สารบัญ

บทที่ 1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวิชาสเปคโตรสโคปี 1 – 11

1.1 ความหมายและประวัติความเป็นมาของวิชาสเปคโตรสโคปี 1

1.2 สมบัติของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า 2

1.2.1 สมบัติที่เป็นคลื่น 3

1.2.2 สมบัติที่เป็นอนุภาค 3

1.3 ช่วงพลังงานต่าง ๆ ของแถบรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า 4

1.4 กฎแห่งการดูดกลืนแสง 6

1.4.1 กฎของแลมเบิร์ต 6

1.4.2 กฎของเบียร์ 7

1.5 การพิสูจน์ว่ากฎของเบียร์ใช้ไม่ได้ผลสำหรับแสงที่มีหลายความยาวคลื่น 10

บทที่ 2 อัลตราไวโอเลตสเปคโตรสโคปี 12 – 53

2.1 บทนำ 12

2.2 สเปคโตรโฟโตมีเตอร์ 12

2.2.1 แหล่งกำเนิดรังสี 12

2.2.2 โมโนโครเมเตอร์ 12

2.2.3 อุปกรณ์บันทึกสัญญาณ 13

2.2.4 ประเภทของสเปคโตรโฟโตมีเตอร์ 13

2.3 การดูดกลืนรังสี 15

2.4 การเลือกใช้ตัวทำละลาย เซลล์บรรจุสารตัวอย่าง และข้อควรระมัดระวังในการวัดสเปคตรัม 17

2.4.1 ตัวทำละลาย 17

ตารางที่ 2.1 cut-off points ของตัวทำละลายที่นิยมใช้ในการวัด UV สเปคตรัม 18

2.4.2 เซลล์บรรจุสารตัวอย่าง 18

2.4.3 การเตรียมสารละลาย 18

2.4.4 ข้อควรระวังในการวัดสเปคตรัม 19

2.5 ลักษณะของ UV สเปคตรัม 19

2.6 การดูดกลืนรังสีของสารอินทรีย์ 21

2.7 การเปลี่ยนสภาวะของอิเล็คตรอน 22

2.7.1 สารประกอบอินทรีย์ที่มีแต่พันธะซิกมาและไม่มีอิเล็คตรอนไม่ก่อพันธะเลย 22

2.7.2 สารประกอบที่มีแต่พันธะซิกมาและอิเล็คตรอนไม่ก่อพันธะ 23

ตารางที่ 2.2 ข้อมูลการดูดกลืนรังสีของสารประกอบอิ่มตัวที่มีเฮตเทอโรอะตอม (การเปลี่ยนสภาวะ n-σ^*) 24

2.7.3 สารประกอบที่มีพันธะไพ 24

2.7.4 สารประกอบที่มีพันธะไพและอิเล็คตรอนไม่ก่อพันธะอยู่ใกล้กัน 25
ตารางที่ 2.3 การดูดกลืนรังสีของสารประกอบที่มีพันธะไพและอิเล็คตรอน ไม่ก่อพันธะอยู่ใกล้กัน 26
2.8 โครโมฟอร์คาร์บอนิล 27
ตารางที่ 2.4 ข้อมูลการดูดกลืนรังสีของสารประกอบอัลดีไฮด์และคีโทนที่เกิดจาก $n-\pi^*$ 27
2.9 ผลของการคอนจุเกตต่อตำแหน่งของแบนด์ 27
2.9.1 การคอนจุเกตของพันธะ C=C 27
2.9.2 การคอนจุเกตของสองโครโมฟอร์ที่ต่างกัน 29
2.10 การคำนวณ λ_{max} ของสารประกอบไม่อิ่มตัวประเภทต่าง ๆ 30
2.10.1 สารประกอบไดอีนและไทรอีน 30
2.10.2 สารประกอบโพลิอีน 35
2.10.3 สารประกอบคาร์บอนิลไม่อิ่มตัว 36
2.10.4 สารประกอบกรดคาร์บอกซิลิคไม่อิ่มตัวและสารอนุพันธ์ 38
ตารางที่ 2.5 การดูดกลืนรังสีของกรดคาร์บอกซิลิคและ เอสเทอร์ไม่อิ่มตัว 39
2.11 สารประกอบแอโรแมติค 40
ตารางที่ 2.6 การเรียกชื่อแบนด์ของการดูดกลืนรังสีของเบนซีน 40
2.12 อิทธิพลของหมู่แทนที่ต่าง ๆ บนวงเบนซีน 42
ตารางที่ 2.7 การดูดกลืนรังสีในช่วง UV ใกล้ของสารประกอบชนิดต่าง ๆ ของเบนซีน 42
2.13 การคำนวณ λ_{max} ในสารประกอบเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่ 43
2.13.1 สารประกอบเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่อยู่ที่ตำแหน่ง*พารา*กัน 43
2.13.2 สารประกอบเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่อยู่ที่ตำแหน่ง*ออร์โธ*หรือ*เมตา*กัน 44
2.14 กฎของสกอตต์ 45
2.15 กฎของ Förster สำหรับการคำนวณ B-band ของสารประกอบเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ หนึ่งหมู่และสองหมู่ 46
ตารางที่ 2.8 สูตรของ Förster 46
ตารางที่ 2.9 ค่าของ ℓ และ V สำหรับใช้ในสูตรของ Förster 46
2.16 การวัด UV สเปคตรัมในสภาวะความเป็นกรดต่างต่างกัน 48
2.17 การหาโครงสร้างของสารอินทรีย์ 53
บรรณานุกรม 53

บทที่ 3 อินฟราเรดสเปคโตรสโคปี 54 – 153
3.1 หลักของ IR สเปคโตรสโคปี 55
3.2 IR สเปคโตรโฟโตมีเตอร์ 59
3.3 วัสดุที่ใช้ทำหน้าต่างเซลล์ 61
ตารางที่ 3.1 วัสดุที่ให้รังสี IR ผ่าน 61
3.4 การเตรียมสารเพื่อใช้บันทึก IR สเปคตรัม 63

ตารางที่ 3.2 ตัวทำละลายที่เป็นประโยชน์สำหรับเตรียมสารละลายเพื่อวัด IR สเปคตรัม 66
3.5 การใช้ประโยชน์ IR สเปคโตรสโคปี 70
ตารางที่ 3.3 ความถี่ย่านรังสี IR ที่เป็นลักษณะพิเศษของหมู่ฟังค์ชันบางหมู่ 72
3.6 ไฮโดรคาร์บอน 73
3.6.1 ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว 74
3.6.2 แอลคีน 75
3.6.3 วงแอโรแมติค 76
3.6.4 แอลไคน์ 78
3.7 อีเธอร์และแอลกอฮอล 79
3.7.1 อีเธอร์ 79
3.7.2 แอลกอฮอล 81
3.8 สารประกอบคาร์บอนิล 86
3.8.1 อัลดีไฮด์ 87
3.8.2 คีโทน 89
ก. คีโทนประเภทแอลิแฟติค 89
ข. คีโทนไม่อิ่มตัวที่ตำแหน่ง α, β และเอริลคีโทน 90
ค. คีโทนที่เป็นวง 91
3.9 กรดคาร์บอกซิลิคและสารอนุพันธ์ 93
3.9.1 กรดคาร์บอกซิลิค 93
3.9.2 เอสเทอร์ 95
3.9.3 แลคโทน 100
3.9.4 แอนไฮไดรด์ของกรด 100
3.9.5 คลอไรด์ของกรด 101
3.10 สารประกอบที่มีไนโตรเจน 102
3.10.1 เอมีน 102
3.10.2 เอไมด์ 104
ตารางที่ 3.4 การดูดกลืนรังสี IR ของสารประกอบบางประเภทที่มีออกซิเจน 106
3.10.3 ไนไตรล์ 106
3.10.4 สารประกอบไนโตร 107
3.10.5 กรดอะมิโนและเกลือของกรดอะมิโน 108
3.11 สารประกอบที่มีกำมะถัน 110
3.11.1 ไธออล 110
3.11.2 ซัลโฟเนต 111
3.12 ปริมาณวิเคราะห์ 112
3.13 Attenuated Total Reflection (ATR) 116

3.14 สรุป 118
บรรณานุกรม 119
ภาคผนวก 3.1 ตารางสหสัมพันธ์แสดงการดูดกลืนรังสี IR สำหรับหมู่ฟังค์ชันต่าง ๆ 120
ดัชนีตารางสหสัมพันธ์ตามความยาวคลื่น 146
ดัชนีตารางสหสัมพันธ์ตามหมู่ฟังค์ชัน 147
ภาคผนวก 3.2 ตารางการเปลี่ยนค่าความยาวคลื่นและเลขคลื่น 148
ภาคผนวก 3.3 การดูดกลืน IR ที่สำคัญ 150
แอลเคน 150
แอลคีน 150
แอลกอฮอลและฟีนอล 150
สารประกอบคาร์บอนิล 151
อัลดีไฮด์ 151
คีโทน 152
เอสเทอร์ 153
แอนไฮไดรด์ 153
แลคโทน 153

บทที่ 4 นิวเคลียร์แมกเนติคเรโซแนนซ์สเปคโตรสโคปี 154 – 225
4.1 บทนำ 154
4.2 พัฒนาการของ NMR สเปคโตรสโคปี 154
4.3 การวัดสเปคตรัม, สเปคโตรมีเตอร์ 155
4.4 ปรากฏการณ์ NMR 156
4.5 Chemical shift 161
4.6 ปัจจัยที่ทำให้ค่า chemical shift เปลี่ยนแปลง 166
4.6.1 อะตอมที่สามารถดึงอิเล็คตรอน 166
ตารางที่ 4.1 chemical shift ของโปรตอนในหมู่ CH_3, CH_2 และ CH 167
ตารางที่ 4.2 chemical shift โดยประมาณของโปรตอนในหมู่ CH_2 และ CH 168
4.6.2 แอนไอโซโทรปี (anisotropy) ของพันธะเคมี 168
ตารางที่ 4.3 chemical shift ของโปรตอนที่ต่ออยู่กับระบบไม่อิ่มตัว 171
ตารางที่ 4.4 chemical shift ของโปรตอนในระบบวงไม่อิ่มตัว 171
ตารางที่ 4.5 chemical shift โดยประมาณของโปรตอนที่ต่ออยู่กับพันธะคู่ 172
ตารางที่ 4.6 chemical shift ของโปรตอนในระบบวงเฮตเทอโรไซคลิคอิ่มตัว 173
ตารางที่ 4.7 chemical shift ของโปรตอนในตำแหน่ง*ออร์โธ, เมตา* และ*พารา* ของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่หมู่เดียว 174
4.6.3 แรงผลัก van der Waals 176
4.7 Chemical shift ของโปรตอนที่สามารถก่อพันธะไฮโดรเจน 176
ตารางที่ 4.8 chemical shift ของโปรตอนที่สามารถก่อพันธะไฮโดรเจน 177

4.8 ผลของการเปลี่ยนความเข้มข้น ตัวทำละลายและอุณหภูมิ 177
4.9 ผลของการเปลี่ยนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าหรือความเข้มสนามแม่เหล็ก 178
4.10 Integration 179
4.11 Coupling constant 181
4.12 ปัจจัยที่ทำให้ coupling constant เปลี่ยนแปลง 186
4.12.1 วิซินัลโปรตอน (vicinal protons) 186
ก. มุมไดฮีดรัล (dihedral angle) 186
ตารางที่ 4.9 coupling constant ในระบบวง 6 เหลี่ยม 187
ข. หมู่แทนที่ที่สามารถดึงอิเล็คตรอนได้ 188
ค. มุมพันธะ 188
ง. ความยาวพันธะ 189
4.12.2 เจมินัลโปรตอน (geminal protons) 190
ก. อำนาจการดึงอิเล็คตรอนของหมู่แทนที่ 190
ข. มุมระหว่างโปรตอน 190
ตารางที่ 4.10 coupling constant ของเจมินัลโปรตอนในระบบวง 191
ตารางที่ 4.11 coupling constant ของวิซินัลโปรตอนในวงเฮตเทอโรไม่อิ่มตัว 191
ตารางที่ 4.12 coupling constant ที่ควรทราบ 192
4.13 รูปแบบของ spin-spin splitting 192
4.13.1 สเปคตรัมประเภท first order 192
4.13.2 สเปคตรัมประเภท second order 197
ก. ระบบ AM และ AB 197
ข. ระบบ AMX และ ABX 201
ค. ระบบ AM_2 และ AB_2 202
4.14 coupling ระหว่างโปรตอนที่อยู่ห่างกันเกิน 3 พันธะ 203
4.14.1 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 203
4.14.2 ระบบ allylic 204
4.14.3 ระบบ homoallylic 205
4.15 Shift reagents 206
ตารางที่ 4.13 ผลของ $Eu(DPM)_3$ ที่มีต่อตำแหน่งสัญญาณ 209
4.16 Spin decoupling 209
4.17 สเปคตรัมของคาร์บอน–13 211
ตารางที่ 4.14 chemical shift ของคาร์บอน–13 213
4.18 ตัวทำละลาย 213
ตารางที่ 4.15 ตำแหน่งของสัญญาณที่เกิดจากตัวทำละลาย 214
4.19 ตัวอย่างสเปคตรัม 215
1,1–Dibromoethane 215
Ethyl bromide 216

Ethanol 217
1-Nitropropane 218
3,4-Epoxytetrahydrofuran 219
Isopropylbenzene (cumene) 220
Phenacetin 221
1,3-Dimethyluracil 222
Crotonaldehyde 223

4.20 สรุป 224
บรรณานุกรม 225

บทที่ 5 แมสสเปคโตรเมตรี 226 – 277
5.1 บทนำ 226
5.2 แมสสเปคโตรมีเตอร์ 226
5.2.1 ระบบนำสารเข้าสู่แหล่งกำเนิดไอออน 227
5.2.2 แหล่งกำเนิดไอออน 228
5.2.3 การแยกไอออนและการเก็บรับไอออน 229
5.2.4 อุปกรณ์บันทึกและการนำเสนอสเปคตรัม 231
5.3 ความอุดมของไอโซโทป 233
ตารางที่ 5.1 น้ำหนักโมเลกุลและความอุดมตามธรรมชาติของไอโซโทปบางชนิด 233
5.3.1 คาร์บอนอะตอม 234
5.3.2 เฮโลเจนอะตอม 234
5.4 กระบวนการแตกหักเป็นส่วนย่อย 236
5.4.1 ไอออนกึ่งเสถียร 236
5.4.2 สัญลักษณ์ที่ใช้ 237
5.4.3 การแตกหักอย่างง่าย 237
ปัจจัยที่มีผลต่อการแตกหักอย่างง่าย 238
ก. การแตกแขนงของสาย 238
ข. ผลมีโซเมอริค 238
5.4.4 การขจัดและการจัดตัวใหม่ 239
5.4.5 ไอออนอิเล็คตรอนคี่และไอออนอิเล็คตรอนคู่ 239
5.5 การแตกหักของสารอินทรีย์ประเภทต่าง ๆ 240
5.6 การแตกหักของสารประกอบแอลิแฟติค 240
5.6.1 ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว 240
5.6.2 อัลดีไฮด์และคีโทน 243
ก. การแตกหักอย่างง่าย 243
ข. การจัดตัวใหม่แบบแมคลาฟเฟอร์ตี 244

5.6.3 กรดคาร์บอกซิลิค เอสเทอร์และเอไมด์ 247
ก. การแตกหักอย่างง่าย 247
ข. การจัดตัวใหม่แบบแมคลาฟเฟอร์ตี 248
ค. การจัดตัวใหม่พร้อมกันสองครั้ง 249
ตารางที่ 5.2 ค่า m/e ของไอออนที่เกิดจากการจัดตัวใหม่แบบแมคลาฟเฟอร์ตี ของสารประกอบที่มีหมู่คาร์บอนิล 253
5.6.4 แอลกอฮอล ไธออลและ 1° เอมีน 253
ก. การแตกหักอย่างง่ายของพันธะ α 253
ข. การจัดตัวใหม่ 253
ค. การขจัด 254
ง. การแตกหักอย่างง่ายของพันธะ C-X 255
5.6.5 อีเธอร์ ซัลไฟด์ 2° และ 3° เอมีน 256
ก. การแตกหักอย่างง่ายของพันธะ α 256
ข. การจัดตัวใหม่ 256
5.6.6 เฮไลด์ 257
ก. การแตกหักอย่างง่ายของพันธะ α 257
ข. การแตกหักอย่างง่ายของพันธะ C-X 257
ค. การขจัดไฮโดรเจนเฮไลด์ 257
5.6.7 ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว 259
5.7 สารประกอบแอโรแมติค 259
5.7.1 การแตกหักอย่างง่ายของพันธะที่ติดกับวงแอโรแมติค 260
5.7.2 การแตกหักอย่างง่ายของพันธะที่ตำแหน่ง α, β กับวงแอโรแมติค 260
5.7.3 ตัวอย่างการแตกหักของสารประกอบแอโรแมติค 261
1. แอโรแมติคอีเธอร์ 261
2. สารประกอบแอโรแมติคไนโตร 261
3. แอโรแมติคอัลดีไฮด์ คีโทนและเอสเทอร์ 261
4. แอโรแมติคเอมีน 262
5. สารประกอบประเภทเบนซิลแอลกอฮอล 263
5.7.4 การจัดตัวใหม่ของสารประกอบแอโรแมติค 264
ก. การจัดตัวใหม่แบบแมคลาฟเฟอร์ตี 264
ข. การจัดตัวใหม่แบบอื่น ๆ 264
5.7.5 การแตกหักของสารประกอบแอโรแมติคที่มีหมู่ฟังค์ชันหลายหมู่ 265
5.8 การใช้สารอนุพันธ์ในการศึกษาแมสสเปคตรัม 268
5.8.1 การใช้สารอนุพันธ์ที่ระเหยง่าย 268
ตารางที่ 5.3 สารอนุพันธ์บางชนิดที่นิยมใช้ในแมสสเปคโตรเมตรี 268
5.8.2 การใช้สารอนุพันธ์ที่มีการแตกหักในลักษณะเฉพาะ 268
5.9 การกำหนดตำแหน่งด้วยไอโซโทป 269

5.10 โครแมโตกราฟีประเภทแกส-แมสสเปคโตรเมตรี 270
5.11 ขั้นตอนในการแปลความหมายแมสสเปคตรัม 272
ตัวอย่างการหาโครงสร้างของสาร 273
บรรณานุกรม 277

บทที่ 6 วิธีการตรวจหาโครงสร้างโดยใช้ข้อมูลทางสเปคโตรสโคปี 278 – 291
ตัวอย่างที่ 1 3,3-Dimethyl-2-butanone 281
ตัวอย่างที่ 2 1-Bromo-2-methylpropane 283
ตัวอย่างที่ 3 3-Phenyl-2-propynal 285
ตัวอย่างที่ 4 Ethyl 2-bromopropanoate 287
ตัวอย่างที่ 5 Ethyl cyanoacetate 290

การประยุกต์สเปคโตรสโคปีในเคมีอินทรีย์

APPLICATIONS OF SPECTROSCOPIC TECHNIQUES IN ORGANIC CHEMISTRY

เลขหมู่ 621.361
ว 32
2526
เลขทะเบียน 3685
วันที่ 4 / ก.ค. / 26

โดย

BSTI DEPT. OF SCIENCE SERVICE
สำนักหอสมุดฯ กรมวิทยาศาสตร์บริการ
1110003617

วิชัย ริ้วตระกูล
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

โกศัลย์ คูสำราญ
ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า วิทยาเขตเจ้าคุณทหาร

พิเชษฐ์ วิริยะจิตรา
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

สุรชัย นิมจิรวัฒน์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

อภิชาต สุขสำราญ
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง