เคมีอินทรีย์ 01403221

Spectroscopy

โครงการจัดตั้งภาควิชาเคมี
คณะศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตกำแพงแสน

การวิเคราะห์โครงสร้างสารอินทรีย์ โดยวิธี Spectroscopy

- เป็นเทคนิคที่วัดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนด้วยสารตัวอย่าง
- แสงมีความยาวคลื่น (λ) ความถี่ (ν) และระดับพลังงาน (E) ในหลายช่วง
- โครงสร้างของสารเป็นตัวบ่งชี้ว่า สารนั้นดูดกลืนคลื่นแสงช่วงในช่วงใด และอย่างไร

Spectroscopy

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า

$$E = h\upsilon$$

$$v_i = \lambda_i \upsilon$$

$$v_{vac} = c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$$

$$\upsilon = \frac{V_{vac}}{\lambda_i} = \frac{c}{\lambda_i}$$

$$E = h\frac{c}{\lambda_i} \quad , \quad E \propto \frac{1}{\lambda_i}$$

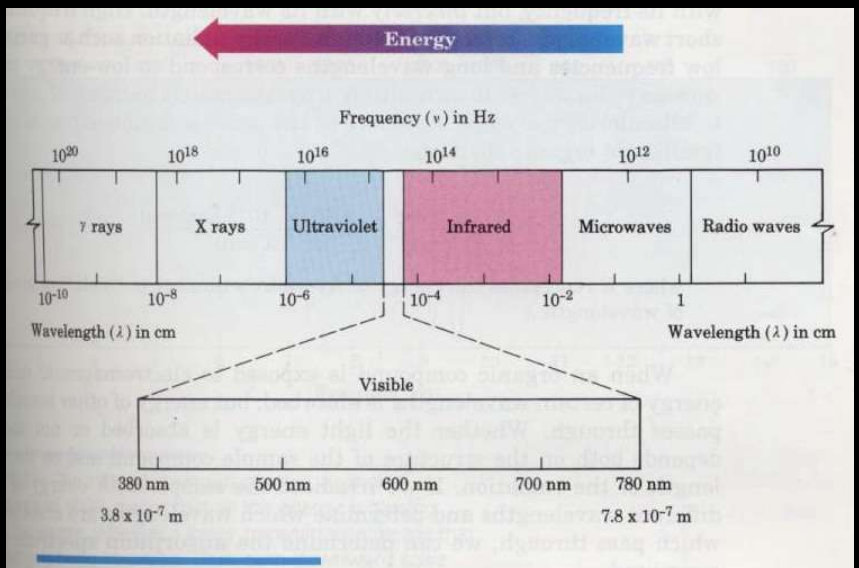
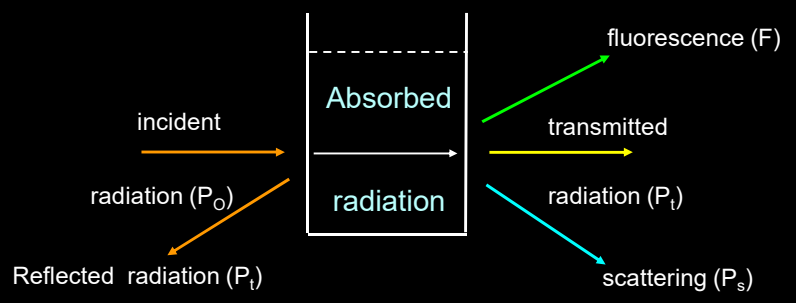


Figure 12.12 The electromagnetic spectrum.

Spectroscopy = ?



ตารางที่ 1

รังสีที่ใช้	การเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการดูดกลืนพลังงาน
Visible, UV หรือ X-ray	Electronic transitions
Infrared	Vibrational or rotational changes Molecular vibrational changes with superimposed rotational changes
Far-infrared or Microwave	Rotational changes
Radio frequency	Too weak to be observed except under an intense magnetic field

ตารางที่ 2 spectroscopy techniques

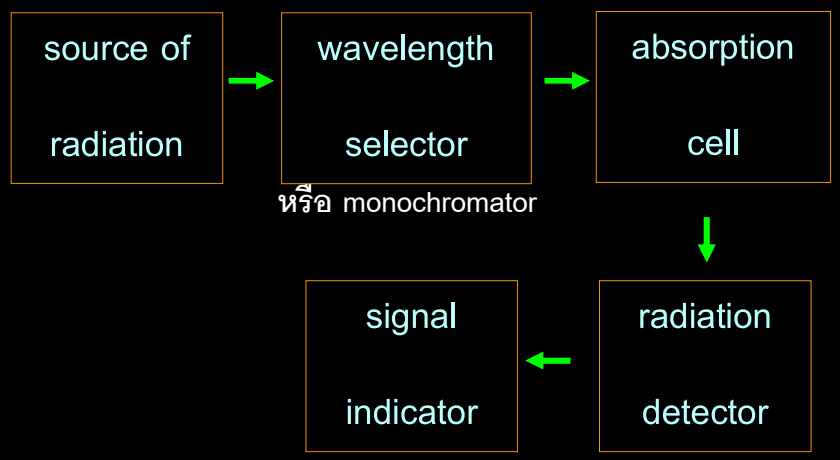
Nuclear Magnetic Resonance	Nuclear spin coupling with an applied magnetic field
Microwave Spectroscopy	Rotational Molecules
Electron Spin Resonance	Spin coupling of unpaired electrons with an applied magnetic field
Infrared and Raman Spectroscopy	Rotational of molecules
	Vibration of molecules
	Electronic transition (Some large molecules only)
UV– Visible Spectroscopy	Electronic energy changes
	Impinging monoenergetic electron causing valence-electron excitation
X – Ray Spectroscopy	Inner- shell electronic transitions
	Diffraction and reflection of X- ray radiation form atomic layers

Spectroscopy Techniques

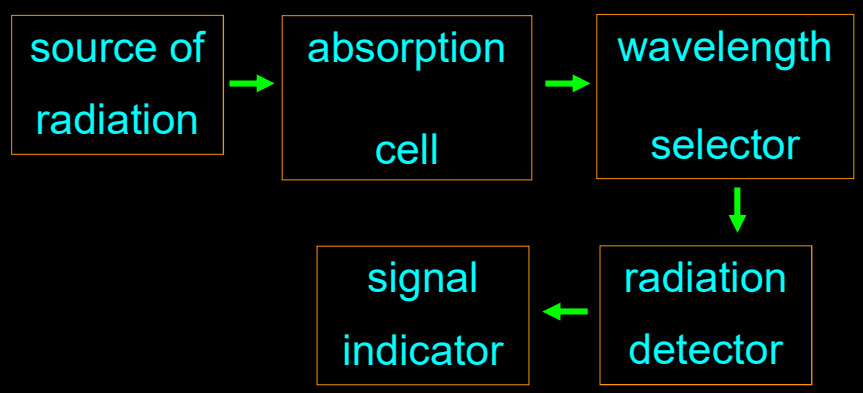
1. Ultraviolet – Visible Spectroscopy
2. Infrared Spectroscopy
3. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
4. Mass Spectrometry

เครื่องมือในวิชา Spectroscopy

UV-VIS Spectroscopy



IR Spectroscopy



Ultraviolet – Visible Spectroscopy

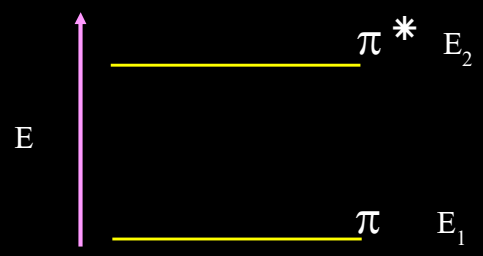
$\lambda \approx$ 200 – 400 nm UV

$\approx$ 400 – 800 nm VIS

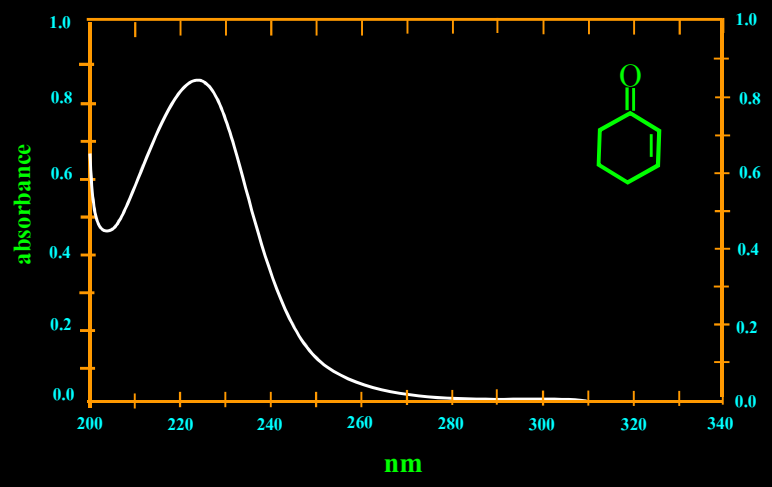
✱ unsaturated functional groups ✱

C=C , C = C – C = C ,

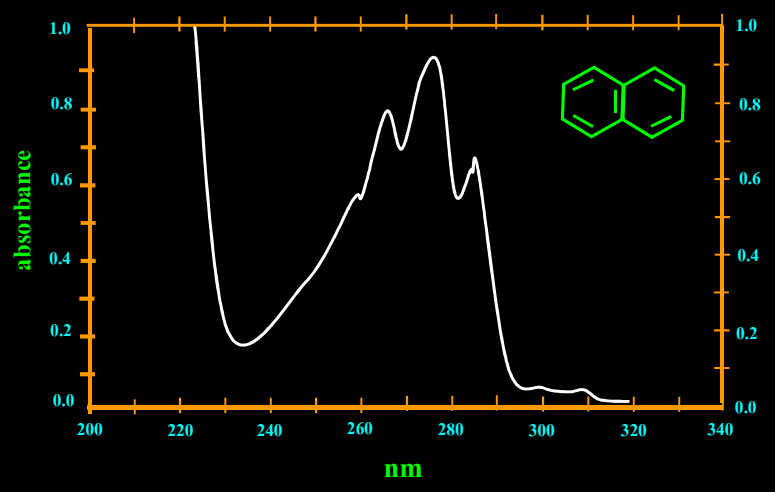
Electron transition



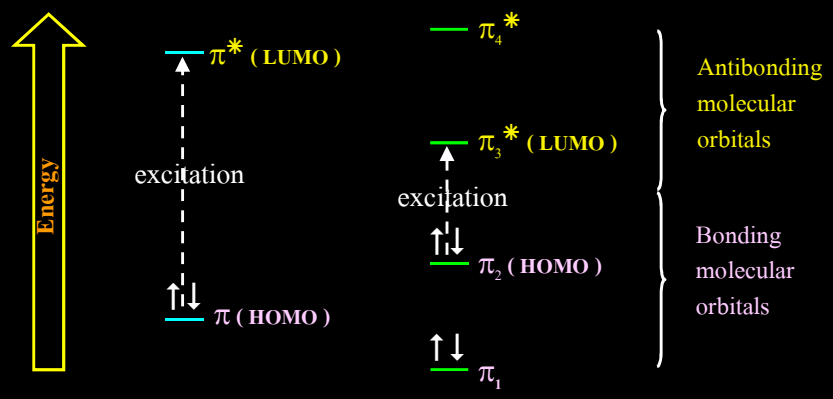
ตัวอย่าง : 2 - cyclohexenone



ตัวอย่าง : naphthalene



Alkenes & Conjugated dienes



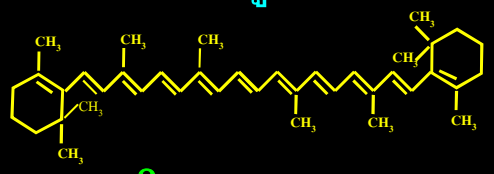
$CH_2 = CH_2$ — ethylene λ_{max} = 165 nm

$CH_2 = CHCH = CH_2$ — 1,3-butadiene λ_{max} = 217 nm

The relative energies of the π molecular orbitals of ethene and 1,3-butadiene

เมื่อสารมีระบบ conjugate มาก ๆ

- สารประกอบที่มีสี ดูดกลืนแสงช่วง Visible



β-carotene: a widely distributed plant pigment

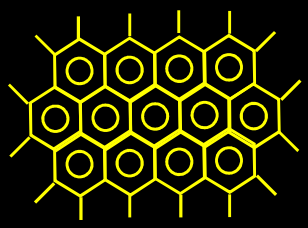
Absorption : 466 and 497 nm ; color : red-orange

Naphthacene

Absorption : 444 and 474 nm ; color : orange

Pantacene

Absorption : 533 , 575 , and 580 nm ; color : blue



Graphite

Absorption : all visible wavelengths ; color : black

สรุป UV-VIS Spectroscopy

- Unsaturated functional groups
  - double bond
  - conjugate C = C - C = C
  - conjugate ระบบใหญ่
- ช่วงการดูดกลืนแสง
  - double bond น้อยกว่า 200 nm
  - conjugate 200 – 400 nm
  - conjugate ระบบใหญ่ เกิดสารมีสี 400 – 800 nm

Infrared (IR) spectroscopy

λ = 2 – 30 μm

ช่วงการใช้งาน 2.5 – 15 μm

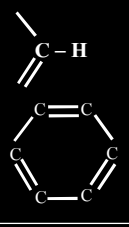
- สารอินทรีย์เกิดการสั่น (vibration) พันธะโควาเลนต์เกิดการยืด หด หรือ โค้งงอ
- Functional group ต่างกัน จะดูดกลืน IR ที่ความยาวคลื่นต่างกัน

  : alkane, alkene, alkyne, aldehyde, ketone, carboxylic acid, alcohol, ether, ester, etc.

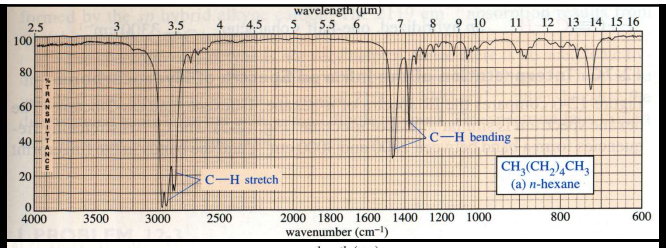
แต่ละ functional group มีรูปแบบการดูดกลืนที่แน่นอนไม่ว่าจะอยู่ในสารใด

Functional group class	Band position(cm^{-1})	Intensity of absorption
Alkane, alkyl groups C - H	2850 - 2960	Medium to strong
Alkenes = C – H C = C	3020 – 3100 1650 - 1670	Medium Medium
Alkynes ≡ C – H - C ≡ C -	3300 2100 – 2260	Strong Medium
Alkyl halides C - Cl C - Br C – I	600 – 800 500 – 600 500	Strong Strong Strong
Alcohols O – H C – O	3400 – 3640 1050 – 1150	Strong ,broad Strong

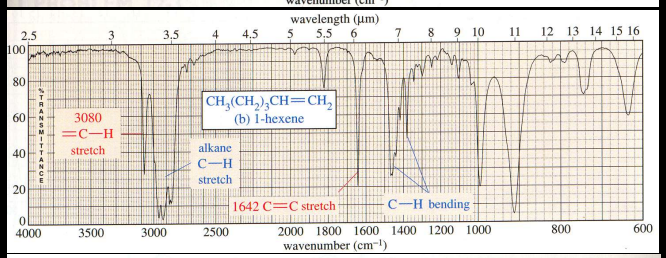
ต่อ

Functional group class	Band position(cm^{-1})	Intensity of absorption
Aromatics  	3030 1600 , 1500	Medium Strong
Amines N – H C – N	3310 – 3500 1030 , 1230	Medium Medium
Carbonyl compounds C = O	1670 - 1780	Strong
Carboxylic acids C – H	2500 – 3100	Strong very broad
Nitriles C ≡ N	2210 – 2260	Medium

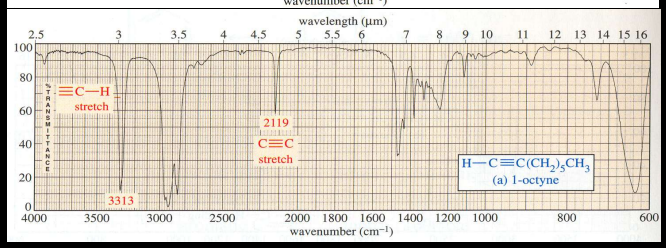
alkane



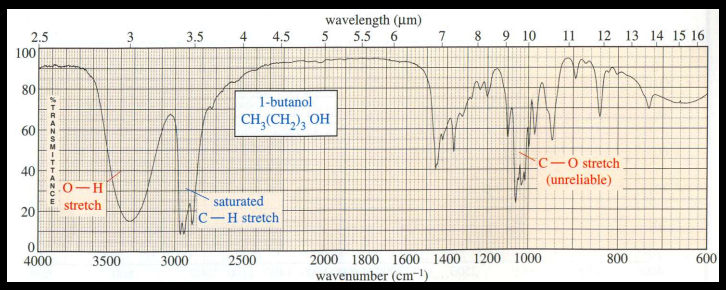
alkene



alkyne



alcohol

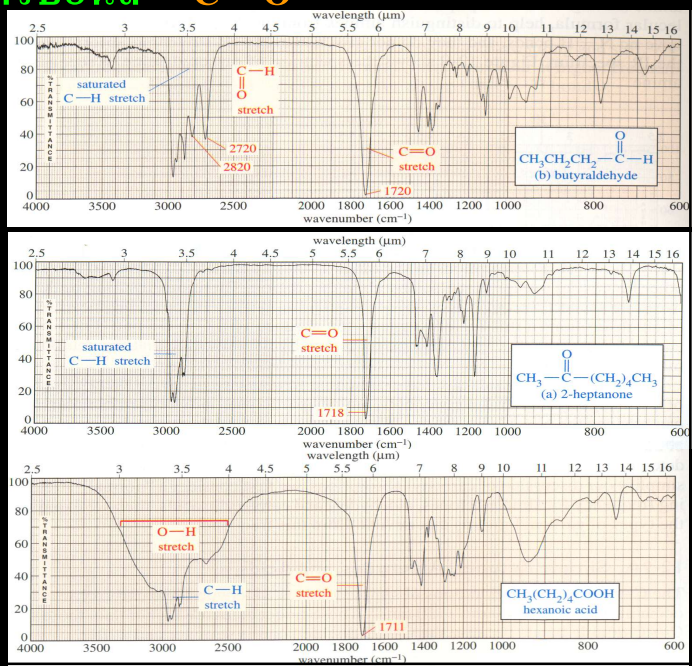


สารประกอบคาร์บอนิล - C = O

aldehyde

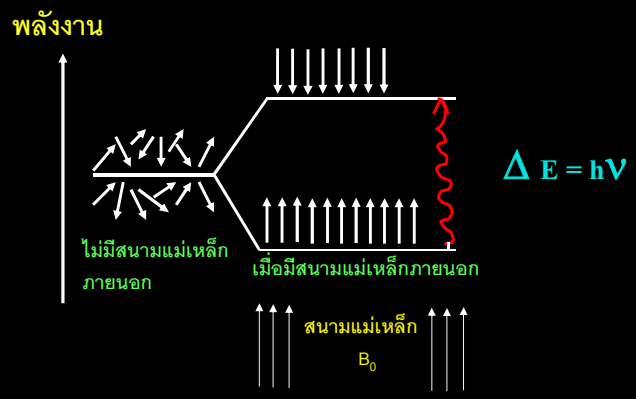
ketone

carboxylic acid



Nuclear Magnetic Resonance

(NMR Spectroscopy)



NMR Spectroscopy

1. ^{1}H NMR (proton NMR)
2. ^{13}C NMR (carbon NMR)

ประโยชน์ของ ^{1}H NMR spectrum

1. บอกสภาวะของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส หรือ H อะตอม
2. บอกพันธะทางเคมีหรือการจัดเรียงตัวของ H

NMR Spectrometer

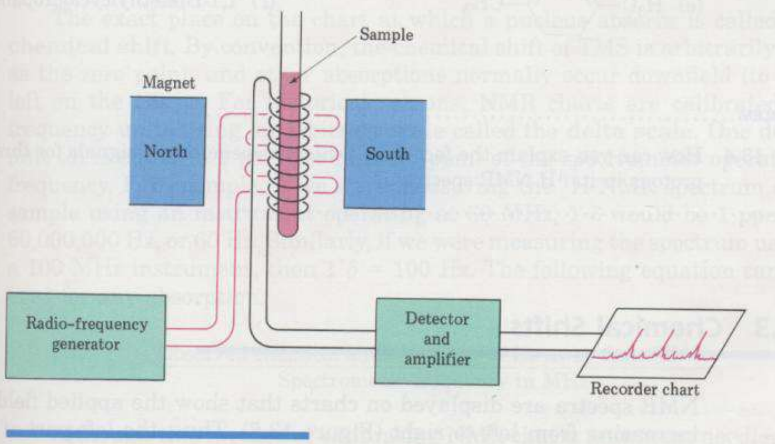


Figure 13.4 Schematic operation of an NMR spectrometer.

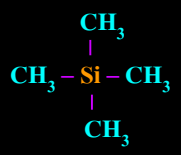
^{1}H NMR Spectrum

NMR spectrum plot ระหว่าง intensity of peak กับ chemical shift (δ) หน่วย ppm

Upfield คือ บริเวณของ peak ทางด้านขวาของ spectrum

Downfield คือ บริเวณของ peak ทางด้านซ้ายของ spectrum

NMR Spectrum วัดเทียบกับสารอ้างอิง คือ tetramethylsilane (TMS), $(CH_3)_4Si$



การคำนวณค่า chemical shift

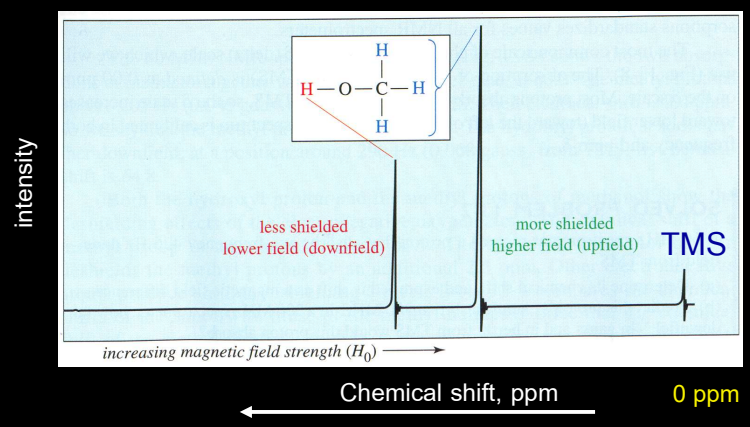
$$\delta = \frac{\text{observed } \delta \text{ downfield from TMS (Hz)}}{\nu \text{ of NMR spectrometer (MHz)}}$$

ตัวอย่าง จงคำนวณ δ ของการดูดกลืนแสงที่ 1500 Hz downfield จาก TMS เมื่อใช้เครื่องที่มีสนามแม่เหล็ก 300 MHz

$$\delta = \frac{1500 \text{ (Hz)}}{300 \text{ (MHz)}}$$

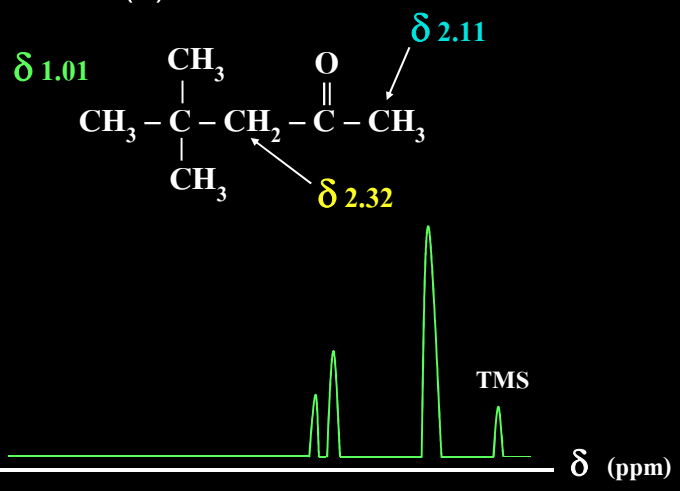
$$= 5 \text{ ppm}$$

ตัวอย่าง methanol



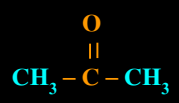
ตำแหน่งของการเกิดสัญญาณ

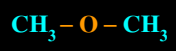
Equivalent H แต่ละกลุ่ม จะเกิดการ absorb พลังงานที่ chemical shift (δ) ต่างกัน

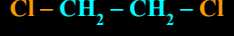


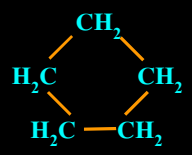
Equivalent proton (H)

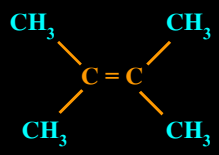
ตัวอย่าง โมเลกุลที่มี equivalent H 1 กลุ่ม



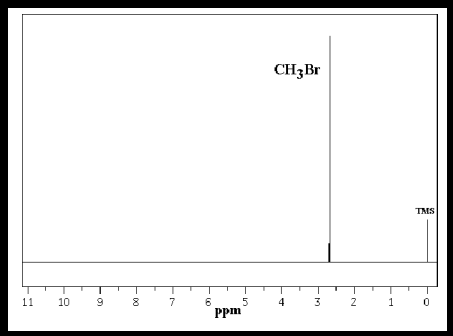


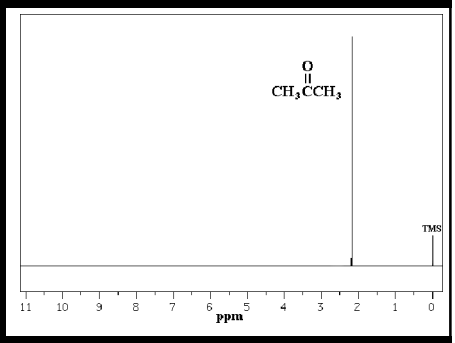






ตัวอย่าง NMR spectrum ของสารที่มี equivalent H 1 กลุ่ม

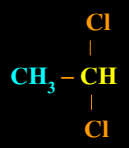




ตัวอย่าง โมเลกุลที่มี equivalent H มากกว่า 1 กลุ่ม

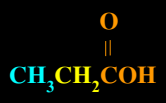
: สัญญาณมากกว่า 1 สัญญาณ

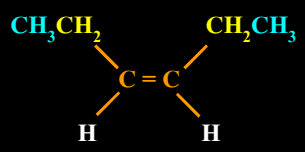
CH_3CH_2Cl



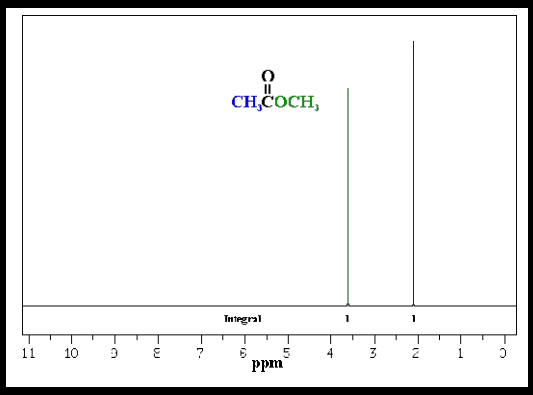
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$

CH_3CH_2OH





ตัวอย่าง NMR spectrum ของสารที่มี equivalent H 2 กลุ่ม

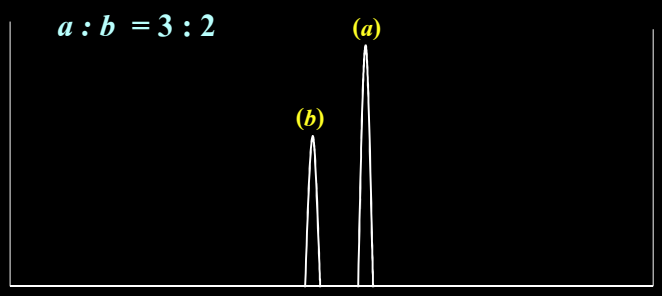


Chemical shifts of common types of proton

Type of proton	δ, ppm	Type of proton	δ, ppm
RCH_3	0.9	C =C —H	4.5-6
R_2CH_3	1.3		6.5-8
R_3CH_3	1.7	R—CHO	9-10
Z=C—C —H	1.5-2.5	RCOOH	10-12
— C≡C —H	2.5	ROH	1-5
Z—C —H	2.5-4		

พื้นที่ใต้พีคของ ^{1}H NMR spectrum จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวน H

Methoxyacetonitrile $CH_3 – O – CH_2 - CN$



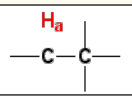
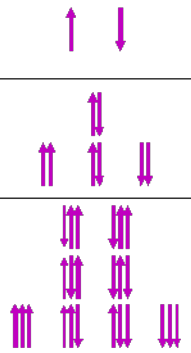
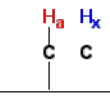
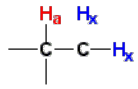
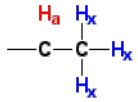
การเกิด spin–spin splitting “ fine structure”

spin–spin splitting = n + 1

เมื่อ n เป็นจำนวน H ที่ยึดกับคาร์บอนตัวถัดไป

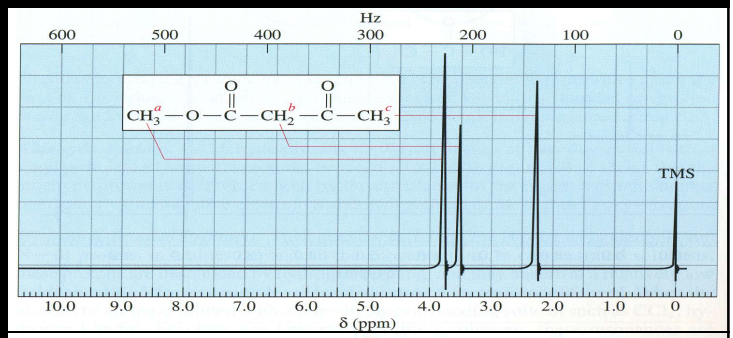
จำนวนโปรตอน	ลักษณะพีค	อัตราส่วน
0	Singlet	1
1	Doublet	1:1
2	Triplet	1:2:1
3	Quartet	1:3:3:1
4	Quintet	1:4:6:4:1
5	Sextet	1:5:10:10:5:1
6	Septet	1:6:15:20:15:6:1

spin – spin splitting

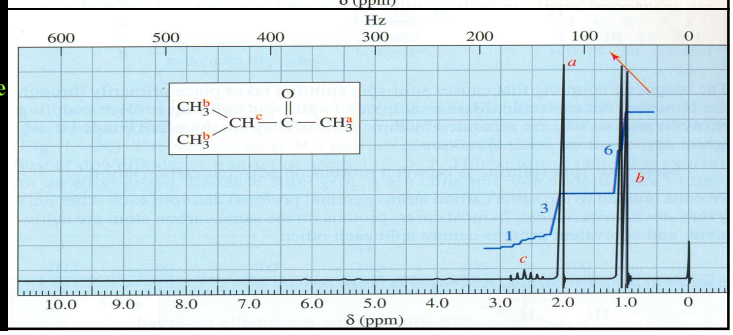
Structure	Spin states (2^n)	Signal of H_a
		
		
		
		

ตัวอย่าง ^{1}H NMR spectrum

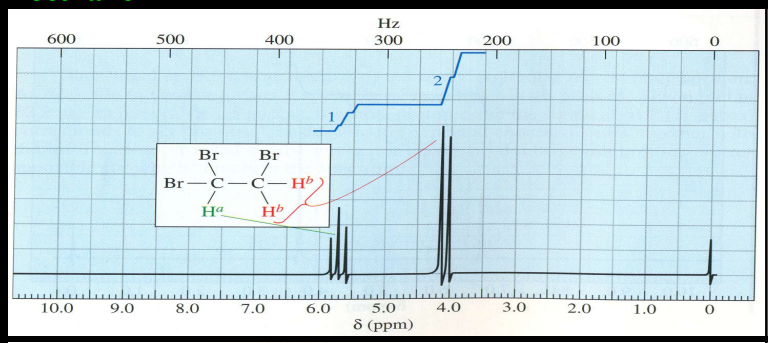
Methyl acetoacetate



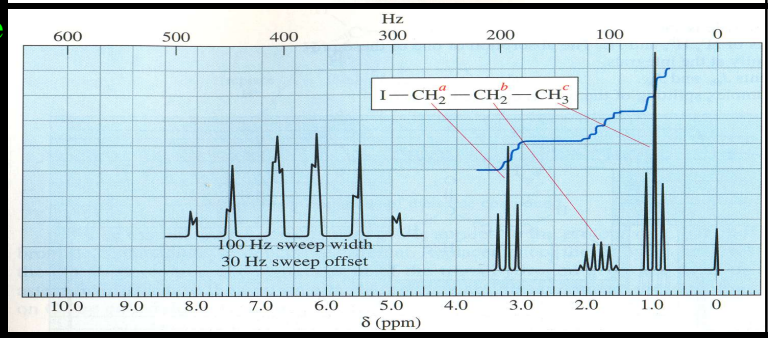
Isopropyl methyl ketone



1,1,2 - Tribromoethane



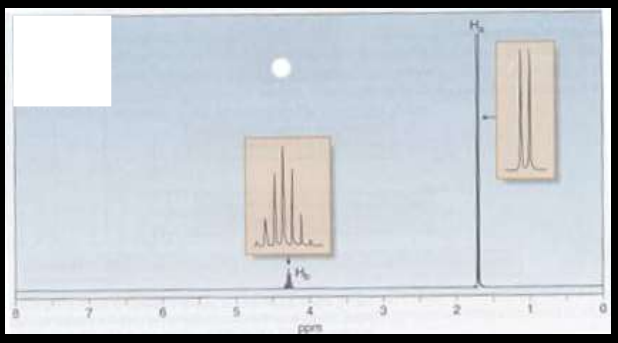
Propyl iodide



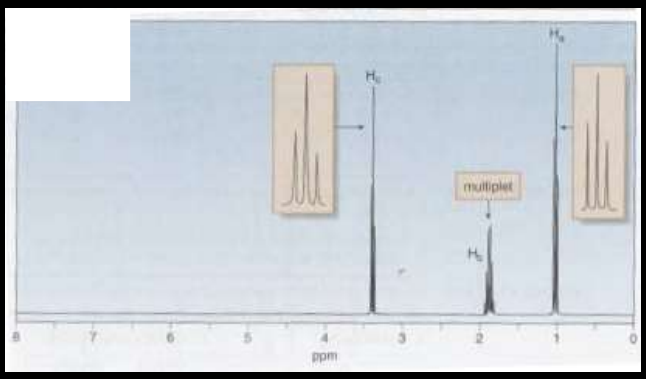
แบบฝึกหัด จงพิจารณา ^{1}H NMR spectrum ต่อไปนี้ว่าเป็นของสารใด

CH_3-CH(Br)-CH_3 หรือ $CH_3CH_2CH_2Br$

Spectrum 1 คือ สาร _____



Spectrum 2 คือ สาร _____



Mass Spectrometry (MS)

Organic compound $\xrightarrow{\text{ระเหย}}$ ไอ $\longrightarrow$ $M^{+\bullet}$ + $\bar{e}$

molecular ion

$M^{+\bullet}$ (พลังงานมากเกินพอ)

$\downarrow$ แตกตัว

fragment ions

(carbonium or radical)

Mass Spectrometer (MS)

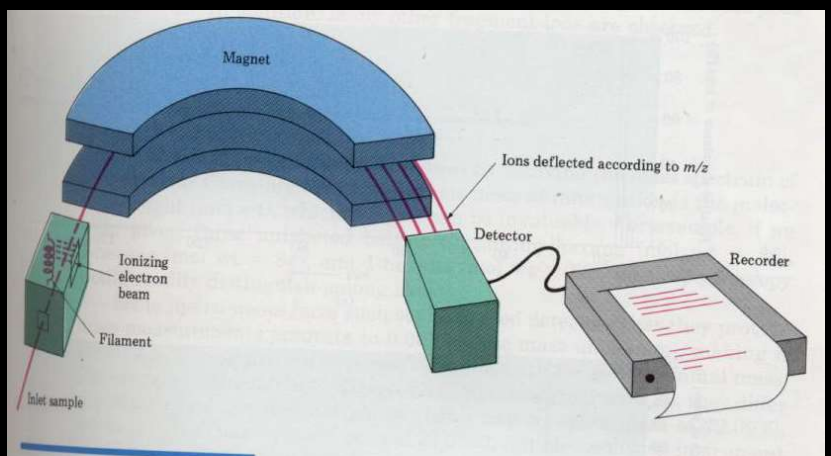
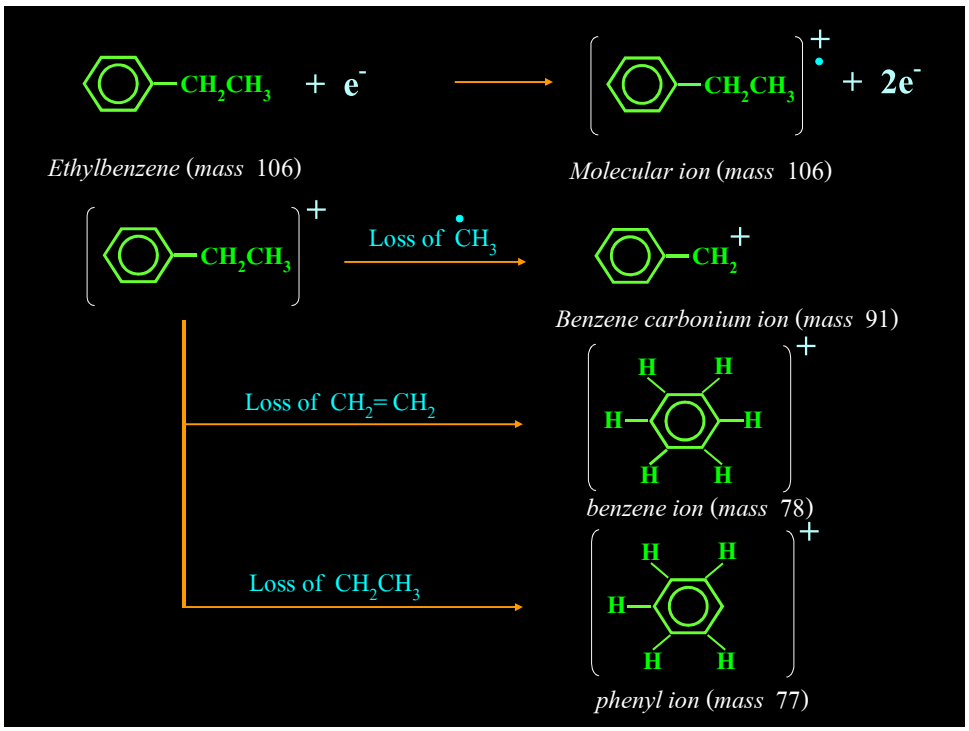
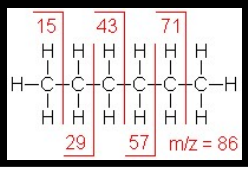
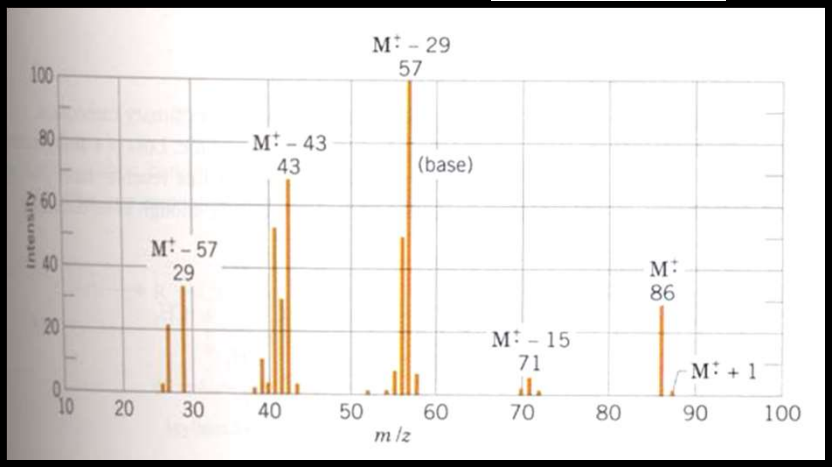


Figure 12.6 Schematic representation of an electron-impact, magnetic-sector mass spectrometer.



Mass spectrum of hexane C_6H_{14}





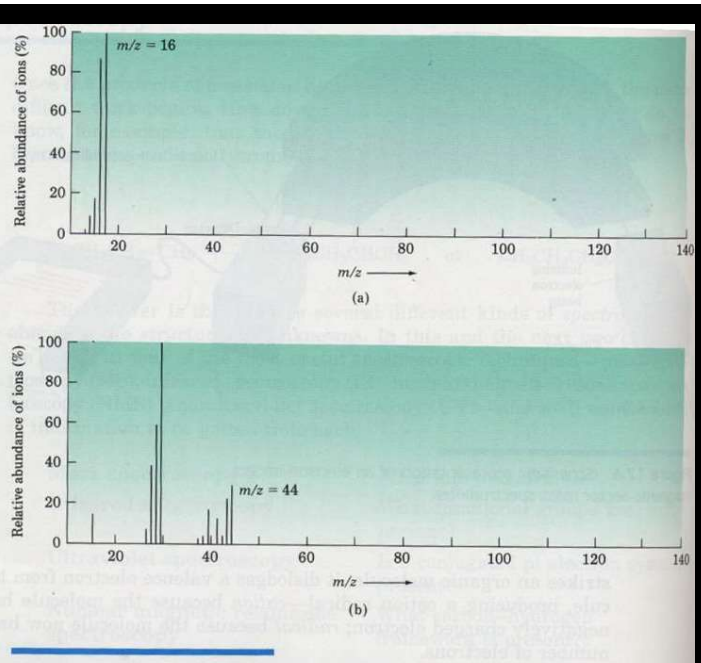
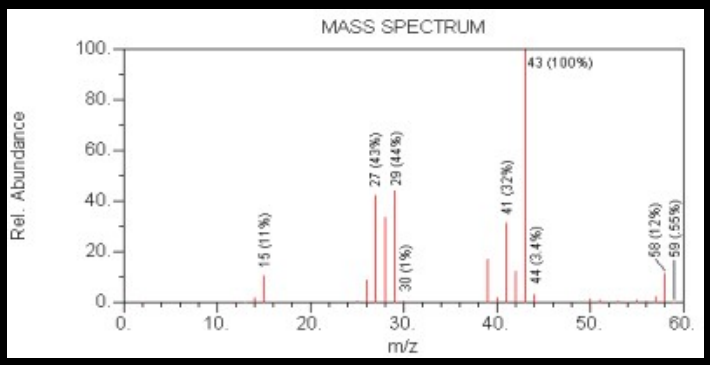


Figure 12.7 Mass spectra of (a) methane (CH_4; mol wt = 16) and (b) propane (C_3H_8; mol wt = 44).

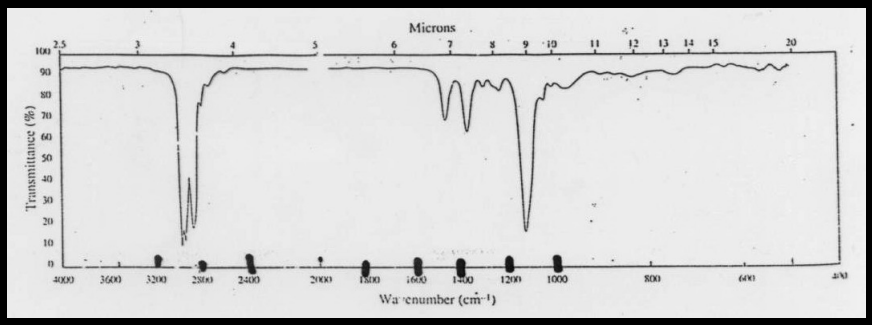
ข้อมูล Mass spectrum บอก MW

: รูปแบบการแตกตัวของสารอินทรีย์ใด ๆ เป็นลักษณะเฉพาะใช้ในการบอกโครงสร้างภายในโมเลกุล

ตัวอย่าง สารอินทรีย์ประกอบด้วย C และ H น้ำหนักโมเลกุล 58 มี Mass spectrum ดังภาพ จงหาสูตรโมเลกุลของสาร



ตัวอย่าง สาร B มีสูตรทั่วไป $C_4H_{10}O$ นำไปวิเคราะห์ด้วย IR ได้สเปกตรัมดังรูป

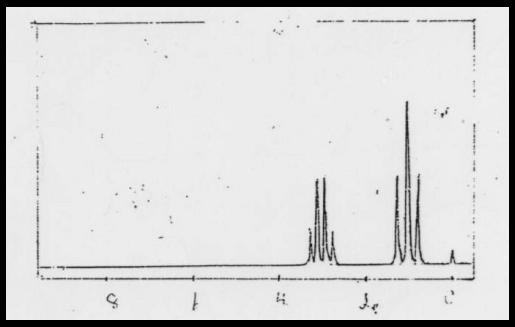


1. สาร B น่าจะเป็นสารประเภท _____

เนื่องจากมีการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น _____ cm^{-1}

ซึ่งเป็นลักษณะของหมู่ _____

เมื่อนำสาร B ไปวิเคราะห์ด้วย ^{1}H NMR ได้สเปกตรัมดังรูป



อัตราส่วน a : b = 3 : 2

ดังนั้น a มี equivalent H = _____

b มี equivalent H = _____

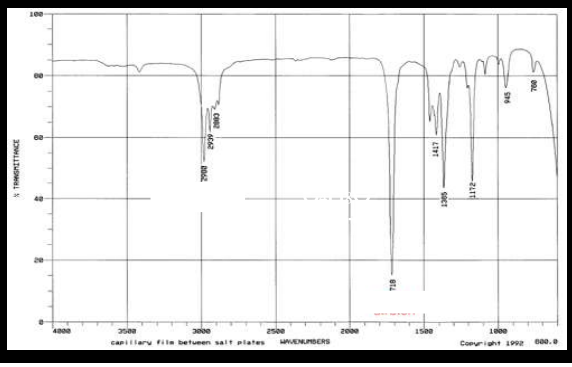
สัญญาณ a แสดงการจัดตัวของ H แบบ _____

สัญญาณ b แสดงการจัดตัวของ H แบบ _____

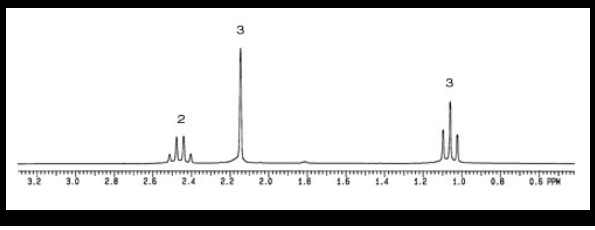
ดังนั้นสาร B มีสูตรโครงสร้าง คือ _____

แบบฝึกหัด สารอินทรีย์มีสูตร $C_4H_8O_2$ มี IR และ ^{1}H NMR spectrum ดังภาพ

1. สารอินทรีย์เป็นสารประเภทใด 2. จงเขียนสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้



IR Spectrum



^{1}H NMR Spectrum