin{array}{c} \text{—C—H} \\   \end{array}$	2,850–2,970 (s)* 1,340–1,470 (s)	3.37–3.51 6.8–7.5
Alkane	$\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\   \end{array}$	1,100–1,300 (w)	7.7–9.1
Alkane	$\begin{array}{c} \text{—C—D} \\   \end{array}$	~2,200 (s)	4.55
Alkene	$\text{=C—H}$	3,010–3,095 (m) 675–995 (s)	3.24–3.32 10.1–14.8
Alkene	$\begin{array}{c} \diagdown \text{C}=\text{C} \diagup \end{array}$	1,610–1,680 (v)	5.95–6.2
Alkyne	$\text{≡C—H}$	3,200–3,300 (s)	3.0–3.1
Alkyne	$\text{—C≡C—}$	2,100–2,260 (v)	4.4–4.8

Compound Type	Bond Type	Wave Number (Frequency), $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$ (Intensity in Parentheses)	Wavelength $\lambda$ , $\mu$
Aromatic	Ar-H	3,010–3,100 (m) 690–900 (s)	3.24–3.33 11.1–14.5
Aromatic ring	C=C	1,500–1,600 (v)	6.25–6.67
Monomeric alcohol, phenol	–O–H	3,590–3,650 (v)	2.74–2.79
Hydrogen-bonded alcohol, phenol	–O–H	3,200–3,600 (v)	2.8–3.1
Monomeric carboxylic acid	–O–H	3,500–3,650 (m)	2.79–2.86
Hydrogen-bonded carboxylic acid	–O–H	2,500–3,000 (v, broad)	3.7–4.0
Amine, amide	–N–H	3,300–3,500 (m)	2.79–3.1
Amine, amide		1,180–1,360 (s)	7.4–8.5
Nitrile	–C≡N	2,210–2,280 (s)	4.4–4.8
Alcohol, ester, carboxylic acid		1,050–1,300 (s)	7.7–9.5
Aldehyde, ketone, carboxylic acid, ester		1,690–1,760 (s)	5.7–5.9
Nitro compound	–NO <sub>2</sub>	1,500–1,570 (s) 1,300–1,370 (s)	6.4–6.67 7.3–7.7

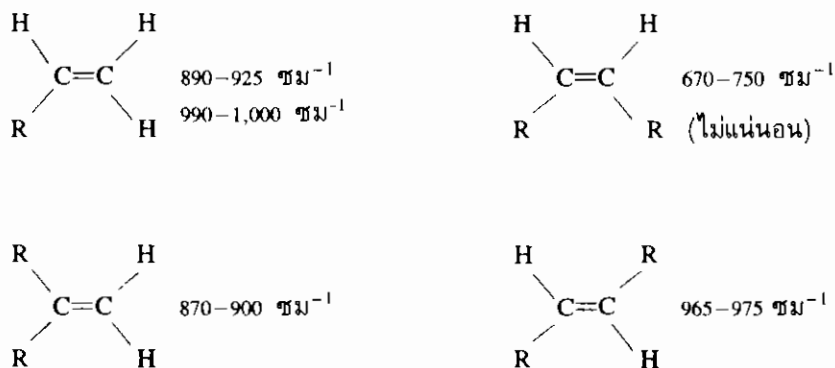
\* s = strong, m = moderate, w = weak, v = variable.

(2) พันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน สารอินทรีย์เกือบทุกชนิดมีพันธะ C–H แถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดอันเนื่องมาจากการยืดของพันธะ C–H จะปรากฏให้เห็นที่บริเวณ 2,850–3,300  $\text{cm}^{-1}$  (3.0–3.5  $\mu$ ) ตำแหน่งของแถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C–H สามารถบอกชนิดของไฮบริดเซชันของคาร์บอนได้ว่าเป็น  $sp$  หรือ  $sp^2$  หรือ  $sp^3$  (ภาพ 2.10) ดังนี้

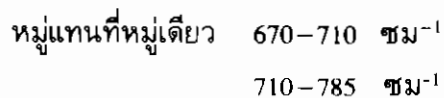


แถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเนื่องมาจากการงอของพันธะ C—H ซึ่งปรากฏที่ความถี่ต่ำ ๆ สามารถบอกโครงสร้างได้ กล่าวคือ หมู่เมทิลและหมู่เมทิลีนจะดูดกลืนรังสีที่ความถี่ประมาณ 1,430–1,470  $\text{cm}^{-1}$  สำหรับหมู่เมทิลจะมีแถบการดูดกลืนรังสีอีกแห่งหนึ่งที่ความถี่ประมาณ 1,375  $\text{cm}^{-1}$  หมู่ไอโซโพรพิลจะปรากฏในอินฟราเรดสเปกตรัมเป็นแถบดูดกลืนรังสีคู่ซึ่งมีความเข้มพอ ๆ กันที่ความถี่ประมาณ 1,370 และ 1,385  $\text{cm}^{-1}$  (และมักจะปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีอีกแห่งหนึ่งที่ 1,170  $\text{cm}^{-1}$  ด้วย) ส่วน *tert*-butyl จะปรากฏเป็นแถบการดูดกลืนรังสีคู่เช่นเดียวกัน แต่มีความเข้มไม่เท่ากันที่ความถี่ 1,370  $\text{cm}^{-1}$  (เข้มมาก) และ 1,395  $\text{cm}^{-1}$  (เข้มปานกลาง) (ภาพ 2.10)

การงอของพันธะ =C—H ของแอลคีนและวงแอโรแมติก จะมีทั้งการงอในระนาบเดียวกัน (in-plane bending) และการงอออกนอกระนาบ (out-of-plane bending) การงอออกนอกระนาบจะให้ข้อมูลที่มีประโยชน์มากกว่า ถ้าเป็นแอลคีน การงอออกนอกระนาบจะปรากฏเป็นแถบการดูดกลืนรังสีที่เข้มมากที่ความถี่บริเวณ 800–1,000  $\text{cm}^{-1}$  ตำแหน่งที่แน่นอนจะขึ้นอยู่กับชนิด จำนวนของหมู่แทนที่ และสเตอริโอเคมีของแอลคีน (ภาพ 2.11) ดังนี้



สำหรับวงแอโรแมติก การงอออกนอกระนาบของพันธะ =C—H จะปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีที่เข้มมากบริเวณ 670–870  $\text{cm}^{-1}$  ตำแหน่งที่แน่นอนของแถบการดูดกลืนรังสีจะขึ้นอยู่กับจำนวนและตำแหน่งของหมู่แทนที่ที่วงเบนซีน (ภาพ 2.12) ดังนี้



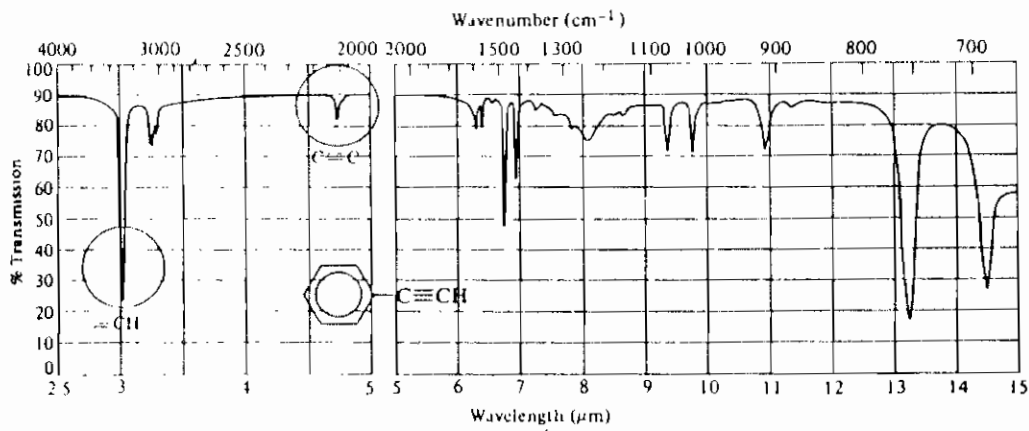
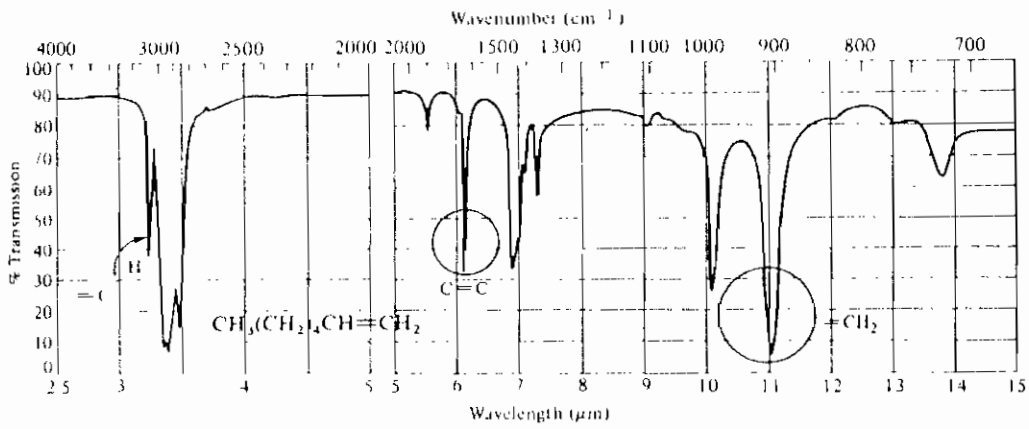
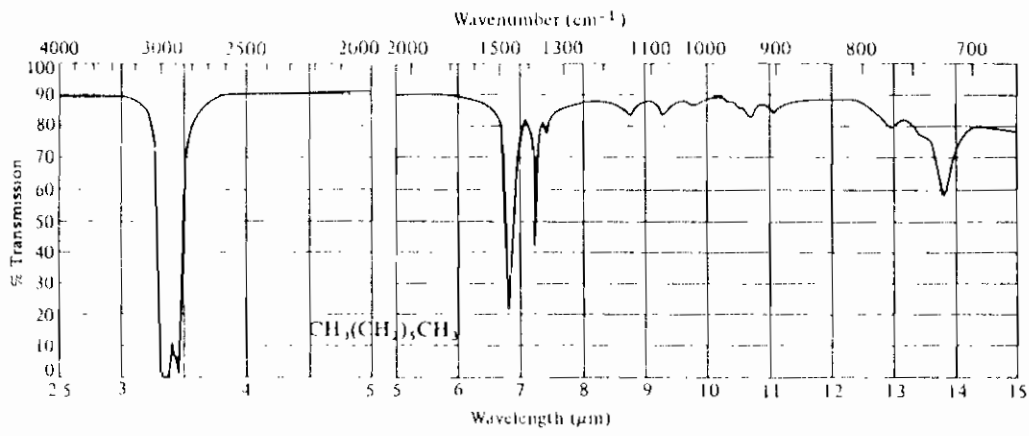
หมู่แทนที่สองหมู่	ตำแหน่งออร์โท	735–770	ซม <sup>-1</sup>
	ตำแหน่งเมตา	680–710	ซม <sup>-1</sup>
		750–810	ซม <sup>-1</sup>
		855–895	ซม <sup>-1</sup>
	ตำแหน่งพารา	780–840	ซม <sup>-1</sup>

ถ้าหากเรามีอินฟราเรดสเปกตรัมของไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่ง เราจะทราบได้อย่างไรว่าเป็นสเปกตรัมของแอลกอฮอล์หรือของแอลิฟติกลิวัน ความแตกต่างของสเปกตรัมของแอลกอฮอล์และแอลิฟติกจะสังเกตได้จากภาพ 2.10 การดูดกลืนรังสีของสารประกอบแอลิฟติกจะเข้มข้นมากที่สุดที่ความถี่สูง ๆ และจะไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีที่ความถี่ต่ำกว่า 900 ซม<sup>-1</sup> ส่วนแถบการดูดกลืนรังสีของสารประกอบแอลกอฮอล์จะปรากฏเข้มข้นที่ความถี่ต่ำ ๆ ซึ่งเกิดจากการงอออกนอกระนาบของพันธะ =C–H ที่ความถี่บริเวณ 650–900 ซม<sup>-1</sup> นอกจากนี้วงแอลกอฮอล์จะปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีอันเนื่องมาจากการยืดของพันธะ =C–H ที่ความถี่ประมาณ 3,010–3,100 ซม<sup>-1</sup> และมักจะปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีอันเนื่องมาจากการยืดของพันธะ C=C ที่ 1,500–1,600 ซม<sup>-1</sup> และการงอในระนาบของพันธะ =C–H ที่บริเวณ 690–900 ซม<sup>-1</sup> อีกด้วย

สำหรับแอลคีน แถบการดูดกลืนรังสีอันเนื่องมาจากการยืดของพันธะ =C–H จะปรากฏที่ 3,010–3,095 ซม<sup>-1</sup> และจากการงอออกนอกระนาบของพันธะ =C–H จะปรากฏที่ 675–995 ซม<sup>-1</sup>

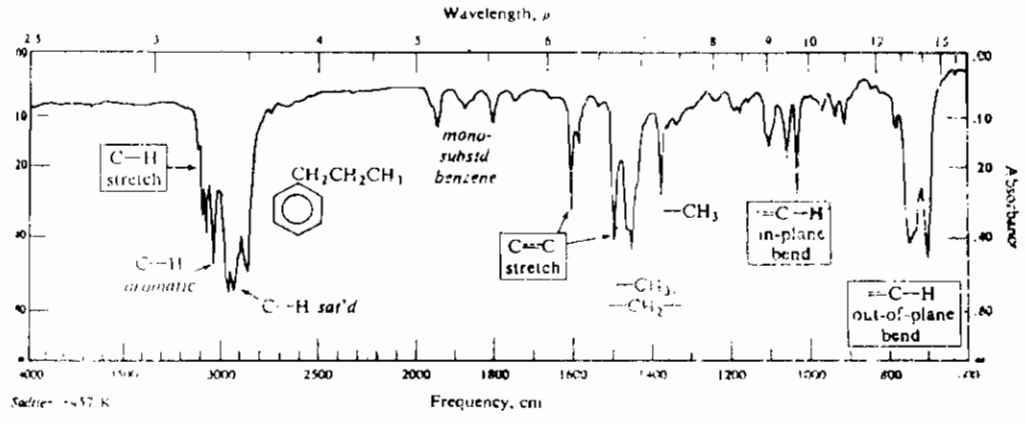
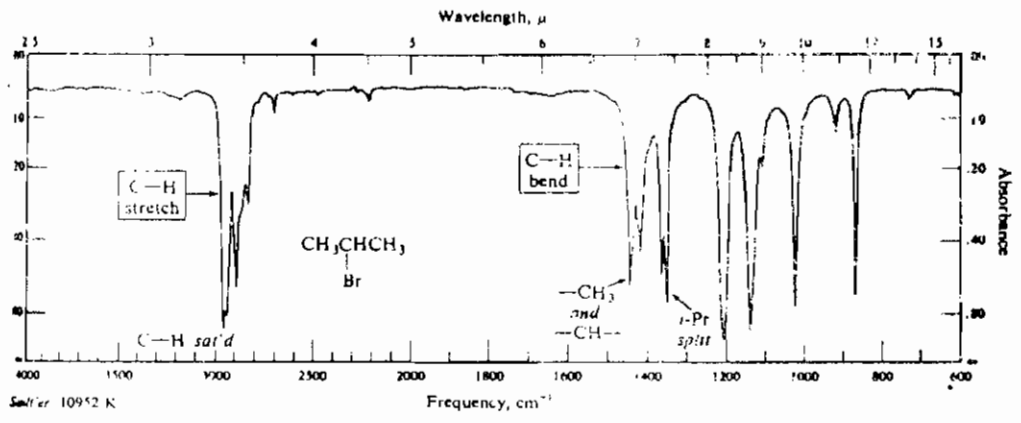
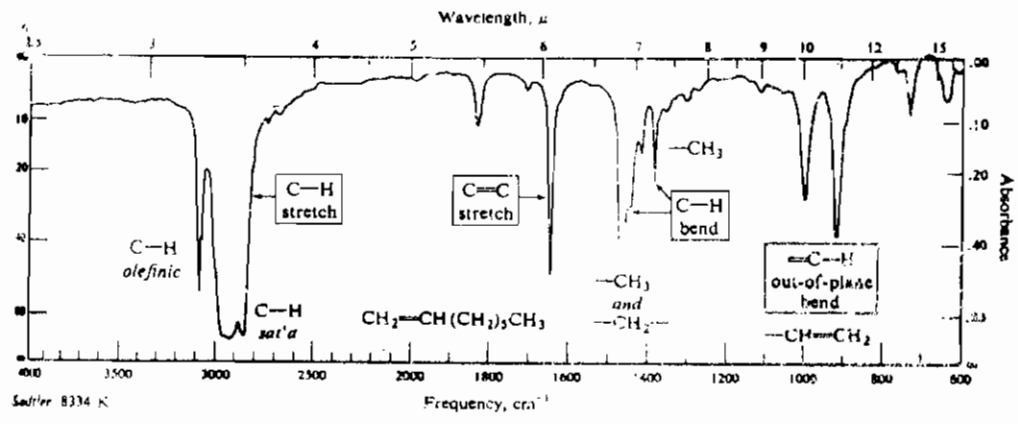
สำหรับแอลไคน์ที่มีพันธะสามที่ปลายสุดของโซ่ (RC≡CH) จะมีแถบการดูดกลืนรังสีที่เข้มข้นมาก อันเนื่องมาจากการยืดของพันธะ ≡C–H ที่บริเวณ 3,200–3,300 ซม<sup>-1</sup> และจากการยืดของพันธะ C≡C ที่บริเวณ 2,100–2,260 ซม<sup>-1</sup> แอลไคน์ที่มีหมู่แทนที่สองหมู่ จะไม่มีแถบดูดกลืนรังสีที่บริเวณ 3,200–3,300 ซม<sup>-1</sup> และถ้าหมู่แทนที่ทั้งสองคล้ายกันมาก อาจจะไม่มีการดูดกลืนรังสีที่ 2,100–2,260 ซม<sup>-1</sup>

ภาพ 2.9 แสดงการดูดกลืนรังสีของพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอน และพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจนของแอลเคน แอลคีน และแอลไคน์

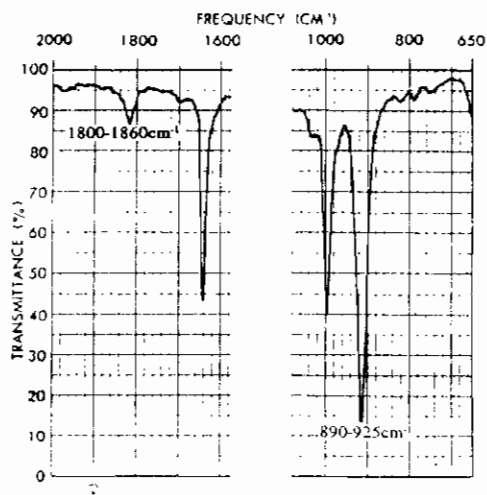


ภาพ 2.9 อินฟราเรดสเปกตรัมของเฮกเซน, 1-เฮกซีน และฟีนิลอีไทม์

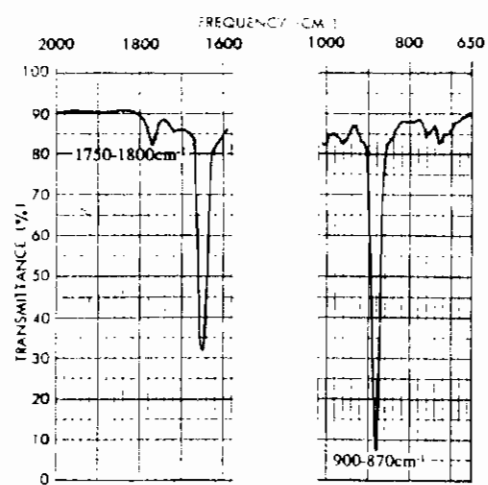




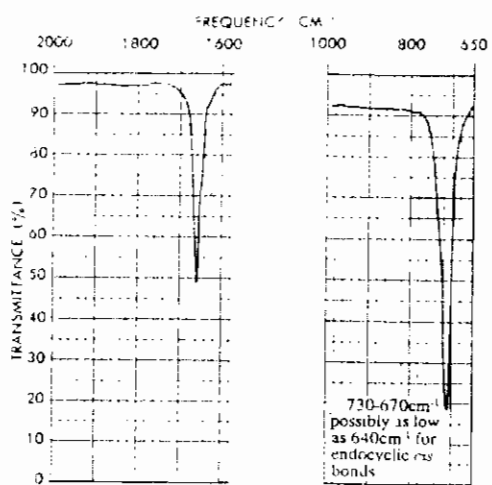
ภาพ 2.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของ 1-octene, isopropyl bromide และ n-butylbenzene



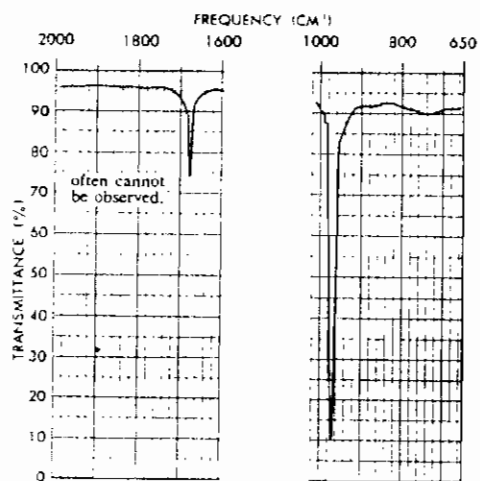
(n)



(ni)



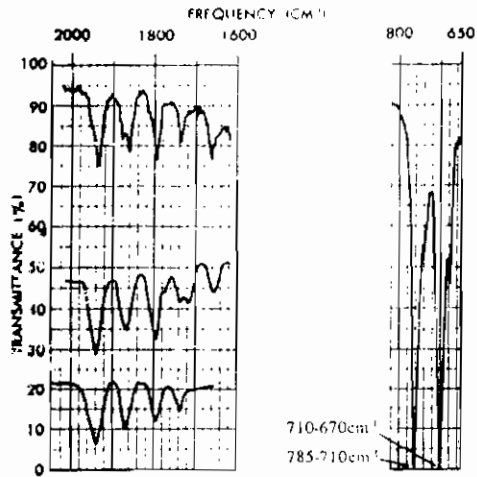
(ค)



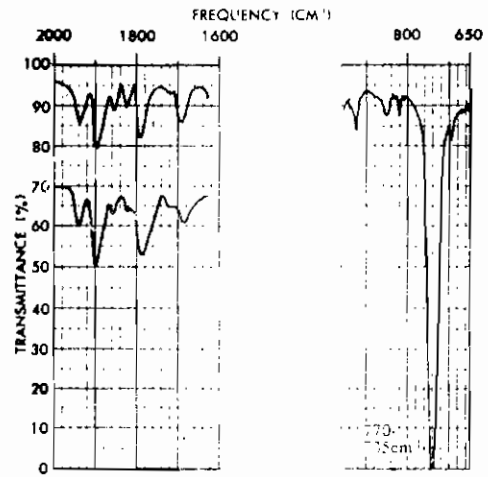
(ง)

ภาพ 2.11 อินฟราเรดสเปกตรัมของแอลคีนจากการงอของพันธะ =C-H

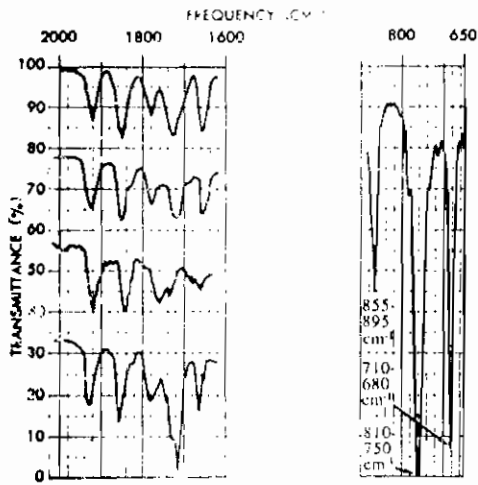
(n)  $RCH=CH_2$  (ni)  $R_2C=CH_2$  (ค) *cis*  $RCH=CHR$  (ง) *trans*  $RCH=CHR$



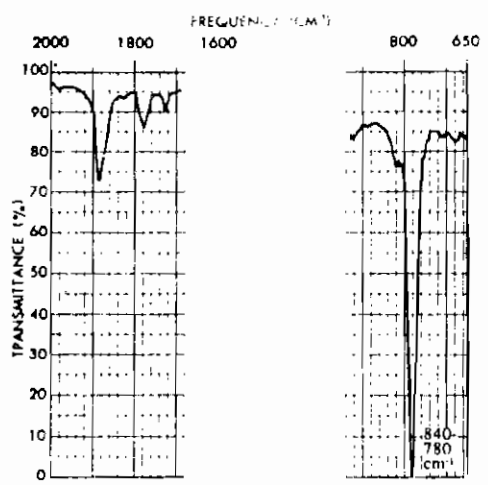
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพ 2.12 อินฟราเรดสเปกตรัมของวงเบนซีน

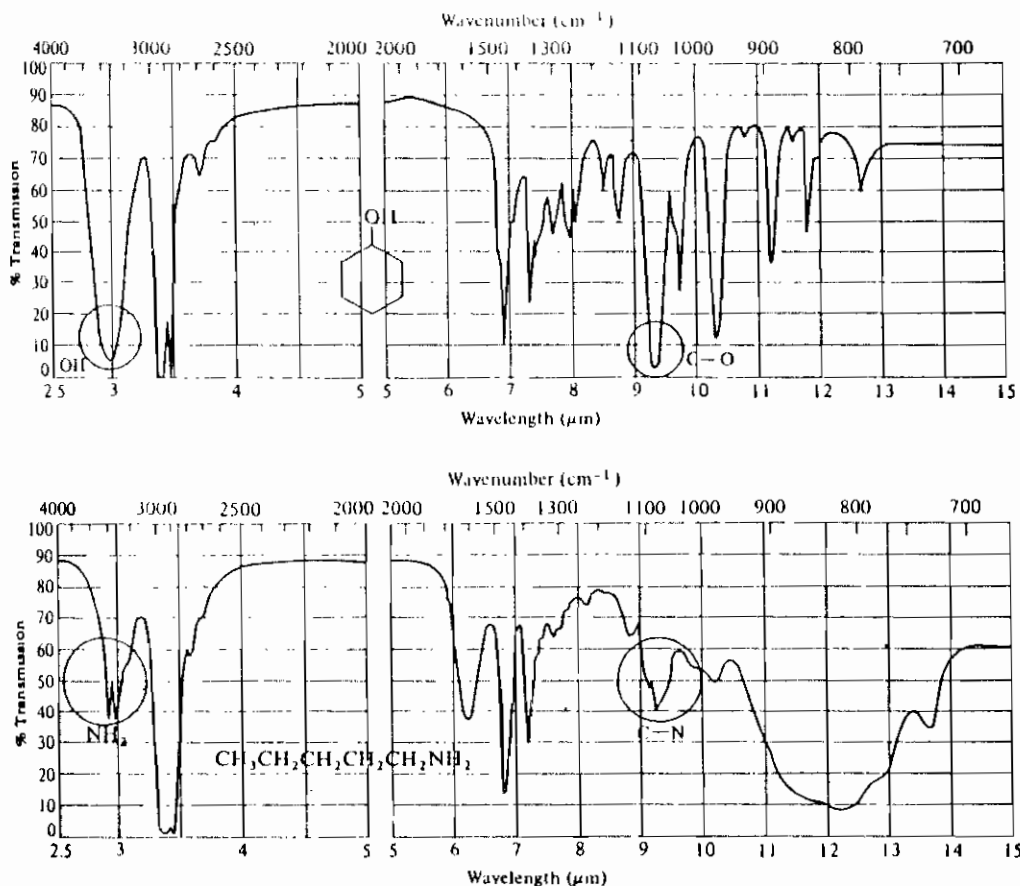
(ก) มีหมู่แทนที่หมู่เดียว

(ข) หมู่แทนที่สองหมู่ตำแหน่งออร์โท

(ค) หมู่แทนที่สองหมู่ตำแหน่งเมตา

(ง) หมู่แทนที่สองหมู่ตำแหน่งพารา

2.1.4.2 แอลกอฮอล์และอะมีน ทั้งแอลกอฮอล์ (alcohol) และอะมีน (amine) จะปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดสองแห่งซึ่งเป็นผลมาจากการยืดของพันธะ O—H (หรือ N—H) และพันธะ C—O (หรือ C—N) แถบการดูดกลืนรังสีซึ่งเกิดจากการยืดของพันธะ C—O และ C—N มีลักษณะแคบและกว้าง (broad) อยู่ที่เลขคลื่น 1,050–1,360  $\text{cm}^{-1}$  (7.4–9.5  $\mu\text{m}$ ) ในบริเวณปลายนิ้วมือของอินฟราเรดสเปกตรัม (มักเป็นการยากที่จะชี้ชัดลงไปว่าแถบการดูดกลืนรังสีซึ่งเกิดจากการยืดของพันธะ C—O และ C—N) แต่แถบการดูดกลืนรังสีซึ่งเกิดจากการยืดของพันธะ O—H และ N—H มีลักษณะเฉพาะตัวปรากฏที่เลขคลื่น 3,200–3,600  $\text{cm}^{-1}$  (2.8–3.1  $\mu\text{m}$ ) ซึ่งอยู่ถัดไปทางซ้ายของแถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C—H ไปเล็กน้อย



ภาพ 2.13 อินฟราเรดสเปกตรัมของ cyclohexanol และ pentanamine

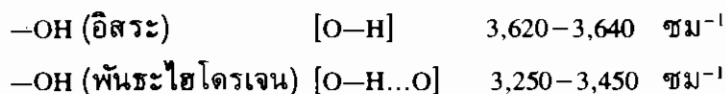
ภาพ 2.13 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของแอลกอฮอล์เปรียบเทียบกับอะมีน แถบการดูดกลืนรังสีของ O—H และ N—H มีเครื่องหมายวงกลมแสดงไว้อย่างชัดเจน เนื่องจากออกซิเจนอะตอมมีสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่าไนโตรเจนอะตอม การยืดของพันธะ O—H จึงทำ

ให้โมเมนต์ของพันธะเปลี่ยนแปลงไปมากกว่าการยึดของพันธะ N—H จากภาพ 2.10 จะเห็นว่า แถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ O—H เข้มกว่าของพันธะ N—H

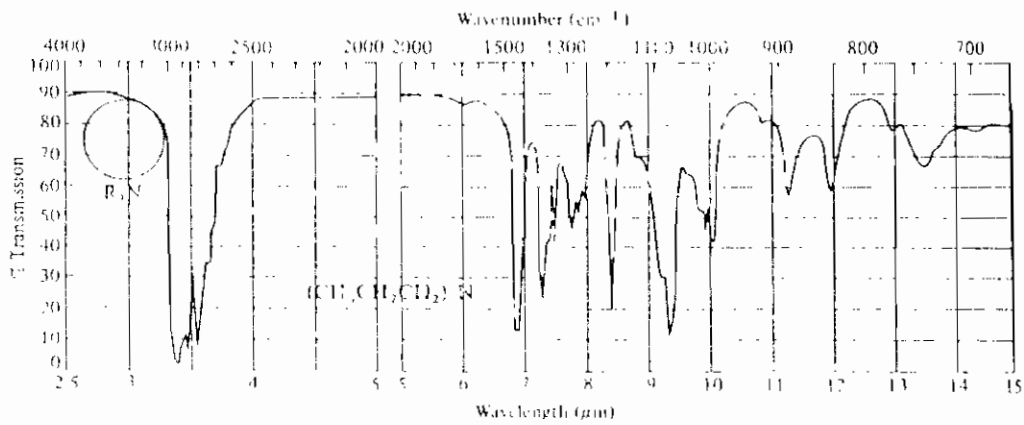
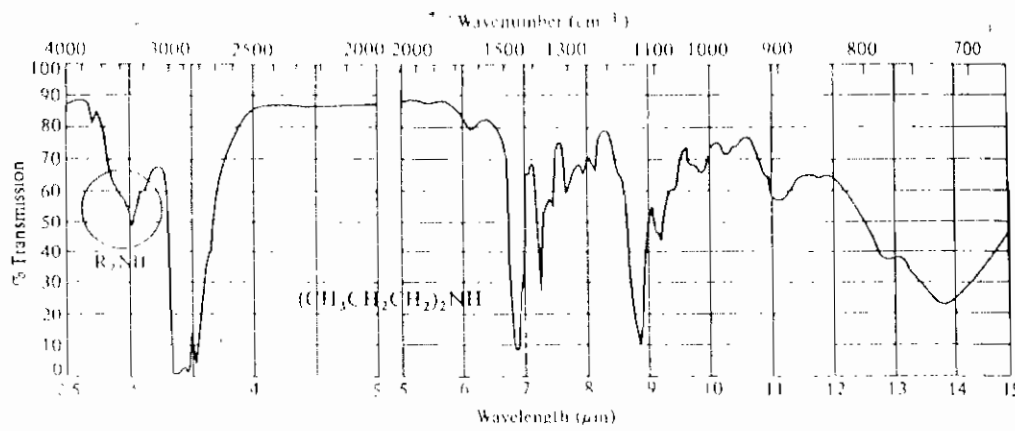
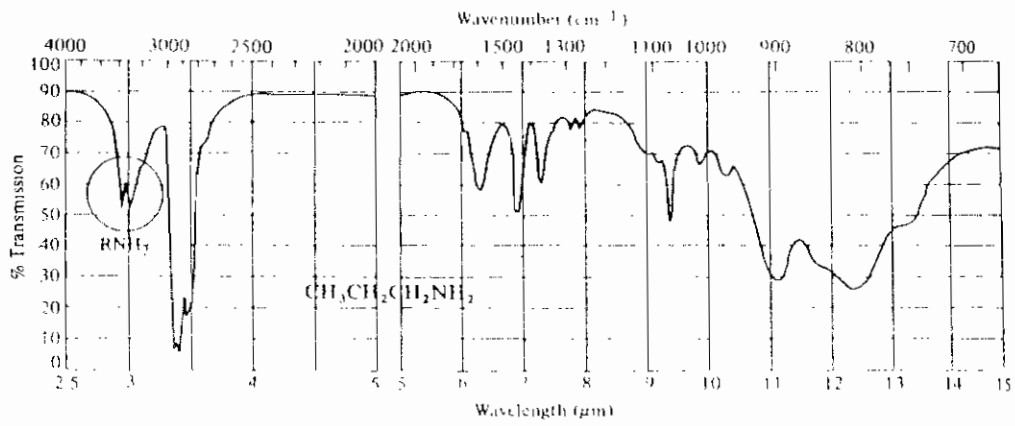
อะมีนปฐมภูมิ ( $\text{RNH}_2$ ) มีไฮโดรเจนสองอะตอมเกาะอยู่กับไนโตรเจนหนึ่งอะตอม แถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ N—H ใน  $\text{RNH}_2$  จะปรากฏให้เห็นเป็นแถบคู่ อะมีนทุติยภูมิ ( $\text{R}_2\text{NH}$ ) มีไฮโดรเจนอะตอมเดียวเกาะอยู่กับไนโตรเจนหนึ่งอะตอม แถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ N—H ใน  $\text{R}_2\text{NH}$  จะปรากฏให้เห็นเป็นแถบเดี่ยว ส่วนอะมีนตติยภูมิไม่มีพันธะ N—H ดังนั้นจะไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีในบริเวณ  $3,300\text{--}3,500\text{ cm}^{-1}$  ดังภาพ 2.11

พันธะไฮโดรเจนสามารถเปลี่ยนตำแหน่งและลักษณะของแถบการดูดกลืนรังสีได้ ภาพ 2.13 และ 2.14 เป็นสเปกตรัมของแอลกอฮอล์และอะมีนที่บริสุทธิ์ ไม่ได้เจือตัวทำละลายซึ่งทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนมาก จึงสังเกตแถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ O—H ในภาพ 2.10 มีลักษณะเป็นแถบกว้างที่เลขคลื่นประมาณ  $3,330\text{ cm}^{-1}$  ( $3.0\text{ }\mu\text{m}$ ) ถ้าพันธะไฮโดรเจนเกิดไม่มาก จะได้แถบการดูดกลืนรังสีที่มีลักษณะแหลมและมีความเข้มข้นลงที่เลขคลื่นประมาณ  $3,600\text{ cm}^{-1}$  ( $2.75\text{ }\mu\text{m}$ )

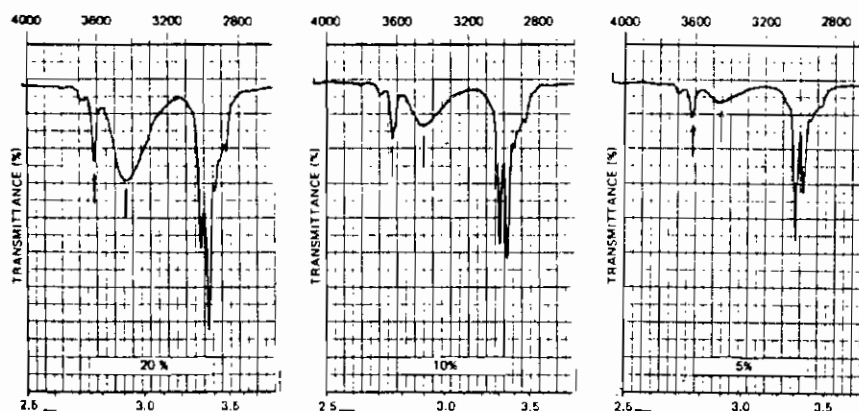
ภาพ 2.15 เป็นอินฟราเรดสเปกตรัมของ *tert*-butyl alcohol ในตัวทำละลายคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (คาร์บอนเตตระคลอไรด์เป็นตัวทำละลายที่ใช้กันมากในการศึกษาอินฟราเรด เพราะว่าคาร์บอนเตตระคลอไรด์เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีและให้แสงอินฟราเรดผ่านบริเวณช่วงคลื่นที่สำคัญ ๆ) จากสเปกตรัมทางซ้ายของภาพ 2.15 แถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ O—H อยู่ที่เลขคลื่น  $3,440\text{ cm}^{-1}$  และมีแถบการดูดกลืนรังสีใกล้เคียง ๆ กันอีกแถบหนึ่งที่เลขคลื่น  $3,620\text{ cm}^{-1}$  เมื่อสารละลายเจือจางลง แถบการดูดกลืนรังสีที่  $3,620\text{ cm}^{-1}$  มีความเข้มข้นเมื่อเปรียบเทียบกับแถบการดูดกลืนรังสีที่  $3,440\text{ cm}^{-1}$  แถบการดูดกลืนรังสีทั้งสองแถบนี้เกิดจากการยึดของพันธะ O—H แถบการดูดกลืนรังสีที่ความยาวคลื่นสั้นกว่า (พลังงานสูงกว่า) เกิดจากการยึดของพันธะ O—H อิสระ การยึดของพันธะ O—H ที่มีพันธะไฮโดรเจนจะเกิดที่พลังงานต่ำกว่า กล่าวคือ



เมื่อสารละลายเจือจางมากขึ้น โมเลกุลของแอลกอฮอล์จะเป็นอิสระปราศจากพันธะไฮโดรเจนยิ่งขึ้น



ภาพ 2.14 อินฟราเรดสเปกตรัมของ *n*-propylamine, dipropylamine และ tripropylamine



ภาพ 2.15 อินฟราเรดสเปกตรัมของ *tert*-butyl alcohol ละลายในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กัน

2.1.4.3 อีเทอร์ อีเทอร์ (ether) แสดงแถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C—O ที่เลขคลื่นบริเวณ  $1,050-1,300 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.7-9.5 \mu$ ) ซึ่งอยู่ในบริเวณลายนิ้วมือ การดูดกลืนเข้มมากและมีลักษณะกว้าง (ภาพ 2.16)

#### การยึดของพันธะ C—O :

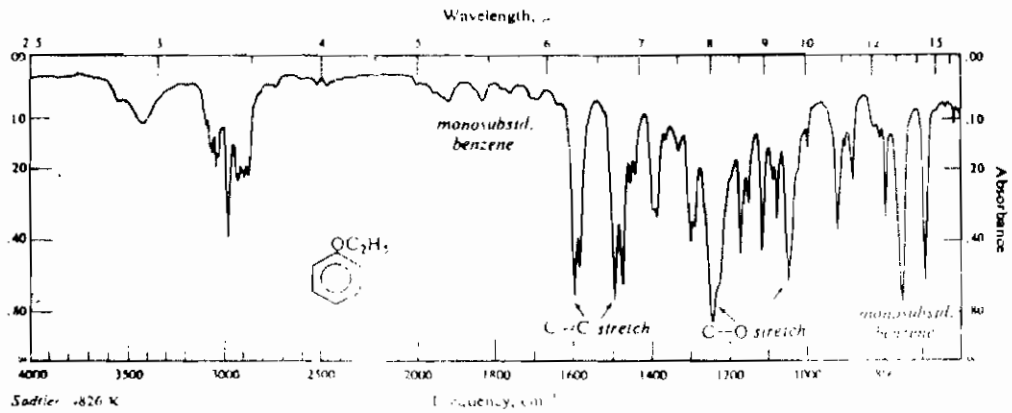
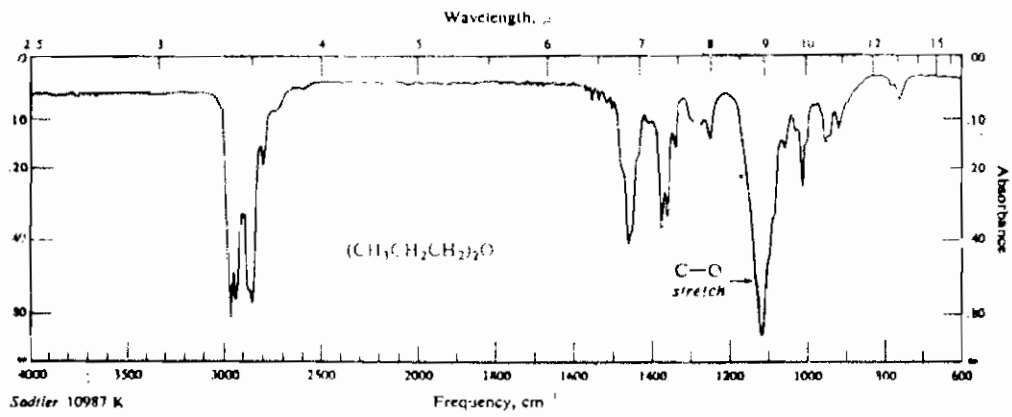
แอลคิลอีเทอร์  $1,060-1,150 \text{ cm}^{-1}$

แอริลอีเทอร์และไวนิลอีเทอร์  $1,200-1,275 \text{ cm}^{-1}$

(และมีอีกแถบหนึ่งที่มีความเข้มข้นน้อยกว่าที่  $1,020-1,075 \text{ cm}^{-1}$ )

เนื่องจากออกซิเจนอะตอมมีสภาพไฟฟ้าลบ (electronegativity) สูงกว่าคาร์บอนอะตอม ดังนั้นการยึดของพันธะ C—O จึงทำให้ค่าโมเมนต์ของพันธะสูงขึ้น ทำให้แถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C—O มีความเข้มมาก ถ้าสงสัยว่าสารตัวอย่างเป็นอีเทอร์ แถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C—O ควรปรากฏให้เห็นเด่นชัด แต่ถ้าปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีในบริเวณของพันธะ C—O ก็ยังไม่ควรทึกทักว่าเป็นอีเทอร์ทันที ควรมีข้อมูลอย่างอื่นประกอบด้วย

2.1.4.4 สารประกอบคาร์บอนิล แถบการดูดกลืนรังสีที่เกิดจากการยึดของพันธะ C=O เป็นแถบการดูดกลืนรังสีที่เห็นเด่นชัด มีความเข้มมาก อยู่ในช่วงเลขคลื่น  $1,690$  ถึง  $1,760 \text{ cm}^{-1}$  ( $5.7-5.9 \mu\text{m}$ ) หมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) เป็นส่วนหนึ่งของหมู่ฟังก์ชันนัลหลายชนิด ตำแหน่งของแถบการดูดกลืนรังสีของหมู่คาร์บอนิลในแอลดีไฮด์ คีโตน กรดคาร์บอกซิลิก และเอสเทอร์ แสดงในตาราง 2.2



ภาพ 2.16 อินฟราเรดสเปกตรัมของ di-n-propyl ether และ phenetole

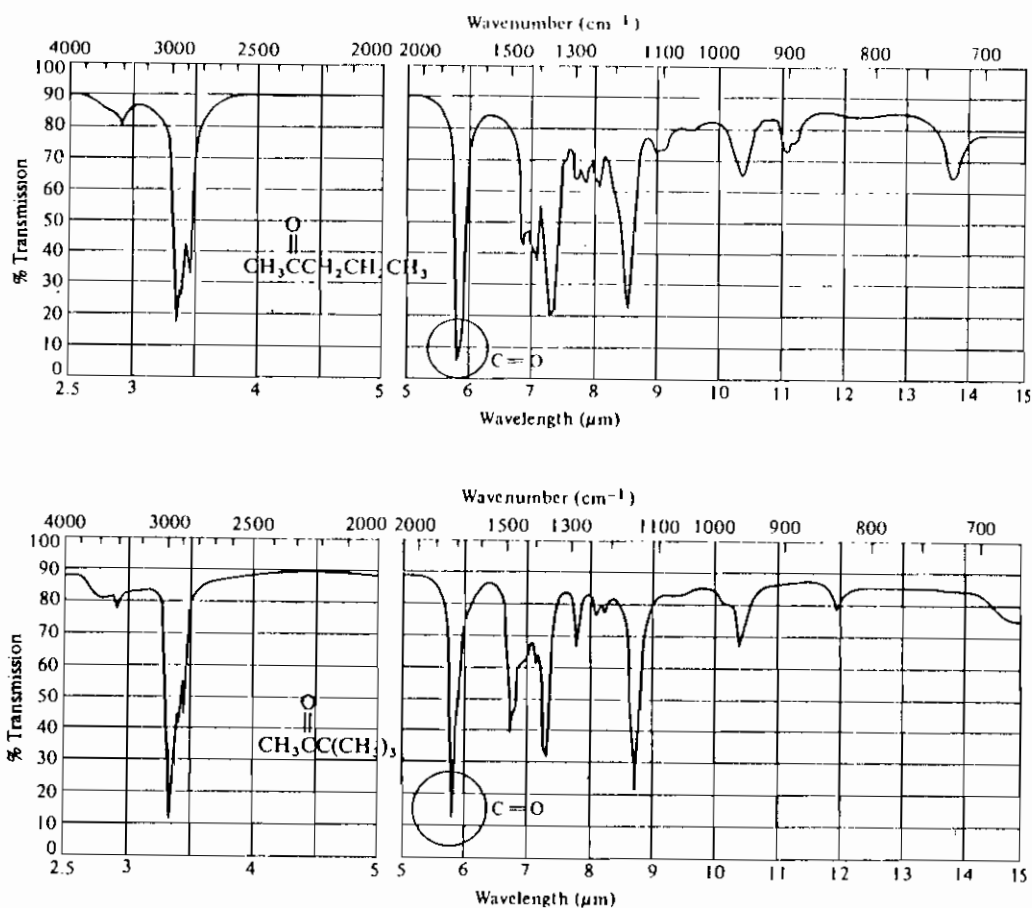
ตาราง 2.2 การสั่นแบบยืดของสารประกอบคาร์บอนิลบางชนิด

ชนิดของสารประกอบ	ตำแหน่งของแถบการดูดกลืน	
	$\text{cm}^{-1}$	$\mu\text{m}$
แอลดีไฮด์ (RCHO)	1,720–1,740	5.75–5.80
คีโตน (RCOR)	1,705–1,720	5.80–5.87
กรดคาร์บอกซิลิก (RCOH)	1,700–1,725	5.80–5.88
เอสเทอร์ (RCOR)	1,735–1,750	5.71–5.76

หมายเหตุ R เป็นแอลิแฟติกอิมตัว



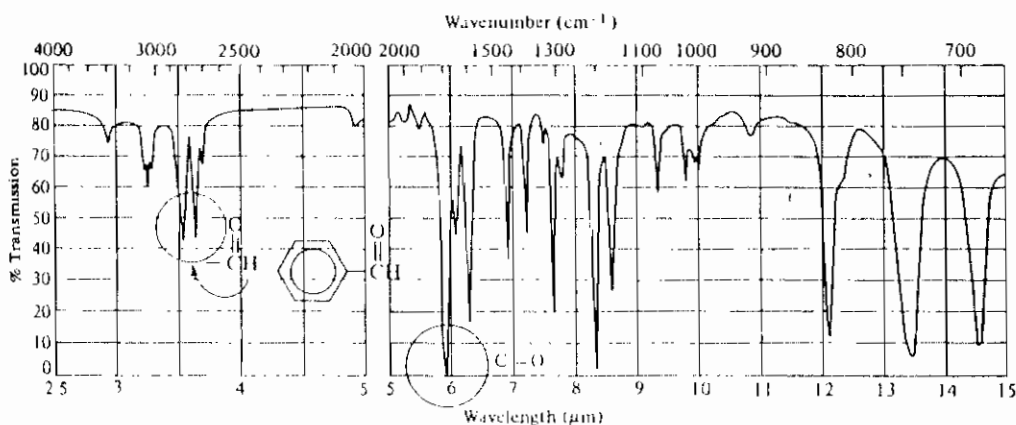
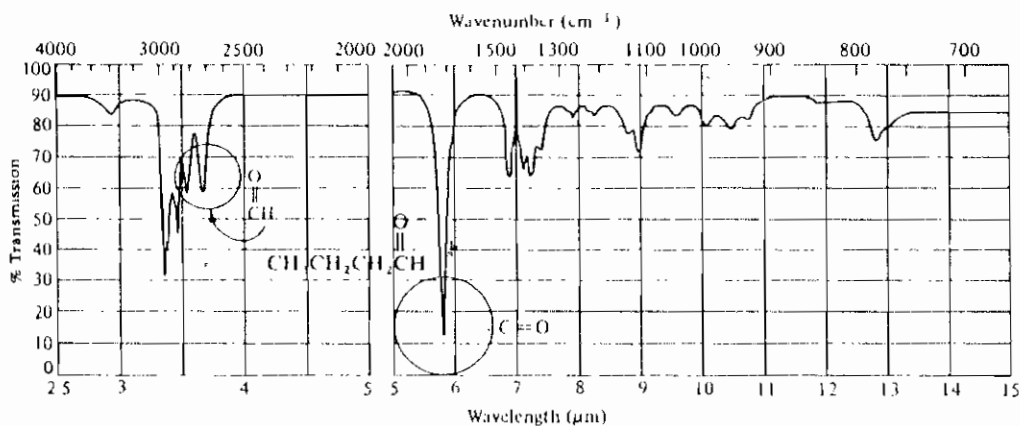
(1) คีโตน แถบการดูดกลืนรังสีของคีโตน (ketone) จะเห็นได้เด่นชัด ถ้าเป็นแอลิแฟทิก คีโตน แถบการดูดกลืนรังสีจะเข้มมากซึ่งเป็นการยึดของพันธะ C=O และ C-H อินฟราเรด สเปกตรัมของคีโตนสองชนิดแสดงไว้ในภาพ 2.17



ภาพ 2.17 อินฟราเรดสเปกตรัมของ 2-pentanone และ 3,3-dimethyl-2-butanone

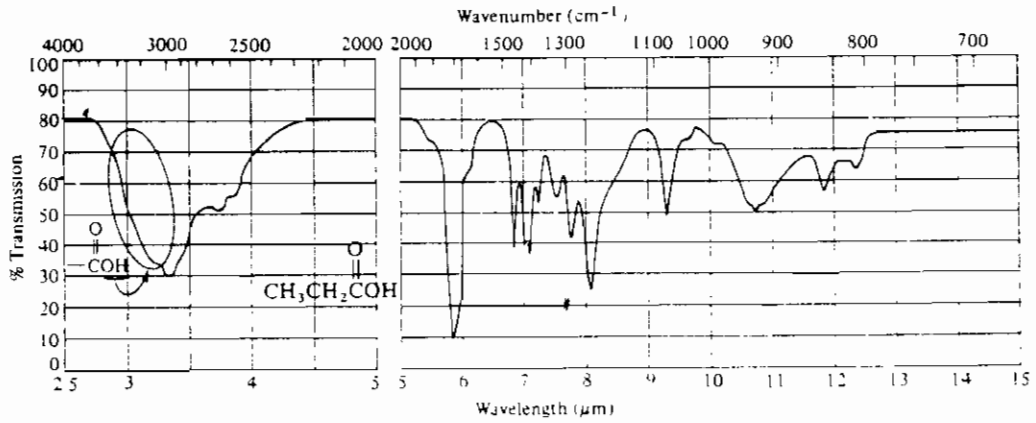
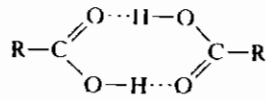
(2) แอลดีไฮด์ แอลดีไฮด์ในอินฟราเรดสเปกตรัมคล้ายกับอินฟราเรดสเปกตรัมของ คีโตน แต่มีข้อแตกต่างที่สำคัญระหว่างแอลดีไฮด์และคีโตนก็คือ แอลดีไฮด์มีไฮโดรเจนอะตอม เกาะกับคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล การยึดของพันธะ C-H ในหมู่ -CHO ให้แถบการดูด กลืนรังสีสองแถบที่มีลักษณะเฉพาะตัว คือ ที่เลขคลื่น 2,820-2,900 ซม<sup>-1</sup> (ถัดจากแถบการ ดูดกลืนรังสีของแอลิแฟทิก C-H ไปทางขวาเล็กน้อย) และที่เลขคลื่น 2,700-2,780 ซม<sup>-1</sup> ดังภาพ 2.18 แถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C-H ของหมู่ -CHO มีความแหลมคมแต่ไม่เข้ม

มาก แถบการดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น 2.900 ซม<sup>-1</sup> อาจจะไม่ชัด เพราะอาจถูกแถบการดูดกลืนรังสี C-H ซ้อนทับ พันธะ C-H ของหมู่แอลดีไฮด์ให้สัญญาณในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมที่มีลักษณะเฉพาะตัว ถ้าอินฟราเรดสเปกตรัมพิสูจน์ว่าสารประกอบที่สงสัยเป็นแอลดีไฮด์ ควรตรวจสอบให้แน่ใจด้วยเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม

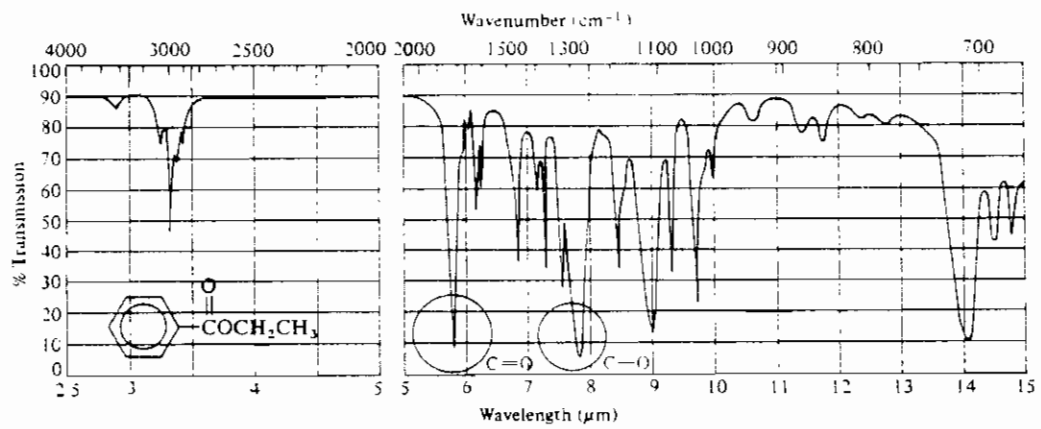
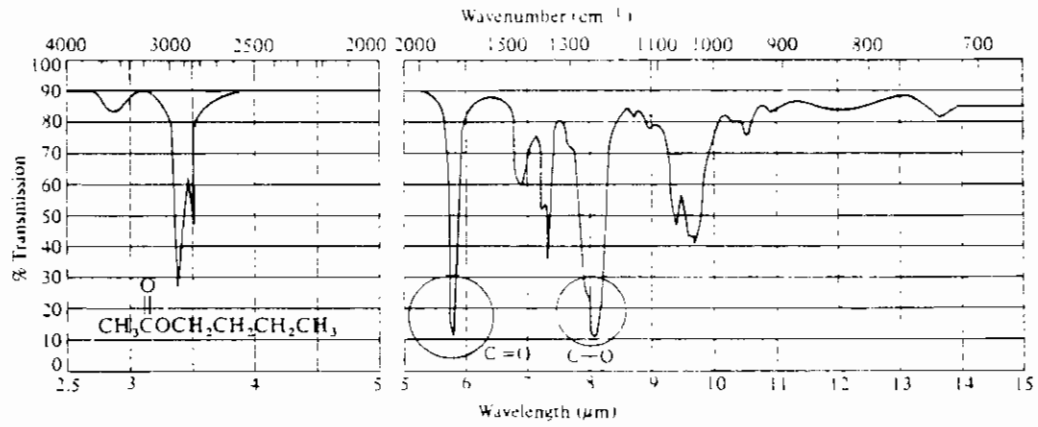


ภาพ 2.18 อินฟราเรดสเปกตรัมของ butanal และ benzaldehyde

(3) **กรดคาร์บอกซิลิก** กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) จะแสดงแถบการดูดกลืนรังสีของหมู่ C=O เช่นเดียวกับคีโตนและแอลดีไฮด์ นอกจากนี้กรดคาร์บอกซิลิกยังแสดงแถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ O-H ที่มีลักษณะเด่นเฉพาะตัวอีกด้วย แถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ O-H เริ่มที่เลขคลื่น 3,330 ซม<sup>-1</sup> (3.0 μm) แล้วค่อยลงไปทับกับแถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C-H (ดูภาพ 2.19) การที่พันธะ O-H ของหมู่คาร์บอกซิลิกให้แถบการดูดกลืนรังสีที่มีลักษณะแตกต่างจากแถบการดูดกลืนรังสีของหมู่ -OH ในแอลกอฮอล์ ก็เพราะว่ากรดคาร์บอกซิลิกจับกันเป็นคู่ ๆ ด้วยพันธะไฮโดรเจน เรียกว่า ไดเมอร์ (dimer) ดังนี้



ภาพ 2.19 อินฟราเรดสเปกตรัมของ propanoic acid



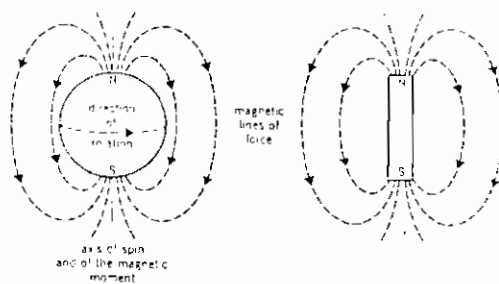
ภาพ 2.20 อินฟราเรดสเปกตรัมของ *n*-butyl acetate และ ethyl benzoate

(4) **เอสเทอร์** เอสเทอร์ (ester) แสดงแถบการดูดกลืนรังสีที่เกิดจากพันธะ C=O และพันธะ C-O (ดูภาพ 2.20) การยืดของพันธะ C-O ในเอสเทอร์ทำให้เกิดแถบการดูดกลืนรังสีที่บริเวณปลายนิ้วมิกเช่นเดียวกับการยืดของพันธะ C-O ในอีเทอร์ คืออยู่ที่เลขคลื่น 1,110–1,300  $\text{cm}^{-1}$  (7.7–9.0  $\mu\text{m}$ ) ซึ่งบางครั้งก็ดูยาก อย่างไรก็ตาม แถบการดูดกลืนรังสีของพันธะ C-O มีความเข้มมาก ในบางกรณีอาจใช้บอกความแตกต่างระหว่างเอสเทอร์และคีโตนได้

## 2.2 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

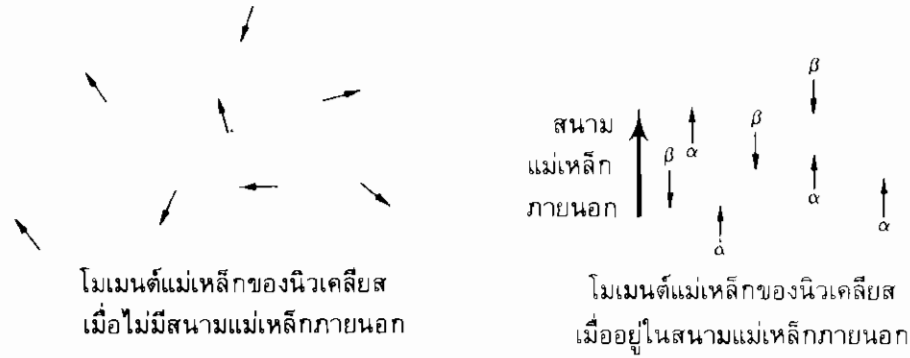
นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีมีชื่อเรียกสั้น ๆ ว่า เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี (NMR spectroscopy) ปรากฏการณ์เอ็นเอ็มอาร์ได้ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1946 และความรู้เกี่ยวกับเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปีได้เริ่มพัฒนาขึ้นในราวปี ค.ศ. 1960 เนื่องจากอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีบอกได้แต่เพียงว่าสารอินทรีย์นั้นมีหมู่ฟังก์ชันอะไรบ้าง แต่ไม่ได้ให้ความกระจ่างเกี่ยวกับส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนในโมเลกุล เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปีจึงช่วยเพิ่มข้อมูลเกี่ยวกับไฮโดรเจนอะตอมชนิดต่าง ๆ ในโมเลกุลได้

**2.2.1 หลักการของเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรสโกปี** นิวเคลียสของอะตอมบางชนิดหมุนรอบตัวเอง (spin) ได้ การหมุนรอบตัวเองของวัตถุที่มีประจุไฟฟ้าจะก่อให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment) ตามแนวของแกนหมุน (ภาพ 2.21) ดังนั้นนิวเคลียสของอะตอมที่หมุนรอบตัวเองได้จึงมีสมบัติเป็นแม่เหล็กแท่งเล็ก ๆ นิวเคลียสของอะตอมที่หมุนรอบตัวเองได้ ได้แก่ อะตอมของ  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  เป็นต้น ในบทนี้จะได้ศึกษาโปรตอนซึ่งเป็นนิวเคลียสของไฮโดรเจน



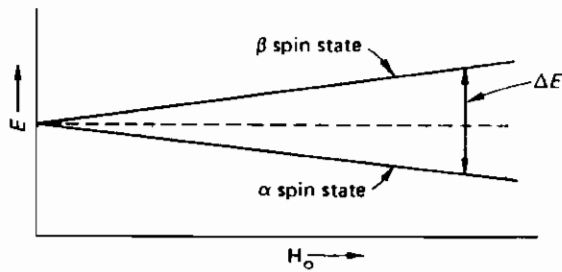
ภาพ 2.21 โปรตอนหมุนรอบตัวเองทำให้เกิดสนามแม่เหล็ก (ซ้าย) โปรตอนจึงมีสมบัติคล้ายกับแม่เหล็กแท่งเล็ก ๆ (ขวา)

ถ้าเรานำโปรตอนไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กภายนอก (external magnetic field,  $H_0$ ) โมเมนต์แม่เหล็กของโปรตอนจะวางตัวในสนามแม่เหล็กภายนอกได้สองทิศทาง คือ ทิศทางขนาน (parallel) หรือ  $\alpha$  และทิศทางขนานสวน (antiparallel) หรือ  $\beta$  เมื่อเปรียบเทียบกับแนวสนามแม่เหล็กภายนอก ดังภาพ 2.22 โปรตอนทีวางตัวในแนวขนานจะมีพลังงานต่ำกว่าและเสถียรกว่าโปรตอนทีวางตัวในแนวขนานสวน



ภาพ 2.22 การวางตัวของโมเมนต์แม่เหล็กของโปรตอนเมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก (ซ้าย) และในสนามแม่เหล็กภายนอก (ขวา)

เมื่อโปรตอนทีวางตัวในทิศขนานซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าได้รับพลังงานจากภายนอกจะเกิดการกลับทิศทาง (flip) เป็นทิศขนานสวนซึ่งมีพลังงานสูงกว่า ในเรื่องของเอ็นเอ็มอาร์พลังงานภายนอกเพื่อใช้กลับทิศทางของโปรตอนเป็นพลังงานจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุ พลังงานของคลื่นวิทยุขึ้นอยู่กับความเข้มของสนามแม่เหล็กภายนอก ดังภาพ 2.23



ภาพ 2.23 ความแตกต่างของพลังงานระหว่างทิศขนานกับทิศขนานสวน

ความแตกต่างของพลังงานระหว่างทิศขนานและทิศขนานสวนคำนวณได้จากสมการ 2.9

$$\nu = \frac{\mu H_0}{2\pi} \dots\dots\dots (2.9)$$

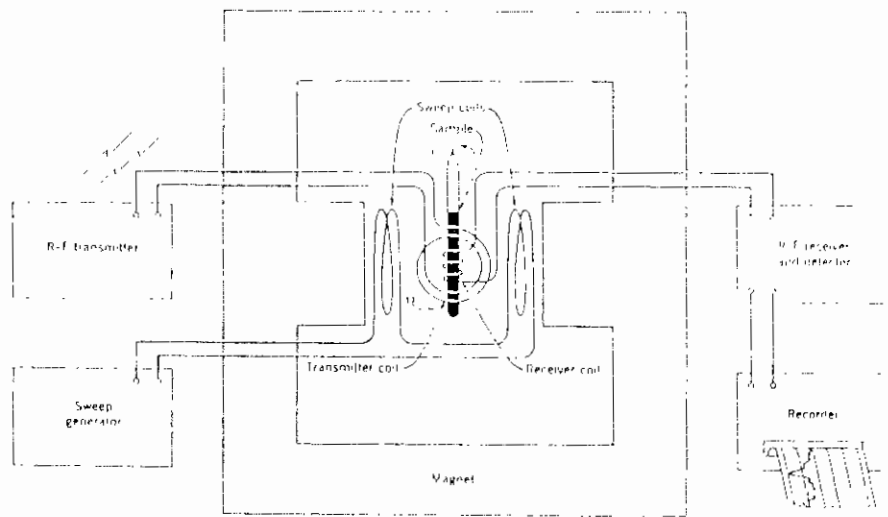
เมื่อ  $\mu$  = magnetogyric ratio ซึ่งเป็นค่าคงที่  
 สำหรับโปรตอน  $\mu$  มีค่าเท่ากับ  $26.753 \text{ radians} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{gauss}^{-1}$   
 $H_0$  = ความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก, gauss  
 $\nu$  = ความถี่ของคลื่นวิทยุ, Hertz

เฮิรตซ์ (Hertz) เป็นหน่วยพลังงานที่ใช้กับเอ็นเอ็มอาร์ สามารถเปลี่ยนเป็นหน่วยพลังงานที่คุ้นเคยคือ แคลอรี/โมลได้ โดยใช้สมการ 2.10

$$E \text{ (cal/mole)} = 9.54 \times 10^{-11} \nu \text{ (Hz)} \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

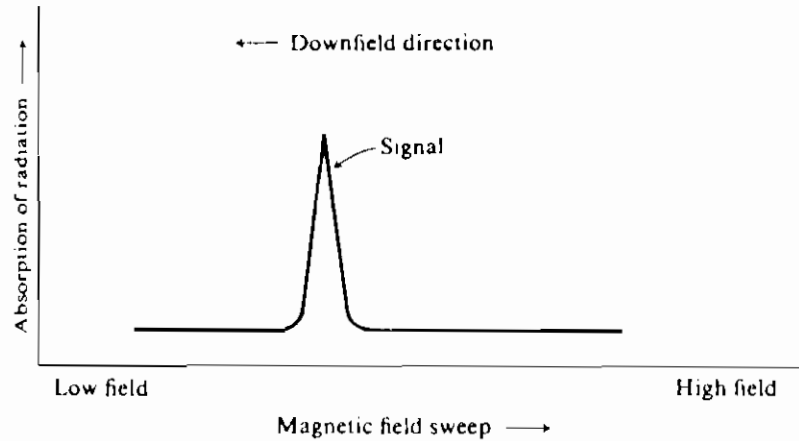
จากสมการ 2.9 ถ้าใช้สนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความเข้ม 14,100 gauss คลื่นวิทยุควรมีความถี่เท่ากับ  $60 \times 10^6$  เฮิรตซ์ (หรือ 60 เมกะเฮิรตซ์) จึงจะสามารถกลับหัวโปรตอนจากทิศทางด้านที่มีพลังงานต่ำกว่าเป็นทิศทางด้านที่มีพลังงานสูงกว่าได้ การเปลี่ยนทิศทางของโปรตอนดังกล่าวนี้เรียกว่า เรโซแนนซ์ (resonance)

**2.2.2 เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรโฟโตมิเตอร์** แผนภาพเครื่องมือเอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรโฟโตมิเตอร์แสดงไว้ในภาพ 2.24 สารตัวอย่างซึ่งเป็นของเหลวหรือสารละลายจะถูกบรรจุไว้ในหลอดแก้วเอ็นเอ็มอาร์ (NMR tube) และวางอยู่ระหว่างขั้วแม่เหล็กที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กคงที่ แล้วให้คลื่นวิทยุเป็นตัวแปร คลื่นวิทยุจะฉายรังสีไปที่สารตัวอย่างโดยเปลี่ยนขนาดคลื่นไปเรื่อย ๆ โปรตอนจะดูดกลืนพลังงานจากคลื่นวิทยุไว้มีผลทำให้โปรตอนกลับหัวลงซึ่งเป็นการเปลี่ยนสถานะสนามแม่เหล็กขานานเป็นสถานะสนามแม่เหล็กขานานสวนกับสนามแม่เหล็กภายนอก การดูดกลืนพลังงานคลื่นวิทยุสามารถทราบได้จากเครื่องตรวจหาคลื่นวิทยุ (radiofrequency detector)



ภาพ 2.24 เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรมิเตอร์

เอ็นเอ็มอาร์สเปกโทรมิเตอร์ที่ใช้กันอยู่ทั่วไปได้รับการออกแบบให้ความถี่ของคลื่นวิทยุ มีค่าคงที่ เช่น 60 เมกะเฮิรท์ แล้วให้ความเข้มข้นสนามแม่เหล็กเป็นตัวแปร เมื่อแปรความเข้มข้นสนามแม่เหล็กจนกระทั่งค่า  $\Delta E$  มีค่าเท่ากับพลังงานของคลื่นวิทยุแล้ว โปรตอนก็จะดูดกลืนพลังงานจากคลื่นวิทยุ ทำให้เกิดเป็นสัญญาณในสเปกตรัมขึ้น สเปกตรัมที่ได้นี้เรียกว่า นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (nuclear magnetic resonance spectrum) หรือเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม (NMR spectrum) ดังภาพ 2.25



ภาพ 2.25 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม

เนื่องจากนิวเคลียสของอะตอมที่เรากำลังกล่าวถึงนี้เป็นนิวเคลียสของไฮโดรเจนหรือโปรตอน บางที่เราเรียกสเปกตรัมที่เกิดจากการดูดกลืนรังสีคลื่นวิทยุของโปรตอนว่า โปรตอนแมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (proton magnetic resonance spectrum) หรือพีเอ็มอาร์สเปกตรัม (PMR spectrum)

ถ้าโปรตอนทั้งหลายดูดกลืนรังสีจากคลื่นวิทยุที่ความถี่เท่ากันหมด เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมคงมีสัญญาณเกิดขึ้นเพียงสัญญาณเดียว และสเปกตรัมเช่นนี้ก็คงจะไม่มีประโยชน์แต่อย่างใดที่จะใช้หาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์ แต่ความจริงไม่เป็นเช่นนั้น สารอินทรีย์ทั้งหลายประกอบด้วยไฮโดรเจนอะตอมซึ่งมีสภาพแวดล้อมแตกต่างกัน จึงเกิดความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบ ๆ โปรตอนไม่เท่ากัน และมีจำนวนโปรตอนข้างเคียงไม่เท่ากัน อิเล็กตรอนที่วิ่งรอบ ๆ โปรตอนจะกำบัง (shield) สนามแม่เหล็กภายนอกไว้ จึงทำให้โปรตอนได้รับสนามแม่เหล็กไม่เท่ากับสนามแม่เหล็กภายนอกที่ส่งมาให้ ดังนั้นเพื่อให้โปรตอนเหล่านี้ได้รับความเข้มข้นสนามแม่เหล็กเท่ากัน โปรตอนที่อยู่ในสภาพแวดล้อมต่างกันจึงต้องการความเข้มข้นสนามแม่เหล็ก

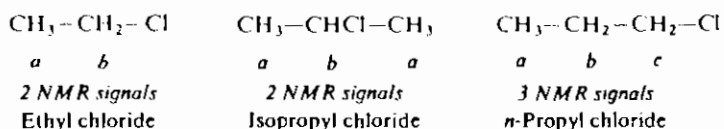
ภายนอก (H<sub>a</sub>) ไม่เท่ากัน ด้วยเหตุนี้โปรตอนต่างๆ ในสารอินทรีย์จึงเกิดเรโซแนนซ์ที่พลังงาน (ความเข้มสนามแม่เหล็ก) ต่างกัน ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาโครงสร้างของสารอินทรีย์ต่อไป

**2.2.3 ประโยชน์จากเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม** เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมให้ข้อมูลมากมายเกี่ยวกับโครงสร้างของสารอินทรีย์ การวิเคราะห์ข้อมูลจากเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมจะดำเนินเป็นขั้นตอนตามลำดับดังนี้

- (1) **จำนวนสัญญาณ** จำนวนสัญญาณจะบอกให้เราทราบว่า มีโปรตอนกี่ชนิดในโมเลกุลนั้น
- (2) **ตำแหน่งของสัญญาณ** ตำแหน่งของสัญญาณจะบอกให้เราทราบเกี่ยวกับสภาพแวดล้อมทางอิเล็กทรอนิกส์ของแต่ละโปรตอน
- (3) **ความเข้มของสัญญาณ** ความเข้มของสัญญาณจะบอกให้เราทราบว่า มีโปรตอนชนิดเดียวกันจำนวนเท่าใด
- (4) **การแตกแยกของสัญญาณ** การแตกแยกของสัญญาณเป็นสัญญาณย่อย ๆ หลาย ๆ ยอด จะบอกให้เราทราบเกี่ยวกับจำนวนโปรตอนข้างเคียง

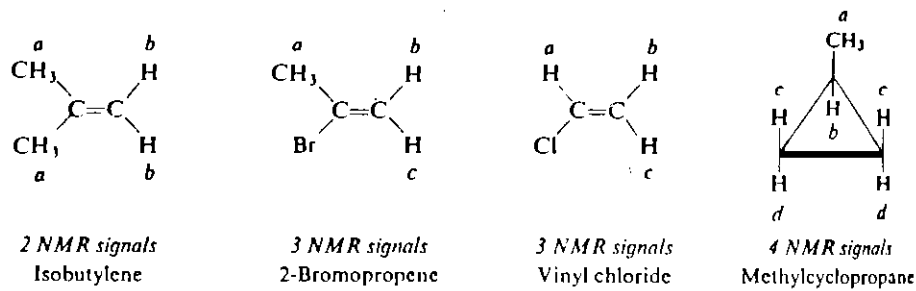
**2.2.3.1 จำนวนสัญญาณ** ในแต่ละโมเลกุลโปรตอนที่มีสภาพแวดล้อมเหมือนกันจะได้รับความเข้มสนามแม่เหล็กเท่ากัน และโปรตอนที่มีสภาพแวดล้อมแตกต่างกันจะได้รับความเข้มสนามแม่เหล็กแตกต่างกัน โปรตอนทั้งหลายที่มีสภาพแวดล้อมเหมือนกันเรียกว่า โปรตอนสมมูล (equivalent proton) ดังนั้นจำนวนสัญญาณจึงเป็นตัวชี้บอกว่ามีโปรตอนสมมูลกี่พวก หรือมีโปรตอนกี่ชนิดในโมเลกุลนั้น

โปรตอนสมมูลคือโปรตอนที่มีสมบัติทางเคมีสมมูลกัน ดังตัวอย่างต่อไปนี้ (โปรตอนที่สมมูลกันจะมีอักษรเหมือนกัน)

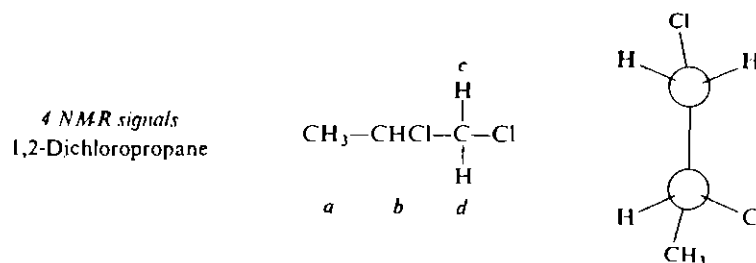


โปรตอนที่มีสมบัติทางเคมีสมมูลกันนั้นต้องมีสเตอริโอเคมีเหมือนกัน ดังตัวอย่างต่อไปนี้





สารประกอบ 1,2-dichloropropane ให้สัญญาณในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม 4 สัญญาณ ดังอักษรที่กำกับไว้

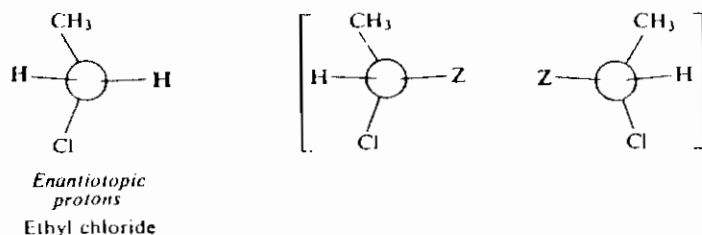


จากโครงสร้างสามมิติของ 1,2-dichloropropane สภาพแวดล้อมของโปรตอนทั้งสองที่ C-1 ไม่เหมือนกัน โปรตอนทั้งสองจึงเป็นโปรตอนต่างชนิดกัน ดังนั้นโปรตอนทั้งสองนี้จึงได้รับความเข้มข้นแม่เหล็กไม่เท่ากัน

วิธีที่จะทดสอบว่าโปรตอนใดเป็นชนิดเดียวกันหรือไม่ ให้แทนที่โปรตอนแต่ละอะตอมด้วย Z ถ้าแทนที่ H ที่อะตอมด้วย Z แล้วได้สารประกอบเหมือนกัน หรือเป็นไอแนนท์-โอเมอร์ซึ่งกันและกันแล้ว แสดงว่าโปรตอนทั้งสองเป็นโปรตอนชนิดเดียวกัน ตัวอย่างเช่น เอทิลคลอไรด์ ถ้าแทนที่โปรตอนในหมู่เมทิลจะได้  $\text{CH}_2\text{Z}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  แต่ถ้าแทนที่โปรตอนในหมู่เมทิลีนจะได้  $\text{CH}_3-\text{CHZ}-\text{Cl}$  จากการแทนที่โปรตอนในหมู่เมทิลและในหมู่เมทิลีนทำให้เกิดสารประกอบต่างชนิดกัน ดังนั้นโปรตอนในหมู่เมทิลและในหมู่เมทิลีนจึงเป็นโปรตอนต่างชนิดกัน เรียกว่า โปรตอนอสมมูล (non-equivalent proton)

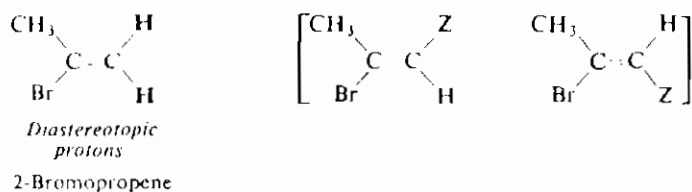
การแทนที่แต่ละโปรตอนในหมู่เมทิลจะได้  $\text{CH}_2\text{Z}-\text{CH}_2-\text{Cl}$  เหมือนกันหมด ไม่ว่าจะ เป็นโปรตอนตัวใด ดังนั้นโปรตอนทั้งสามในหมู่เมทิลจึงเป็นโปรตอนชนิดเดียวกันหรือเป็นโปร-ตอนสมมูล ดังนั้นในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมเราควรจะเห็นสัญญาณของหมู่เมทิลเพียงสัญญาณเดียว

การแทนที่โปรตอนแต่ละอะตอมของหมู่เมทิลจะให้โอเมอร์คู่หนึ่ง ดังรูป



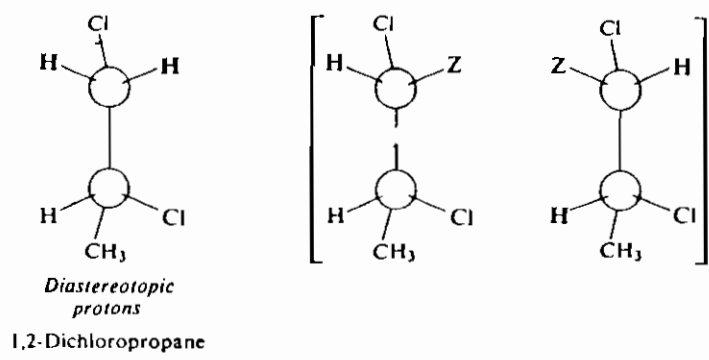
โปรตอนคู่ที่ทำให้เกิดโอเมอร์เรียกว่า อีแนนท์โอโทพิกโปรตอน (enantiotopic proton) สภาพแวดล้อมรอบอีแนนท์โอโทพิกโปรตอนเป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกัน ในตัวกลางที่เป็นเอไครัล โปรตอนทั้งสองจะมีพฤติกรรมเสมือนว่าเป็นโปรตอนสมมูลกัน ในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมโปรตอนทั้งสองจะปรากฏเพียงสัญญาณเดียว

สำหรับสารประกอบ 2-bromopropene การแทนที่โปรตอนตัวใดตัวหนึ่งของไวนิลิก-โปรตอน (vinylic proton) จะได้ไดแอสเตอร์โอเมอร์คู่หนึ่ง (ในกรณีนี้เป็นไอโซเมอร์เรซาคณิต) ดังรูป



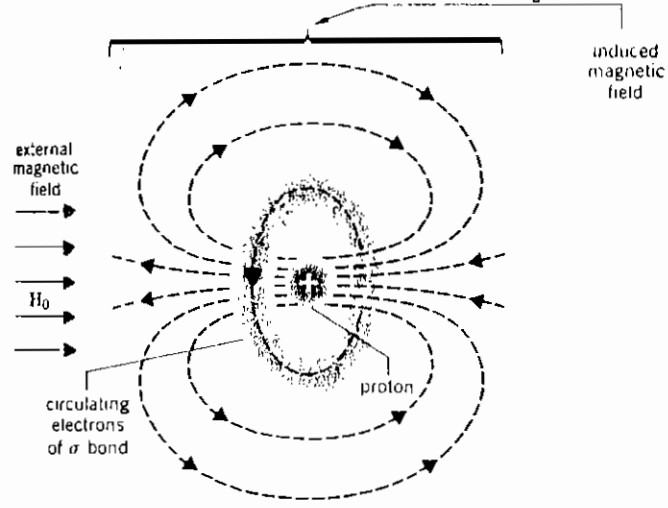
โปรตอนคู่ที่ทำให้เกิดไดแอสเตอร์โอเมอร์เรียกว่า ไดแอสเตอร์โอโทพิกโปรตอน (diastereotopic proton) สภาพแวดล้อมรอบไดแอสเตอร์โอโทพิกโปรตอนไม่เหมือนกันและไม่เป็นภาพในกระจกเงาซึ่งกันและกันเลย ไดแอสเตอร์โอโทพิกโปรตอนจึงเป็นโปรตอนอสมมูล ในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ไดแอสเตอร์โอโทพิกโปรตอนแต่ละตัวจะให้สัญญาณคนละสัญญาณ

ในทำนองเดียวกัน จากสารประกอบ 1,2-dichloropropane โปรตอนทั้งสองที่ C-1 เป็นไดแอสเตอร์โอโทพิกโปรตอนซึ่งเป็นโปรตอนอสมมูลกัน จึงต่างก็ให้สัญญาณในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม



2.2.3.2 ตำแหน่งของสัญญาณ จำนวนสัญญาณในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมได้บอกเราว่ามีโปรตอนกี่ชนิดในโมเลกุลนั้น ตำแหน่งของสัญญาณจะบอกเราเพิ่มเติมว่าโปรตอนเหล่านั้นเป็นโปรตอนชนิดใดบ้าง โปรตอนเหล่านั้นอาจเป็นโปรตอนชนิด แอโรแมติก แอลิแฟติก ปฐมภูมิ ทุติยภูมิ ตติยภูมิ เบนซิลิก ไวนิลิก อะเซทิลีนิก (acetylenic) หรืออยู่ใกล้กับหมู่ธาตุแฮโลเจนได ไกลอะตอมอื่นได หรือใกล้หมู่ฟังก์ชันนัลได เป็นต้น โปรตอนชนิดต่าง ๆ เหล่านี้มีสภาพแวดล้อมของอิเล็กตรอนแตกต่างกัน สภาพแวดล้อมของอิเล็กตรอนที่แตกต่างกันทำให้โปรตอนได้รับความเข้มข้นแม่เหล็กแตกต่างกัน

ไฮโดรเจนอะตอมต่าง ๆ ในสารอินทรีย์จับกับคาร์บอน ออกซิเจน หรืออะตอมอื่น ๆ ด้วยพันธะซิกมา เมื่อสารอินทรีย์อยู่ในสนามแม่เหล็กจะทำให้ซิกมาอิเล็กตรอนหมุนรอบโปรตอนทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นอีกสนามหนึ่งเรียกว่า สนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำ (induced magnetic field) ซึ่งมีทิศทางตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ดังภาพ 2.26 มีผลทำให้โปรตอนได้รับความเข้มข้นแม่เหล็กน้อยลง หรือกล่าวได้ว่าโปรตอนถูกกำบัง (shielded proton)

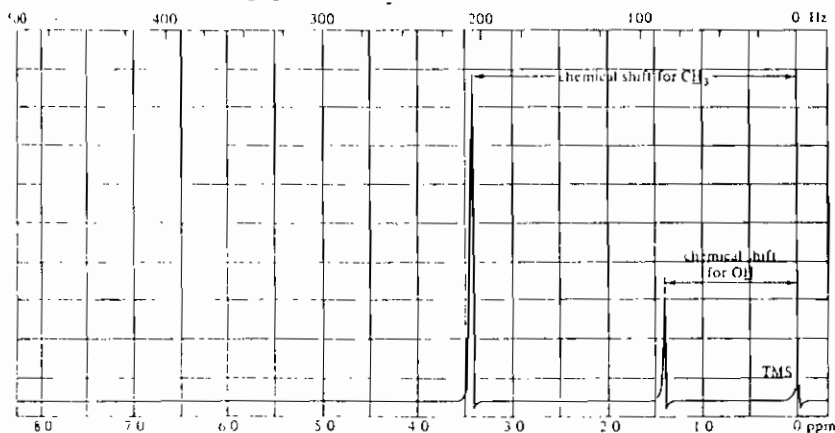


ภาพ 2.26 สนามแม่เหล็กเหนี่ยวนำเกิดจากการโคจรของอิเล็กตรอนรอบโปรตอน



โปรตอนที่ถูกกำบังจะต้องการความเข้มสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น และโปรตอนที่ไม่ถูกกำบังจะต้องการความเข้มสนามแม่เหล็กลดลงเพื่อให้ได้รับความเข้มสนามแม่เหล็กพอดีสำหรับการเรโซแนนซ์ โปรตอนที่ถูกกำบังจากสนามแม่เหล็กภายนอกจะให้สัญญาณไปทางขวาของสเปกตรัมหรือทางที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กสูง (high field หรือ upfield) และโปรตอนที่ไม่ถูกกำบังจะให้สัญญาณไปทางซ้ายของสเปกตรัมหรือทางที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำ (low field หรือ downfield) การเลื่อน (shift) ตำแหน่งของสัญญาณอันเนื่องมาจากโปรตอนถูกกำบังหรือไม่ถูกกำบังจากอิเล็คตรอน เรียกว่า chemical shift

การที่เราบอกว่าโปรตอนถูกกำบังหรือไม่ถูกกำบังนั้น เป็นการกล่าวเชิงเปรียบเทียบเท่านั้น ถ้าต้องการทราบการกำบังออกมาเป็นตัวเลข เราต้องวัดจากจุดอ้างอิง จุดอ้างอิงที่เราใช้เป็นสัญญาณจากสารประกอบมาตรฐานที่ใช้กันทั่วไป คือ tetramethylsilane ซึ่งเรียกย่อ ๆ ว่า TMS มีสูตรคือ  $(CH_3)_4Si$  TMS เป็นของเหลวที่ระเหยง่าย มีจุดเดือด  $26.5^\circ$  ideo ต่อปฏิกิริยาเคมีและละลายได้ดีในสารอินทรีย์ที่เป็นของเหลว โปรตอนทั้ง 12 อะตอมใน TMS เป็นโปรตอนสมมูลกัน จึงให้สัญญาณเพียงสัญญาณเดียว นอกจากนี้ซิลิคอนเป็นธาตุที่มีสภาพไฟฟ้าบวก (electropositive) เมื่อเทียบกับคาร์บอน จึงให้อิเล็คตรอนแก่หมู่เมทิล ทำให้โปรตอนของเมทิลใน TMS ถูกกำบังมากขึ้น เนื่องจากโปรตอนใน TMS ถูกกำบังมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับโปรตอนในสารอินทรีย์อื่น ๆ ส่วนใหญ่ TMS จึงให้สัญญาณที่บริเวณความเข้มสนามแม่เหล็กสูงมาก สัญญาณของโปรตอนในสารอินทรีย์ต่าง ๆ ส่วนใหญ่จะปรากฏที่บริเวณความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่าของ TMS (หรืออยู่ด้านซ้ายของสัญญาณ TMS) ในทางปฏิบัติเราจะเติม TMS เพียงเล็กน้อยลงในสารตัวอย่างที่ต้องการหาเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมจะปรากฏเป็นสัญญาณของ TMS และสัญญาณของโปรตอนอื่น ๆ ในสารตัวอย่าง ระยะระหว่างสัญญาณของ TMS และสัญญาณของโปรตอนตัวใดตัวหนึ่งเรียกว่า chemical shift ดังภาพ 2.28

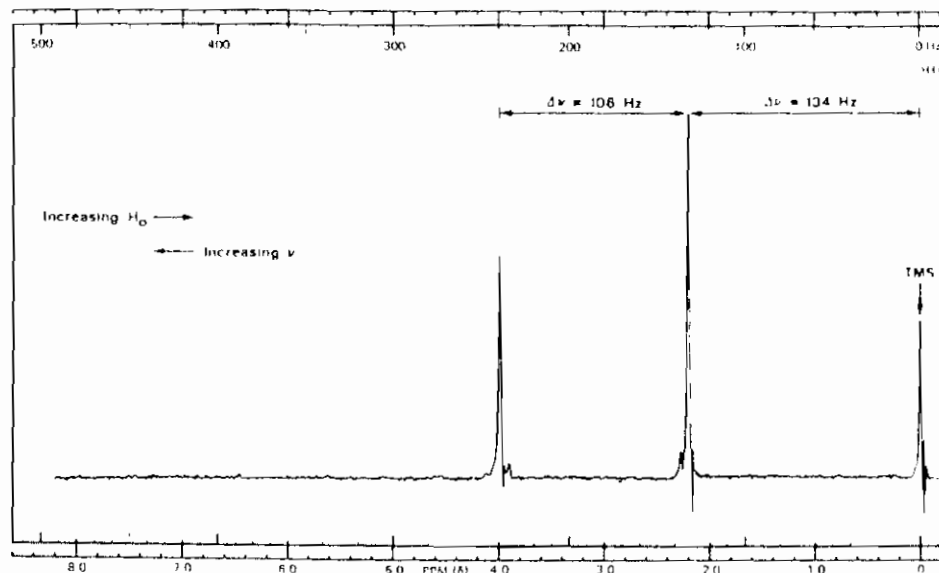


ภาพ 2.28 Chemical shift ในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของเมทานอล

โดยปกติแล้วค่า chemical shift ขึ้นอยู่กับค่าความถี่ของคลื่นวิทยุซึ่งมีหน่วยเป็นเฮิรตซ์ แต่เพื่อความสะดวกจึงวัดเป็นค่าเดลตา (delta,  $\delta$ ) ซึ่งไม่ขึ้นกับค่าความถี่ของคลื่นวิทยุ ค่า  $\delta$  เป็นอัตราส่วนระหว่างค่า chemical shift ซึ่งมีหน่วยเป็น Hz กับค่าความถี่ของคลื่นวิทยุซึ่งมีหน่วยเป็น Hz แล้วคูณด้วย  $10^6$  ดังสมการ 2.11

$$\delta_i = \frac{\text{chemical shift (Hz)}}{\text{ความถี่ของคลื่นวิทยุ (Hz)}} \times 10^6 \quad \text{ppm.} \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

ตัวอย่างเช่น จากภาพ 2.29 สารประกอบ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  มีค่า  $\delta$  ของหมู่  $-\text{CH}_2$   $= \frac{134}{60 \times 10^6} \times 10^6 = 2.23 \text{ ppm}$  และค่า  $\delta$  ของหมู่  $-\text{CH}_2$   $= \frac{240}{60} = 4.00 \text{ ppm}$



ภาพ 2.29 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  จากเครื่องเอ็นเอ็มอาร์ขนาด 60 เมกะเฮิรตซ์

ถ้าสัญญาณปรากฏไปทางความเข้มสนามแม่เหล็กสูง (high field หรือ upfield) ทางขวาของ TMS ค่า  $\delta$  จะมีค่าเป็นลบ

โปรตอนส่วนใหญ่มีค่า  $\delta$  อยู่ในช่วง 1-10 ppm นับจาก TMS ไปทางความเข้มสนามแม่เหล็ก (low field หรือ downfield) หรืออยู่ทางด้านซ้ายของ TMS ค่า chemical shift ที่มีหน่วยเป็น ppm ของโปรตอนต่าง ๆ ซึ่งมีสภาพแวดล้อมแตกต่างกัน แสดงในตารางที่ 2.3

ตาราง 2.3 Chemical shift ของโปรตอนชนิดต่าง ๆ

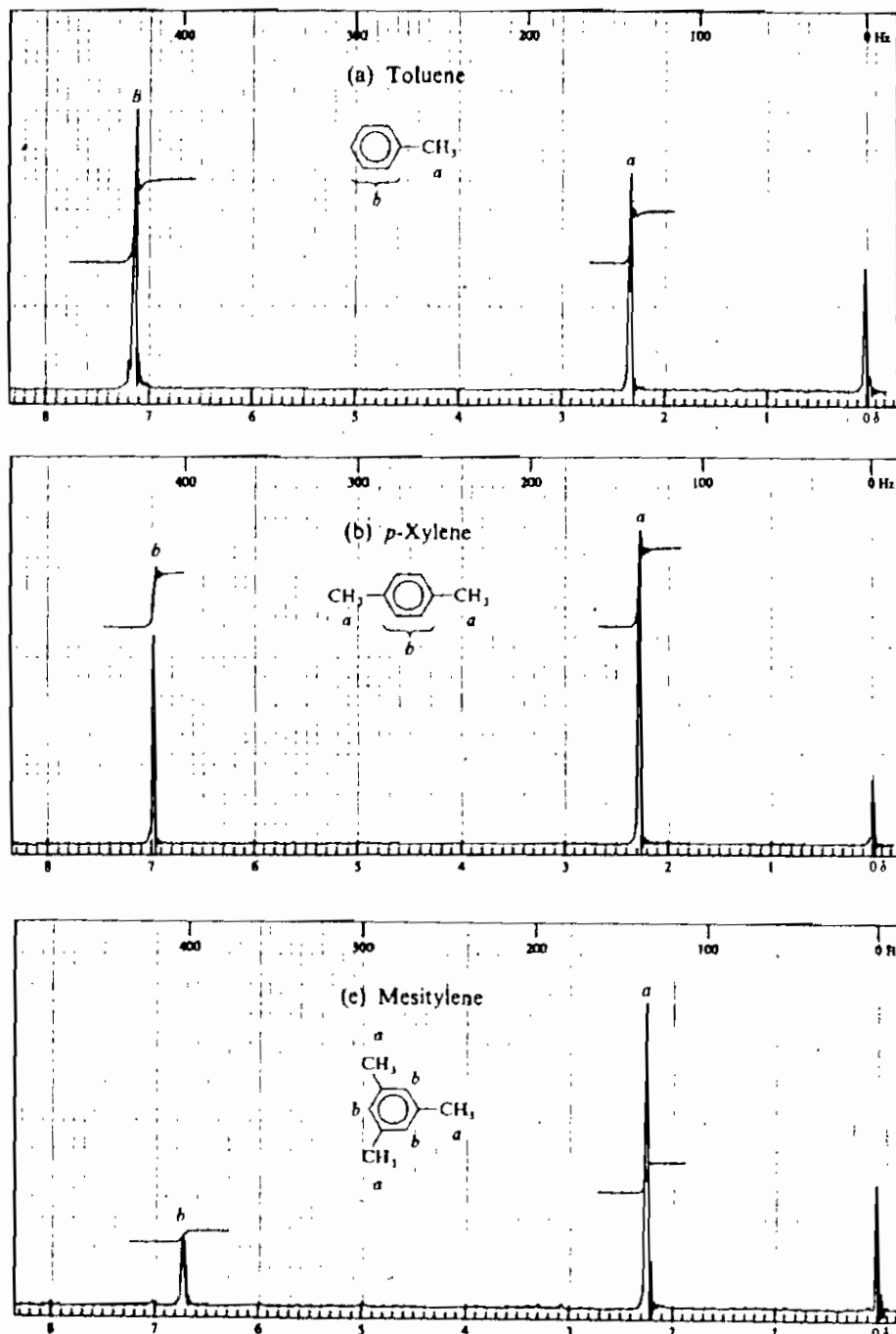
Type of proton		Chemical shift, ppm
		$\delta$
Cyclopropane		0.2
Primary	$RCH_3$	0.9
Secondary	$R_2CH_2$	1.3
Tertiary	$R_3CH$	1.5
Vinyllic	$C=C-H$	4.6-5.9
Acetylenic	$C\equiv C-H$	2-3
Aromatic	$Ar-H$	6-8.5
Benzylic	$Ar-CH_2$	2.2-3
Allylic	$C=C-CH_2$	1.7
Fluorides	$HC-F$	4-4.5
Chlorides	$HC-Cl$	3-4
Bromides	$HC-Br$	2.5-4
Iodides	$HC-I$	2-4
Alcohols	$HC-OH$	3.4-4
Ethers	$HC-OR$	3.3-4
Esters	$RCOO-CH$	3.7-4.1
Esters	$HC-COOR$	2-2.2
Acids	$HC-COOH$	2-2.6
Carbonyl compounds	$HC-C=O$	2-2.7
Aldehydic	$RCHO$	9-10
Hydroxylic	$ROH$	1-5.5
Phenolic	$ArOH$	4-12
Enolic	$C=C-OH$	15-17
Carboxylic	$RCOOH$	10.5-12
Amino	$RNH_2$	1-5

2.2.3.3 พื้นที่ของสัญญาณ จากภาพ 2.30 ซึ่งเป็นเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของโทลูอีน p-xylene และ mesitylene ขอให้สังเกตความเข้มของสัญญาณซึ่งเป็นไปตามส่วนสูงของยอด (peak)

เมื่อพิจารณาความสูงของแต่ละยอด จะเห็นว่าโทลูอีนมียอดที่อยู่ทางขวาซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนในหมู่  $-CH_3$  มีระดับต่ำกว่ายอดทางซ้ายซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนในวงเบนซีน แต่ p-xylene มียอดทางขวาสูงกว่าทางซ้าย และ mesitylene มียอดทางขวาสูงกว่ายอดทางซ้ายมาก ถ้าหากวัดพื้นที่ของแต่ละยอดแล้ว จะพบว่าอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ยอดของโปรตอนในหมู่  $-CH_3$  กับพื้นที่ยอดของโปรตอนในวงเบนซีน จะปรากฏผลเป็น 3:5 สำหรับโทลูอีน 3:2 (หรือ 6:4) สำหรับ p-xylene และ 3:1 (หรือ 9:3) สำหรับ mesitylene ซึ่งแสดงให้เห็นว่า พื้นที่ของสัญญาณเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโปรตอนที่ทำให้สัญญาณนั้น

เราสามารถวัดพื้นที่ของสัญญาณได้โดยใช้อินทิเกรเตอร์ (integrator) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ในเครื่องเอ็นเอ็มอาร์ พื้นที่ที่อินทิเกรเตอร์บันทึกออกมาจะปรากฏเป็นเส้นเหมือนขั้นบันได ความ

สูงของชั้นบันไดเหนือยอดจะเป็นสัดส่วนกับพื้นที่ของยอดนั้น เนื่องจากกระดาษที่ใช้บันทึกเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมเป็นกระดาษกราฟ เราจึงวัดส่วนสูงของชั้นบันไดโดยใช้วิธีนับจำนวนช่อง



ภาพ 2.30 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ toluene, *p*-xylene และ mesitylene



เล็ก ๆ ของตารางบนแผนกราฟแทนการวัดพื้นที่ที่ได้ แล้วจึงนำพื้นที่ของสัญญาณต่าง ๆ มาเข้าอัตราส่วนกัน เมื่อหารค่าพื้นที่ทุกค่าด้วยตัวเลขของพื้นที่ที่น้อยที่สุดแล้ว ผลลัพธ์ที่ได้คือจำนวนโปรตอนของแต่ละสัญญาณนั่นเอง หรือจำนวนโปรตอนอาจเป็นสองเท่า สามเท่า หรือหลายเท่า ของผลลัพธ์ที่ได้ก็ได้

$$\begin{aligned} \text{ตัวอย่างเช่น จากภาพ 2.28 ความสูงของ } a : b : c \\ &= 8.8 : 2.9 : 3.8 \\ &= 3.0 : 1.0 : 1.3 \\ &= 9.0 : 3.0 : 3.9 \end{aligned}$$

หรืออีกวิธีหนึ่งเมื่อทราบสูตรโมเลกุลคือ  $C_{11}H_{16}$

$$\therefore \frac{16 \text{ H}}{15.5} = 1.03 \text{ H ต่อช่อง}$$

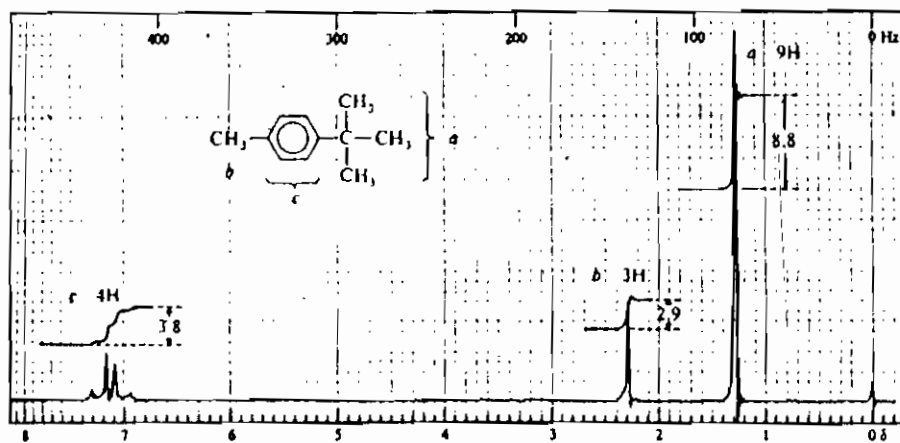
$$a = 1.03 \times 8.8 = 9.1$$

$$b = 1.03 \times 2.9 = 3.0$$

$$c = 1.03 \times 3.8 = 3.9$$

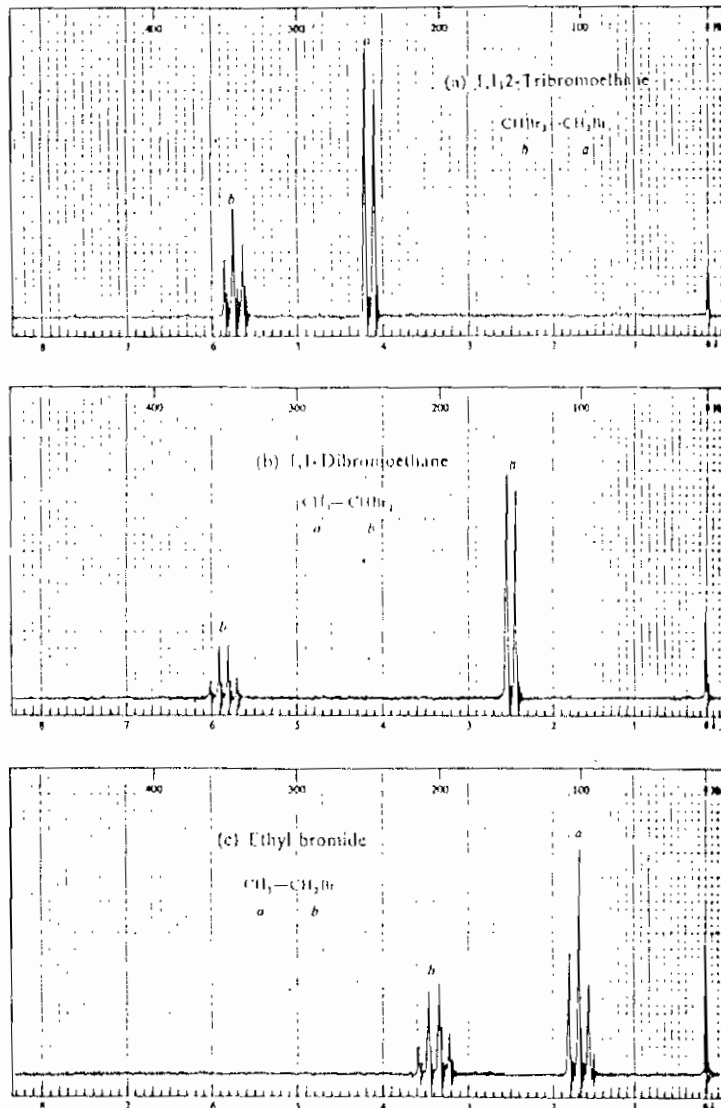
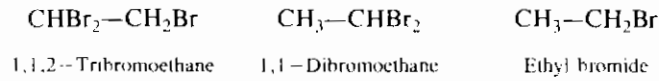
ไม่ว่าจะเป็นวิธีใด เราจะได้ว่า a มี 9H ; b มี 3H และ c มี 4H

ยอด c ซึ่งมี 4H ( $\delta$  7.1) อยู่ในบริเวณของแอโรเมติก ทำให้ทราบว่าเป็นวนเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ หรือมีสูตร  $-C_6H_4-$  ยอด b มี 3H ( $\delta$  2.28) อยู่ในบริเวณเบนซิลิก-โปรตอน (benzylic proton) ซึ่งเมื่อผนวกเข้ากับข้อมูลแรกจะทำให้ทราบโครงสร้างเพิ่มเติมคือ เป็น  $CH_3-C_6H_4-$  จำนวนอะตอมที่เหลือคือ  $C_4H_9$  ซึ่งเป็นยอด a มี 9H ( $\delta$  1.28) เป็นบริเวณของหมู่แอลคิล ดังนั้นจึงควรเป็น  $-C(CH_3)_3$  สารประกอบที่มีเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมตามภาพ 2.31 คือ *p-tert-butyltoluene*



ภาพ 2.31 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ *p-tert-butyltoluene*

2.2.3.4 การแตกแยกของสัญญาณ เราได้ทราบมาแล้วว่า ในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมนั้น โปรตอนสมมูลจะให้สัญญาณร่วมกันเป็นสัญญาณเดี่ยว แต่ตามความเป็นจริงแล้วเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมส่วนใหญ่จะเป็นภาพที่มีสัญญาณซับซ้อนกว่านี้มาก ภาพ 2.32 เป็นเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบสามชนิด คือ

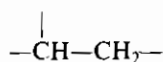


ภาพ 2.32 การแตกแยกสัญญาณของ 1,1,2-tribromoethane, 1,1-dibromoethane และ ethyl bromide

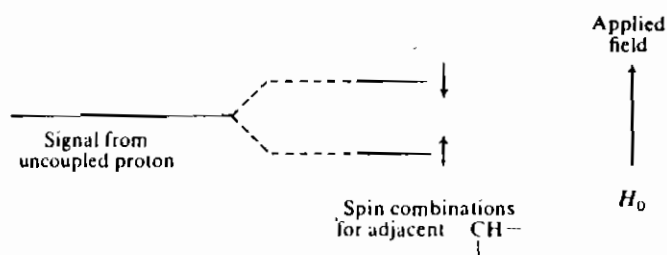
สารประกอบข้างต้นแต่ละตัวประกอบด้วยโปรตอนสองชนิด แต่แทนที่แต่ละสารประกอบ จะมีเพียงสองสัญญาณ กลับปรากฏว่าสารประกอบทั้งสามตัวให้เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมที่มีจำนวนสัญญาณเป็นห้า หก และเจ็ดยอด ตามลำดับ

การที่สารประกอบทั้งสามให้สัญญาณมากกว่าที่เราคาดเอาไว้ ก็เพราะว่าแต่ละสัญญาณเกิดการแตกแยกเป็นสัญญาณย่อย ๆ (splitting of signal) การแตกแยกของสัญญาณเกิดจากการคู่ควบระหว่างโปรตอนซึ่งเรียกว่า spin-spin coupling การแตกแยกของสัญญาณสะท้อนให้เห็นถึงสภาพแวดล้อมของแต่ละโปรตอนว่ามีโปรตอนที่อยู่ใกล้เคียงเป็นจำนวนเท่าใด

ขอให้คุณดูตัวอย่างของคาร์บอนคู่หนึ่งซึ่งอยู่ติดกันโดยมีโปรตอนทุติยภูมิและโปรตอนตติยภูมิ เกาะที่คาร์บอนทั้งสอง เราจะกล่าวถึงเฉพาะโปรตอนทุติยภูมิเพียงอะตอมเดียวก่อน



โปรตอนทุติยภูมิข้างต้นนี้จะได้รับสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหรือลดลงเล็กน้อย อันเนื่องมาจากการหมุนรอบตัวเองของโปรตอนข้างเคียงซึ่งหมายถึงโปรตอนตติยภูมิ สนามแม่เหล็กยังผล (effective magnetic field) ที่โปรตอนรู้สึกจะเพิ่มขึ้น ถ้าโปรตอนตติยภูมิสร้างสนามแม่เหล็กที่มีทิศทางขนานกับสนามแม่เหล็กภายนอก ในทางตรงข้าม สนามแม่เหล็กยังผลที่โปรตอนรู้สึกจะลดลง ถ้าโปรตอนตติยภูมิสร้างสนามแม่เหล็กที่มีทิศทางสวนกับสนามแม่เหล็กภายนอก (ดูภาพ 2.33)

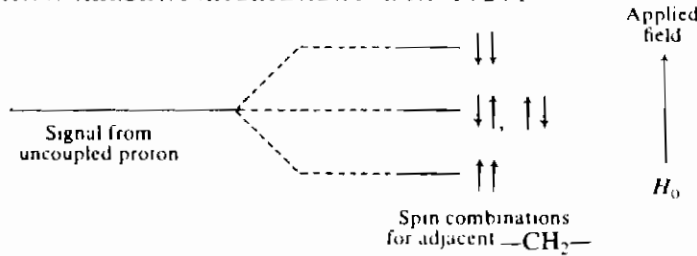


ภาพ 2.33 การคู่ควบกับโปรตอนหนึ่งตัวให้สัญญาณเป็น doublet

จากกฎการแจกแจงของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann's distribution) โปรตอนตติยภูมิประมาณครึ่งหนึ่งของทั้งหมดจะก่อให้เกิดสนามแม่เหล็กในทิศทางกับสนามแม่เหล็กภายนอก ทำให้โปรตอนทุติยภูมิได้รับสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น สัญญาณของโปรตอนทุติยภูมิจึงเลื่อนไปทางความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่าหรือทางซ้ายเล็กน้อย ส่วนโปรตอนตติยภูมิอีกครึ่งหนึ่งจะก่อให้เกิดสนามแม่เหล็กในทิศทางสวนกับสนามแม่เหล็กภายนอก ทำให้สนามแม่เหล็กที่โปรตอนทุติยภูมิลดลง จึงให้สัญญาณของโปรตอนทุติยภูมิอีกสัญญาณหนึ่งไปทางความเข้มสนามแม่เหล็ก

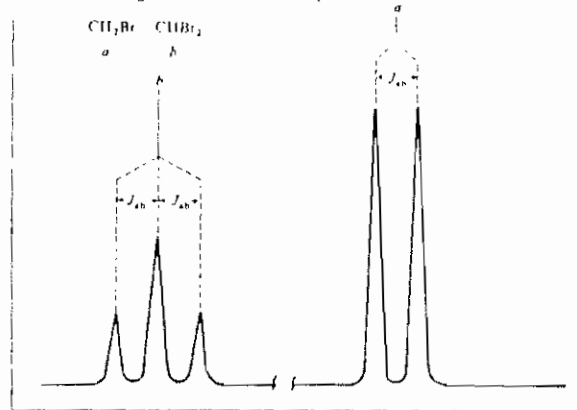
สูงกว่าหรือไปทางขวาเล็กน้อย ดังนั้นสัญญาณของโปรตอนทุติยภูมิจึงแตกออกเป็นสองยอด สัญญาณย่อยสองยอดซึ่งมีความเข้มเท่ากันเรียกว่า doublet

ต่อไปเราไปดูโปรตอนตติยภูมิกันบ้าง โปรตอนตติยภูมิก็ได้รับอิทธิพลสนามแม่เหล็กของโปรตอนทุติยภูมิด้วยเช่นเดียวกัน แต่ในกรณีนี้โปรตอนข้างเคียงคือ โปรตอนทุติยภูมิมีจำนวนถึงสองอะตอมซึ่งจะก่อสนามแม่เหล็กได้ถึงสี่แบบ แต่มีอยู่สองแบบที่ให้ผลเหมือนกัน (ดูภาพ 2.34) ดังนั้นในขณะที่ใดขณะหนึ่งโปรตอนตติยภูมิจะได้รับสนามแม่เหล็กสนามใดสนามหนึ่งในสามสนามนั้น จึงทำให้สัญญาณแตกแยกออกเป็นสามสัญญาณย่อยเรียกว่า triplet ซึ่ง มีระยะห่างเท่ากันและมีความเข้มเป็นอัตราส่วน 1 : 2 : 1



ภาพ 2.34 การคู่ควบกับโปรตอนสองตัวให้สัญญาณเป็น triplet

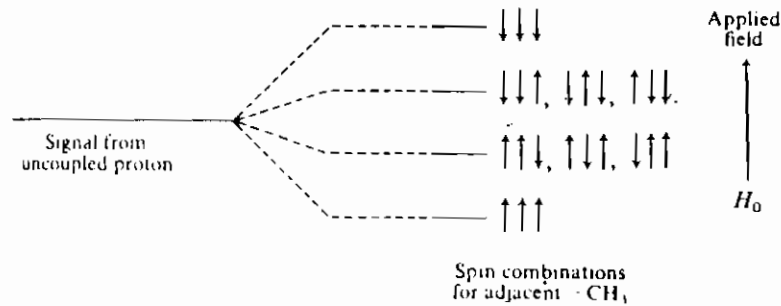
ภาพ 2.35 แสดงเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมตามทฤษฎีที่ควรจะเป็น ซึ่งเกิดจากการคู่ควบระหว่างโปรตอนสองชนิดซึ่งมีโครงสร้างเป็น  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$  จากภาพ 2.35 จะเห็น doublet ซึ่งมีความเข้มเป็นอัตราส่วน 1 : 1 ของหมู่  $-\text{CH}_2-$  และ triplet ซึ่งมีความเข้มเป็นอัตราส่วน 1 : 2 : 1 ของหมู่  $-\text{CH}-$  พื้นที่ทั้งหมดของ doublet เป็นสองเท่าของพื้นที่ทั้งหมดของ triplet เพราะ doublet เกิดจากการดูกลืนคลื่นวิทยุของโปรตอนซึ่งมีจำนวนเป็นสองเท่าของ triplet



ภาพ 2.35 สัญญาณ a แยกแยกออกเป็นสองสัญญาณย่อยเมื่อคู่ควบกับโปรตอนหนึ่งตัว สัญญาณ b แยกแยกออกเป็นสามสัญญาณย่อยเมื่อคู่ควบกับโปรตอนสองตัว ระยะห่างระหว่างสัญญาณย่อยเท่ากันเป็นระยะ  $J_{ab}$

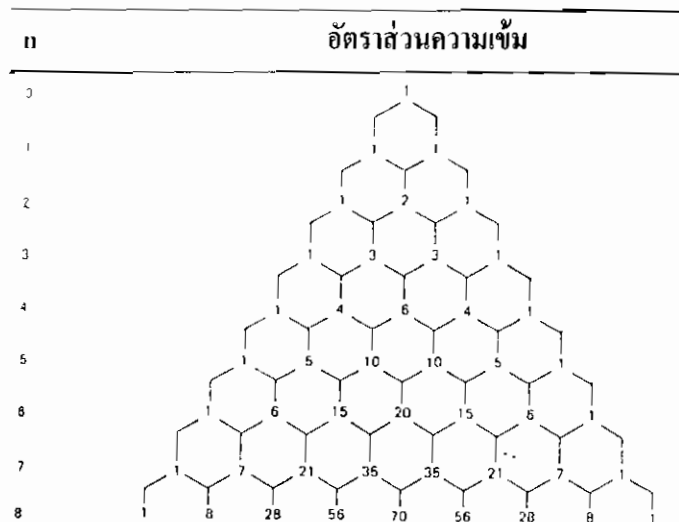
ระยะระหว่างสัญญาณย่อยที่มีหน่วยเป็นเฮิรตซ์เรียกว่า ค่าคงที่การคู่ควบ (coupling constant) มีสัญลักษณ์  $J$  ถ้าวัฏระยะระหว่างสัญญาณย่อยของ doublet จะพบว่า มีระยะเท่ากับระยะระหว่างสัญญาณย่อยของ triplet หมายความว่า โปรตอนที่ให้สัญญาณ doublet มีการคู่ควบกับโปรตอนที่ให้สัญญาณ triplet และบ่งบอกว่าโปรตอนทั้งสองชนิดจะต้องเกาะกับคาร์บอนสองอะตอมที่อยู่ข้างเคียงกัน

เราได้ทราบมาถึงขั้นนี้แล้วว่า สัญญาณในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมจะแตกแยกออกเป็น doublet เมื่อคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงจำนวนหนึ่งอะตอม และเป็น triplet เมื่อคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงสองอะตอม ดังนั้นถ้ามีโปรตอนข้างเคียงสามอะตอม สัญญาณก็ควรแตกออกเป็นสี่สัญญาณย่อย ซึ่งเรียกว่า quartet และมีความเข้มเป็นอัตราส่วน 1:3:3:1 ดังภาพ 2.36



ภาพ 2.36 การคู่ควบกับโปรตอนสามตัวให้สัญญาณเป็น quartet

สรุปได้ว่า ถ้ามีโปรตอนสมมูลจำนวน  $n$  โปรตอน จะให้สัญญาณเอ็นเอ็มอาร์แตกออกเป็น  $n+1$  สัญญาณย่อย และมีความเข้มของสัญญาณย่อยเป็นอัตราส่วน ดังภาพ 2.37



ภาพ 2.37 อัตราส่วนความเข้มของสัญญาณย่อย

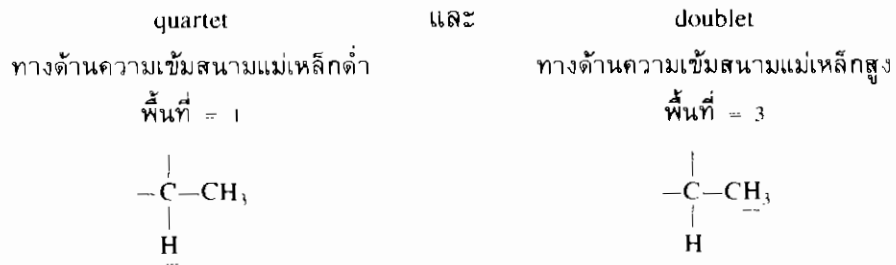
เมื่อเราเข้าใจเรื่องการแตกแยกของสัญญาณโปรตอนอันเป็นผลจากการคู่ควบกับโปรตอนข้างเคียงดีแล้ว เราลองย้อนกลับไปดูภาพ 2.32 จะพบว่าเราจะไม่มองภาพสเปกตรัม (จากบนลงล่าง) เป็น ห้า หก และเจ็ดยอด ตามลำดับ แต่เราจะเห็นเป็น doublet กับ triplet doublet กับ quartet และ triplet กับ quartet ตามลำดับ นอกจากนี้ในแต่ละกลุ่มของสัญญาณจะมีระยะห่างระหว่างสัญญาณย่อยเท่ากัน และมีความเข้มของสัญญาณเป็นอัตราส่วน 1:1, 1:2:1 และ 1:3:3:1 ตามลำดับ

เนื่องจากพื้นที่ของสัญญาณบ่งบอกถึงจำนวนโปรตอนของสัญญาณนั้นและจำนวนสัญญาณย่อยในกลุ่มเดียวกันบ่งบอกถึงจำนวนโปรตอนข้างเคียง เมื่อดูภาพ 2.32 แล้วจะพบว่า แต่ละสเปกตรัมให้ข้อมูลตรงตามความคาดหมาย ดังนี้

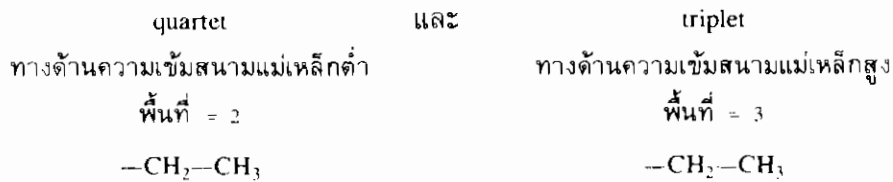
เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ  $\text{CHBr}_2\text{---CH}_2\text{Br}$  เราจะเห็น



เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ  $\text{CH}_3\text{---CHBr}_2$  เราจะเห็น



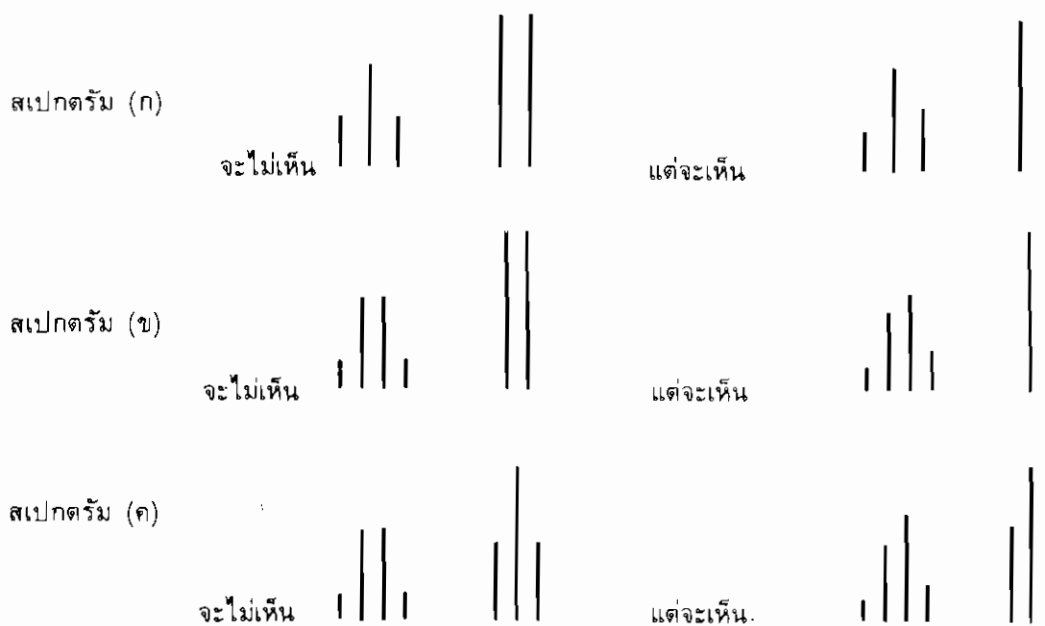
และเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ  $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{Br}$  เราจะเห็น



นอกจากนี้ จะพบว่า ตำแหน่งของสัญญาณหรือ chemical shift ก็สอดคล้องกับอำนาจการดึงอิเล็กตรอนหรืออำนาจการลดการกำบังของหมู่ธาตุแฮโลเจน นั่นคือ ในแต่ละสเปกตรัมโปรตอนที่เกี่ยวข้องกับคาร์บอนซึ่งมีธาตุแฮโลเจนจำนวนมากกว่าจะทำให้สัญญาณไปทางความเข้มข้นแม่เหล็กต่ำกว่า

จากภาพ 2.32 จะพบความจริงอีกว่า แต่ละสเปกตรัมระยะระหว่างสัญญาณย่อยในกลุ่มหนึ่งจะเท่ากับระยะระหว่างสัญญาณย่อยในอีกกลุ่มหนึ่ง ซึ่งหมายความว่าสัญญาณทั้งสองกลุ่มมีการคู่ควบกัน

ความจริงประการสุดท้ายจากภาพ 2.32 ก็คือ สัญญาณแต่ละกลุ่มมีลักษณะอสมมาตรเล็กน้อย ดังนี้



แต่ละสเปกตรัมจะปรากฏความจริงให้เห็นอีกข้อหนึ่งคือ สัญญาณย่อยริมในสุดของกลุ่มหนึ่งที่อยู่ใกล้กับสัญญาณอีกกลุ่มหนึ่งที่คู่ควบกัน จะมีระดับสูงกว่าสัญญาณย่อยในกลุ่มเดียวกันที่อยู่ริมนอกสุด

สัญญาณย่อยต่าง ๆ ที่อยู่กลุ่มเดียวกันจะมีลักษณะสมมาตร ก็คือเมื่อระยะระหว่างสัญญาณสองกลุ่มซึ่งคู่ควบกันห่างจากกันมากกว่าระยะระหว่างสัญญาณย่อยของกลุ่มเดียวกันมาก ๆ หรืออีกนัยหนึ่ง chemical shift มีค่ามากกว่าค่าคงที่การคู่ควบเป็นหลาย ๆ เท่า ลักษณะอสมมาตรของสัญญาณกลุ่มต่าง ๆ จะพบเห็นในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมโดยทั่วไปและมีประโยชน์ช่วยบอกว่าสัญญาณกลุ่มใดมีการคู่ควบกับสัญญาณกลุ่มอื่นใด

โดยปกติแล้วโปรตอนที่จะเกิดการคู่ควบกันนั้น ต้องเป็นโปรตอนต่างชนิดกันหรือโปรตอนอสมมูลซึ่งอยู่ใกล้กันไม่เกินสามพันธะ ถ้าโปรตอนสองตัวเกาะกับคาร์บอนอะตอมเดียวกัน แต่เป็นโปรตอนอสมมูลกัน ก็เกิดการคู่ควบกันได้

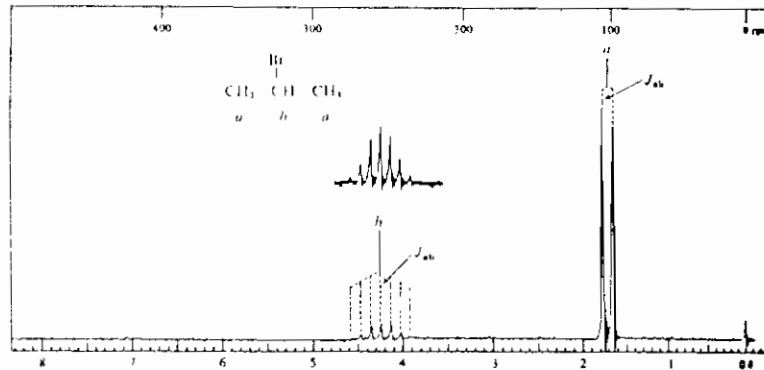
เราจะไม่เห็นการแตกแยกของสัญญาณของโปรตอนในหมู่  $-CH_3$  ก็เพราะว่าโปรตอนทั้งสามเป็นโปรตอนสมมูล และเราจะไม่เห็นการแตกแยกของโปรตอนที่ C-1 และ C-2 ใน 1,2-dichloroethane,  $CH_2-CH_2$  ถึงแม้ว่าโปรตอนแต่ละคู่จะเกาะกับคาร์บอนคนละตัวก็ตาม แต่โปรตอนทั้งสองเป็นโปรตอนสมมูล

เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ 1,2-dibromo-2-methylpropane ซึ่งมีสูตรเป็น  $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2Br$

จะไม่ปรากฏว่ามีการแตกแยกของสัญญาณแต่อย่างใด ถึงแม้ว่าโปรตอนในหมู่  $-CH_3$  และหมู่  $-CH_2$  เป็นโปรตอนอสมมูล แต่โปรตอนทั้งสองชนิดไม่เป็นโปรตอนใกล้เคียงกัน เพราะอยู่ห่างกันเกินสามพันธะ การหมุนรอบตัวเองของโปรตอนทั้งสองชนิดจึงไม่มีผลต่อกัน เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบนี้จึงประกอบด้วยสัญญาณที่เป็น singlet สองสัญญาณ

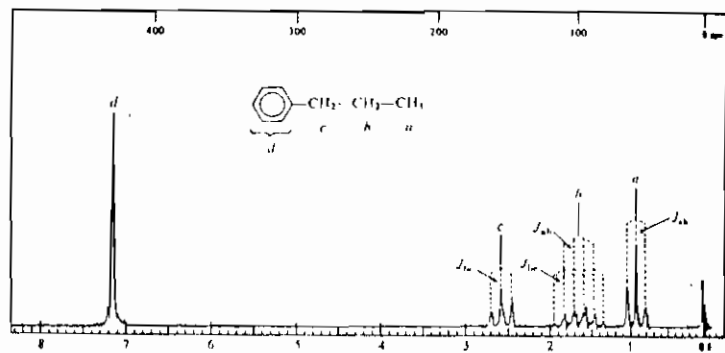
สารประกอบ isobutylene ซึ่งมีสูตร  $CH_3-C(CH_3)=CH_2$  จะไม่ปรากฏว่ามีการคู่ควบระหว่างไวนิลโปรตอนทั้งสองแต่อย่างใด เพราะโปรตอนทั้งสองเป็นโปรตอนสมมูลซึ่งกันและกัน แต่สารประกอบ 2-bromopropene ซึ่งมีสูตร  $CH_3-CH=CH-Br$  ไวนิลโปรตอนทั้งสอง

เป็นโปรตอนอสมมูลซึ่งกันและกัน จึงเกิดการคู่ควบกัน ภาพ 2.38, 2.39 และ 2.40 เป็นตัวอย่างของเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมที่แสดงการแตกแยกของสัญญาณซึ่งมักพบในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมทั่วไป

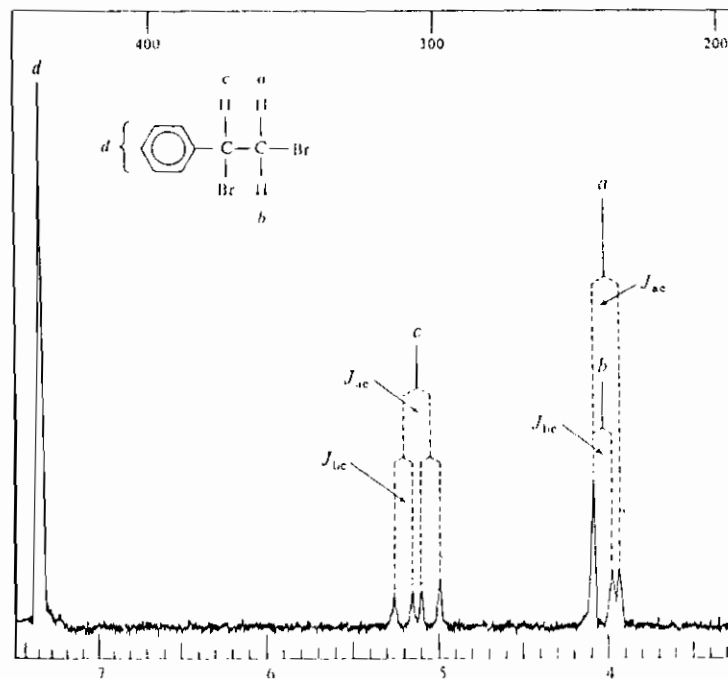


ภาพ 2.38 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ isopropyl bromide





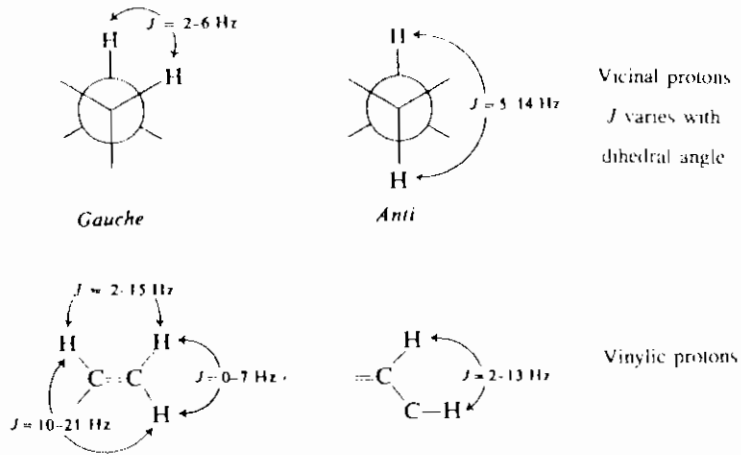
ภาพ 2.39 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ *n*-propylbenzene



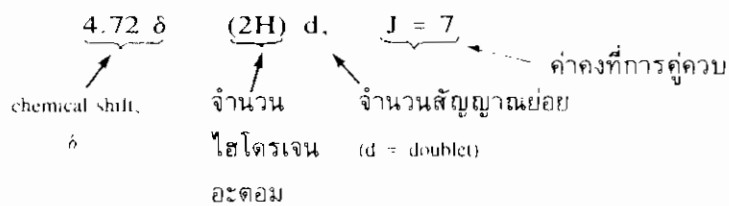
ภาพ 2.40 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของ 1,2-dibromo-1-phenylethane

2.2.3.5 ค่าคงที่การคู่ควบ ระยะระหว่างสัญญาณย่อยในกลุ่มสัญญาณเดียวกันเป็นเครื่องวัดผลจากการคู่ควบระหว่างโปรตอน มีชื่อเรียกว่า ค่าคงที่การคู่ควบ มีสัญลักษณ์  $J$  มีหน่วยเป็นเฮิรตซ์ และมีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นแม่เหล็กหรือความถี่ของคลื่นวิทยุ จะเห็นได้ว่า ค่าคงที่การคู่ควบแตกต่างจาก chemical shift เพราะ chemical shift ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นแม่เหล็กหรือความถี่คลื่นวิทยุ (ยกเว้นว่า ถ้า chemical shift วัดเป็นค่า  $\delta$  แล้วจะมีค่าคงที่)

จากตัวอย่างต่อไปนี้แสดงให้เห็นว่า ค่าคงที่การคู่ควบขึ้นอยู่กับโครงสร้างของโมเลกุลที่โปรตอนทั้งสองเกิดการคู่ควบกัน ตัวอย่างเช่น ในไอโซเมอร์เรซาคณิต  $J$  ของแทรนส์โปรตอน จะมีค่ามากกว่า  $J$  ของซิสโปรตอน และค่า  $J$  จะลดลงถ้ามีหมู่ดึงอิเล็กตรอนมาเกาะด้วย



ในการบันทึกผลจากเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม ให้เขียนข้อมูลตามลำดับดังรูปแบบต่อไปนี้



จำนวนของสัญญาณย่อยในกลุ่มเดียวกัน (โปรตอนสมมูล) ใช้อักษรย่อ s แทน singlet (สัญญาณเดี่ยว) d แทน doublet (สองสัญญาณย่อย) t แทน triplet (สามสัญญาณย่อย) q แทน quartet (สี่สัญญาณย่อย) และ m แทน multiplet (สัญญาณย่อยหลายยอด) เมื่อจำนวนสัญญาณย่อยมีมากกว่าสี่ยอด มักเขียนจำนวนเป็นคำเต็ม เช่น pentet, sextet, septet เป็นต้น

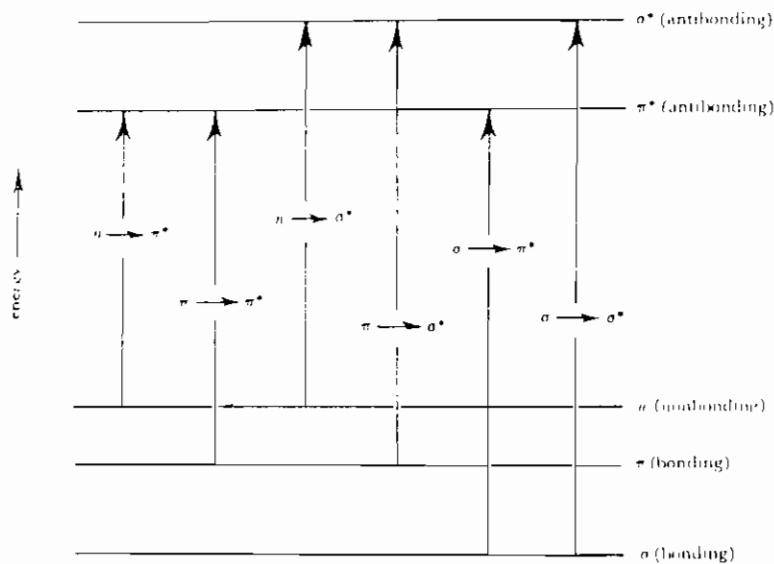
### 2.3 อัลตราไวโอเลตวิชิเบิลสเปกโทรสโกปี

เมื่อรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นของแสงอัลตราไวโอเลตและวิชิเบิลส่องผ่านสารประกอบที่มีพหุพันธะ (multiple bond) รังสีจะถูกดูดกลืนที่ความยาวคลื่นช่วงใดช่วงหนึ่งซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารประกอบนั้น การที่พหุพันธะดูดกลืนรังสีเข้าไปก็เพราะอิเล็กตรอนในพหุพันธะต้องการพลังงานจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อใช้ในการเปลี่ยนระดับพลังงานจากระดับต่ำกว่าไปยังระดับสูงกว่า

**2.3.1 หลักการของอัลตราไวโอเลตวิชิเบิลสเปกโทรสโกปี** การเปลี่ยนแปลงที่เกี่ยวกับอัลตราไวโอเลตวิชิเบิลสเปกโทรสโกปีคือ การเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกสุด (valence electron) การเปลี่ยนแปลงนี้จำเป็นต้องใช้พลังงานจากแสงอัลตราไวโอเลตหรือแสงวิชิเบิลเพื่อกระตุ้นอิเล็กตรอนให้ไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงขึ้นได้ การดูดกลืนพลังงานโดยอิเล็กตรอนจึงถูกวัดและบันทึกลงบนแผ่นกราฟเรียกว่า อัลตราไวโอเลตสเปกตรัม

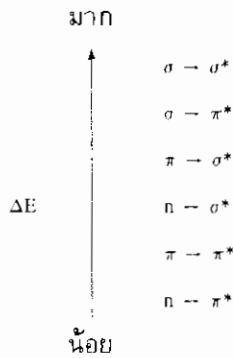
**2.3.1.1 การเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน** เนื่องจากอิเล็กตรอนวงนอกสุดเท่านั้นที่เกี่ยวข้องกับอัลตราไวโอเลตวิชิเบิลสเปกโทรสโกปี เราจึงไม่จำเป็นต้องกล่าวถึงอิเล็กตรอนที่อยู่วงในทั้งหลายซึ่งมีอิเล็กตรอนครบตามจำนวนแล้ว เราจะกล่าวถึงอิเล็กตรอนวงนอกสุดสามประเภทคือ อิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้องกับพันธะซิกมา ( $\sigma$ ) พันธะพาย ( $\pi$ ) และอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ (non-bonding electron) ซึ่งจะใช้สัญลักษณ์  $n$

ตามทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbital theory) ออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะพาย (pi-bonding molecular orbital,  $\pi$ ) อยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่สร้างพันธะซิกมา (sigma-bonding molecular orbital,  $\sigma$ ) และออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่สร้างพันธะ (non-bonding molecular orbital) จะอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่าออร์บิทัลทั้งสองที่กล่าวมาข้างต้น แต่ออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะซิกมา (sigma-antibonding orbital,  $\sigma^*$ ) อยู่ในระดับพลังงานสูงกว่าออร์บิทัลที่ต้านการสร้างพันธะพาย (pi-antibonding orbital,  $\pi^*$ ) ความสัมพันธ์ของระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลต่าง ๆ แสดงในภาพ 2.41

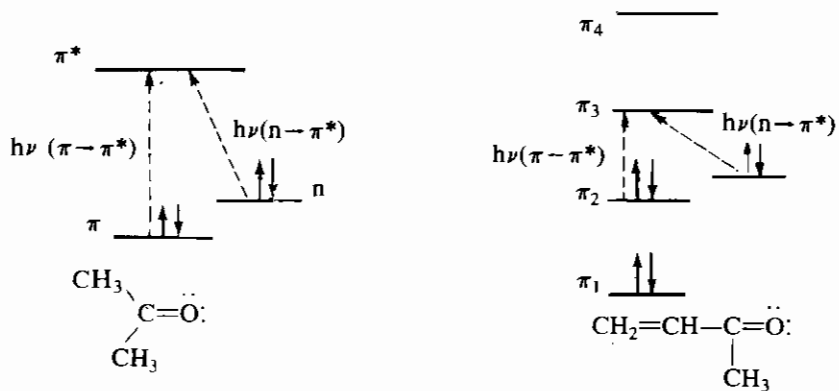


ภาพ 2.41 ระดับพลังงานของออร์บิทัลเชิงโมเลกุลต่าง ๆ และการกระตุ้นของอิเล็กตรอน

อิเล็กตรอนที่ได้รับการกระตุ้นจะกระโดดจากออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนในระดับพลังงานต่ำกว่า (lower occupied molecular orbital) ไปยังออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ไม่มีอิเล็กตรอนในระดับพลังงานสูงกว่า (higher unoccupied molecular orbital) ดังนั้นจากภาพ 2.41 อิเล็กตรอนในออร์บิทัลของ  $\sigma$ ,  $\pi$  หรือ  $n$  จะถูกกระตุ้นไปอยู่ที่ออร์บิทัล  $\sigma^*$  หรือ  $\pi^*$  ได้หกแบบ คือ




ถ้าต้องการพลังงานกระตุ้นมาก อิเล็กตรอนจะต้องการรังสีที่มีความถี่มาก และมีขนาดความยาวคลื่นของรังสีที่จะถูกดูดกลืนสั้นมากด้วย ดังนั้นการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนทั้งหกแบบจึงต้องการรังสีอัลตราไวโอเล็ตและวิชิเบิลที่ขนาดคลื่นต่างกัน การกระตุ้นแบบ  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$  และ  $\pi \rightarrow \sigma^*$  ต้องการพลังงานสูงมาก จึงดูดกลืนรังสีในช่วงคลื่นที่มีขนาดความยาวคลื่นสั้นมากซึ่งเป็นส่วนปลายของแถบรังสีอัลตราไวโอเล็ตที่เรียกว่า อัลตราไวโอเล็ตสุญญากาศ (vacuum ultraviolet) ส่วนการกระตุ้นแบบ  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  และ  $n \rightarrow \sigma^*$  (ดูภาพ 2.41) ต้องการพลังงานต่ำกว่า ซึ่งเป็นช่วงคลื่นของอัลตราไวโอเล็ตใกล้ (near ultraviolet) และวิชิเบิล (visible) อัลตราไวโอเล็ตวิชิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ส่วนใหญ่ไม่สามารถตรวจสอบคลื่นแสงที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่าประมาณ 200 นาโนเมตรได้ ดังนั้นในเรื่องของอัลตราไวโอเล็ตวิชิเบิลสเปกโทรสโกปีเราจึงสนใจการเปลี่ยนแปลงพลังงานของอิเล็กตรอนที่เกิดในช่วงคลื่นของอัลตราไวโอเล็ตใกล้ (200–400 นาโนเมตร) และวิชิเบิล (400–800 นาโนเมตร) เท่านั้น หมู่ฟังก์ชันัลที่สามารถดูดกลืนรังสีในช่วงคลื่นของอัลตราไวโอเล็ตและวิชิเบิลได้ เรียกว่า โครโมฟอร์ (chromophore) ตาราง 2.4 เป็นรายชื่อของโครโมฟอร์บางชนิดพร้อมด้วยความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนมากที่สุด ( $\lambda_{\max}$ ) นอกจากนี้ยังมีออกโซโครม (auxochrome) ซึ่งเป็นหมู่แทนที่ (มักเป็นชนิดอิมิตัว) ที่เกาะกับโครโมฟอร์แล้วทำให้  $\lambda_{\max}$  และ  $\epsilon$  เปลี่ยนไป



ภาพ 2.42 การเปลี่ยนแปลงพลังงานแบบ  $\pi-\pi^*$  และ  $n-\pi^*$  ของแอซิโตนและเมทิลไวนิลคีโตน

ตาราง 2.4 โครโมฟอร์ที่ถูกกลืนอัลตราไวโอเลต

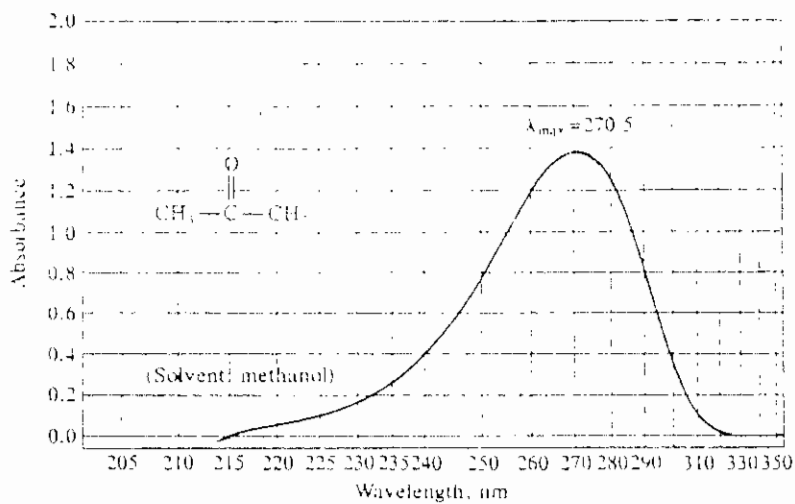
โครโมฟอร์	สารประกอบ	$\lambda_{\max}$ , nm
$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{---S---} \\ \vdots \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$	224
$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{---Br:} \\ \vdots \end{array}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	204
$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{---I:} \\ \vdots \end{array}$	$\text{CH}_3\text{I}$	258
$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---} \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	279
$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{S} \\ \parallel \\ \text{---C---} \\ \vdots \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	208
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N---} \\ \vdots \end{array}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	227
$\text{---C=C---}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	193
$\text{---C}\equiv\text{C---}$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	173
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---N---} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	271
$\text{---C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3\text{CN}$	< 160
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	220
	$\text{C}_6\text{H}_6$	255
$\text{---CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	204

2.3.1.2 กฎเบียร์แลมเบิร์ต ปริมาณการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือวิชิเบิลของสารตัวอย่างขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสารประกอบที่นำมาวิเคราะห์ประการหนึ่ง อีกประการหนึ่งขึ้นอยู่กับจำนวนโมเลกุลตามทางที่แสงเดินทางผ่าน ประการหลังนี้เกี่ยวกับความเข้มข้นของสารตัวอย่างและความยาวของเซลล์ที่ใช้ ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดกลืนรังสี ความเข้มข้น และความยาวของเซลล์ที่ใช้แสดงในสมการ 2.12 ซึ่งเรียกว่า กฎเบียร์แลมเบิร์ต (Beer-Lambert Law)

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kcl \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

- เมื่อ A = แอ็บซอร์เบ้นซ์ (absorbance)
- $I_0$  = ความเข้มของแสงก่อนผ่านสารตัวอย่าง
- I = ความเข้มของแสงหลังผ่านสารตัวอย่าง
- c = ความเข้มข้นของสารตัวอย่าง
- l = ความยาวของเซลล์ตามแนวของลำแสง
- k = สัมประสิทธิ์การดูดกลืน (absorption coefficient)

อัลตราไวโอเล็ตวิชิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์บันทึกผลออกมาเป็นเส้นกราฟซึ่งแสดงค่าแอ็บซอร์เบ้นซ์ (A) เป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่นของรังสีก่อนผ่านสารตัวอย่าง ( $\lambda$ ) ภาพ 2.43 เป็นอัลตราไวโอเล็ตสเปกตรัมของแอซีโตน (acetone) ซึ่งแสดงปริมาณการดูดกลืนรังสีสูงสุดที่ความยาวคลื่น 270.5 นาโนเมตร ความยาวคลื่นนี้เรียกว่า  $\lambda_{max}$  ซึ่งเป็นข้อมูลที่สำคัญที่จะปรากฏอยู่ในรายงานผลการทดลอง สำหรับสารอินทรีย์บางชนิดอาจมี  $\lambda_{max}$  มากกว่าหนึ่งค่าก็ได้



ภาพ 2.43 อัลตราไวโอเล็ตสเปกตรัมแอซีโตน

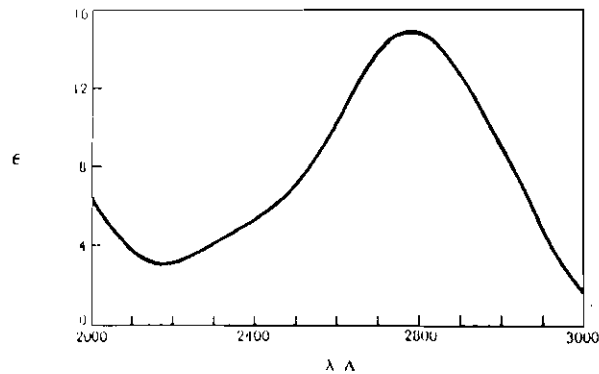
ถ้าวัดความเข้มข้นเป็นโมล/ลิตร และวัดความยาวของเซลล์เป็นเซนติเมตร สัมประสิทธิ์การดูดกลืน  $k$  มีชื่อเรียกแตกต่างออกไปว่า molar absorptivity มีสัญลักษณ์  $\epsilon$  ดังนั้นสมการ 2.12 จึงเขียนได้ใหม่เป็นสมการ 2.13

$$A = \epsilon cl \quad \dots\dots\dots (2.13)$$

หรือ 
$$\epsilon = \frac{A}{cl} \quad \dots\dots\dots (2.14)$$

เราทราบค่าแอมซอร์เบแนนซ์ ( $A$ ) ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ และทราบความเข้มข้น ( $c$ ) และความยาวของเซลล์ ( $l$ ) ได้จากการทดลอง ดังนั้นเราสามารถคำนวณค่า  $\epsilon$  ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ได้ ถึงแม้ว่า  $\epsilon$  จะมีหน่วยเป็น โมลาร์<sup>-1</sup>·ซม<sup>-1</sup> ( $M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) แต่ไม่นิยมเขียนหน่วยของ  $\epsilon$  กำกับไว้ ค่า  $\epsilon$  เป็นข้อมูลที่มีประโยชน์บ่งบอกถึงกำลังความสามารถในการดูดกลืนรังสี มีค่าคงที่ มักใช้ประโยชน์ควบคู่กับอัลตราไวโอเลตสเปกตรัม

เนื่องจากแอมซอร์เบแนนซ์ ( $A$ ) แปรเปลี่ยนไปตามความเข้มข้น เราจึงมักเขียนเส้นกราฟเองใหม่ซึ่งแสดงค่า  $\epsilon$  เป็นฟังก์ชันของ  $\lambda$  ดังเช่นภาพ 2.44 ซึ่งเป็นอัลตราไวโอเลตสเปกตรัมของแอซิโทไนโซโคลเฮกเซน ซึ่งแสดงค่า  $\epsilon$  เป็นฟังก์ชันของความยาวคลื่น  $\lambda$  หน่วยของความยาวคลื่นอาจเป็น แนนโนเมตร (nanometre, nm) หรือ อองสเตริม (Angstrom, Å) ก็ได้ ( $10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$ ) ถ้า  $\epsilon$  มีค่ามาก อาจใช้  $\log \epsilon$  แทนได้ โดยทั่วไป  $\epsilon$  มีค่าระหว่าง 10-10,000

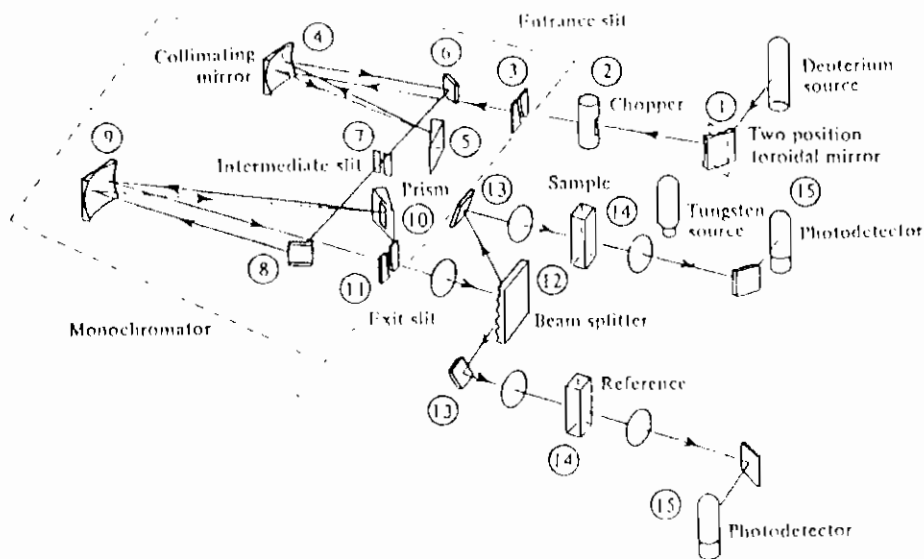


ภาพ 2.44 อัลตราไวโอเลตสเปกตรัมของแอซิโทไนโซโคลเฮกเซน

ในการรายงานข้อมูลจากอัลตราไวโอเลตสเปกตรัม จะต้องระบุตัวทำละลาย  $\lambda_{\text{max}}$  และค่า  $\epsilon$  ตามรูปแบบตามตัวอย่างต่อไปนี้ โดยใช้ 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene เป็นสารตัวอย่างละลายในตัวทำละลายเมทานอล

$$2,5\text{-dimethyl-2,4-hexadiene, } \lambda_{\text{max}}^{\text{methanol}} = 241.5 \text{ nm } (\epsilon = 13,100)$$

2.3.2 อัลตราไวโอเลตวิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ อัลตราไวโอเลตวิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (ultraviolet visible spectrophotometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเลตและวิซิเบิล ภายในเครื่องมือนี้ ลำแสงจากต้นแสงจะถูกแยกออกเป็นสองลำ (ดูภาพ 2.45) ลำแสงลำหนึ่งจะผ่านไปยังเซลล์โฟโตโพร่งแสงซึ่งบรรจุสารละลายของสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ อีกลำแสงหนึ่งจะส่องผ่านเซลล์ลักษณะเดียวกัน แต่บรรจุตัวทำละลายบริสุทธิ์ชนิดเดียวกับที่ใช้ละลายสารตัวอย่าง ตัวทำละลายที่นิยมใช้ในอัลตราไวโอเลตสเปกโทรสโกปีได้แก่ เมทานอล เอทานอล เฮกเซน และน้ำ เพราะตัวทำละลายเหล่านี้ไม่ดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตที่ความยาวคลื่นมากกว่าประมาณ 200 นาโนเมตร นอกจากนี้แล้วควรเลือกตัวทำละลายที่ไม่ดูดกลืนรังสีในช่วงเดียวกับสารที่นำมาวิเคราะห์ แหล่งกำเนิดแสงอาจเป็นหลอดดิวที่เรียมหรือหลอดทังสเตน ส่วนเซลล์ทำด้วยควอทซ์ซึ่งไม่ดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลต ความแตกต่างของความเข้มของแสงที่ออกจากสารตัวอย่างและตัวทำละลายจะปรากฏบนแผ่นกราฟเป็นเส้นกราฟซึ่งแสดงค่าแอมป์ซอร์แบนซ์ (A) ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ( $\lambda$ ) ซึ่งเรียกว่า อัลตราไวโอเลตสเปกตรัม (ultraviolet spectrum)



ภาพ 2.45 อัลตราไวโอเลตวิซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

### 2.3.3 ประโยชน์จากอัลตราไวโอเลตสเปกตรัม

2.3.3.1 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันนัล ถ้าสารตัวอย่างไม่ปรากฏ  $\lambda_{max}$  ที่มากกว่าประมาณ 200 นาโนเมตร แสดงว่าสารประกอบนั้นไม่มีหมู่ฟังก์ชันนัลต่อไปนี้ พันธะคู่ที่มีคอนจูเกชัน (เช่น  $C=C-C=C$ ) หมู่แอลดีไฮด์ ( $-CHO$ ) หมู่คีโตน ( $-C(=O)-$ ) วงเบนซีน ( $-C_6H_5$ )



โบรมีน หรือไอโอดีน เป็นต้น แต่อาจจะมีฟลูออรีนหรือคลอรีน พันธะคู่ที่ไม่มีคอนจูเกชัน (C=C) หมู่ไซแอโน (-C≡N) หรือหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เป็นต้น

**2.3.3.2 การตรวจสอบคอนจูเกชัน** การเพิ่มพันธะคู่ให้กับแอลคีนหรือพอลิแอลคีน (polyalkene) ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น  $R-(C=C)_n-R$  จะก่อให้เกิดคอนจูเกชันมากขึ้นซึ่งจะดูดกลืนรังสีที่มีความยาวคลื่นขนาดกว้างขึ้น ทำให้มีค่า  $\lambda_{max}$  สูงขึ้น เช่น



**2.3.3.3 การตรวจสอบความบริสุทธิ์** สารประกอบที่มีค่า  $\lambda_{max}$  สูง ๆ สามารถตรวจหาได้ง่ายแม้จะมีความเข้มข้นต่ำก็ตาม ตัวอย่างเช่นเบนซีนซึ่งเจือปนอยู่ในเอทานอล เอทานอลซึ่งมีน้ำเจือปนอยู่สามารถทำให้แห้งปราศจากน้ำได้โดยการกลั่นเอทานอลที่มีน้ำเจือปนในเบนซีน ถ้านำเอทานอลที่กลั่นได้ไปผลิตเป็นยารับประทานหรือยาทาภายในร่างกาย จำเป็นจะต้องกำจัดเบนซีนออกให้หมดเสียก่อน เพราะเบนซีนเป็นสารก่อมะเร็ง วิธีที่จะตรวจสอบความบริสุทธิ์ของเอทานอลว่ามีเบนซีนหลงเหลืออยู่หรือไม่ก็คือ การตรวจสอบจากอัลตราไวโอเล็ตสเปกตรัม ที่ความยาวคลื่น 260 แนนโนเมตร ที่ความยาวคลื่น 260 แนนโนเมตร เอทานอลจะไม่ดูดกลืนแสง แต่เบนซีนจะดูดกลืนแสงโดยมีค่า  $\epsilon = 230$  ที่  $\lambda_{max}$

## 2.4 แมสสเปกโตรเมตรี

**2.4.1 หลักการของแมสสเปกโตรเมตรี** วิธีการของสเปกโทรสโกปีที่กล่าวมาแล้วอาศัยหลักการที่คล้ายกัน กล่าวคือ เมื่อโมเลกุลดูดกลืนพลังงานเข้าไปแล้ว จะไปเปลี่ยนระดับพลังงานของโมเลกุลนั้นให้สูงขึ้น แต่แมสสเปกโตรเมตรีอาศัยหลักการที่แตกต่างออกไป กล่าวคือ สารตัวอย่างซึ่งอยู่ในสภาพแก๊สจะถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานสูงมาก คือ 70 อิเล็กตรอน-โวลต์ (electron volt, eV) หรือประมาณ 1,600 กิโลแคลอรี/โมล (พลังงานการแตกตัวเป็นไอออนของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่มีค่าระหว่าง 185–300 กิโลแคลอรี/โมล) เมื่อสารอินทรีย์ถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานสูงมาก จะทำให้อิเล็กตรอนหนึ่งตัวในสารอินทรีย์หลุดออก

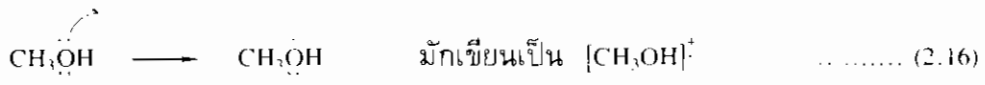
จากโมเลกุล และทำให้โมเลกุลของสารอินทรีย์กลายเป็นเรดิคัลแคตไอออน (radical cation) ดังสมการ 2.15



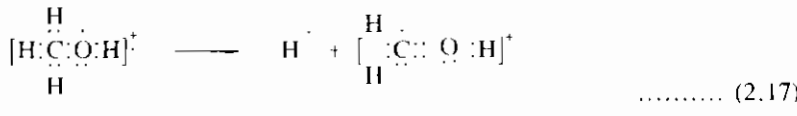
เรดิคัลแคตไอออนของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ไม่เสถียร จะแตกตัวออกไปเป็นชิ้นส่วนย่อยๆ ในแมสสเปกโตรมิเตอร์เรดิคัลแคตไอออนของสารอินทรีย์และชิ้นส่วนต่าง ๆ ของโมเลกุลที่เป็นแคตไอออนจะถูกตรวจสอบและบันทึกลงบนแผ่นกราฟซึ่งแสดงความเข้มข้นของไอออนที่เรียกว่า ความอุดม (abundance) เป็นฟังก์ชันของอัตราส่วนของมวลกับประจุ หรือ m/e กราฟนี้ก็คือ แมสสเปกตรัม (mass spectrum) นั่นเอง

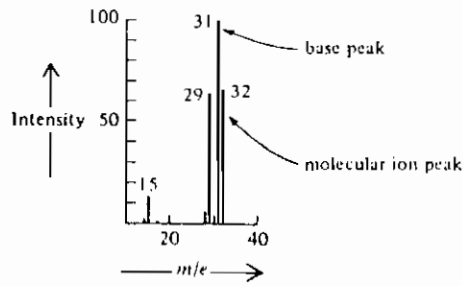
ไอออนส่วนใหญ่ที่ตรวจสอบโดยแมสสเปกโตรมิเตอร์มีประจุ +1 ค่า m/e ของไอออนที่มีประจุ +1 จึงมีค่าเท่ากับมวลของไอออนนั้นนั่นเอง ตำแหน่งที่เกิดการแตกตัวของโมเลกุลเป็นชิ้นส่วนย่อย ๆ ขึ้นอยู่กับโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันนัลของโมเลกุลนั้น ฉะนั้นโครงสร้างและมวลของชิ้นส่วนต่าง ๆ ของโมเลกุลจึงเป็นร่องรอยที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของโมเลกุล นอกจากนี้แล้วแมสสเปกตรัมยังมีประโยชน์ใช้หาน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบได้อีกด้วย

ขอให้ดูแมสสเปกโตรเมตรีของเมทานอลเป็นตัวอย่าง เมื่อเมทานอลถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงมาก จะทำให้อิเล็กตรอนตัวหนึ่งในเมทานอลหลุดออกไป และทำให้โมเลกุลของเมทานอลกลายเป็นเรดิคัลแคตไอออนซึ่งมีอิเล็กตรอนที่ไม่เป็นคู่อยู่หนึ่งตัวและมีประจุ +1 ดังสมการ 2.16 เรดิคัลแคตไอออนนี้มีสัญลักษณ์ของประจุเป็น  $\cdot+$  เรดิคัลแคตไอออนที่เกิดจากโมเลกุลที่สูญเสียอิเล็กตรอนไปหนึ่งตัวเรียกว่า ไอออนโมเลกุล (molecular ion) มีสัญลักษณ์คือ  $M^{\cdot+}$  มวลของไอออนโมเลกุลก็คือ น้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบนั้นนั่นเอง ไอออนโมเลกุลของเมทานอลมีมวลเท่ากับ 32 และมีประจุ +1 ดังนั้น m/e ของเมทานอลจึงมีค่าเท่ากับ 32 (หัวลูกศรชี้กึ่งเดียวหมายถึงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว)



เรดิคัลแคตไอออน  $[\text{CH}_3\text{OH}]^{\cdot+}$  จะขจัดไฮโดรเจนอะตอมออกไปอีกหนึ่งอะตอม และกลายเป็นแคตไอออน  $[\text{CH}_2=\text{OH}]^+$  ซึ่งมีค่า m/e = 31 จากแมสสเปกตรัมของเมทานอล (ภาพ 2.43) จะเห็นได้ว่า ยอด (peak) ที่ m/e = 31 และ 32 เป็นยอดที่สูงเด่นชัดมาก

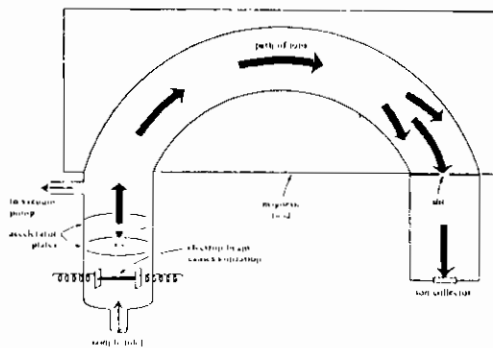




ภาพ 2.46 แมสสเปกตรัมของเมทานอล

จากภาพ 2.46 จะเห็นได้ว่า แมสสเปกตรัมมีลักษณะเป็นกราฟแท่ง (bar graph) แต่ละเส้นในแนวตั้งเรียกว่า ยอด (peak) ซึ่งแสดงถึงชิ้นส่วนต่าง ๆ ที่แตกออกจากโมเลกุลแรกเริ่ม ชิ้นส่วนต่าง ๆ ซึ่งมีค่า  $m/e$  เรียงลำดับจากน้อยไปหามากจะถูกบันทึกลงในแมสสเปกตรัมตามลำดับจากซ้ายไปขวา ความสูงของยอดเป็นสัดส่วนกับปริมาณของไอออนและขึ้นอยู่กับเสถียรภาพของไอออนด้วย ยอดที่สูงที่สุดในแมสสเปกตรัมเรียกว่า ยอดหลัก (base peak) ซึ่งถูกกำหนดให้มีปริมาณไอออนหรือความอุดมเท่ากับ 100% ยอดอื่น ๆ ที่สูงลดหลั่นลงมาก็เปรียบเทียบกับความอุดมเป็นร้อยละของยอดหลักในสเปกตรัมเดียวกัน สารอินทรีย์บางชนิดมียอดหลักเป็นยอดเดียวกันกับยอดของไอออนโมเลกุล แต่สารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะมียอดหลักไม่เป็นยอดเดียวกันกับยอดของไอออนโมเลกุล

**2.4.2 แมสสเปกโตรมิเตอร์** แมสสเปกโตรมิเตอร์ (mass spectrometer) (ภาพ 2.47) ประกอบด้วยส่วนสำคัญสองส่วน ส่วนแรกคือ ห้องแตกตัวเป็นไอออน (ionization chamber) ส่วนที่สองคือ หมวดเครื่องวิเคราะห์ (analyzer section) ซึ่งประกอบด้วย เครื่องเร่งความเร็ว (accelerator) ท่อเครื่องวิเคราะห์ (analyzer tube) และเครื่องกักเก็บไอออน (ion collector) เครื่องกักเก็บไอออนมีหน้าที่ตรวจสอบความเข้มของกระแสไอออน ขยายสัญญาณ และส่งข้อมูลไปยังเครื่องบันทึก



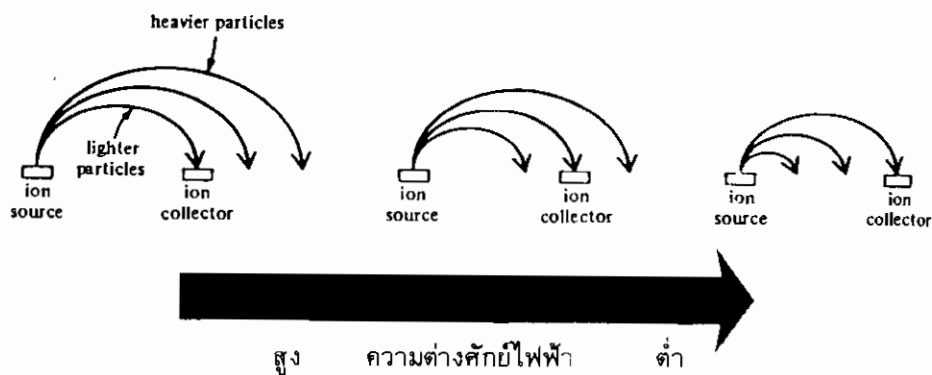
ภาพ 2.47 แมสสเปกโตรมิเตอร์

2.4.2.1 ห้องแตกตัวเป็นไอออน ห้องแตกตัวเป็นไอออนและส่วนอื่น ๆ ในแมสสเปกโตรมิเตอร์เป็นสุญญากาศหมด มีความดันเพียงประมาณ  $10^{-7}$  มม. เท่านั้น การที่ต้องทำให้เป็นสุญญากาศก็เพราะไม่ต้องการให้มีการปะทะกัน (ซึ่งอาจก่อให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้) ระหว่างอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงกับโมเลกุลของอากาศ หรือระหว่างเรตคัลต่าง ๆ เป็นต้น สารที่ต้องการวิเคราะห์จะถูกฉีดเข้าไป กลายเป็นไอ และผ่านเข้าไปในห้องแตกตัวเป็นไอออน ขณะที่ไอของสารตัวอย่างเข้าไปในห้องแตกตัวเป็นไอออน ไอดังกล่าวจะต้องฝ่ากระแสอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานสูงมาก ทำให้โมเลกุลของสารตัวอย่างถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนและกลายเป็นไอออนโมเลกุล สารตัวอย่างที่มากเกินไปจะถูกดูดออกไปโดยระบบสุญญากาศ

หลังจากที่กลายเป็นไอออนโมเลกุลแล้ว ไอออนโมเลกุลสามารถแตกตัวต่อไปได้อีก และอาจเกิดปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่ (rearrangement) ในไอออนโมเลกุลได้ด้วย กระบวนการดังกล่าวเหล่านี้เกิดได้รวดเร็วมากภายในระยะเวลาเพียง  $10^{-10}$ – $10^{-6}$  วินาทีเท่านั้น ไอออนที่มีอายุยืนจะสามารถคงสภาพอยู่ได้โดยไม่เปลี่ยนแปลง และจะถูกตรวจสอบโดยเครื่องกักเก็บไอออน ไอออนที่มีอายุสั้นเกินไปอาจไปไม่ถึงเครื่องกักเก็บไอออน ไอออนโมเลกุลของสารอินทรีย์บางชนิดมีอายุสั้นมาก จึงไม่ถูกตรวจสอบแต่จะแตกออกเป็นชิ้นส่วนย่อย ๆ ซึ่งจะปรากฏในแมสสเปกตรัม

2.4.2.2 หมวดเครื่องวิเคราะห์ เมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างกลายเป็นเรตคัลแคตไอออนและไอออนต่าง ๆ แล้ว อนุภาคเหล่านี้จะผ่านเข้าไปยังแผ่นที่มีประจุลบซึ่งเรียกว่า แผ่นเร่งไอออน (ion accelerator plates) ซึ่งจะดึงดูดและเร่งความเร็วของไอออนที่มีประจุบวก ส่วนอนุภาคที่ไม่มีประจุไฟฟ้าและอนุภาคไฟฟ้าลบจะถูกกำจัดออกไปตลอดเวลาโดยเครื่องดูดสุญญากาศ (vacuum pump) ไอออนบวกจะผ่านต่อไปยังท่อของเครื่องวิเคราะห์ซึ่งเป็นสนามแม่เหล็ก ทำให้ไอออนบวกวิ่งเป็นทางโค้ง

ในสนามแม่เหล็ก ถ้าอนุภาคใดมีค่า  $m/e$  สูง จะทำให้อนุภาคนั้นเลี้ยวโค้งเป็นวงกว้างกว่า แต่ถ้าอนุภาคใดมีค่า  $m/e$  ต่ำ อนุภาคนั้นก็จะเลี้ยวโค้งเป็นวงเล็กกว่า ไอออนบวกทั้งหลายเมื่อวิ่งผ่านท่อของเครื่องวิเคราะห์จะถูกจัดไว้เป็นระเบียบตามลำดับของค่า  $m/e$  กล่าวคือ อนุภาคที่มีค่า  $m/e$  ต่ำกว่าจะมีรัศมีการเลี้ยวโค้งเป็นวงเล็กกว่า ถ้าค่อย ๆ ลดความต่างศักย์ที่แผ่นเร่งไอออน ความเร็วของอนุภาคต่าง ๆ จะลดลง ทำให้รัศมีการเลี้ยวโค้งลดลงด้วย โดยอาศัยวิธีลดความต่างศักย์ที่แผ่นเร่งไอออน อนุภาคที่มีค่า  $m/e$  ต่าง ๆ จากน้อยไปหามาก จะสามารถปะทะกับเครื่องกักเก็บไอออนได้ ภาพ 2.48 แสดงให้เห็นถึงผลของการลดความต่างศักย์ที่แผ่นเร่งไอออน ทำให้อนุภาคที่มีค่า  $m/e$  ต่าง ๆ สามารถปะทะกับเครื่องกักเก็บไอออนได้



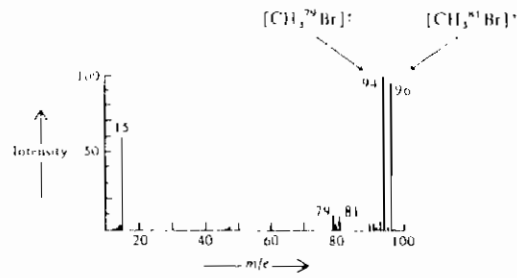
ภาพ 2.48 การลดความต่างศักย์ที่แผ่นเร่งความเร็วทำให้อนุภาคที่มีค่า  $m/e$  มากสามารถปะทะกับเครื่องกักเก็บไอออนได้

### 2.4.3 ประโยชน์จากแมสสเปกตรัม

**2.4.3.1 การหาน้ำหนักโมเลกุล** น้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบเป็นข้อมูลอย่างหนึ่งที่หาได้จากแมสสเปกตรัม ถึงแม้ว่าเรดิคัลแคตไอออนที่เกิดจากโมเลกุลที่ถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนจะแตกตัวออกเป็นชิ้นส่วนย่อย ๆ ที่มีค่า  $m/e$  น้อยลงกว่าเดิมก็ตาม ยอดที่มีค่า  $m/e$  สูงที่สุดมักจะเป็นยอดของไอออนโมเลกุล (molecular ion peak) ค่า  $m/e$  ที่ยอดนี้ก็คือ น้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบนั้นนั่นเอง

**2.4.3.2 การตรวจหาธาตุแฮโลเจน** จากหัวข้อ 2.4.3.1 อาจจะทำให้เข้าใจว่ายอดของไอออนโมเลกุลจะเป็นยอดที่ค่า  $m/e$  สูงที่สุด ความเข้าใจนี้อาจไม่ถูกต้องเสมอไป เพราะธาตุต่าง ๆ ส่วนใหญ่ที่เกิดในธรรมชาติจะมีไอโซโทปอีกหนึ่งหรือมากกว่านั้น โดยทั่วไปแล้วไอโซโทปที่มีมวลน้อยที่สุดจะมีอยู่ในธรรมชาติเป็นส่วนใหญ่ และไอโซโทปที่มีมวลมากขึ้นจะมีปริมาณน้อยลงตามลำดับ

สารประกอบ  $\text{CH}_3\text{Br}$  มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 94.9 (มวลของ  $\text{CH}_3 = 15$ , มวลเฉลี่ยของ  $\text{Br} = 79.9$ ) แต่แมสสเปกตรัมของ  $\text{CH}_3\text{Br}$  (ภาพ 2.49) ไม่ได้แสดงยอดของไอออนโมเลกุลที่  $m/e = 94.9$  สิ่งที่ปรากฏในแมสสเปกตรัมก็คือ ยอดสองยอดที่ค่า  $m/e = 94$  และ  $96$  เหตุผลก็คือ  $\text{Br}$  มีสองไอโซโทปซึ่งมีน้ำหนักอะตอมเท่ากับ 79 และ 81 โดยปกติแล้วเมื่อเราคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของสารประกอบที่มีธาตุโบรมีนอยู่ เรามักจะใช้น้ำหนักอะตอมเฉลี่ยของโบรมีน (เท่ากับ 79.9) แต่แมสสเปกโตรมิเตอร์สามารถตรวจอนุมูลของแต่ละไอโซโทปได้โดยไม่ปะปนกัน ดังนั้นในงานของแมสสเปกตรัมเราจะไม่ใช้น้ำหนักอะตอมเฉลี่ยของไอโซโทปต่าง ๆ



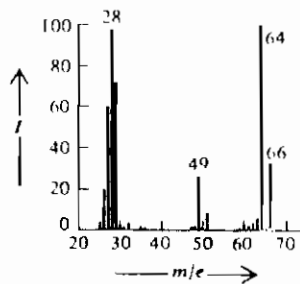
ภาพ 2.49 แมสสเปกตรัมของเมทิลโบรไมด์

ตาราง 2.5 แสดงอัตราร้อยละของไอโซโทปของธาตุต่างๆ ในธรรมชาติ โบรมีนในธรรมชาติประกอบด้วย  $^{79}\text{Br} = 50.5\%$  และ  $^{81}\text{Br} = 49.5\%$  อนุภาคที่มีโบรมีนเป็นองค์ประกอบจะปรากฏในแมสสเปกตรัมเป็นสองยอด ซึ่งมีมวลต่างกันสองหน่วยและมีความเข้ม (ความสูงของยอด) เกือบเท่ากัน ยอดที่มีค่า  $m/e$  น้อยกว่า คือยอดของไอออนโมเลกุล ส่วนอีกยอดหนึ่งจะเป็นยอดของอนุภาคที่มีไอโซโทปที่มีมวลมากกว่า เรียกว่า ยอด  $M+2$

ตาราง 2.5 ความอุดมของไอโซโทปธรรมชาติ

Isotope	Abundance, %	Isotope	Abundance, %	Isotope	Abundance, %
$^1\text{H}$	99.985	$^2\text{H}$	0.015		
$^{12}\text{C}$	98.89	$^{13}\text{C}$	1.11		
$^{14}\text{N}$	99.63	$^{15}\text{N}$	0.37		
$^{16}\text{O}$	99.76	$^{17}\text{O}$	0.04	$^{18}\text{O}$	0.20
$^{32}\text{S}$	95.0	$^{33}\text{S}$	0.76	$^{34}\text{S}$	4.2
$^{19}\text{F}$	100				
$^{35}\text{Cl}$	75.5			$^{37}\text{Cl}$	24.5
$^{79}\text{Br}$	50.5			$^{81}\text{Br}$	49.5
$^{127}\text{I}$	100				

คลอรีนในธรรมชาติประกอบด้วย  $^{35}\text{Cl} = 75.5\%$  และ  $^{37}\text{Cl} = 24.5\%$  อนุภาคที่มีคลอรีน-35 จะเป็นไอออนโมเลกุล และอนุภาคที่มีคลอรีน-37 จะเป็นยอด  $M+2$  ซึ่งมีความเข้มประมาณหนึ่งในสามของยอดไอออนโมเลกุล ดังภาพ 2.50

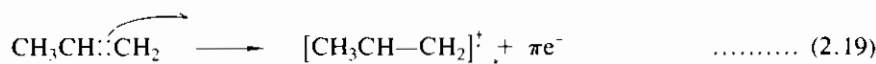
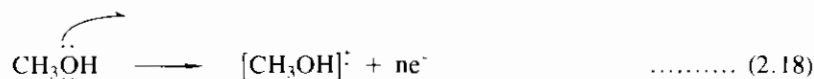


ภาพ 2.50 แมสสเปกตรัมของเอทิลคลอไรด์

ธาตุต่าง ๆ ส่วนใหญ่ของสารอินทรีย์ (ยกเว้น Br และ Cl) มีอยู่ในธรรมชาติเป็นไอโซโทปที่มีมวลน้อยเป็นส่วนใหญ่ เช่น คาร์บอนในธรรมชาติมีคาร์บอน-12 98.9% ไฮโดรเจนในธรรมชาติมีไฮโดรเจน-1 99.985% การที่ธาตุต่าง ๆ มีไอโซโทปจึงทำให้ปรากฏเป็นยอดเล็ก ๆ ใกล้เคียง ๆ ในแมสสเปกตรัม ดังตัวอย่างในภาพ 2.49 ซึ่งมียอดเล็ก ๆ บริเวณตำแหน่ง  $m/e$  ที่ 94 และ 96

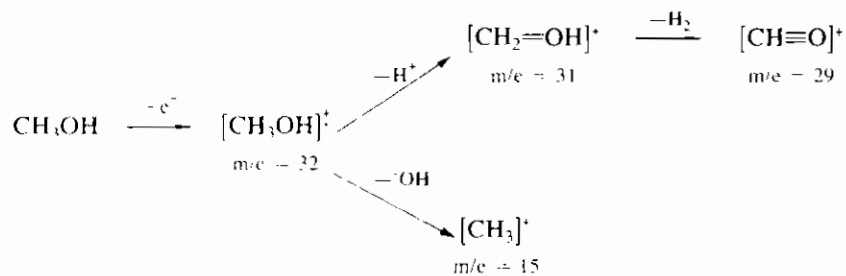
**2.4.3.3 การตรวจสอบการแตกตัวและการหาโครงสร้างโมเลกุล** ถ้านำสารอินทรีย์ที่ทราบโครงสร้างโมเลกุลแล้วไปวิเคราะห์ด้วยวิธีแมสสเปกโตรเมตรี จะสามารถตรวจสอบตำแหน่งที่เกิดการแตกหักของพันธะได้ โมเลกุลในแมสสเปกโตรมิเตอร์จะแตกตัวอย่างมีแบบแผน ซึ่งจะให้ชิ้นส่วนที่เสถียรที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ขั้นตอนแรกสุดของการแตกตัวเป็นชิ้นส่วนย่อย ๆ คือ การหลุดของอิเล็กตรอนซึ่งก่อให้เกิดไอออนโมเลกุลก่อน แล้วไอออนโมเลกุลจึงจะแตกตัวเป็นชิ้นส่วนย่อย ๆ ต่อไป

(1) **การสูญเสียอิเล็กตรอน** อิเล็กตรอนที่จะกระเด็นหลุดออกไปก่อนตัวอื่น ๆ เป็นอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงที่สุดที่สภาวะพื้น (highest-energy ground state) หรือเป็นอิเล็กตรอนที่ถูกดึงดูไว้น้อยที่สุด ถ้าหากโมเลกุลนั้นมีอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ (unshared electron) อิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะตัวใดตัวหนึ่งจะหลุดออกไปก่อน ถ้าโมเลกุลนั้นไม่มีอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะ พายอิเล็กตรอนจะหลุดออกไปแทน แต่ถ้าโมเลกุลนั้นไม่มีอิเล็กตรอนที่ไม่สร้างพันธะและไม่มีพายอิเล็กตรอนด้วย ซิกมาอิเล็กตรอนจะเป็นฝ่ายหลุดออกไป ดังสมการ 2.18, 2.19 และ 2.20 ตามลำดับ



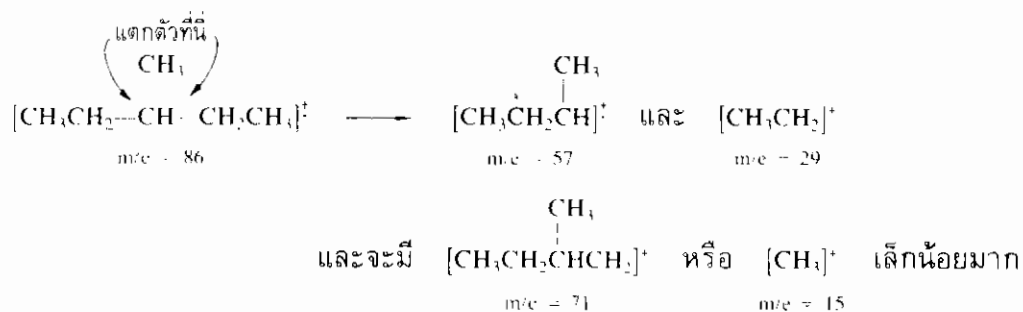
(2) **การแตกตัวเป็นแคตไอออน** เราจะใช้แมสสเปกตรัมของเมทานอลเป็นตัวอย่างในการศึกษาการแตกตัวของไอออนโมเลกุลเป็นแคตไอออน (ภาพ 2.46) แมสสเปกตรัมของเมทานอลประกอบด้วยยอดที่สำคัญสามยอดที่  $m/e = 29, 31$  และ  $32$  โครงสร้างของแต่ละชิ้นส่วนที่แตกออกจากโมเลกุลดั้งเดิมอาจจะทำนายได้จากมวลของชิ้นส่วนเหล่านั้น ยอดของ  $M^+$  ( $m/e = 32$ ) ของเมทานอลเกิดจากอิเล็กตรอนหนึ่งตัวหลุดออกจากโมเลกุลของเมทานอล ยอดที่  $m/e = 31$

เกิดจากการสูญเสียไฮโดรเจนหนึ่งอะตอม (H มีมวลเท่ากับ 1.0) ยอดที่  $m/e = 29$  เกิดจากไอออนสูญเสียไฮโดรเจนอีกสองอะตอม และยอดที่  $m/e = 15$  เกิดจากการสูญเสีย  $\cdot\text{OH}$  จากไอออนโมเลกุล



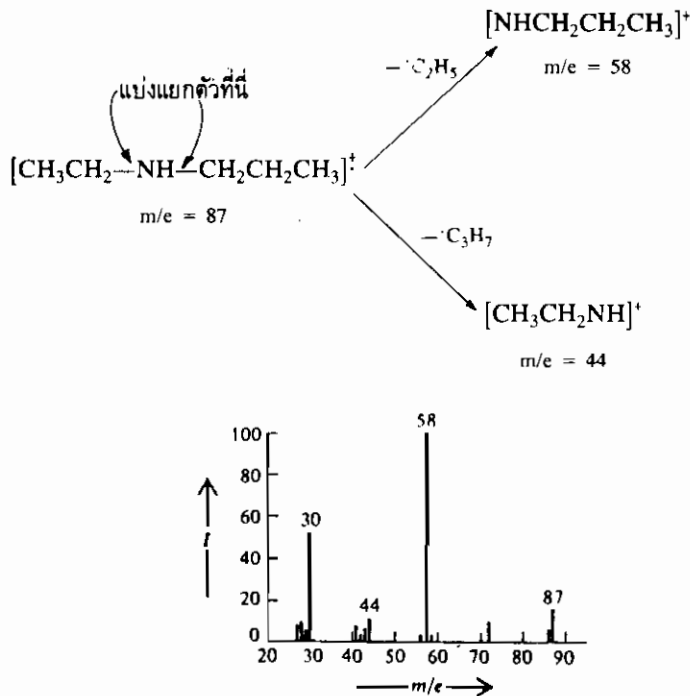
อาจจะมีข้อสงสัยว่า การแตกตัวจะเป็นแบบอื่นได้หรือไม่ เช่น ไอออนโมเลกุลอาจขจัด  $\text{H}^+$  แล้วกลายเป็น  $[\text{CH}_2\text{O}]^+$  ได้หรือไม่ การแตกตัวแบบนี้อาจเป็นไปได้ แต่เราไม่ทราบเพราะว่าเครื่องมือในแมสสเปกโตรมิเตอร์จะตรวจสอบได้เฉพาะอนุภาคที่มีประจุบวกเท่านั้น

**อิทธิพลของโซ่กิ่ง** ไฮโดรคาร์บอนที่มีโซ่กิ่งจะทำให้การแตกตัวเกิดขึ้นบริเวณโซ่กิ่ง เพราะว่าแรดิคัลแคตไอออนทุติยภูมิและคาร์โบแคตไอออนทุติยภูมิเสถียรกว่าแรดิคัลแคตไอออนปฐมภูมิและคาร์โบแคตไอออนปฐมภูมิตามลำดับ ตัวอย่างเช่น แมสสเปกตรัมของ 3-methyl-pentane มียอดที่สูงที่สุดหรือยอดหลักที่  $m/e = 57$  และมียอดอื่น ๆ ที่สูงน้อยกว่าคือ ที่  $m/e = 86$  (ยอดของ  $\text{M}^+$ ), 42 และ 29 ยอดที่  $m/e = 15$  และ 71 จะไม่ปรากฏในแมสสเปกตรัม



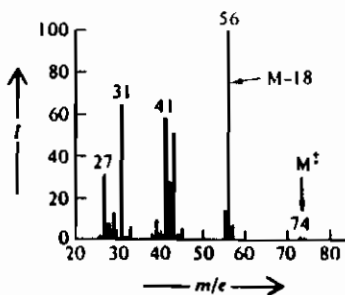
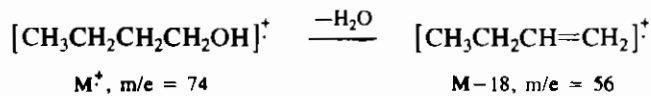
**อิทธิพลของเฮทเทอโรอะตอม** สารประกอบ N-ethylpropylamine มีไนโตรเจนเป็นเฮทเทอโรอะตอม ภาพ 2.51 เป็นแมสสเปกตรัมของ N-ethylpropylamine ไอออนโมเลกุลมีค่า  $m/e = 87$  การแตกตัวของไอออนโมเลกุลเกิดขึ้นที่พันธะที่เชื่อมกับไนโตรเจนอะตอม ซึ่งให้ชิ้นส่วนที่มีค่า  $m/e = 58$  (สูญเสียหมู่เอทิล) และ 44 (สูญเสียหมู่โพรพิล) การแตกตัวแบบนี้เรียกว่า การแบ่งแยกตัวแบบแอลฟา ( $\alpha$ -fission) ซึ่งเป็นการแบ่งแยกตัวที่พบเห็นมากในอะมีน อีเทอร์ และคีโตน





ภาพ 2.51 แมสสเปกตรัมของ N-ethylpropylamine

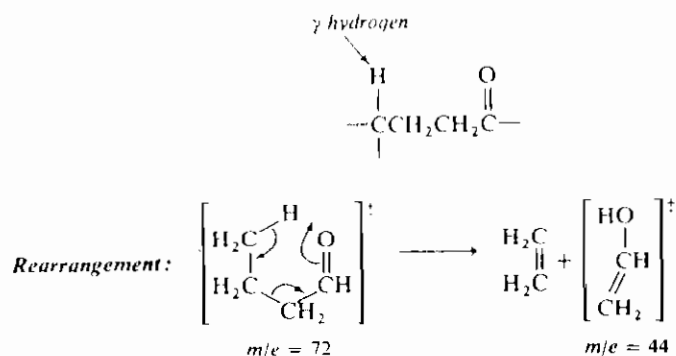
การขจัดโมเลกุลเล็กๆ โมเลกุลเล็กๆ ที่เสถียร เช่น  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  และ  $\text{C}_2\text{H}_4$  จะถูกขจัดออกจากไอออนโมเลกุลได้ ตัวอย่างเช่น แอลกอฮอล์สามารถขจัด  $\text{H}_2\text{O}$  ออกมาได้อย่างรวดเร็ว และในแมสสเปกตรัมจะปรากฏยอดที่มีค่ามวลน้อยลงไป 18 หน่วย ยอดนี้เรียกว่า ยอด M-18 แอลกอฮอล์ส่วนใหญ่สามารถขจัดน้ำได้รวดเร็วมากจนไม่สามารถเห็นยอดของไอออนโมเลกุลปรากฏในแมสสเปกตรัม แมสสเปกตรัมของ 1-butanol (ภาพ 2.52) เป็นตัวอย่างแมสสเปกตรัมโดยทั่วไปของแอลกอฮอล์



ภาพ 2.52 แมสสเปกตรัมของ 1-butanol

A-

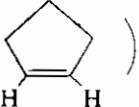
ปฏิกิริยาการจัดตั้งใหม่แบบแมกลาฟเฟอร์ที (McLafferty rearrangement) อาจเกิดขึ้นได้ ถ้ามีไฮโดรเจนอะตอมที่ตำแหน่งแกมมาติดจากหมู่คาร์บอนิลในไอออนโมเลกุล การจัดตั้งใหม่แบบนี้จะทำให้ได้แอลคีนจากไอออนโมเลกุล



นอกจากแมสสเปกตรัมจะใช้ประโยชน์ในการบอกตำแหน่งการแตกหักของพันธะของสารตัวอย่างที่ทราบสูตรโครงสร้างแล้ว แมสสเปกตรัมยังมีประโยชน์ในการหาโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่างด้วย เราสามารถทราบโครงสร้างของสารตัวอย่างได้โดยต้องทราบโครงสร้างของแต่ละชิ้นส่วนจากข้อมูลแมสสเปกตรัมก่อน แล้วจึงลองนำชิ้นส่วนต่าง ๆ มาต่อเข้าด้วยกันเป็นโครงสร้างของสารตัวอย่างทั้งโมเลกุล ต่อจากนั้นลองศึกษาย้อนกลับดูว่าโครงสร้างที่ประกอบขึ้นนั้นมีการแตกหักเป็นชิ้นส่วนสอดคล้องกับข้อมูลในแมสสเปกตรัมหรือไม่ และควรตรวจสอบโครงสร้างที่สงสัยนี้ด้วยสเปกโตรสโกปีอื่น ๆ เพื่อให้แน่ใจ ถ้าสามารถหาสารประกอบที่แท้จริงของสารที่สงสัยได้ ควรเปรียบเทียบแมสสเปกตรัมของสารตัวอย่างกับแมสสเปกตรัมของสารที่สงสัย ถ้าแมสสเปกตรัมเหมือนกันก็เป็นการยืนยันว่าสารตัวอย่างเป็นสารประกอบเดียวกันกับสารที่เราสงสัย

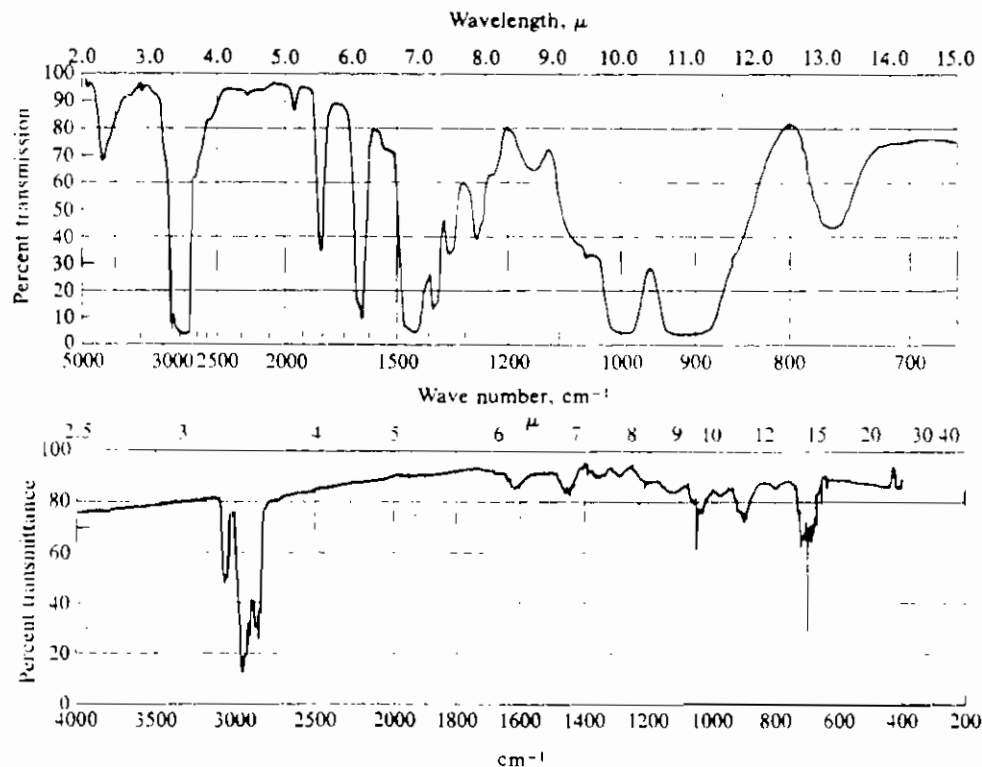
## คำถามบทที่ 2

2.1 สารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดหนึ่งมีสูตรโมเลกุล  $C_6H_{12}$  อินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบนี้ปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีที่เข้มมากที่สุดที่  $2,920$  และ  $2,840$   $cm^{-1}$  และที่  $1,450$   $cm^{-1}$  ไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีบริเวณความถี่มากกว่า  $2,920$   $cm^{-1}$  และที่บริเวณน้อยกว่า  $1,450$   $cm^{-1}$  แต่มีแถบการดูดกลืนรังสีอีกแถบหนึ่งที่ประมาณ  $1,250$   $cm^{-1}$  อยากทราบว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนนี้คืออะไร

2.2 สารประกอบไฮโดรคาร์บอนสองชนิดคือ 1-pentene ( $CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$ ) และ cyclopentene (  ) ภาพ 2.53 เป็นอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบ

ทั้งสอง อยากทราบว่า

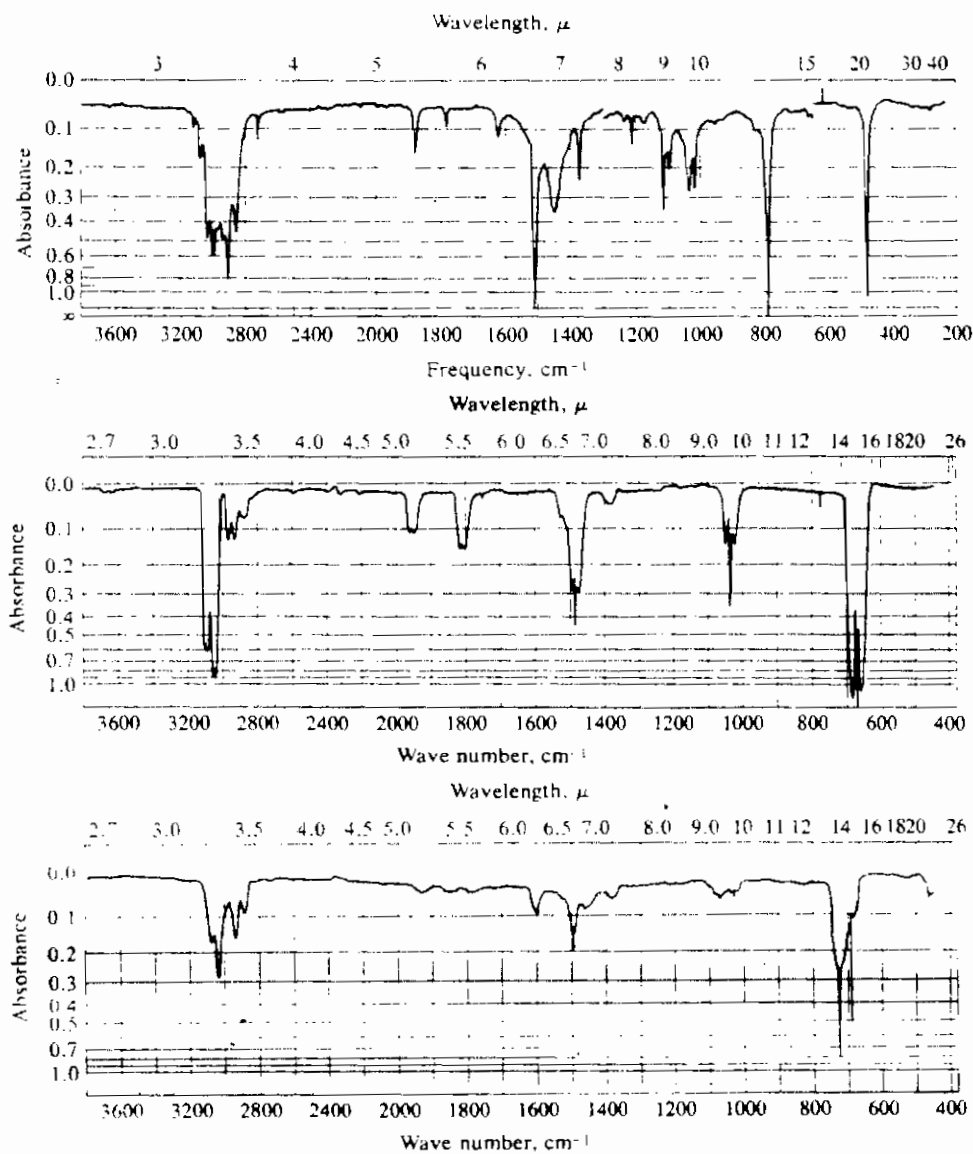
- (1) สเปกตรัมใดเป็นของสารประกอบชนิดใด
- (2) แถบการดูดกลืนรังสีใดบ้างที่เป็นตัวบ่งชี้ว่าเป็นสารประกอบนั้น



ภาพ 2.53 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.2

2.3 ภาพ 2.54 คือ อินฟราเรดสเปกตรัมของเบนซีน (c1ccccc1) โทลูอีน (Cc1ccccc1) และพารา-ไซลีน (*p*-xylene, Cc1ccc(C)cc1) อยากทราบว่า

- (1) สเปกตรัมใดเป็นของสารประกอบใด
- (2) แถบการดูดกลืนรังสีใดบ้างที่เป็นตัวบ่งชี้ว่าเป็นสารประกอบนั้น

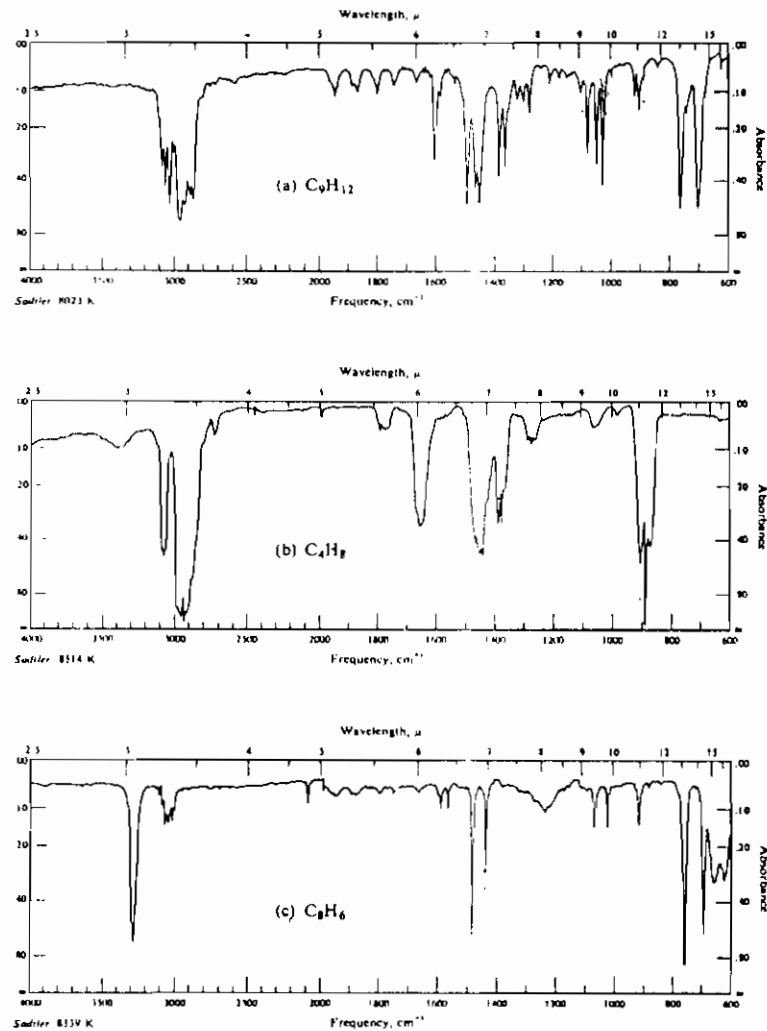


ภาพ 2.54 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.3

2.4 จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน A, B และ C ซึ่งมีสูตรโมเลกุล เป็น  $C_9H_{12}$ ,  $C_4H_8$  และ  $C_8H_6$  ตามลำดับ และมีอินฟราเรดสเปกตรัมดังภาพ 2.55 หมายเหตุ เมื่อทราบสูตรโมเลกุล ควรคำนวณหา ring+double bond ก่อน โดยใช้สูตรต่อไปนี้

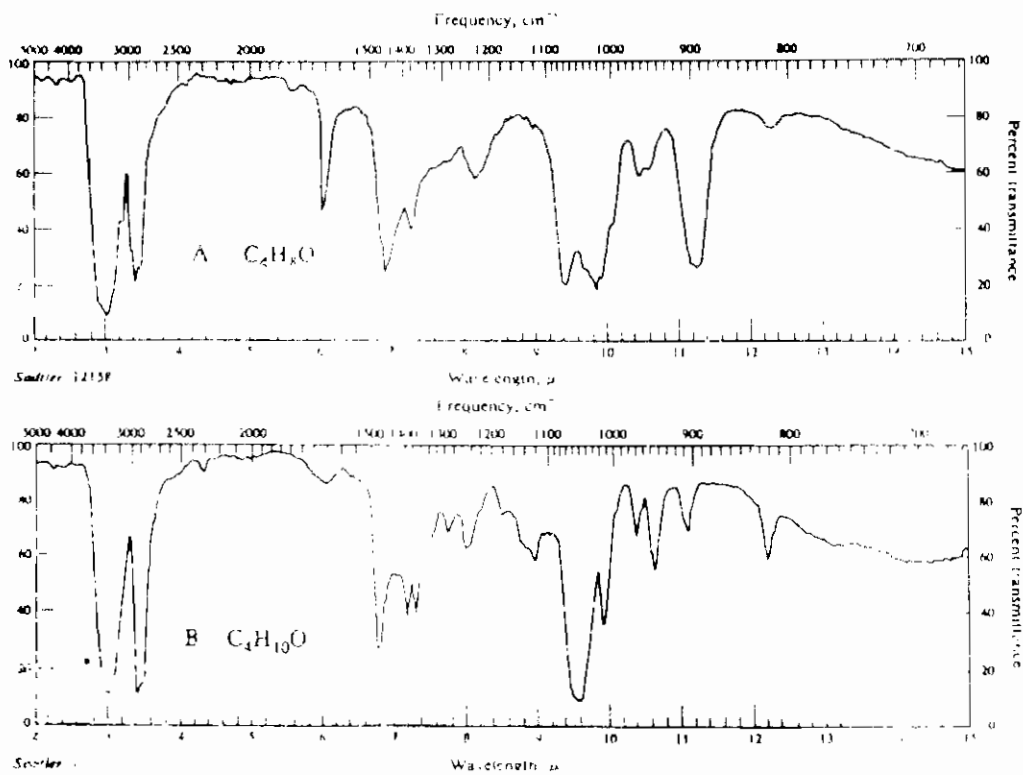
$$r+db = \frac{2C+2-H+N-X}{2}$$

เมื่อ C, H, N, X คือ จำนวนอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน และแฮโลเจน ในสารประกอบเดียวกันตามลำดับ



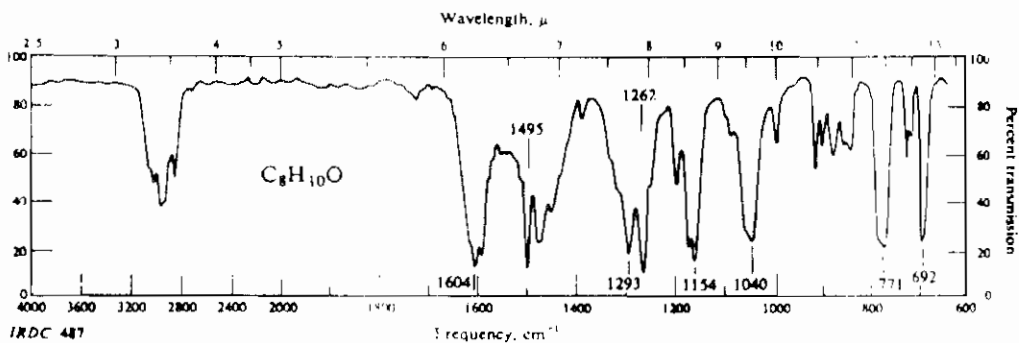
ภาพ 2.55 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.4

2.5 สาร A ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น  $C_2H_6O$  ทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจนให้ผลผลิตสาร B ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเป็น  $C_4H_{10}O$  อินฟราเรดสเปกตรัมของ A และ B แสดงในภาพ 2.56 จงหาสูตรโครงสร้างของ A และ B



ภาพ 2.56 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.5

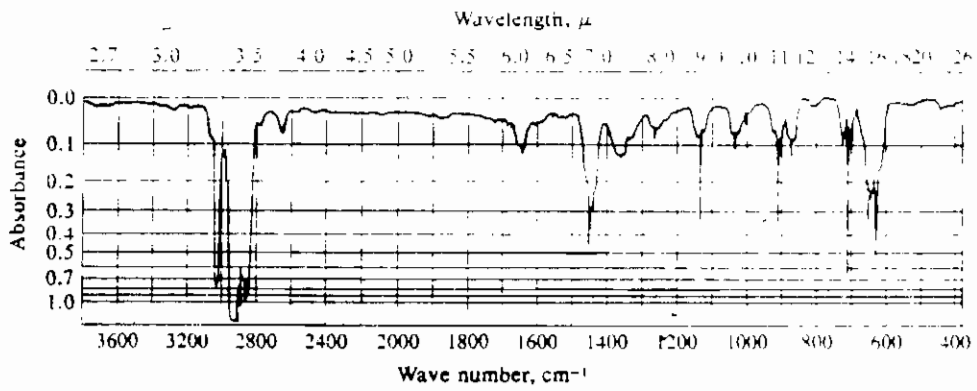
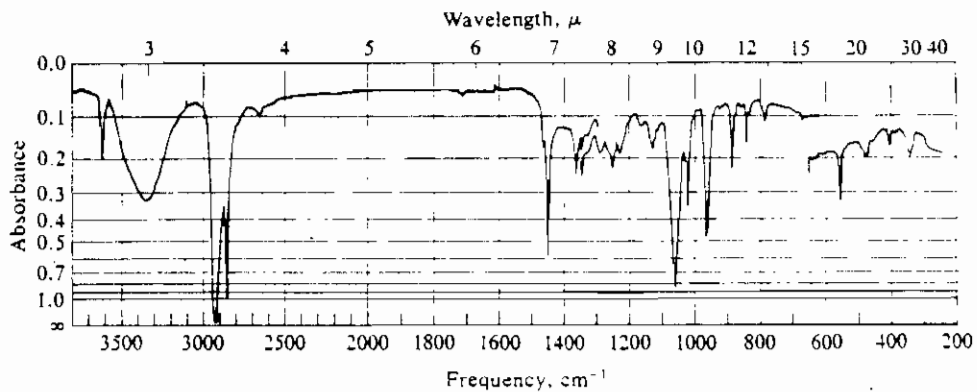
2.6 จงหาสูตรโครงสร้างของสารประกอบชนิดหนึ่งซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $C_8H_{10}O$  และมีอินฟราเรดสเปกตรัมดังภาพ 2.57



ภาพ 2.57 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.6

2.7 จากอินฟราเรดสเปกตรัมทั้งสองในภาพ 2.58

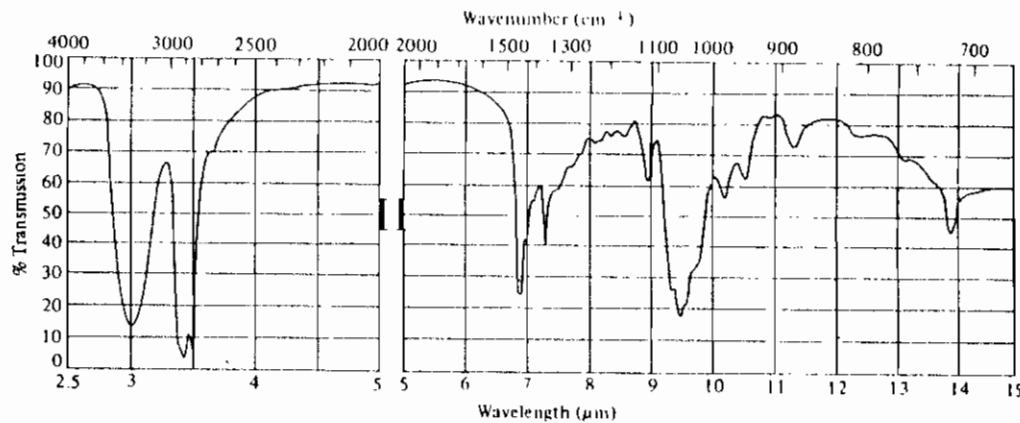
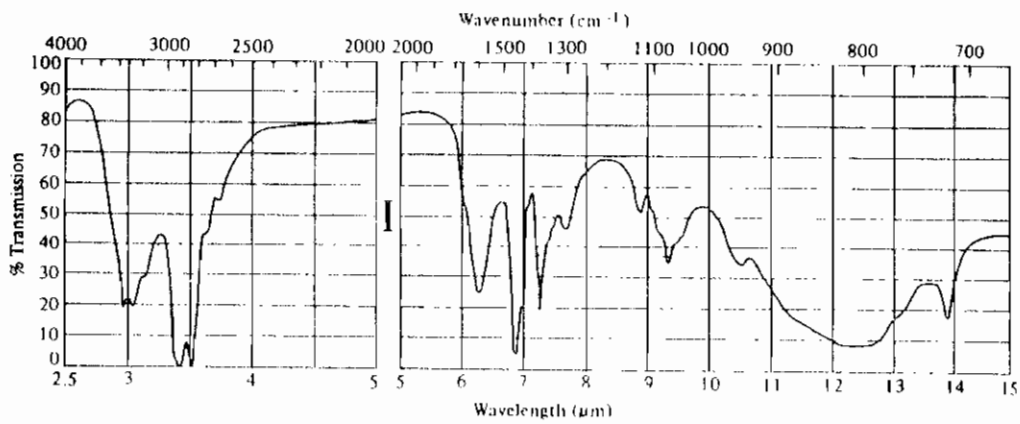
- (1) สเปกตรัมใดเป็นของไซโคลเฮกเซนอล สเปกตรัมใดเป็นของไซโคลเฮกซีน
- (2) แถบการดูดกลืนรังสีใดบ้างที่ทำให้ท่านคิดว่าเป็นสารประกอบชนิดนั้น



ภาพ 2.58 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.7

2.8 ภาพ 2.59 เป็นอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบสองชนิดคือ I และ II สารประกอบทั้งสองควรเป็นสารประกอบใด จากรายชื่อสารต่อไปนี้

- |   |  |
|---|--|
| (1) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$             | (2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$   |
| (3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | (4) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NH}_2$ |
| (5) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{I}$     |  |



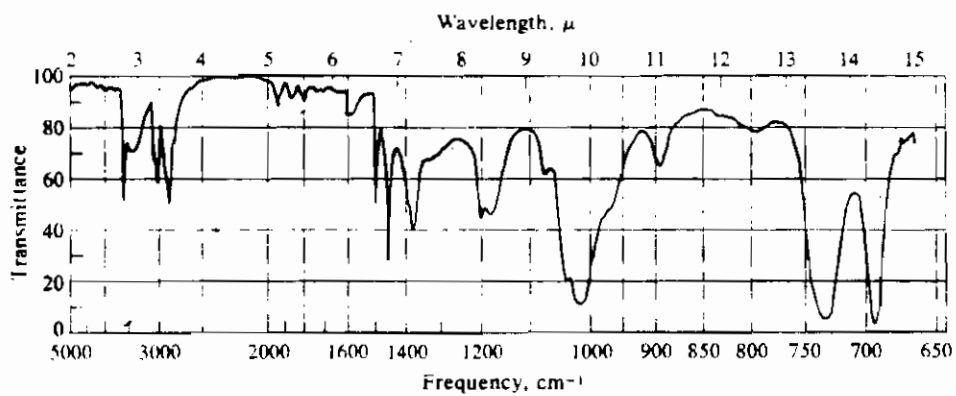
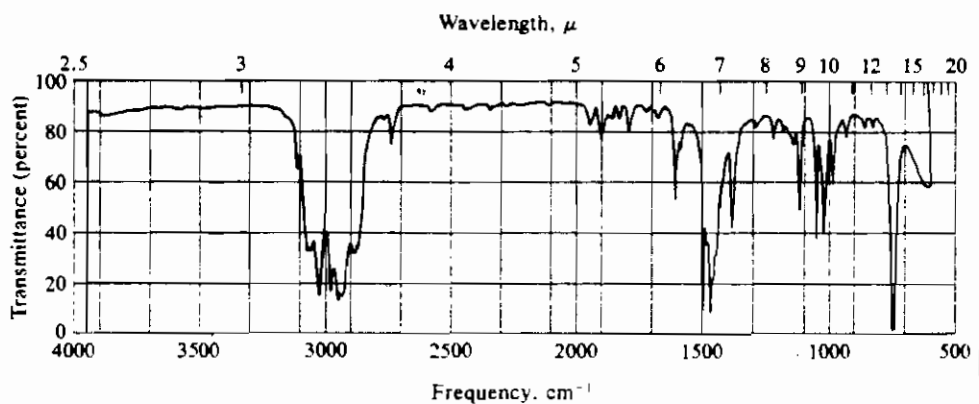
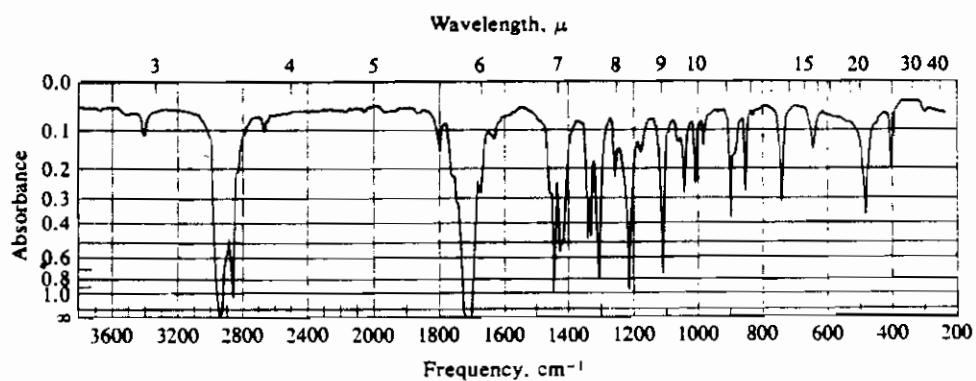
ภาพ 2.59 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.8

2.9 ภาพ 2.60 เป็นอินฟราเรดสเปกตรัมของ OCc1ccccc1 Cc1ccccc1C และ O=C1CCCCC1 อยากรทราบว่า

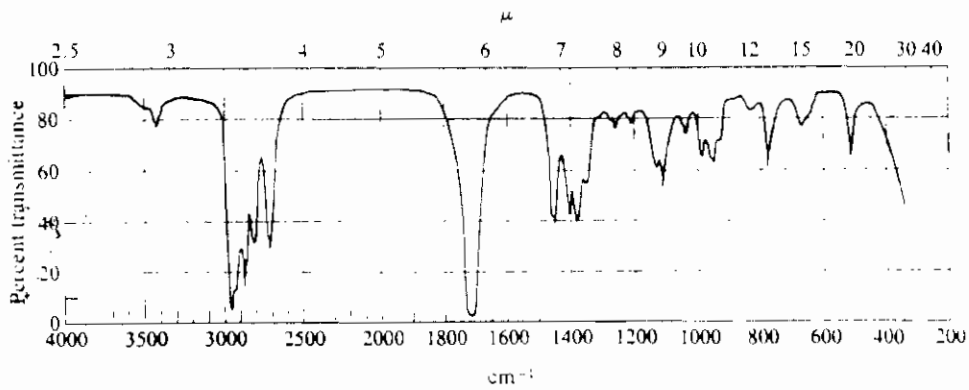
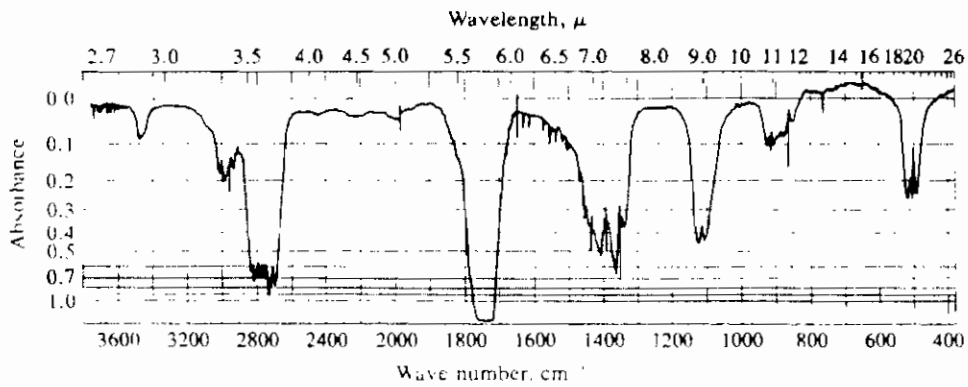
- (1) สเปกตรัมเป็นของสารประกอบใด
- (2) แถบการดูดกลืนรังสีใดบ้างที่บ่งชี้ว่าเป็นสารประกอบนั้น

2.10 สาร A สามารถพอกจางสีโบรมีนในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ได้ เมื่อให้สาร A ทำปฏิกิริยา โอโซนอลิซิส (ozonolysis) จะได้ผลผลิตสองชนิดคือ B ( $C_2H_4O$ ) และ C ( $C_4H_8O$ ) สาร A มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 84 ประกอบด้วยคาร์บอน 86% และไฮโดรเจน 14% อินฟราเรดสเปกตรัมของ B และ C แสดงในภาพ 2.61 จงหาสูตรโครงสร้างของ A, B และ C



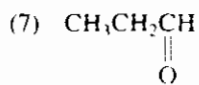
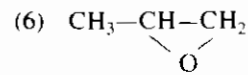
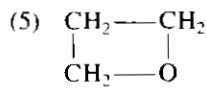
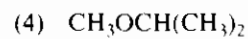
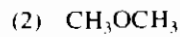
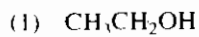


ภาพ 2.80 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.9

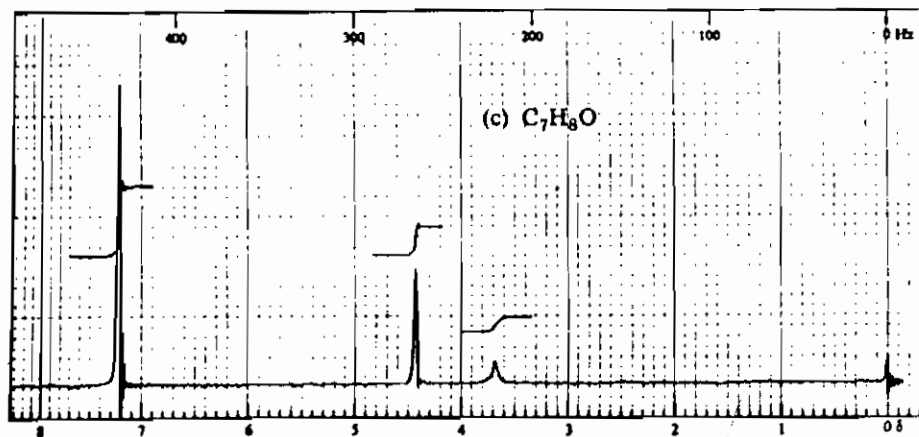
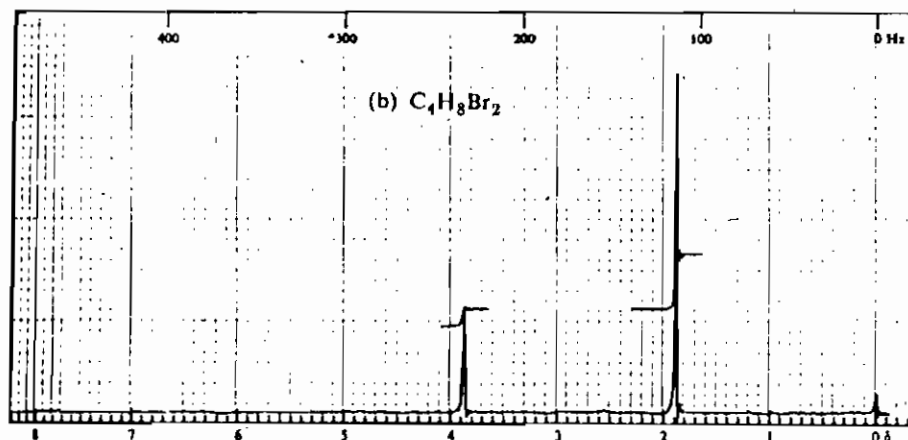
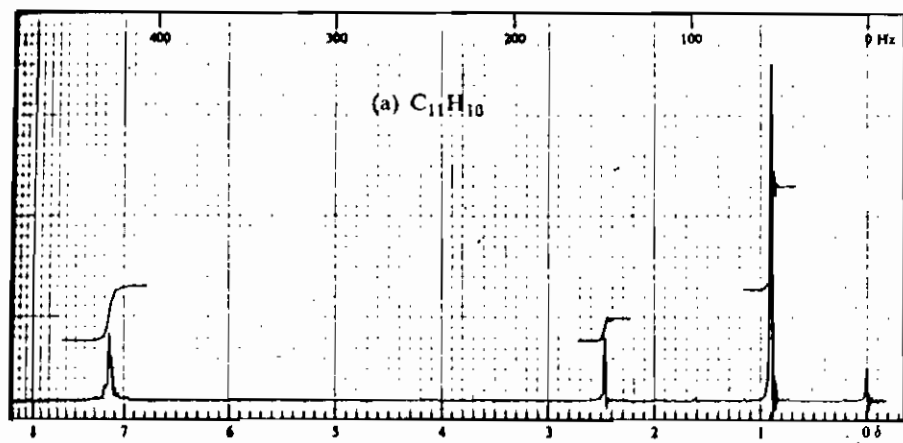


ภาพ 2.61 อินฟราเรดสเปกตรัมของ B (บน) และ C (ล่าง) สำหรับคำถามข้อ 2.10

2.11 สารประกอบต่อไปนี้ไม่มีโปรตอนสมมูลกี่กลุ่ม และมีกี่สัญญาณในเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัม

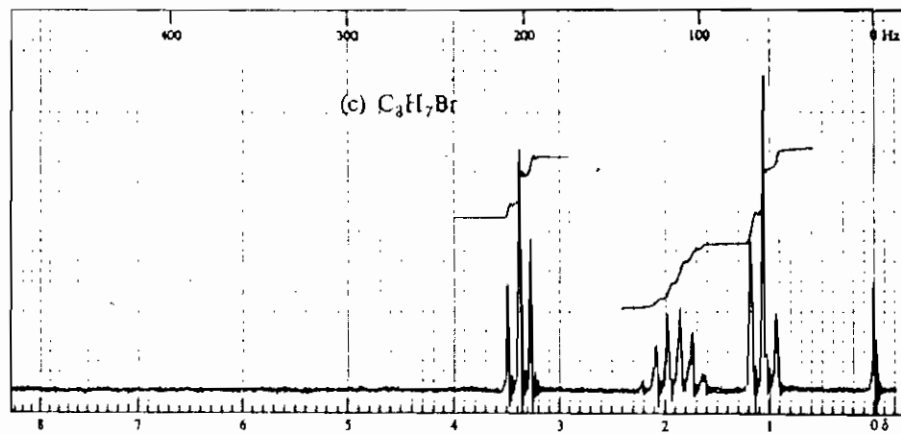
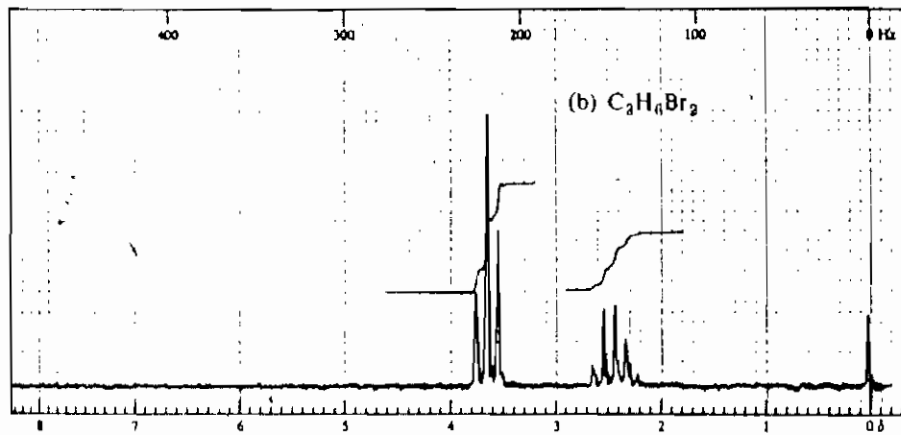
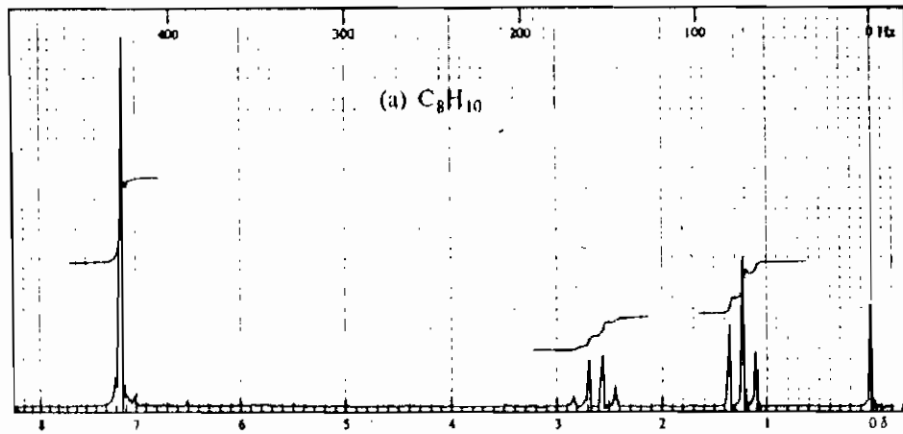


2.12 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร A, B และ C ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$  และ  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  ตามลำดับ และมีเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมดังภาพ 2.62



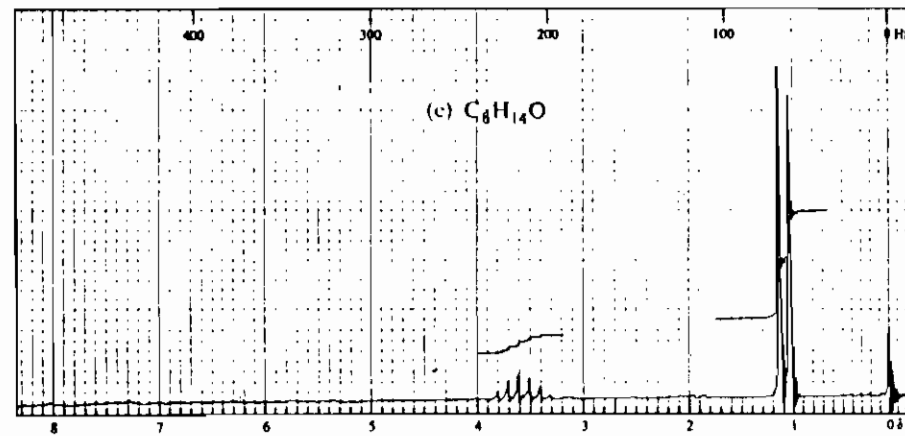
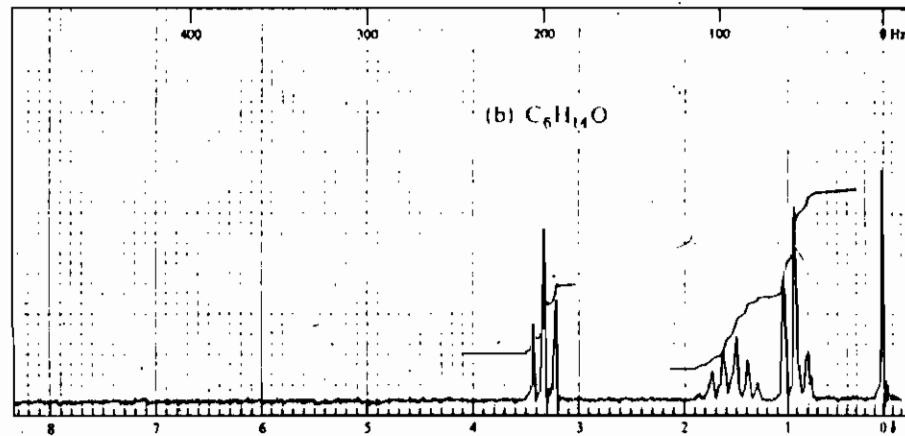
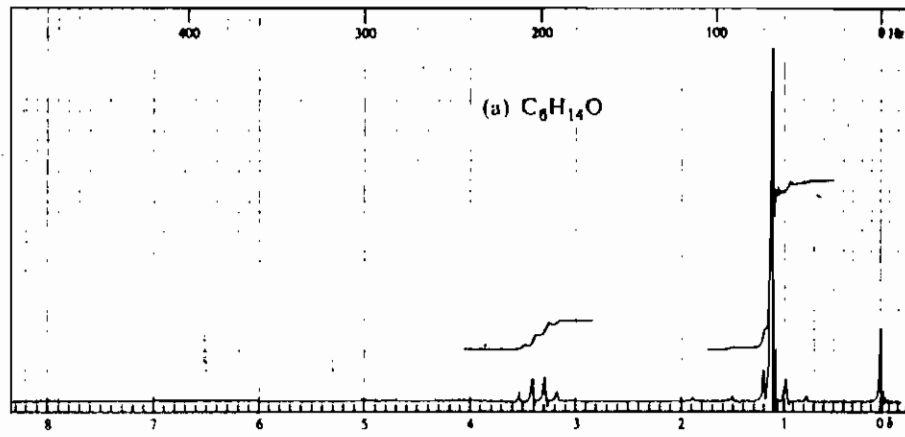
ภาพ 2.62 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.12

2.13 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร A, B และ C ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $C_8H_{10}$ ,  $C_3H_6Br_2$  และ  $C_7H_8O$  ตามลำดับ และมีเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมดังภาพ 2.63



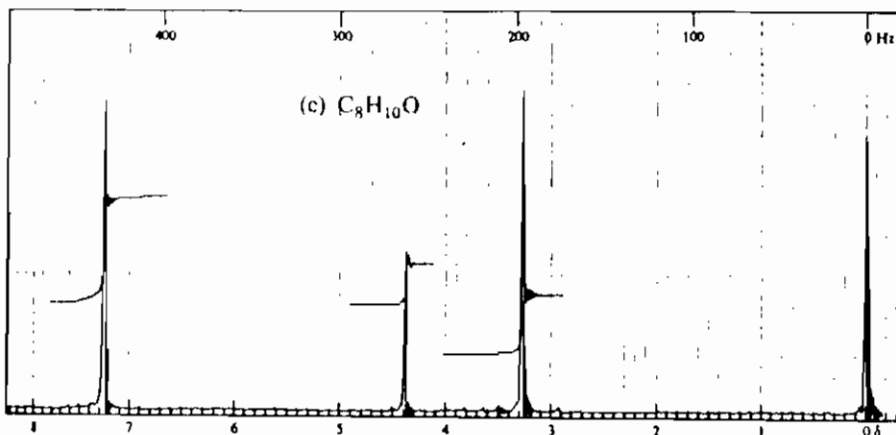
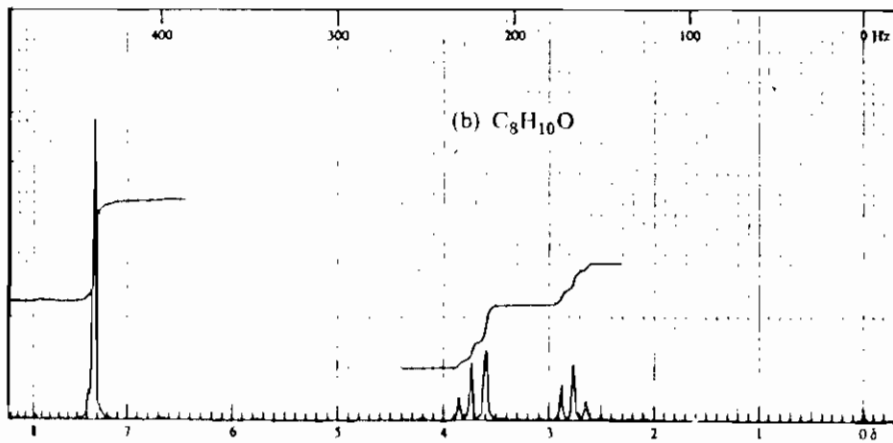
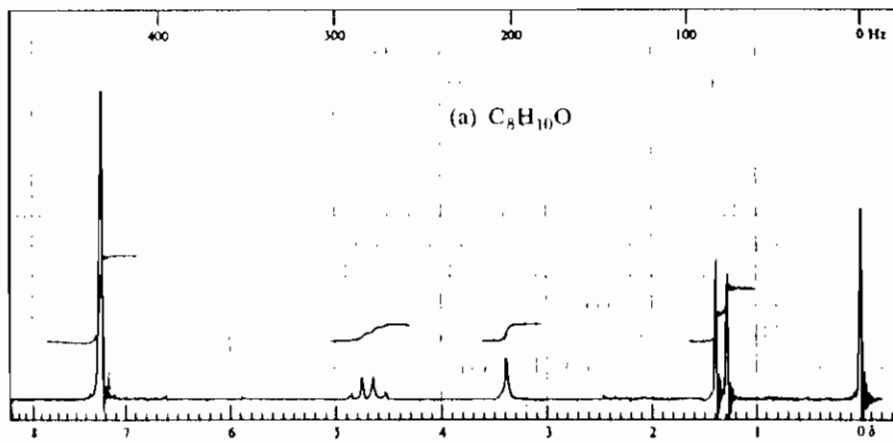
ภาพ 2.63 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.13

2.14 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร A, B และ C ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน คือ  $C_6H_{14}O$  แต่มีเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมต่างกันดังภาพ 2.64



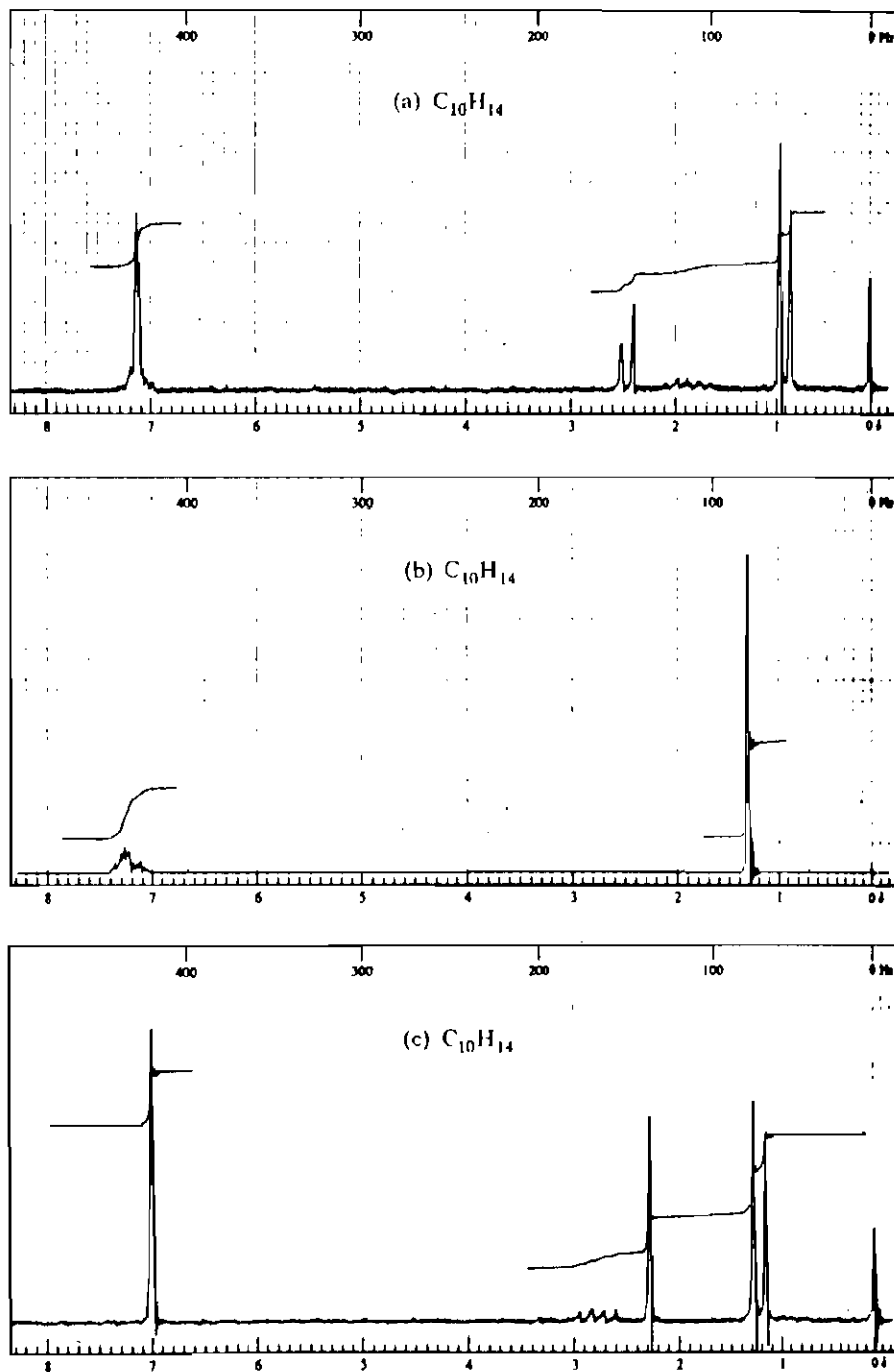
ภาพ 2.64 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.14

2.15 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร A, B และ C ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน คือ  $C_8H_{10}O$  แต่มีเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมต่างกันดังภาพ 2.65



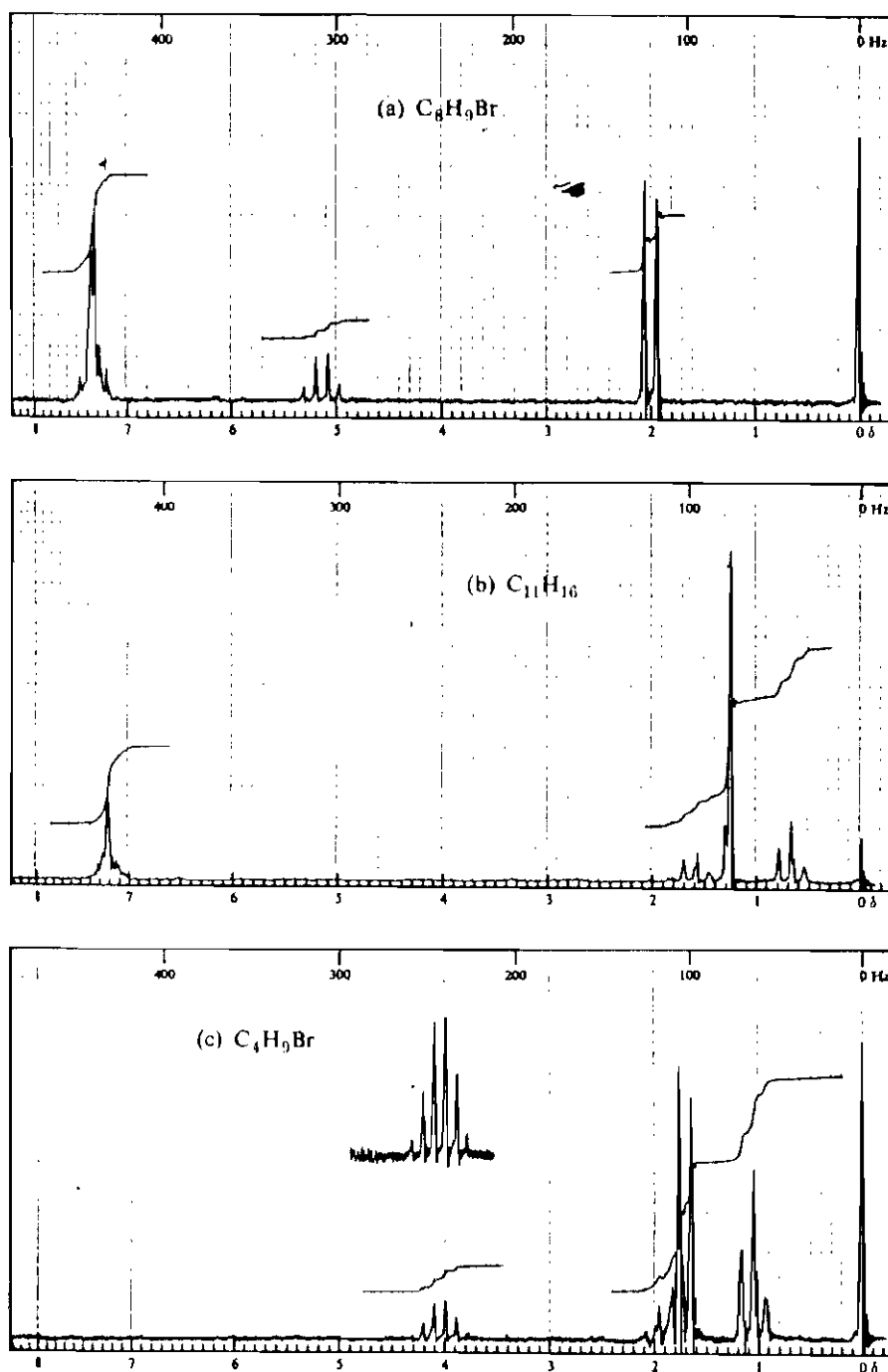
ภาพ 2.85 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.15

2.16 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร A, B และ C ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน คือ  $C_{10}H_{14}$  แต่มีเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมต่างกันดังภาพ 2.66



ภาพ 2.66 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.16

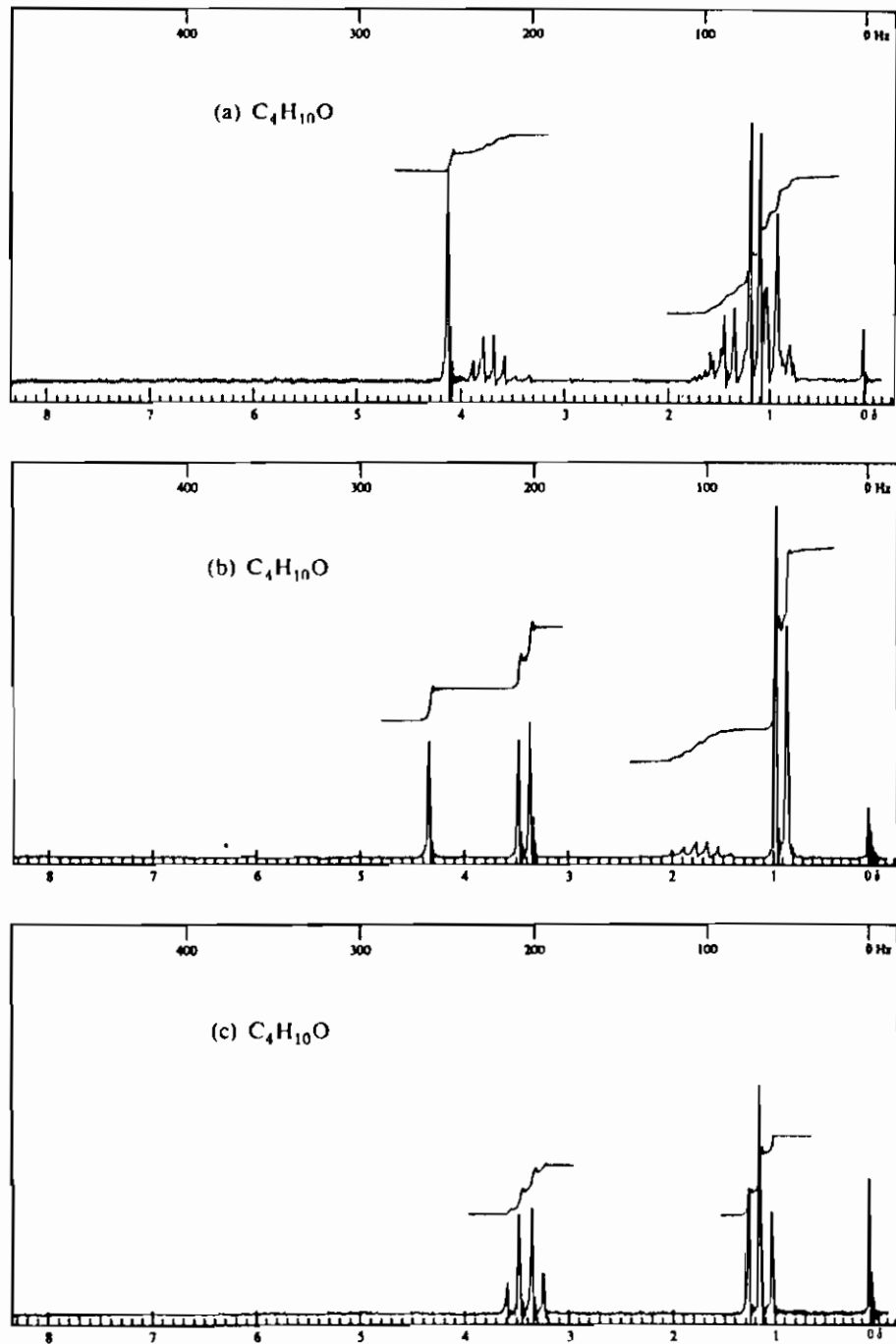
2.17 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร A, B และ C ซึ่งมีสูตรโครงสร้าง  $C_8H_9Br$ ,  $C_{11}H_{16}$  และ  $C_4H_9Br$  และมีเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมดังภาพ 2.67



ภาพ 2.67 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.17



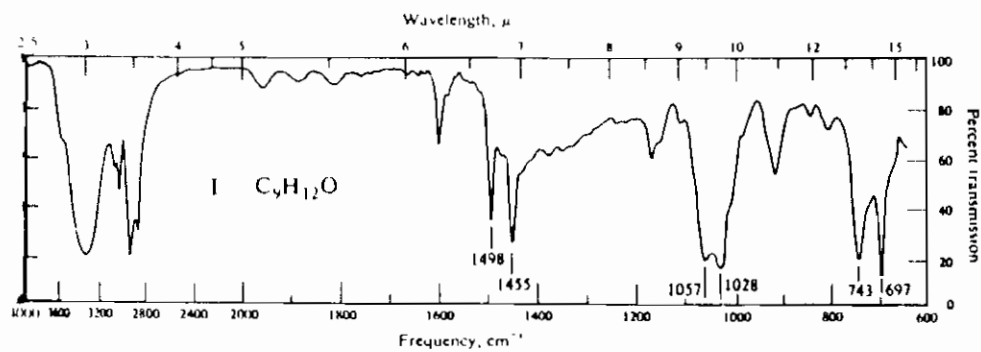
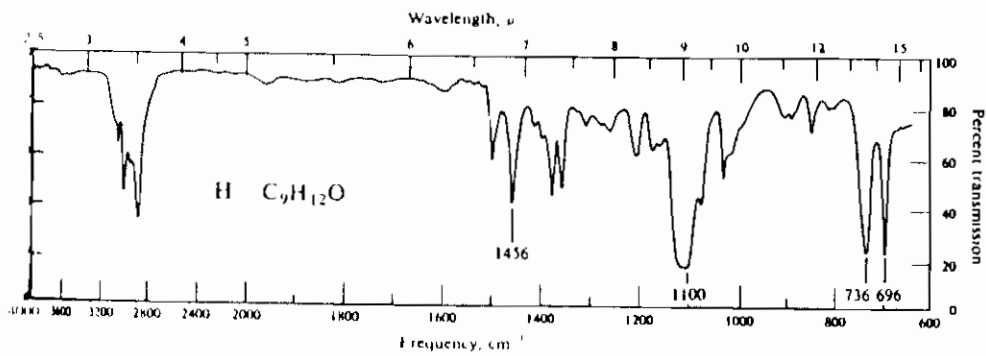
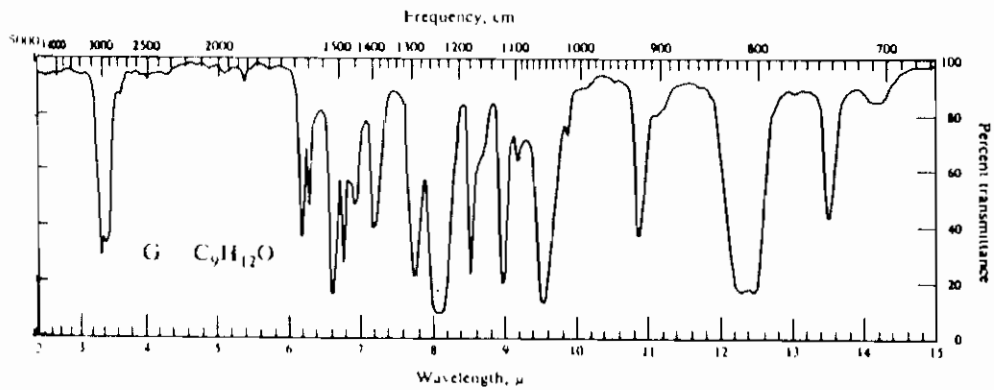
2.18 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร A, B และ C ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน คือ  $C_4H_{10}O$  แต่มีเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมต่างกันดังภาพ 2.68



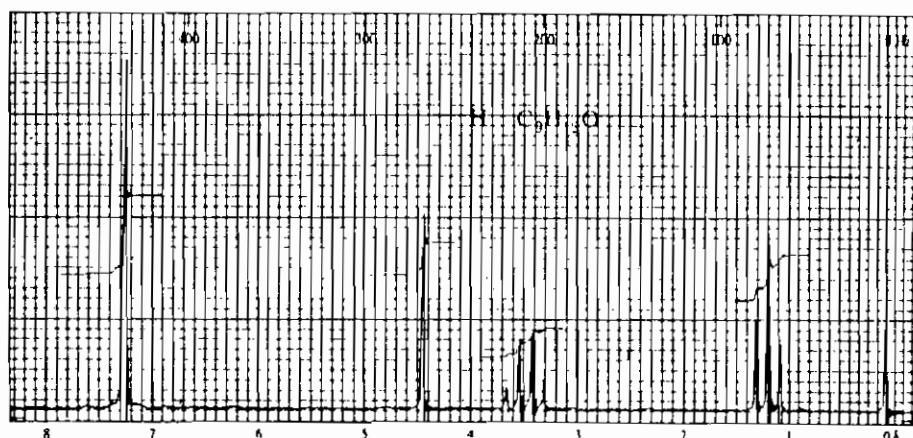
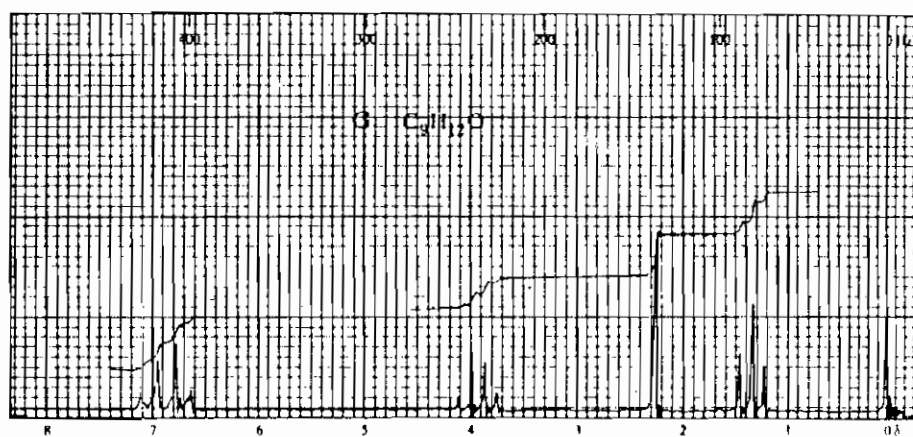
ภาพ 2.68 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.18

๒  
)  
๖๕  
๕  
)

2.19 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร G, H และ I ซึ่งมีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน คือ  $C_9H_{12}O$  แต่มีอินฟราเรดสเปกตรัมและเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมต่างกันดังภาพ 2.69 และ 2.70 ตามลำดับ

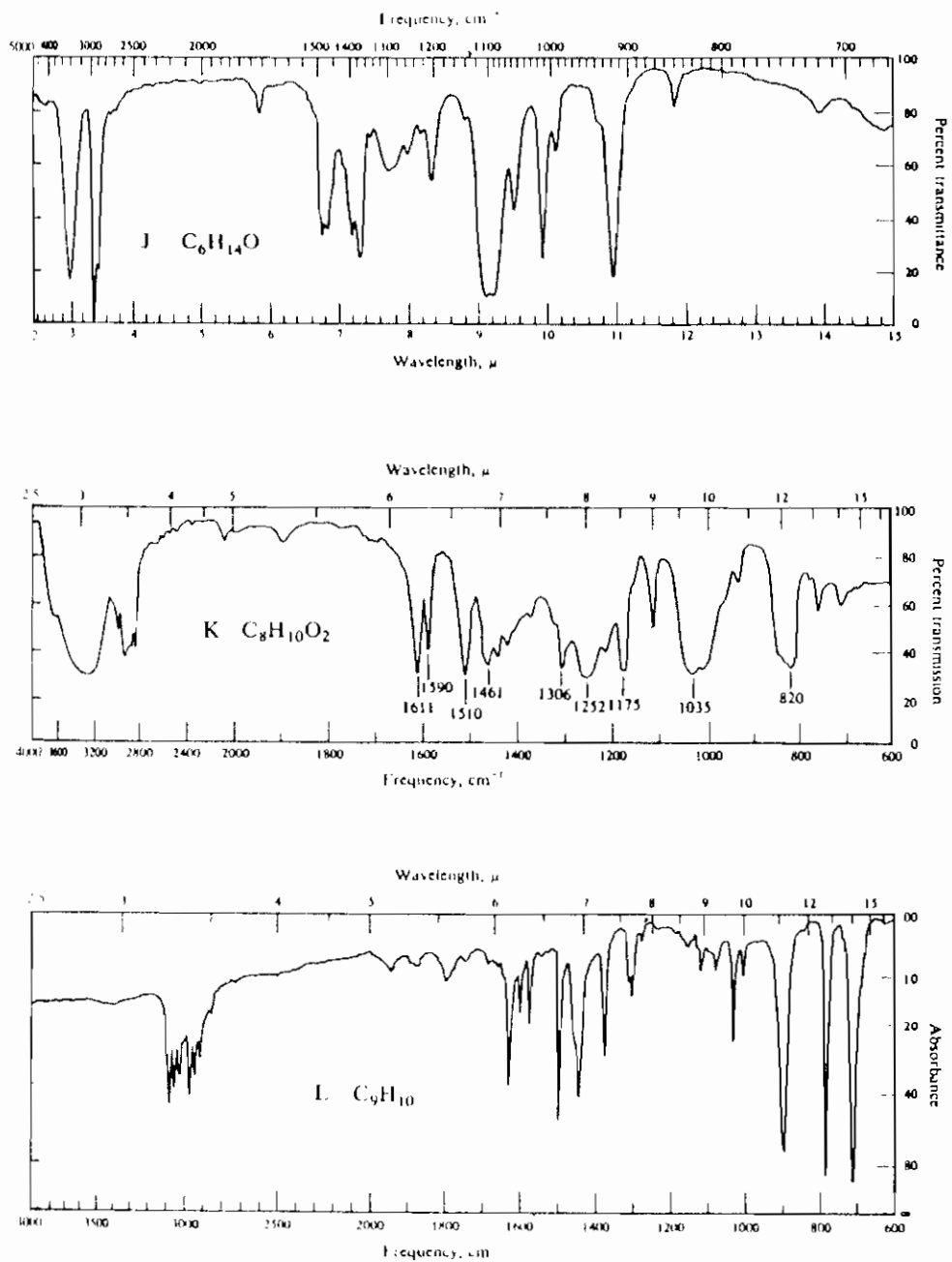


ภาพ 2.69 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.19

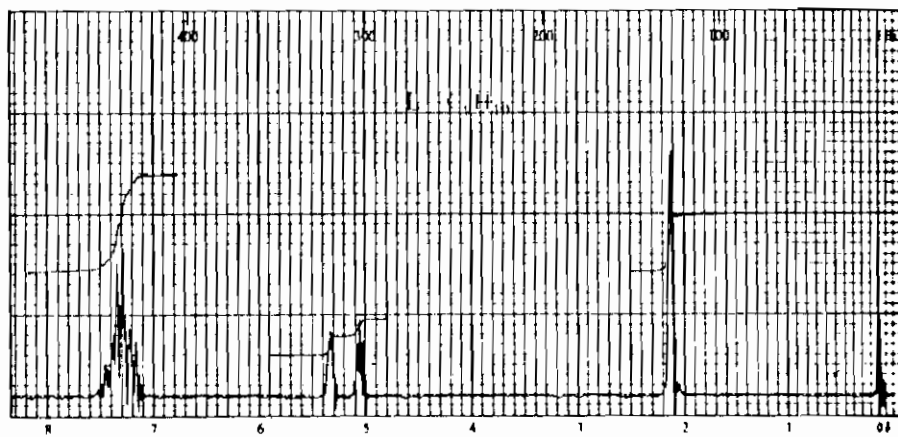
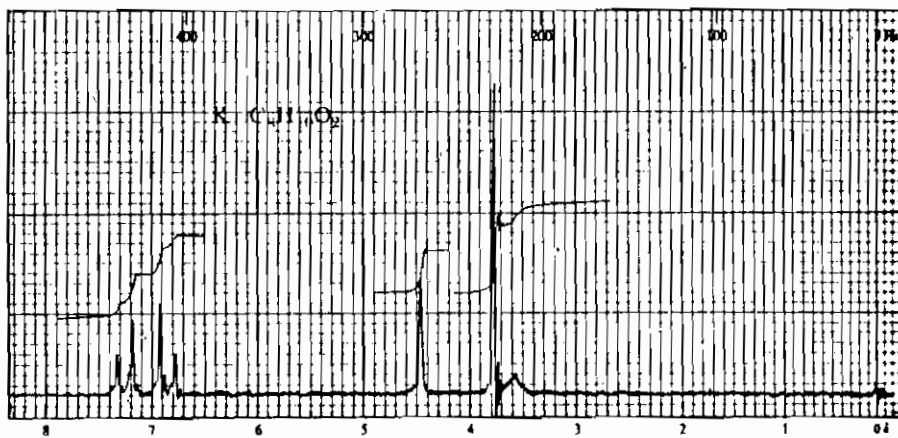
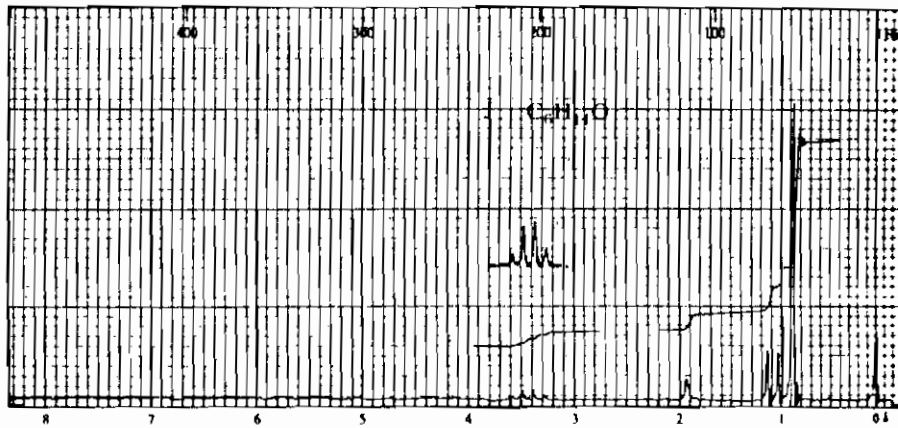


ภาพ 2.70 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.19

2.20 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร J, K และ L ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $C_6H_{14}O$ ,  $C_8H_{10}O_2$  และ  $C_9H_{10}$  ตามลำดับ อินฟราเรดสเปกตรัมและเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของสารประกอบทั้งสามแสดงในภาพ 2.71 และ 2.72 ตามลำดับ

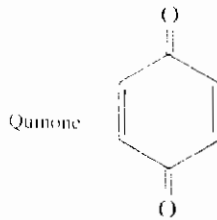
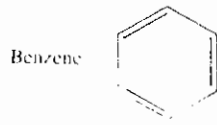


ภาพ 2.71 อินฟราเรดสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.20

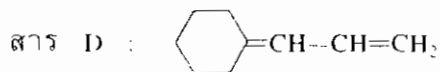
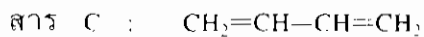
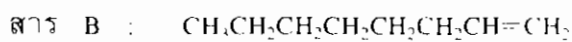
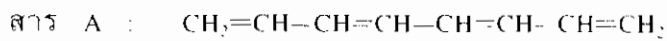


ภาพ 2.72 เอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.20

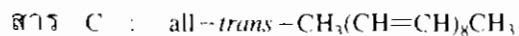
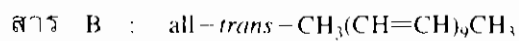
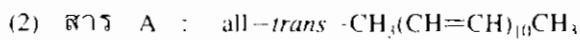
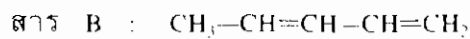
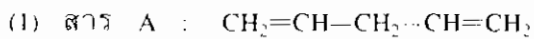
2.21 อิเล็กตรอนของเบนซีนหรือของควิโนนที่ถูกกระตุ้นได้ง่ายกว่า



2.22 สารประกอบสี่ชนิดมีค่า  $\lambda_{max}$  เท่ากับ 177, 217, 232 และ 277 แนนโนเมตร  $\lambda_{max}$  แต่ละค่าควรเป็นของสารประกอบใดต่อไปนี้



2.23 จงจัดลำดับสารประกอบแต่ละข้อตามค่า  $\lambda_{max}$  จากน้อยไปหามาก

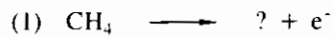


2.24 สาร A, B และ C มีสูตรโมเลกุลเหมือนกันคือ  $\text{C}_5\text{H}_8$  เมื่อให้ A, B และ C ทำปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน จะให้ผลผลิตเหมือนกันคือ *n*-pentane อัลตราไวโอเล็ตสเปกตรัมของสาร A, B และ C แสดงค่า  $\lambda_{max}$  ที่ 176, 211 และ 215 แนนโนเมตร ตามลำดับ 1-pentene มีค่า  $\lambda_{max}$  เท่ากับ 178 แนนโนเมตร อยากทราบว่า

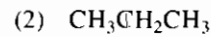
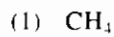
(1) A, B และ C มีสูตรโครงสร้างเป็นอย่างไร

(2) ข้อมูลจากอะไรที่จะทำให้เราทราบโครงสร้างที่แท้จริงของ B และ C

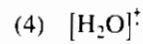
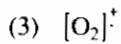
2.25 จงเติมผลผลิตจากปฏิกิริยาต่อไปนี้ และบอกด้วยว่าผลผลิตที่เกิดขึ้นเป็นแคตไอออน หรือ แรดิคัลแคตไอออน หรือฟรีแรดิคัล



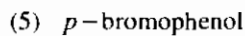
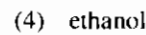
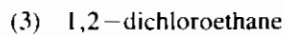
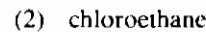
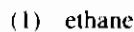
2.26 จงเขียนสูตรไอออนโมเลกุลของสารประกอบต่อไปนี้



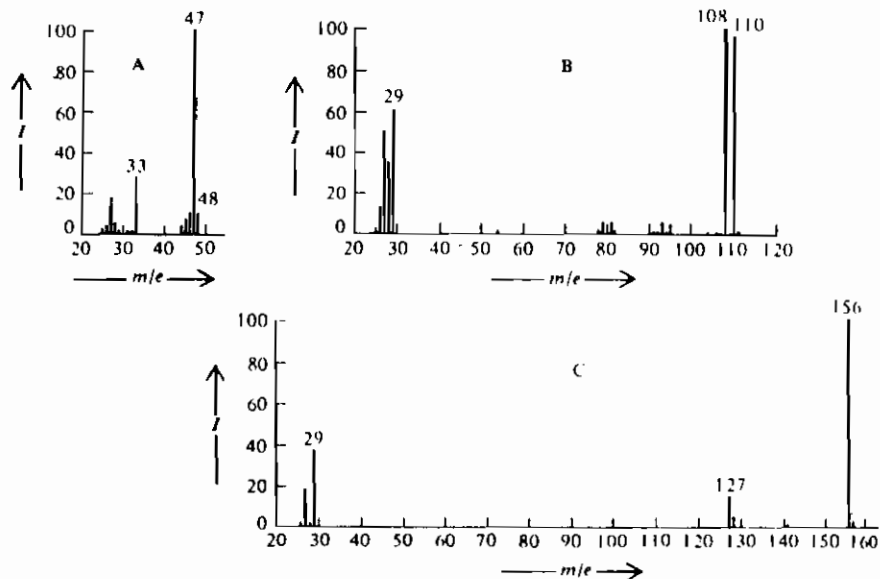
2.27 จงคำนวณค่า  $m/e$  ของอนุมูลต่อไปนี้



2.28 จงคำนวณค่า  $m/e$  ของไอออนโมเลกุลของสารประกอบต่อไปนี้

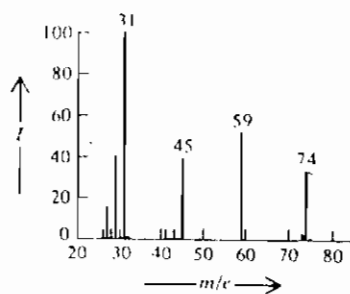


2.29 ภาพ 2.73 เป็นแมสสเปกตรัมของสาร A, B และ C สารประกอบใดที่มีธาตุโบรมีน เป็นองค์ประกอบ



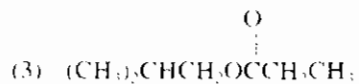
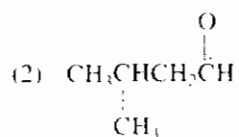
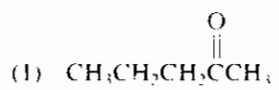
ภาพ 2.73 แมสสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.29

2.30 จงหาสูตรโครงสร้างของอีเทอร์ชนิดหนึ่งซึ่งมีแมสสเปกตรัมดังภาพ 2.74



ภาพ 2.74 แมสสเปกตรัมสำหรับคำถามข้อ 2.30

2.31 จงคำนวณค่า m/e ของผลผลิตที่เกิดจากปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่แบบแมกลาฟเฟอร์ทีของสารประกอบต่อไปนี้



~~~~~