

# บทที่ 8

## นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

### เค้าโครงเรื่อง

1. บทนำ
2. ทฤษฎีของนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์
3. NMR สเปกโตรมิเตอร์และการวัดสเปกตรัม
4. Chemical shift
5. ปัจจัยที่ทำให้ค่า chemical shift เปลี่ยนแปลง
  - 5.1 Inductive effect
  - 5.2 เรโซแนนซ์
  - 5.3 ไฮบริดไดเซชัน
  - 5.4 ไดอะแมกเนติก แอนไอโซทรอปี
  - 5.5 การเปลี่ยนความเข้มข้น, ตัวทำละลายและอุณหภูมิ
6. Integration
7. Spin-spin coupling
8. Coupling constant
9. ปัจจัยที่ทำให้ค่า coupling constant เปลี่ยนแปลง
  - 9.1 Geminal coupling
  - 9.2 Vicinal coupling
  - 9.3 Long-range coupling
    - 9.3.1 ระบบอะโรเมติก
    - 9.3.2 ระบบอัลไลลิก
    - 9.3.3 ระบบฮอโมอัลไลลิก
10. โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับเฮเทอโรอะตอม
  - 10.1 โปรตอนที่เกี่ยวข้องกับออกซิเจน
  - 10.2 โปรตอนที่เกี่ยวข้องกับไนโตรเจน

- 10.3 โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับซิลเฟอร์
- 10.4 โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับเฮไลเจน
- 11. Coupling ระหว่างโปรตอนกับนิวเคลียสอื่น ๆ
  - 11.1 ฟอสฟอรัส ( $^{31}\text{P}$ )
  - 11.2 คาร์บอน ( $^{13}\text{C}$ )
  - 11.3 ดิวเทอเรียม ( $^2\text{H}$ )
  - 11.4 ซิลิคอน ( $^{29}\text{Si}$ )
- 12. โปรตอนที่เกี่ยวข้องกันทางเคมี
- 13. โปรตอนที่เกี่ยวข้องกันเชิงแม่เหล็ก
- 14. การตั้งชื่อระบบสปิน
- 15. รูปแบบ spin-spin splitting ของระบบสปินแบบต่าง ๆ
  - 15.1 ระบบสปินแบบ AX และ AB
  - 15.2 ระบบสปินแบบ AX<sub>2</sub> และ AB<sub>2</sub>
  - 15.3 ระบบสปินแบบ AMX และ ABX
- 16. รูปแบบ NMR สเปกตรัมของสารประกอบอะโรมาติกชนิดต่าง ๆ
  - 16.1 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่
  - 16.2 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่
    - 16.2.1 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบออร์โท
    - 16.2.2 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบเมตา
    - 16.2.3 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบพารา
  - 16.3 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่
    - 16.3.1 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 3
    - 16.3.2 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 4
    - 16.3.3 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 3 และ 5
  - 16.4 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 4 หมู่
- 17. Branching method
- 18. เทคนิคที่ใช้ในการแปลความหมายของสเปกตรัมที่ซับซ้อน
  - 18.1 การเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก
  - 18.2 Spin-spin decoupling
  - 18.3 การแทนที่ด้วยดิวเทอเรียม

#### 18.4 Shift reagent

### 19. ตัวอย่างการแปลความหมายของ NMR สเปกตรัม

#### สาระสำคัญ

1. หลักการพิจารณาว่าไอโซโทปของธาตุใดบ้างที่แสดงปรากฏการณ์ของ NMR
2. การเกิดนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์, saturation และ relaxation
3. ส่วนประกอบของ NMR สเปกโตรมิเตอร์และการทำงาน
4. ที่มาของ chemical shift และปัจจัยที่ทำให้ค่า chemical shift เปลี่ยนแปลง
5. ประโยชน์ของค่า chemical shift, เส้นอินทิกรัล, รูปแบบการแตกออกและค่า coupling constant ต่อการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์
6. การเกิด spin-spin coupling และ spin-spin splitting
7. ชนิดของ coupling ที่พบในสารอินทรีย์และปัจจัยที่ทำให้ค่า coupling constant เปลี่ยนแปลง
8. ลักษณะพิเศษของโปรตอนที่เกี่ยวข้องกับเฮเทอโรอะตอม
9. ลักษณะ coupling ที่เกิดขึ้นระหว่างโปรตอนกับ  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$  และ  $^{29}\text{Si}$
10. ลักษณะของโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมี, โปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกันทางเคมี, อีแนนติโอโทปิกโปรตอน, ไดแอสเตอร์ิโอโทปิกโปรตอน, โปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกันโดยบังเอิญ, โปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็กและโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็ก
11. การตั้งชื่อระบบสปินในโมเลกุล
12. การใช้ branching method ทำนายรูปแบบการแตกออกของระบบสปินต่าง ๆ
13. การใช้เทคนิคต่าง ๆ ช่วยในการแปลความหมายของสเปกตรัมที่ซับซ้อน
14. การหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จาก NMR สเปกตรัม

#### จุดประสงค์การเรียนรู้

หลังจากศึกษาบทที่ 8 แล้วนักศึกษาควรสามารถ

1. พิจารณาว่าไอโซโทปของธาตุใดบ้างที่แสดงปรากฏการณ์ของ NMR
2. บอกทิศทางการวางตัวของแม่เหล็กนิวเคลียสในสนามแม่เหล็กภายนอก
3. อธิบายการเกิดนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์
4. อธิบายการเกิด saturation, spin-lattice relaxation, spin-spin relaxation และ precession
5. บอกส่วนประกอบที่สำคัญของ NMR สเปกโตรมิเตอร์และการทำงานของเครื่อง

มีชนิดนี้เพียงคร่าว ๆ

6. อธิบายการเกิด diamagnetic shielding ของนิวเคลียส
7. บอกชนิดของสารอ้างอิงที่นิยมใช้ในการบันทึก NMR สเปกตรัม และสมบัติของสารอ้างอิงชนิดนี้
8. บอกความหมายของ chemical shift บอกความแตกต่างของค่าใช้ค่า chemical shift ในหน่วย Hz และหน่วย  $\delta$  และบอกประโยชน์ที่ได้รับจากการทราบค่า chemical shift ของสัญญาณ NMR
9. บอกความหมายของ upfield, downfield, shield, deshield, การเลื่อนไดอะแมกเนติกและการเลื่อนพาราแมกเนติก
10. บอกปัจจัยที่ทำให้ค่า chemical shift เปลี่ยนแปลง
11. อธิบายการเกิดไดอะแมกเนติก แอนไอโซทรอปี้ของพายอิเล็กตรอนในเอทิลีน, เบนซีน, อะเซทิลีนและอัลดีไฮด์ และการเกิดแอนไอโซทรอปี้ของซิกมาอิเล็กตรอนของพันธะ C-C
12. บอกประโยชน์ของเส้นอินทิกรัลใน NMR สเปกตรัม
13. อธิบายการเกิด spin-spin coupling และ spin-spin splitting
14. บอกความแตกต่างระหว่างสเปกตรัมประเภท first order กับสเปกตรัมประเภท second order
15. บอกความหมายของ coupling constant
16. บอกความแตกต่างระหว่าง geminal coupling, vicinal coupling และ long-range coupling พร้อมบอกปัจจัยที่ทำให้ค่า  $J$  ของ coupling เหล่านี้เปลี่ยนแปลง
17. บอกลักษณะของ long-range coupling ที่พบในระบบอะโรมาติก, ระบบอัลโลลิก และระบบฮอโมอัลโลลิก
18. บอกลักษณะพิเศษของโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮเทอโรอะตอม
19. บอกลักษณะของ O-H, N-H และ S-H โปรตอน
20. บอกลักษณะการ coupling ที่เกิดขึ้นระหว่างโปรตอนกับเฮลิเจน ( $^1\text{Cl}$ ,  $^2\text{Cl}$ ) และ คาร์บอน ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$  และ  $^{29}\text{Si}$ )
21. บอกความหมายของโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมี, โปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกันทางเคมี, อีแนนต์โอโทปิกโปรตอน, ไดแอสเตอร์โอโทปิกโปรตอน, ฮอโมโทปิกโปรตอน, เฮเทอโรโทปิกโปรตอน, โปรตอนที่ทำเทียมกันโดยบังเอิญ, โปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็ก และโปรตอนที่ไม่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็ก
22. ตั้งชื่อระบบสปินของโปรตอนในโมเลกุลต่างๆ

23. อธิบายรูปแบบการแตกออกของระบบสปิน AX และ AB
24. อธิบายรูปแบบการแตกออกของอะโรเมติกโปรตอนของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่ และ 2 หมู่แบบพารา
25. อธิบายรูปแบบการแตกออกของระบบสปินต่าง ๆ โดยใช้ branching method
26. บอกเทคนิคที่ใช้ในการแปลความหมายของสเปกตรัมที่ซับซ้อน
27. หาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จาก NMR สเปกตรัม

## ความนำ

ก่อนที่จะเรียนบทที่ 8 นักศึกษาควรอ่านเนื้อหาในบทที่ 5 สำหรับเนื้อหาในบทนี้จะทำให้นักศึกษาเข้าใจปรากฏการณ์ของ NMR ที่มาของ chemical shift, เส้นอินทิกรัล, รูปแบบการแตกออกและ coupling constant ปัจจัยที่ทำให้ค่า chemical shift และ coupling constant เปลี่ยนแปลง การตั้งชื่อระบบสปิน การใช้ branching method ทำนายรูปแบบการแตกออกของระบบสปินต่างๆ การใช้เทคนิคต่างๆ ช่วยในการแปลความหมายของสเปกตรัมที่ซับซ้อน และการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จาก NMR สเปกตรัม

## 1. บทนำ

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) สเปกโตรสโคปีเป็นการศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลโดยอาศัยอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงคลื่นวิทยุกับนิวเคลียส ซึ่งวางตัวอยู่ในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง นิวเคลียสเหล่านี้เป็นองค์ประกอบของอะตอม ซึ่งรวมกันเข้าเป็นโมเลกุลนั่นเอง โดยทั่วไป NMR สเปกโตรสโคปีจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของสารได้ดีกว่า UV และ IR สเปกโตรสโคปี โครงสร้างของสารอินทรีย์บางชนิดสามารถหาได้จากข้อมูลของ NMR สเปกโตรสโคปีเพียงอย่างเดียว อย่างไรก็ตามสำหรับสารอินทรีย์ซึ่งมีโครงสร้างซับซ้อนมาก ๆ การหาโครงสร้างจำเป็นต้องนำข้อมูลที่ได้จาก NMR สเปกโตรสโคปีมาพิจารณาประกอบกับข้อมูลที่ได้จากเทคนิคอื่น ๆ

แม้ว่าในปัจจุบัน NMR สเปกโตรสโคปีจะถูกนำมาใช้ศึกษานิวเคลียสหลายชนิด  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  และ  $^{31}\text{P}$  สำหรับนักเคมีอินทรีย์  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกโตรสโคปีจะมีประโยชน์มากที่สุด เพราะไฮโดรเจนและคาร์บอนอะตอมเป็นองค์ประกอบหลักของสารอินทรีย์ทุกชนิด ในบทนี้จะขอกล่าวถึงเฉพาะ  $^1\text{H}$ -NMR (proton magnetic resonance หรือ PMR) สเปกโตรสโคปีเท่านั้น

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 1

#### 1. จงอธิบายความหมายของ NMR สเปกโตรสโคปีเพียงสั้น ๆ

## 2. ทฤษฎีของนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

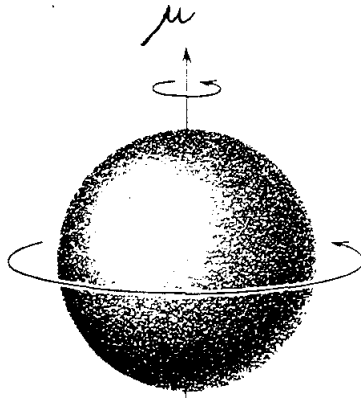
เป็นที่ทราบกันแล้วว่าโครงสร้างของอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสซึ่งถูกล้อมรอบด้วยอิเล็กตรอนที่มีประจุลบ สำหรับนิวเคลียสจะมีประจุบวกเพราะประกอบด้วยโปรตอนที่มีประจุบวกและนิวตรอนซึ่งไม่มีประจุ โปรตอนและนิวตรอนในนิวเคลียสจะมีสปิน (spin) ของมันเอง ผลรวมของสปินทั้งสองชนิดนี้ถูกเรียกว่าเลขสปิน (spin number หรือ spin quantum number) ซึ่งเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์  $I$  ค่า  $I$  อาจเป็น  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$  ขึ้นอยู่กับว่านิวเคลียสมีเลขเชิงอะตอม (atomic number) และเลขเชิงมวล (mass number) เท่าใด ความสัมพันธ์ระหว่างเลขสปิน เลขเชิงอะตอมและเลขเชิงมวลของนิวเคลียสดังนี้

เลขสปิน (I)	เลขเชิงอะตอม	เลขเชิงมวล	ตัวอย่างของไอโซโทป
0	คู่	คู่	$^{12}\text{C}$ , $^{16}\text{O}$ , $^{18}\text{O}$ และ $^{32}\text{S}$
$1/2, 3/2, 5/2, \dots$	คี่หรือคู่	คี่	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{19}\text{F}$ , $^{31}\text{P}$ , $^{29}\text{Si}$ ( $I = 1/2$ ); $^{11}\text{B}$ , $^{35}\text{Cl}$ , $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ( $I = 3/2$ ) และ $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ )
1, 2, 3, ...	คี่	คู่	$^2\text{H}$ , $^{14}\text{N}$ ( $I = 1$ ), $^{10}\text{B}$ ( $I = 3$ ) และ $^{50}\text{V}$ ( $I = 6$ )

เนื่องจากนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์เป็นผลที่เกิดขึ้นจากสมบัติเชิงแม่เหล็ก (magnetic properties) ของนิวเคลียสของอะตอม เป็นที่น่าสังเกตว่านิวเคลียสของอะตอมไม่ทั้งหมดที่สามารถแสดงปรากฏการณ์ของ NMR เฉพาะไอโซโทปที่มี  $I > 0$  เท่านั้นที่สามารถแสดงปรากฏการณ์ของ NMR ส่วนไอโซโทปที่มี  $I = 0$  จะไม่แสดงปรากฏการณ์ของ NMR

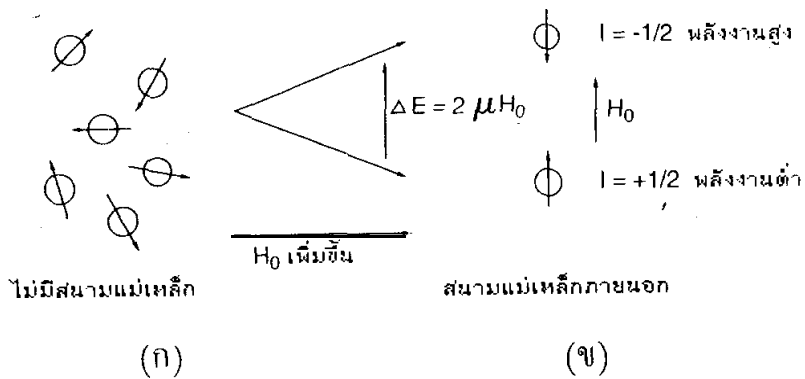
นิวเคลียสที่แสดงปรากฏการณ์ของ NMR จะมีประจุหมุนรอบแกนของนิวเคลียส ในขณะที่หมุนประจุจะกระจายเป็นวงกลมถ้านิวเคลียสมี  $I = 1/2$  จากความรู้ทางฟิสิกส์อนุภาคที่มีประจุเมื่อหมุนรอบตัวเองจะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้น และอนุภาคชนิดนี้จะมีพฤติกรรมเสมือนเป็นแท่งแม่เหล็กเล็ก ๆ คือสามารถกระทำกับสนามแม่เหล็กอื่น ๆ ได้ ในทำนองเดียวกันการหมุนของประจุของนิวเคลียสจะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นตามแนวแกนของนิวเคลียสดังแสดงในรูปที่ 8.1 ด้วยเหตุนี้นิวเคลียสจึงมีสมบัติเสมือนเป็นแม่เหล็กแท่งเล็ก ๆ เรียกนิวเคลียสที่มีลักษณะเช่นนี้ว่าแม่เหล็กนิวเคลียส (nuclear magnet) ในกรณีของนิวเคลียสสนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นถูกเรียกว่าแมกเนติกโมเมนต์ (magnetic moment) ซึ่งเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์  $\mu$  ค่า  $\mu$  จะเป็นค่าคงที่สำหรับนิวเคลียสแต่ละชนิด





รูปที่ 8.1 สนามแม่เหล็ก ( $\mu$ ) ซึ่งเกิดขึ้นจากการหมุนของประจุของนิวเคลียส

ถ้าไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) มากระทำกับแม่เหล็กนิวเคลียส แม่เหล็กนิวเคลียสจะวางตัวอย่างอิสระ แต่ถ้านำแม่เหล็กนิวเคลียสไปวางในสนามแม่เหล็กภายนอก แม่เหล็กนิวเคลียสจะวางตัวในทิศทางที่แน่นอนดังแสดงในรูปที่ 8.2



รูปที่ 8.2 การวางตัวของแม่เหล็กนิวเคลียส ก) เมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ข) เมื่อมีสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ )

ในวิชากลศาสตร์ควอนตัม ทิศทางการวางตัวของแม่เหล็กนิวเคลียสในสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) จะเป็นไปตามสูตร  $2I+1$  เท่านั้น

ถ้าพิจารณาโปรตอน (ไฮโดรเจนอะตอม) ซึ่งมี  $I = \frac{1}{2}$  โปรตอนจะวางตัวในสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ได้  $2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$  ทิศทาง คือการวางตัวในทิศทางหนึ่งแมกเนติกโมเมนต์ของโปรตอนจะมีทิศตามสนามแม่เหล็กภายนอกซึ่งตรงกับ  $I = + \frac{1}{2}$  ขณะที่การวางตัวในอีกทิศทางหนึ่งแมกเนติกโมเมนต์ของโปรตอนจะมีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอกซึ่งตรงกับ  $I = - \frac{1}{2}$  (รูปที่ 8.2 (ข)) เนื่องจากการวางตัวในลักษณะแรกของโปรตอนมีความเสถียรมากกว่า จึงทำให้มีพลังงานศักย์ต่ำกว่าการวางตัวในลักษณะหลัง จึงอาจกล่าวได้ว่าในสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) โปรตอนสามารถวางตัวอยู่ใน 2 ระดับพลังงานดังแสดงในรูปที่ 8.2 (ก)

ถ้า  $\Delta E$  คือความแตกต่างของระดับพลังงานทั้งสองของโปรตอน ค่า  $\Delta E$  จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มของสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ดังนี้

$$\Delta E = 2\mu H_0 \quad (8.1)$$

จากสมการที่ (8.1) ถ้าความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) มีค่าเพิ่มขึ้น ระดับพลังงานทั้งสองของโปรตอนจะมีพลังงานแตกต่างกันมากขึ้น (ดูรูปที่ 8.2)

เนื่องจากพลังงานทั้งสองระดับมีสมบัติ quantized ดังนั้นโปรตอนที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำจะเคลื่อนขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานสูงได้ เมื่อโปรตอนดูดกลืนพลังงานเข้าไปเท่ากับ  $2\mu H_0$  เท่านั้น การเปลี่ยนระดับพลังงานของโปรตอนดังกล่าวนี้เรียกว่าเกิดเรโซแนนซ์ เนื่องจากการเกิดเรโซแนนซ์ของแม่เหล็กนิวเคลียสจึงเรียกว่านิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

พลังงานที่โปรตอนดูดกลืนเข้าไปเพื่อให้เกิดเรโซแนนซ์ได้มาจากกระแสแม่เหล็กไฟฟ้า ดังได้กล่าวแล้วว่ารังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นพลังงานรูปหนึ่งซึ่งขนาดของพลังงาน  $E$  มีค่าดังนี้

$$E = hv \quad (8.2)$$

เมื่อ  $h$  คือค่าคงตัวของพลังค์

$v$  คือความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า

ด้วยเหตุนี้ถ้าเราฉายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าไปยังโปรตอนซึ่งวางตัวอยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) โปรตอนจะเกิดเรโซแนนซ์ได้เมื่อ

$$hv = 2\mu H_0 \quad (8.3)$$

ดังนั้น

$$v = \frac{2\mu H_0}{h} \quad (8.4)$$

เนื่องจากค่า  $\mu$  ของนิวเคลียสแต่ละชนิดเป็นส่วนโดยตรงกับ magnetogyric ratio ( $\gamma$ ) ซึ่งเป็นค่าคงที่ของนิวเคลียสนั้น ๆ ดังนี้

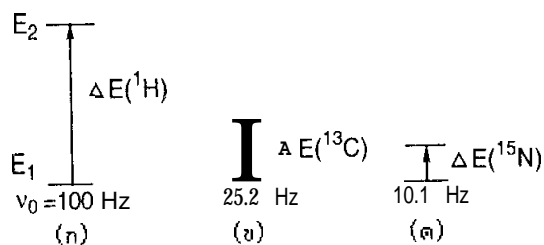
$$\mu = \frac{h\gamma}{4\pi} \quad (8.5)$$

ดังนั้นอาจเขียนสมการที่ (8.4) ใหม่ได้ดังนี้

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad (8.6)$$

จากสมการที่ (8.6) ความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ( $\nu$ ) หรือที่เรียกอีกอย่างหนึ่งว่าความถี่สำหรับการเกิดเรโซแนนซ์ (resonance frequency) ของโปรตอนเป็นส่วนโดยตรงกับความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ตัวอย่างเช่นถ้าใช้สนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความเข้ม 14,092 เกาส์ ความถี่ที่ต้องการเพื่อให้เกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอนมีค่าเท่ากับ 60 MHz สภาวะเช่นนี้จะพบใน NMR สเปกโตรมิเตอร์ทั่วไป สำหรับสเปกโตรมิเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้นไปจะใช้สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูงขึ้น เช่นสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้  $H_0 = 23,490$  เกาส์  $\nu$  สำหรับโปรตอนจะต้องเป็น 100 MHz จะเห็นได้ว่าความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้ นิวเคลียสเกิดเรโซแนนซ์จะตรงกับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงคลื่นวิทยุพอดี

สำหรับนิวเคลียสชนิดอื่น ๆ ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก 23,490 เกาส์จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่แตกต่างจากของโปรตอน เช่น  $^{13}\text{C}$   $\nu = 25.2$  MHz ส่วน  $^{15}\text{N}$   $\nu = 10.1$  MHz แสดงว่าในสนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความเข้มเท่ากัน ระดับพลังงานทั้งสองของโปรตอนจะมีพลังงานแตกต่างกันมากกว่าของคาร์บอน-13 ( $^{13}\text{C}$ ) และไนโตรเจน-15 ( $^{15}\text{N}$ ) ดังแสดงในรูปที่ 8.3



รูปที่ 8.3 ความแตกต่างของระดับพลังงานทั้งสองของ (ก)  $^1\text{H}$  (ข)  $^{13}\text{C}$  และ (ค)  $^{15}\text{N}$

ก่อนที่เราจะฉายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าไปยังโปรตอนซึ่งอยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) จำนวนโปรตอนในทิศทางวางตัวทั้งสองจะเป็นไปตามสมการของ Boltzmann ดังนี้

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/kT} \quad (8.7)$$

เมื่อ  $N_\alpha$  และ  $N_\beta$  คือจำนวนโปรตอนที่วางตัวในทิศทาง (หรือในระดับพลังงานต่ำ) และทิศทาง (หรือในระดับพลังงานสูง) กับสนามแม่เหล็กภายนอกตามลำดับ

จากสมการของ Boltzmann ถ้า  $\Delta E$  มีค่ามากขึ้น จำนวนโปรตอนในระดับพลังงานต่ำจะมีมากขึ้นด้วย ด้วยเหตุนี้จำนวนโปรตอนในระดับพลังงานต่ำในสนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความเข้ม 23,490 เกาส์จะมากกว่าในสนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความเข้ม 14,092 เกาส์ ผลของการเพิ่มจำนวนโปรตอนในระดับพลังงานต่ำ จะทำให้สัญญาณ NMR ที่เกิดขึ้นมีความเข้มสูงขึ้นและสามารถสังเกตเห็นได้ง่ายขึ้น

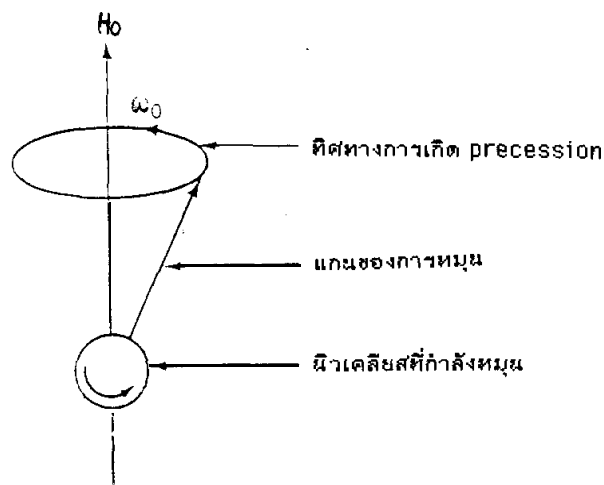
นอกจากนี้สมการของ Boltzmann ยังแสดงให้เห็นว่าโปรตอนในระดับพลังงานต่ำมีจำนวนมากกว่าโปรตอนในระดับพลังงานสูงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้นเมื่อฉายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าไปยังโปรตอน โปรตอนในระดับพลังงานต่ำจะดูดกลืนพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีค่าเท่ากับ  $\Delta E$  เพื่อเคลื่อนขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานสูง ด้วยเหตุนี้จึงทำให้โปรตอนในระดับพลังงานสูงมีจำนวนเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งเมื่อโปรตอนในระดับพลังงานทั้งสองมีจำนวนเท่ากันการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าของโปรตอนจะสิ้นสุดลง ณ จุดนี้จะไม่มีการเกิดสัญญาณ NMR ปรากฏให้เห็น เรียกสภาวะที่เกิดขึ้นนี้ว่า saturation

เนื่องจากความแตกต่างของระดับพลังงานทั้งสอง ( $\Delta E$ ) ของโปรตอนมีค่าน้อยมาก เช่นในสนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความเข้ม 25,000 เกาส์  $\Delta E$  สำหรับโปรตอนจะมีค่าประมาณ  $10^{-5}$  กิโลแคลอรีต่อโมล ด้วยเหตุนี้โปรตอนในระดับพลังงานสูงจึงสามารถเคลื่อนกลับลงมาสู่ระดับพลังงานต่ำได้โดยการคายพลังงาน ( $\Delta E$ ) ให้กับสิ่งแวดล้อม กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า spin-lattice หรือ longitudinal relaxation กระบวนการนี้จะทำให้โปรตอนในระดับพลังงานต่ำมีจำนวนมากกว่าโปรตอนในระดับพลังงานสูง โปรตอนจึงจะเกิดเวโรเซแนนซ์ได้อีกประสิทธิภาพของการเกิด spin-lattice relaxation แสดงให้เห็นในรูปเวลา  $T_1$  กล่าวคือถ้าการเกิด relaxation มีประสิทธิภาพสูงเวลา  $T_1$  จะสั้น เนื่องจากความกว้างของสัญญาณ NMR ขึ้นอยู่กับกระบวนการ relaxation ในสารตัวอย่างที่เป็นของเหลว, สารละลายและแก๊สการเกิด spin-lattice relaxation ดังกล่าวนี้อาจมีผลทำให้สัญญาณ NMR มีลักษณะกว้างพอควร

สำหรับ relaxation อีกกระบวนการหนึ่งซึ่งเรียกว่า spin-spin หรือ transverse relaxation เป็นกระบวนการที่โปรตอนในระดับพลังงานสูงถ่ายพลังงานให้กับโปรตอนซึ่งอยู่ข้างเคียงโดยการแลกเปลี่ยนสปิน ตามความเป็นจริงแล้วการเกิดกระบวนการนี้ไม่มีผลทำให้โปรตอนใน

ระดับพลังงานสูงสุดเสียพลังงานเลย เพียงแต่มีการกระจายพลังงานระหว่างโปรตอนที่เกี่ยวข้อง ดังนั้นการเกิด spin-spin relaxation ไม่มีผลทำให้จำนวนโปรตอนในระดับพลังงานสูงลดลง แต่กระบวนการนี้มีผลต่อชั่วชีวิต (lifetime) ของโปรตอนในระดับพลังงานสูง สำหรับประสิทธิภาพการเกิด spin-spin relaxation แสดงให้เห็นในรูปเวลา  $T_2$  กระบวนการนี้มีผลทำให้สัญญาณ NMR ของสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งมีลักษณะกว้างมาก ๆ

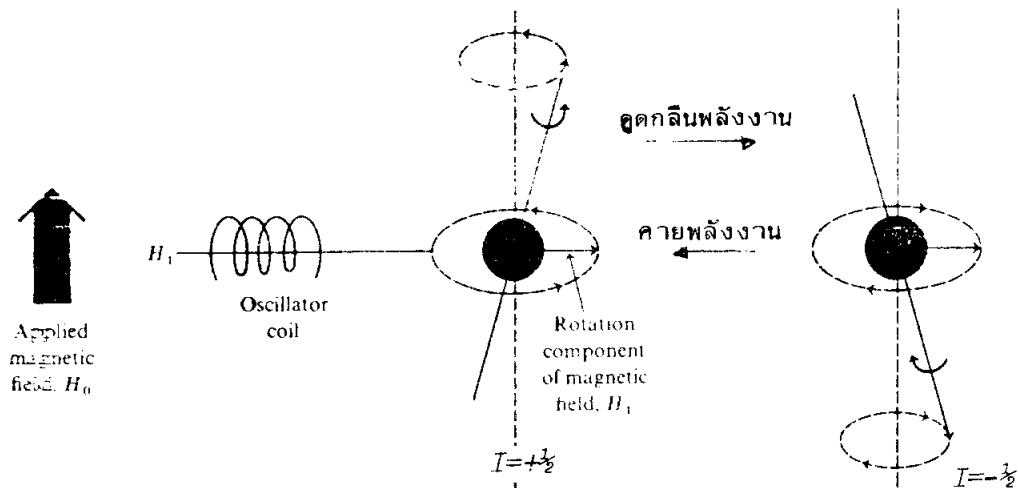
ในตอนต้นของบทนี้เราได้กล่าวถึงการเกิดเรโซแนนซ์ของนิวเคลียสโดยสมมติว่า แกนแม่เหล็กของนิวเคลียสหมุนอยู่ในแนวเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) แต่ตามความเป็นจริงแกนแม่เหล็กของนิวเคลียสจะหมุนทำมุมกับแนวสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) การหมุนนี้ทำให้นิวเคลียสสายเป็นวงกลมรอบแนวสนามแม่เหล็กภายนอกในลักษณะเดียวกับลูกข่างซึ่งสายภายใต้อิทธิพลของแรงโน้มถ่วงดังแสดงในรูปที่ 8.4 การหมุนแบบสายเป็นวงกลมของนิวเคลียสเรียกว่า precession



รูปที่ 8.4 การหมุนแบบสายเป็นวงกลมของนิวเคลียสในสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ )

ถ้าต้องการให้นิวเคลียสเปลี่ยนทิศการหมุนแบบสายเป็นวงกลมจากระดับพลังงานต่ำไปเป็นระดับพลังงานสูงหรือที่เรียกว่าเกิดเรโซแนนซ์ดังแสดงในรูปที่ 8.5 นิวเคลียสจะต้องดูดกลืนพลังงานเข้าไปมีค่าเท่ากับ  $\Delta E$  ซึ่งพลังงานส่วนนี้ได้จากการผ่านรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า ช่วงคลื่นวิทยุเข้าไปในสารตัวอย่างในลักษณะที่สนามแม่เหล็ก ( $H_1$ ) ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้ามีทิศตั้งฉากกับ  $H_0$  และความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าจะต้องมีค่าเท่ากับความถี่ของการหมุน

แบบสายเป็น กลม นิวเคลียสจึงสามารถดูดกลืนพลังงานจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไปเพื่อให้เกิดเรโซแนนซ์ได้



รูปที่ 8.5 การเกิดเรโซแนนซ์ของนิวเคลียสที่มีการหมุนแบบสายเป็นวงกลม

## กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 2

### 1. จงอธิบายการเกิดปรากฏการณ์ดังต่อไปนี้ของนิวเคลียสของโปรตอน

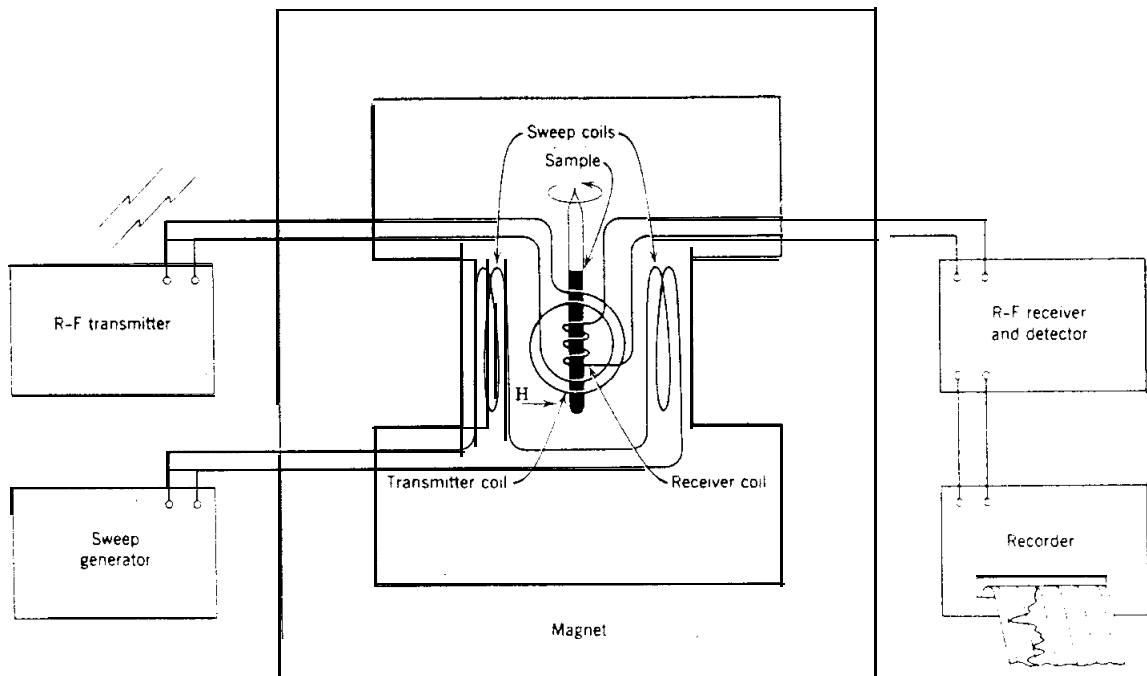
- ก. เรโซแนนซ์
- ข. saturation
- ค. relaxation
- ง. precession

### 3. NMR สเปกโตรมิเตอร์และการวัดสเปกตรัม

ส่วนประกอบที่สำคัญของ NMR สเปกโตรมิเตอร์ (รูปที่ 8.6) มีดังนี้

1. แม่เหล็กซึ่งให้สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสม่ำเสมอ และมี sweep generator ทำหน้าที่เปลี่ยนความเข้มสนามแม่เหล็กในช่วงแคบ ๆ อย่างต่อเนื่องและถูกต้อง
2. อุปกรณ์ส่งความถี่วิทยุ (radio frequency transmitter) ทำหน้าที่ส่งรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงคลื่นวิทยุที่มีค่าความถี่ที่แน่นอนไปยังสารตัวอย่าง
3. อุปกรณ์รับความถี่วิทยุ (radio frequency receiver) ทำหน้าที่วัดการดูดกลืนพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงคลื่นวิทยุโดยสารตัวอย่าง

4. อุปกรณ์บันทึก (recorder) สเปกตรัมและเครื่อง integrator ซึ่งใช้วัดพื้นที่ใต้สัญญาณ
5. ที่วางหลอดบรรจุสารตัวอย่างให้อยู่ระหว่างขั้วแม่เหล็ก ที่วางนี้จะหมุนตลอดเวลา: ห้ามหักการบันทึกสเปกตรัมเพื่อให้สารตัวอย่างได้รับความเข้มสนามแม่เหล็กอย่างสม่ำเสมอ



รูปที่ 8.6 ส่วนประกอบที่สำคัญของ NMR สเปกโตรมิเตอร์

การทำงานของ NMR สเปกโตรมิเตอร์มี 2 แบบคือแบบที่ตั้งความถี่แม่เหล็กไฟฟ้าให้มีค่าคงที่ ขณะที่เปลี่ยนความเข้มสนามแม่เหล็กไปเรื่อยๆ โดย sweep generator จนกระทั่งนิวเคลียสที่กำลังศึกษาอยู่เกิดเรโซแนนซ์ อีกแบบหนึ่งจะตั้งความเข้มสนามแม่เหล็กให้มีค่าคงที่ ขณะที่เปลี่ยนความถี่แม่เหล็กไฟฟ้าไปเรื่อยๆ จนกระทั่งนิวเคลียสเกิดเรโซแนนซ์ อย่างไรก็ตามสเปกโตรมิเตอร์ทั้ง 2 แบบนี้จะให้สเปกตรัมที่เหมือนกัน เพราะความถี่สำหรับการเกิดเรโซแนนซ์เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มสนามแม่เหล็ก ในทางปฏิบัติจะนิยมใช้สเปกโตรมิเตอร์ที่มีการทำงานแบบแรกมากกว่าแบบหลัง

สำหรับ  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมมักบันทึกโดยใช้เครื่องที่มีความถี่ 60, 80, 90 หรือ 100 MHz ซึ่งตรงกับสนามแม่เหล็กที่มีความเข้ม 14,092, 18,667,  $\sim$ 21,000 หรือ 23,490 เกาส์ตามลำดับ ถ้าต้องการบันทึกสเปกตรัมที่มีความถี่สูงถึง 400 MHz จะต้องใช้แม่เหล็กที่มีลักษณะพิเศษ สำหรับสเปกตรัมของนิวเคลียสชนิดอื่น ๆ (เช่น  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  และ  $^{31}\text{P}$ ) สามารถบันทึกได้ขึ้นเลือกค่าความถี่และความเข้มสนามแม่เหล็กที่เหมาะสม

ในการวัด NMR สเปกตรัมสารตัวอย่างจะต้องอยู่ในรูปสารละลาย ถ้าใช้เครื่อง 60 MHz สารตัวอย่างที่จะนำมาวัดสเปกตรัมควรเตรียมขึ้นจากสาร 5–50 มก. ละลายในตัวทำละลายประมาณ 0.4 มล. แล้วบรรจุสารละลายนี้ในหลอด NMR ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในประมาณ 4 มม. หลอด NMR เป็นหลอดแก้วที่ทำขึ้นเฉพาะสำหรับวัด NMR สเปกตรัม

โดยทั่วไปตัวทำละลายที่ใช้ในการวัด NMR สเปกตรัมจะต้องไม่มีโปรตอนประกอบอยู่ เช่น  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  และ  $\text{C}_2\text{Cl}_2=\text{CCl}_2$  นอกจากนี้ยังสามารถเลือกใช้ตัวทำละลายที่ไฮโดรเจนถูกแทนที่ด้วยดิวเทอเรียมที่เรียกว่า deuterated solvent ได้เช่น  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  และ  $\text{D}_2\text{O}$  ถึงแม้ว่าดิวเทอเรียมอะตอมจะมีแมกเนติกโมเมนต์เช่นเดียวกับโปรตอนก็ตาม แต่ดิวเทอเรียมจะไม่ดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงเดียวกับโปรตอน ดังนั้นสัญญาณเรโซแนนซ์ของดิวเทอเรียมจึงไม่ปรากฏให้เห็นใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม อย่างไรก็ตาม deuterated solvent ที่ใช้ส่วนใหญ่จะมีโปรชันต์ของดิวเทอเรียมอะตอมเพียง 98–99.8% เท่านั้น ด้วยเหตุนี้ในสเปกตรัมทั่วไปจึงมีสัญญาณที่เกิดจากโปรตอนของตัวทำละลายซึ่งไม่ถูกแทนที่ด้วยดิวเทอเรียมปรากฏให้เห็นด้วยเสมอ เช่นเมื่อใช้  $\text{CDCl}_3$  ในการวัดสเปกตรัมจะเห็นสัญญาณของโปรตอนใน  $\text{CHCl}_3$  ซึ่งเป็นสารมลทินปรากฏที่  $\delta$  7.25 ppm ตารางที่ 1 ในภาคผนวกที่ 3 แสดงชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการวัด NMR สเปกตรัมพร้อมตำแหน่งของโปรตอนที่เกิดจากสารมลทินในตัวทำละลายชนิดต่าง ๆ

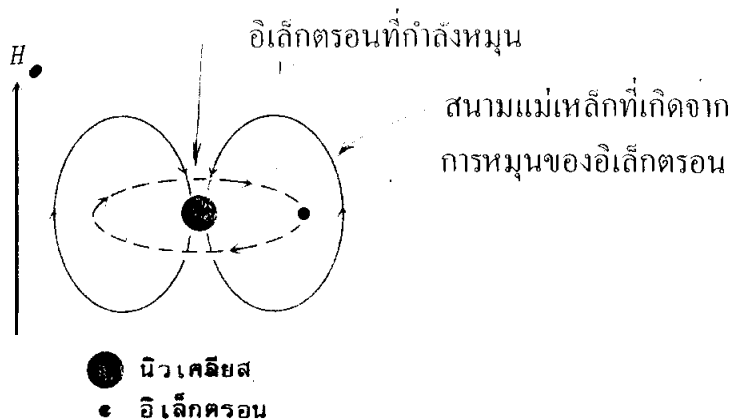
### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 3

1. จงบอกส่วนประกอบที่สำคัญของ NMR สเปกโตรมิเตอร์
2. จงยกตัวอย่างของตัวทำละลายที่สามารถนำมาใช้ในการบันทึก  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม
3. จงอธิบายว่าเหตุใด  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของสารตัวอย่างจึงมักแสดงสัญญาณ NMR ของตัวทำละลายปรากฏให้เห็นด้วย



#### 4. Chemical shift

ในหัวข้อที่ 2. เราได้อธิบายถึงการเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอนหรือของนิวเคลียส โดยไม่คำนึงถึงอิเล็กตรอนที่หมุนอยู่รอบ ๆ ในลักษณะเช่นนี้ โปรตอนทุกตัวของสารอินทรีย์ จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่เดียวกันหมด แต่ความเป็นจริงแล้วโปรตอนหรือนิวเคลียสถูกห้อมล้อมด้วยอิเล็กตรอน ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) อิเล็กตรอนจะหมุนรอบนิวเคลียสในระนาบที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กภายนอก การหมุนของอิเล็กตรอนในลักษณะเช่นนี้จะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นดังแสดงในรูปที่ 8.7

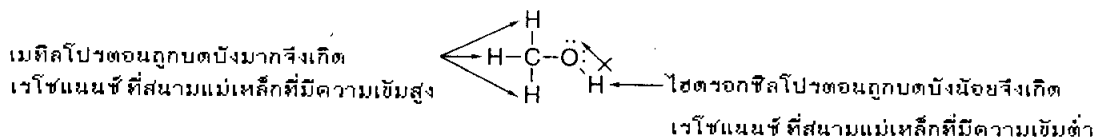


รูปที่ 8.7 สนามแม่เหล็กซึ่งเกิดจากการหมุนของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส

จากรูปที่ 8.7 จะเห็นได้ว่านิวเคลียสอยู่ในบริเวณที่สนามแม่เหล็กซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนมีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ดังนั้นสนามแม่เหล็กที่แม่เหล็กภายนอกส่งมาถึงนิวเคลียสจะมีความเข้มข้นน้อยกว่าเดิม แสดงว่านิวเคลียสถูกบดบัง (shielded) ด้วยอิเล็กตรอน การบดบังซึ่งเกิดขึ้นจากสนามแม่เหล็กของอิเล็กตรอนที่มีต่อนิวเคลียสในลักษณะดังกล่าวนี้เรียกว่า diamagnetic shielding ด้วยเหตุนี้ถ้าต้องการให้นิวเคลียสเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเท่าเดิม เราต้องเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกให้มากขึ้นเพื่อชดเชยผลจากการบดบังของอิเล็กตรอน ดังที่กล่าวแล้วว่าที่ความถี่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า 60 MHz โปรตอนซึ่งไม่มีอิเล็กตรอนล้อมรอบจะเกิดเรโซแนนซ์เมื่อสนามแม่เหล็กที่แม่เหล็กภายนอกส่งมาถึงนิวเคลียสมีความเข้ม 14,092 เกาส์เท่านั้น ถ้าสมมติว่าโปรตอนถูกบดบังด้วยสนามแม่เหล็กที่เกิดจากอิเล็กตรอนมีความเข้ม 0.3 เกาส์ ในกรณีนี้ถ้าสนามแม่เหล็กภายนอกมีความเข้ม 14,092 เกาส์ สนามแม่เหล็กที่แม่เหล็กภายนอกจะส่งไปถึงโปรตอนจะมีความเข้มเพียง 14,091.7 เกาส์ ดังนั้นถ้าต้องการให้โปรตอนที่ถูกบดบังด้วยอิเล็กตรอนเกิด

เรโซแนนซ์ที่ความถี่ 60 MHz เราต้องเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกเป็น 14,092.3 เกาส์ จึงจะทำให้สนามแม่เหล็กที่แม่เหล็กภายนอกส่งไปถึงโปรตอนมีความเข้มเท่ากับ 14,092 เกาส์ ซึ่งจะเพียงพอที่ทำให้โปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ได้

ถ้าโปรตอนทั้งหมดในสารอินทรีย์ถูกบดบังด้วยอิเล็กตรอนจำนวนเท่ากัน โปรตอนเหล่านี้จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่และความเข้มสนามแม่เหล็กค่าเดียวกันหมด ตามความเป็นจริงแล้วโปรตอนที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมทางเคมีแตกต่างกันจะถูกบดบังด้วยอิเล็กตรอนจำนวนต่างกัน หรืออาจกล่าวได้ว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบโปรตอนจะแตกต่างกันตามสภาวะแวดล้อมทางเคมี ด้วยเหตุนี้ที่ความถี่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่คงที่โปรตอนเหล่านี้จะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่าง ๆ กันขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อยู่รอบโปรตอน กล่าวคือถ้าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีมาก โปรตอนจะเกิดเรโซแนนซ์ที่สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มมากขึ้นด้วย ตัวอย่างเช่นโปรตอนในเมทานอล เนื่องจากออกซิเจนเป็นอะตอมที่มีอิเล็กตรอนเวเลนซ์สูงจึงสามารถดึงอิเล็กตรอนที่อยู่รอบ ๆ ไฮดรอกซิลโปรตอน (-OH) เข้าหาตัวได้ ทำให้ไฮดรอกซิลโปรตอนถูกบดบังด้วยอิเล็กตรอนน้อยกว่าเมทิลโปรตอน (CH<sub>3</sub>-) ด้วยเหตุนี้ไฮดรอกซิลโปรตอนจึงแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่าของเมทิลโปรตอน



อย่างไรก็ตามสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนแต่ละชนิดจะปรากฏที่สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มแตกต่างกันน้อยมาก คือความเข้มสนามแม่เหล็กจะแตกต่างกันมากที่สุดเพียง 0.15 เกาส์เท่านั้นเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความเข้ม 14,092 เกาส์ ดังนั้นในทางปฏิบัติการจะบอกตำแหน่งที่แน่นอนของสัญญาณเรโซแนนซ์ในรูปความเข้มสนามแม่เหล็กจะทำได้ยากมาก วิธีที่สะดวกและให้ค่าที่ถูกต้องแน่นอนกว่าคือการบอกตำแหน่งสัญญาณเรโซแนนซ์ของสารตัวอย่างเป็นค่าสัมพันธ์กับตำแหน่งสัญญาณเรโซแนนซ์ของสารอ้างอิง

ในการวัด NMR สเปกตรัมสารอ้างอิงที่นิยมใช้กันมากที่สุดคือ tetramethylsilane [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si] ซึ่งเรียกย่อ ๆ ว่า TMS สาเหตุที่ใช้ TMS เป็นสารอ้างอิงเพราะ

1. TMS เป็นสารเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี นอกจากนี้ TMS ยังไม่เกิดแรงกระทำกับสารตัวอย่างที่ใช้วัดสเปกตรัม จึงทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบโปรตอนใน TMS ไม่

เปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของสารตัวอย่าง ดังนั้นสัญญาณเรโซแนนซ์จาก TMS จึงมีตำแหน่งคงที่เสมอ

2. TMS เป็นสารที่ระเหยได้ง่าย (จุดเดือด  $27^{\circ}$ ) จึงสามารถกำจัด TMS ออกจากสารตัวอย่างได้ง่ายภายหลังการวัดสเปกตรัม

3. โปรตอนทั้ง 12 ตัวของ TMS อยู่ในสถานะแวดล้อมทางเคมีที่เหมือนกัน จึงให้สัญญาณ NMR ที่ตำแหน่งเดียวกัน เนื่องจากซิลิคอนมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำกว่าคาร์บอน ทำให้หมู่เมทิลมีอิเล็กตรอนล้อมรอบอยู่ค่อนข้างหนาแน่น ด้วยเหตุนี้โปรตอนของ TMS จึงถูกบดบังด้วยอิเล็กตรอนมาก ทำให้เกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูง เป็นที่น่าสังเกตว่าสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนใน TMS เกิดที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงกว่าสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนในสารอินทรีย์ทั่วไป ใน NMR สเปกตรัมความเข้มสนามแม่เหล็กจะเพิ่มจากซ้ายไปขวา จึงพบว่าสัญญาณจาก TMS มักปรากฏให้เห็นเป็นพีคเดียวทางขวาสุดของสเปกตรัมซึ่งตรงกับบริเวณสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มมากที่สุด ส่วนสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนในสารอินทรีย์จะปรากฏก่อนมาทางซ้ายของสเปกตรัมคือบริเวณสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มต่ำกว่าของ TMS

4. TMS ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์เกือบทุกชนิด เนื่องจาก TMS ไม่ละลายในน้ำและดีวเทอเรียมออกไซด์ ( $D_2O$ ) ดังนั้นในการวัดสเปกตรัมในตัวทำละลายทั้งสองชนิดนี้จะต้องใช้ TMS เป็นสารอ้างอิงภายนอก (external reference) โดยบรรจุ TMS ในหลอดคะปิลลารีซึ่งจุ่มอยู่ในสารละลายที่จะบันทึก NMR สเปกตรัม อย่างไรก็ตามอาจใช้เมทิลโปรตอนของ sodium 2, 2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate,  $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SO_3Na$ , ซึ่งเรียกย่อ ๆ ว่า DSS เป็นสารอ้างอิงภายใน (internal reference) สำหรับสารที่ละลายน้ำหรือ  $D_2O$  สารอ้างอิงชนิดนี้จะใช้ในปริมาณน้อยมากคือแค่เพียงพอที่จะทำให้เกิดพีคเล็ก ๆ ของเมทิลโปรตอนเท่านั้น สำหรับพีคของเมทิลีนโปรตอนจะไม่ปรากฏให้เห็นยกเว้นในกรณีที่มีผลของพันธะไฮโดรเจนเกี่ยวข้องด้วย

ระยะทางจากสัญญาณ TMS ถึงสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนในสารตัวอย่างเรียกว่า chemical shift จึงอาจกล่าวได้ว่าโปรตอนที่อยู่ในสถานะแวดล้อมทางเคมีเหมือนกันจะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ที่ค่า chemical shift เดียวกัน ส่วนโปรตอนที่อยู่ในสถานะแวดล้อมทางเคมีแตกต่างกันจะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ที่ค่า chemical shift แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่นใน  $ClCH_2CH_2OH$  โปรตอนของหมู่เมทิลีน 2 หมู่มีสถานะแวดล้อมทางเคมีแตกต่างกันจึงแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ที่ค่า chemical shift แตกต่างกัน โดยทั่วไปค่า chemical shift มักปรากฏในหน่วยความถี่ (Hz) มากกว่าหน่วยความเข้มสนามแม่เหล็ก (เกาส์)

สมมติเราวัด NMR สเปกตรัมของอะซีโตนด้วยสเปกโตรมิเตอร์ 2 เครื่อง (ก และ ข) ซึ่งใช้ความถี่และความเข้มสนามแม่เหล็กแตกต่างกัน ถ้าเครื่อง ข ใช้สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มเป็น 2 เท่าของเครื่อง ก ดังนั้น chemical shift ของอะซีโตนซึ่งวัดด้วยเครื่อง ข จะมีค่าเป็น 2 เท่าของเครื่อง ก เช่น chemical shift ของเมทิลโปรตอนของอะซีโตนซึ่งวัดด้วยเครื่อง 60 MHz มีค่าเป็น 130 Hz แต่ถ้าต้องการวัด chemical shift ของโปรตอนชนิดเดียวกันนี้ด้วยเครื่อง 100 MHz จะมีค่าเป็น 216.7 Hz ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{chemical shift ที่วัดด้วยเครื่อง 100 MHz} &= \frac{130 \times 100}{60} \\ &= 216.7 \text{ Hz} \end{aligned}$$

สรุปได้ว่า chemical shift ในหน่วย Hz จะขึ้นกับความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกและความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้วัด ดังนั้นในการบอกค่า chemical shift ของโปรตอนในหน่วย Hz จำต้องเขียนความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้วัดกำกับด้วยเสมอ ซึ่งจะช่วยให้ยุ่งยากและอาจสับสนได้ถ้าลืมเขียนความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์กำกับไว้ สำหรับค่า chemical shift ที่วัดในหน่วยซึ่งไม่ขึ้นกับความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกและความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์สามารถทำได้โดยนำความถี่ของสัญญาณของสารตัวอย่าง (ในหน่วย Hz) ซึ่งวัดจาก TMS หารด้วยความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์ (ในหน่วย Hz) แต่พบว่าค่าที่ได้จะเป็นทศนิยมหลายตำแหน่ง ดังนั้นเพื่อความสะดวกมักคูณค่าที่คำนวณได้ด้วย  $10^6$  เพื่อให้ได้ตัวเลขซึ่งจะนำไปใช้ได้ง่าย ๆ หน่วยของ chemical shift ที่ได้นี้จะอยู่ในรูปส่วนในล้าน (part per million, ppm) และใช้สัญลักษณ์  $\delta$  (delta) แทน chemical shift ในหน่วยนี้ โดยกำหนดให้

$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\text{ความถี่ของสัญญาณของสารตัวอย่างซึ่งวัดจาก TMS (Hz)}}{\text{ความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์ (Hz)}} \times 10^6$$

$$\text{หรือ} \quad = \frac{\text{ความถี่ของสัญญาณของสารตัวอย่างซึ่งวัดจาก TMS (Hz)}}{\text{ความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์ (MHz)}}$$

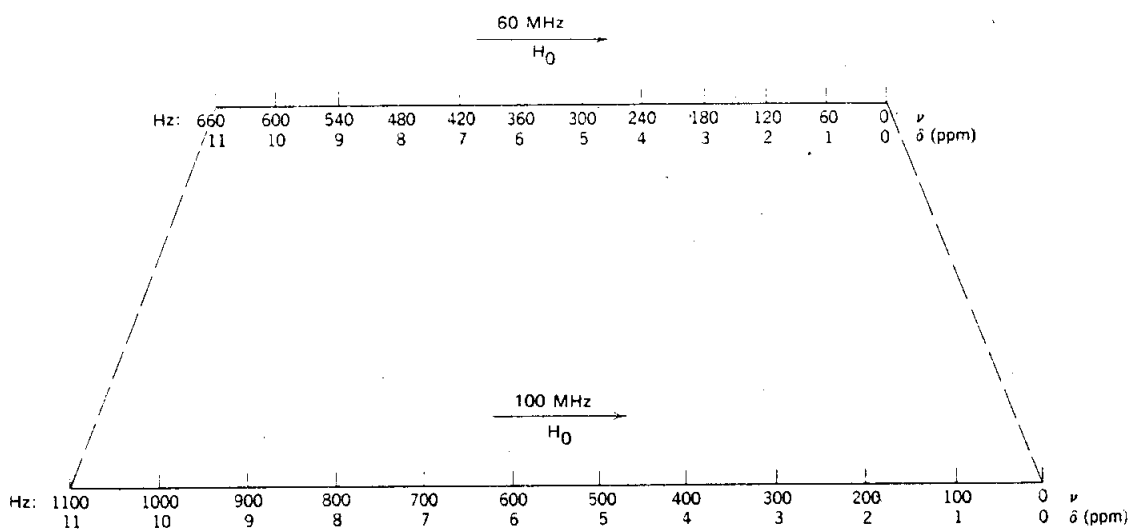
ตัวอย่างเช่นสัญญาณของสารตัวอย่างซึ่งอยู่ห่างจากสัญญาณ TMS 60 Hz ถ้าวัดโดยใช้เครื่อง 60 MHz chemical shift ของสัญญาณนี้จะมี  $\delta = 1.00 \text{ ppm}$  ซึ่งคำนวณได้ดังนี้

$$\delta = \frac{60 \text{ Hz}}{60 \text{ MHz}} = 1.00 \text{ ppm}$$

สัญญาณเดียวกันนี้ถ้าวัดด้วยเครื่อง 100 MHz จะปรากฏห่างจากสัญญาณ TMS 100 Hz ดังนั้นค่า chemical shift ในหน่วย  $\delta$  ยังคงเท่ากับ 1.00 ppm ซึ่งคำนวณได้ดังนี้

$$\delta = \frac{100 \text{ Hz}}{100 \text{ MHz}} = 1.00 \text{ ppm}$$

แสดงว่า chemical shift ในหน่วย  $\delta$  ของสัญญาณเดียวกันจะมีค่าเท่ากันไม่ว่าจะวัดด้วยสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้ความถี่เท่าใด สิ่งสำคัญที่ควรระลึกไว้เสมอคือถ้าใช้สเปกโตรมิเตอร์ที่มีความถี่หรือความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกสูงจะมีผลทำให้ chemical shift กว้างขึ้นดังแสดงในรูปที่ 8.8 ซึ่งจะทำให้มองเห็นสัญญาณที่เหลื่อมซ้อนกันได้ชัดเจนขึ้น

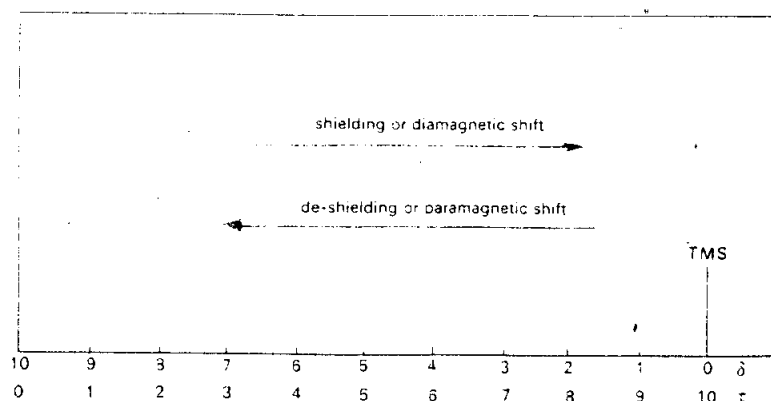


รูปที่ 8.8 NMR สเกลที่ 60 MHz และ 100 MHz

ในหน่วย  $\delta$  กำหนดให้ chemical shift ของสัญญาณ TMS อยู่ที่  $\delta = 0 \text{ ppm}$  สำหรับสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะมี  $\delta$  อยู่ระหว่าง 0–10 ppm ข้อเสียเกี่ยวกับการใช้ chemical shift ในหน่วย  $\delta$  คือสัญญาณที่เกิดขึ้นในบริเวณสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง จะมีค่า  $\delta$  ต่ำซึ่งมักเป็นจุดที่ทำให้เกิดความเข้าใจผิด ดังนั้นนักเคมีบางท่านจึงใช้ chemical shift ในหน่วย  $\tau$  (tau) แทน ซึ่ง  $\tau$  สัมพันธ์กับ  $\delta$  ดังนี้

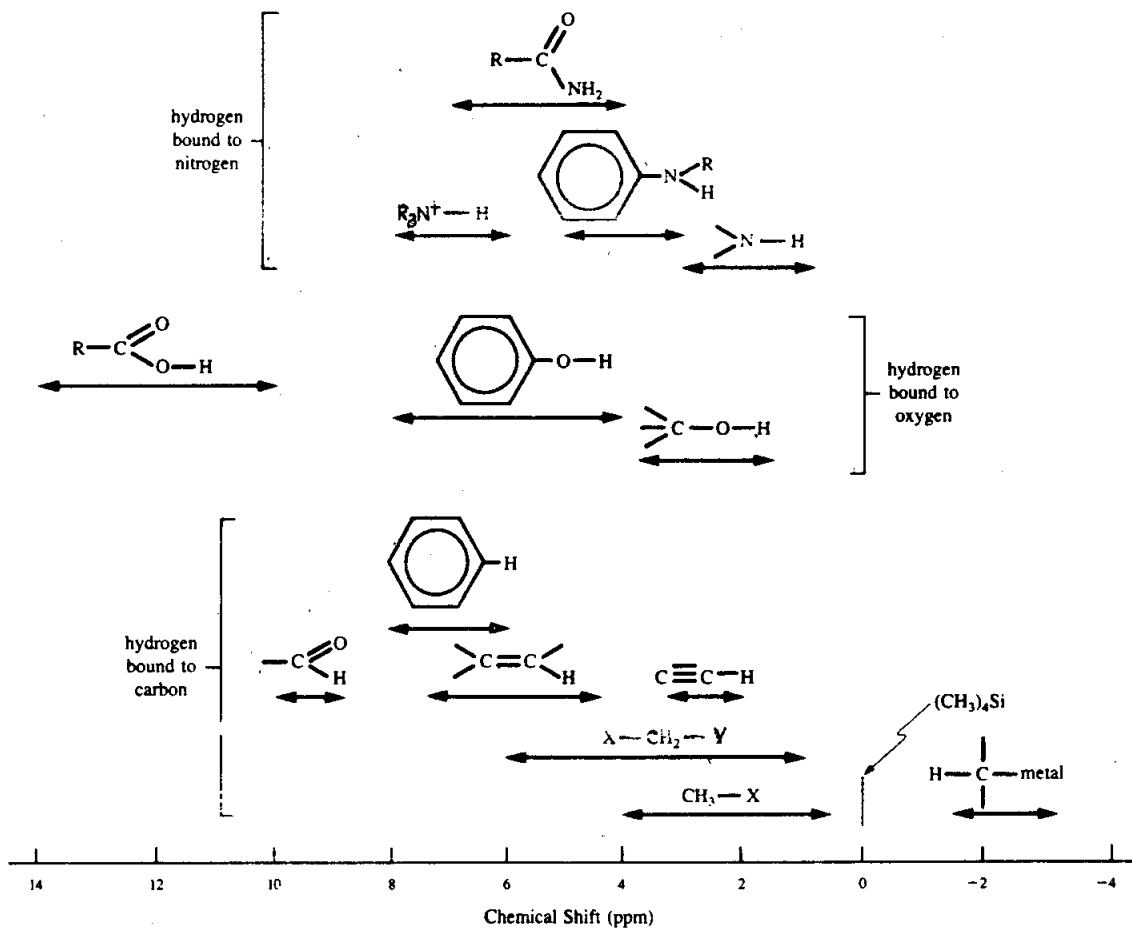
$$\tau = 10.00 - \delta$$

ในหน่วย  $\tau$  กำหนดให้สัญญาณ TMS ปรากฏที่  $\tau = 10.00$  อย่างไรก็ตามการใช้ chemical shift ในหน่วย  $\tau$  มีข้อเสียคือยิ่งสัญญาณ NMR มีค่า chemical shift มากค่า  $\tau$  จะลดลง ในปัจจุบันนี้มักนิยมใช้หน่วย  $\delta$  มากกว่าหน่วย  $\tau$  ในตำราเล่มนี้จะใช้ chemical shift ในหน่วย  $\delta$  ตลอด



**รูปที่ 8.9** ความสัมพันธ์ระหว่างค่า chemical shift ในหน่วย  $\delta$  , หน่วย  $\tau$  และ ความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ )

จากรูปที่ 8.8 และ 8.9 จะเห็นได้ว่าค่า chemical shift ในหน่วย  $\delta$  และค่าความถี่  $\nu$  จะเพิ่มจากขวาไปซ้าย ในขณะที่ความเข้มสนามแม่เหล็กจะเพิ่มจากซ้ายไปขวา ดังนั้นบริเวณด้านขวาของสเปกตรัมจะมีความเข้มสนามแม่เหล็กสูงจึงถูกเรียกว่า upfield หรือ high field นิวเคลียสซึ่งเกิดเรโซแนนซ์ในบริเวณ upfield คือนิวเคลียสที่ถูก shielded การเคลื่อนของสัญญาณเรโซแนนซ์จากความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำไปสู่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงขึ้นเรียกว่าการเลื่อนไปโดอะแมกเนติก (diamagnetic shift หรือ upfield shift) ในทางตรงกันข้ามบริเวณด้านซ้ายของสเปกตรัมจะมีความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำจึงถูกเรียกว่า downfield หรือ low field นิวเคลียสซึ่งเกิดเรโซแนนซ์ในบริเวณ downfield คือนิวเคลียสที่ถูก deshielded การเคลื่อนของสัญญาณเรโซแนนซ์จากความเข้มสนามแม่เหล็กสูงไปสู่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำลงเรียกว่าการเลื่อนพาราแมกเนติก (paramagnetic shift หรือ downfield shift)



รูปที่ 8.10 ค่าchemical shift โดยประมาณของโปรตอนชนิดต่างๆ

สำหรับค่า chemical shift อย่างละเอียดของโปรตอนแต่ละชนิดได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 2 ในภาคผนวกที่ 3

#### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 4

- จงคำนวณค่า chemical shift ในหน่วย  $\delta$  ของสัญญาณ NMR ในข้อต่อไปนี้
  - 80-MHz  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของโทลูอีนแสดงสัญญาณ NMR ของเมทิลโปรตอนและอะโรมาติกโปรตอนที่ 187 และ 573 Hz จาก TMS ตามลำดับ
  - 60-MHz  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของเมทิลลิเทียม ( $\text{CH}_3\text{Li}$ ) แสดงสัญญาณ NMR ของเมทิลโปรตอนที่สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มมากกว่า TMS 126 Hz
- จงคำนวณค่า chemical shift ในหน่วย  $\tau$  ของสัญญาณ NMR ในข้อ 1
- จงคำนวณค่า chemical shift ในหน่วย Hz จาก TMS ของเมทิลโปรตอนของอะซีโตนซึ่งเกิดที่  $\delta$  2.1 ppm เมื่อทำการบันทึกสเปกตรัมโดยใช้เครื่อง 60 MHz, 100 MHz และ 500 MHz ตามลำดับ

#### 5. ปัจจัยที่ทำให้ค่า chemical shift เปลี่ยนแปลง

##### 5.1 Inductive effect

ดังได้กล่าวในหัวข้อที่ 4 ว่าสัญญาณเรโซแนนซ์ของนิวเคลียสจะเกิดที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูง (คือมีค่า  $\delta$  ต่ำ) หรือที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำ (คือมีค่า  $\delta$  สูง) ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสว่ามีมากหรือน้อยเพียงใด โดยทั่วไปความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสจะเปลี่ยนแปลงเนื่องมาจากผลของ inductive effect, เรโซแนนซ์หรือไฮบริดไดเซชัน

ในหัวข้อนี้จะขอกล่าวถึงผลของ inductive effect ที่มีต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบโปรตอน ถ้ามีอะตอมที่สามารถดึงอิเล็กตรอน (electronegative atom) เช่น ฮาโลเจน, ไนโตรเจนหรือออกซิเจนอะตอมเกาะอยู่ในโมเลกุล อะตอมชนิดนี้จะดึงอิเล็กตรอนที่อยู่รอบโปรตอนผ่านทางพันธะซิกมา ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบ ๆ โปรตอนลดน้อยลง ด้วยเหตุนี้โปรตอนจึงแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำลงหรือที่ค่า  $\delta$  สูงขึ้น เนื่องจากอะตอมมีขีดความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนแตกต่างกัน กล่าวคืออะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงจะสามารถดึงอิเล็กตรอนเข้าหาตัวเองได้มากกว่าอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำ ดังนั้นค่า chemical shift ( $\delta$ ) จะเพิ่มขึ้นเมื่ออะตอมมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงขึ้นดังแสดงในตัวอย่างต่อไปนี้



	CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> I	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> F
δ (ppm)	0.23	2.16	2.68	3.05	4.25
	CH <sub>3</sub> -C-	CH <sub>3</sub> -N-	CH <sub>3</sub> -O-		
δ (ppm)	0.9	2.3	3.6		

จากตัวอย่างข้างบนนี้ค่า chemical shift ( δ ) ของเมทิลโปรตอนเพิ่มขึ้นตามลำดับอิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมดังนี้ <Br < Cl < F และ C < N < O นอกจากนี้ถ้าเพิ่มจำนวนอะตอมที่สามารถดึงอิเล็กตรอนเข้าไปในโมเลกุล อิเล็กโตรเนกาติวิตีจะเพิ่มขึ้นด้วย ผลก็คือสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนจะเกิดที่ค่า δ สูงขึ้นดังในตัวอย่างต่อไปนี้

	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>
δ (ppm)	3.05	5.30	7.27
	$\begin{array}{c} \text{OR}^1 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{R}^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OR}^1 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OR}^2 \end{array}$	เมื่อ R <sup>1</sup> และ R <sup>2</sup> คือหมู่ฮัลลิด
δ (ppm)	3.4-4.4	5.30	

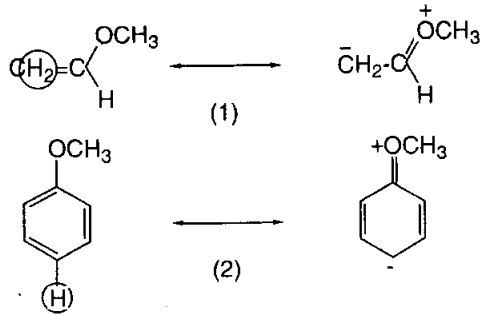
เนื่องจากขนาดของ inductive effect จะลดลงอย่างรวดเร็วกับระยะทางที่เพิ่มขึ้น กล่าวคือยิ่งโปรตอนอยู่ห่างจากอะตอมที่สามารถดึงอิเล็กตรอนมากเพียงใด inductive effect ที่โปรตอนได้รับจะยิ่งน้อยลงเพียงนั้น โดยปกติ inductive effect จะมีค่าน้อยมากจนตัดทิ้งได้ถ้าโปรตอนอยู่ห่างจากอะตอมที่สามารถดึงอิเล็กตรอน 4 หรือมากกว่า 4 พันธะ การลดลงของ inductive effect ดังกล่าวนี้จะเห็นได้ชัดเจนเมื่อทำการเปรียบเทียบค่า chemical shift ( δ ) ของโปรตอนใน 1-bromobutane กับ n-butane ดังนี้

	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   &   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\   &   &   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\   &   &   &   \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$
	n-butane	1-bromobutane
δ (ppm)	0.9 1.3 1.3 0.9	0.9 1.3 1.7 3.4
	deshielding ซึ่งเกิดจาก inductive effect ของโบรมีนอะตอม	0.0 0.0 0.4 2.5 ppm

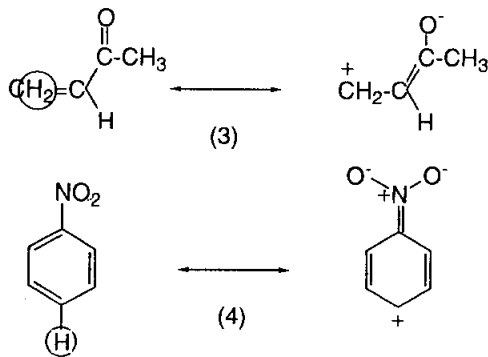
## 5.2 เรโซแนนซ์

ในอัลคีนและสารประกอบอะโรเมติกความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบโปรตอนอาจเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการเกิดเรโซแนนซ์ ตัวอย่างเช่น CH<sub>2</sub> โปรตอนใน vinyl ether (1) และพาราโปรตอนใน anisole (2) จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงกว่าที่พบในเอทิลีนและเบนซีนตามลำดับ เพราะหมู่เมทอกซี (methoxy group) จะให้อิเล็กตรอนแก่ CH<sub>2</sub>

โปรตอนใน (1) และพาราโปรตอนใน (2) โดยการเกิดเรโซแนนซ์ดังแสดงข้างล่างนี้ จึงทำให้โปรตอนทั้ง 2 ชนิดถูก shielded



สำหรับ  $\text{CH}_2$  โปรตอนใน methyl vinyl ketone (3) และพาราโปรตอนใน nitrobenzene (4) จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่าที่พบในเอทิลีนและเบนซีนตามลำดับ เพราะหมู่อะเซทิลและหมู่ไนโตรจะดึงอิเล็กตรอนออกจาก  $\text{CH}_2$  โปรตอนใน (3) และพาราโปรตอนใน (4) ตามลำดับโดยการเกิดเรโซแนนซ์ดังแสดงข้างล่างนี้ ดังนั้นโปรตอนทั้งสองกรณีนี้จึงถูก deshielded



### 5.3 ไฮบริดไดเซชัน

ไฮบริดไดเซชันของคาร์บอนอะตอมก็มีอิทธิพลต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบโปรตอน กล่าวคือโปรตอนที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมที่มี s character สูงจะถูก deshielded มากกว่าโปรตอนที่เกาะอยู่กับอะตอมที่มี s character ต่ำ เป็นที่ทราบกันแล้วว่าคาร์บอนอะตอมที่เกิดไฮบริดไดเซชันจะมีลำดับของ s character จากมากไปน้อยดังนี้ คาร์บอนชนิด  $\text{sp}$  (50%) > คาร์บอนชนิด  $\text{sp}^2$  (33%) > คาร์บอนชนิด  $\text{sp}^3$  (25%) ด้วยเหตุนี้จึงอธิบายได้ว่าทำไมอัลคีนโปรตอนจึงเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่าอัลเคนโปรตอน แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบค่า chemical shift ของอัลคีนโปรตอนกับของอัลไคน์โปรตอนจะเห็นว่าอัลไคน์

โปรตอนถูก shielded มากกว่าอัลคีนโปรตอน ในกรณีหลังนี้ไม่สามารถอธิบายด้วยไฮบริดไดเซชัน

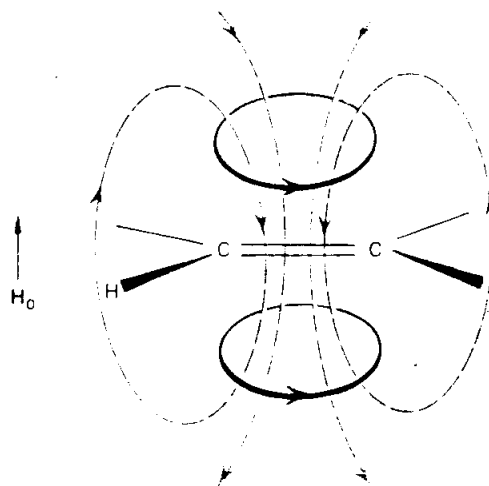
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
$\delta$ (ppm)	0.86	5.25	1.80

อย่างไรก็ตามการเกิด shielding ของอัลคีนโปรตอนสามารถอธิบายโดยใช้ไดอะแมกเนติก แอนไอโซทรอปี (diamagnetic anisotropy) ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 5.4

### 5.4 ไดอะแมกเนติก แอนไอโซทรอปี

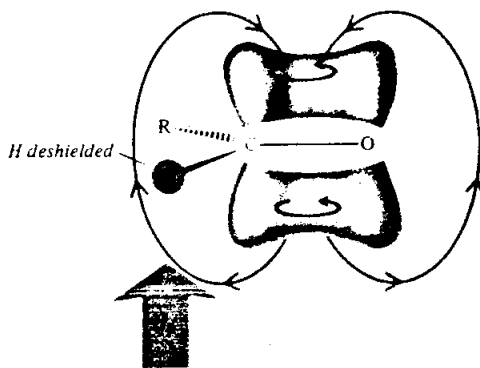
ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) สารอินทรีย์ซึ่งประกอบขึ้นด้วยพายอิเล็กตรอนจะเกิดการหมุนของพายอิเล็กตรอนด้วย การหมุนนี้ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้น สนามแม่เหล็กซึ่งเกิดจากการหมุนของพายอิเล็กตรอนอาจมีทิศทางเสริมหรือต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ขึ้นกับว่าอยู่ส่วนใดของโมเลกุล ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ถูกเรียกว่าไดอะแมกเนติก แอนไอโซทรอปี ดังนั้นนิวเคลียสซึ่งอยู่ใกล้กับระบบพาย (แม้จะไม่มีพันธะเชื่อมต่อกับระบบพายโดยตรง) อาจถูก shielded หรือถูก deshielded ก็ได้ขึ้นอยู่กับการวางตัวของนิวเคลียสนั้นในอวกาศเมื่อเทียบกับระบบพาย

ตัวอย่างเช่นในโมเลกุลของเอทิลีน สนามแม่เหล็กซึ่งเกิดจากการหมุนของพายอิเล็กตรอนจะมีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ในบริเวณกึ่งกลางของพันธะคู่ แต่จะมีทิศเสริมกับสนามแม่เหล็กภายนอกในบริเวณที่มีโปรตอนเกาะอยู่ดังแสดงในรูปที่ 8.11 ด้วยเหตุนี้โปรตอนของเอทิลีนจะให้ความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) น้อยลงในการเกิดเรโซแนนซ์ โดยทั่วไปโปรตอนที่เกาะติดกับพันธะคู่หรือที่เรียกว่าโอลิฟินิกโปรตอน (olefinic proton) จะเกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta$  5–6 ppm



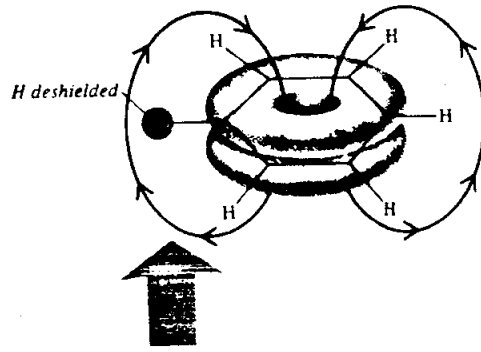
**รูปที่ 8.11** การหมุนของพายอิเล็กตรอนในเอทิลีนทำให้โอลิฟินิกโปรตอนถูก deshielded

หมู่คาร์บอนิลแสดงผลจากแอนไอโซทรอปิกคล้ายคลึงกับที่พบในเอทิลีนดังแสดงในรูปที่ 8.12 กล่าวคือโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับหมู่คาร์บอนิลจะอยู่ในบริเวณที่สนามแม่เหล็กซึ่งเกิดจากการหมุนของพายอิเล็กตรอนมีทิศเสริมกับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) พอดี ผลก็คือโปรตอนชนิดนี้จะถูก deshielded ทำให้เกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำ ด้วยเหตุนี้จึงมักพบโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับหมู่คาร์บอนิลหรือที่เรียกว่าอัลดีไฮด์โปรตอน (aldehyde proton) เกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta$  9–10 ppm จากค่า chemical shift แสดงว่าอัลดีไฮด์โปรตอนถูก deshielded มากกว่าโอลิฟินิกโปรตอน สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะนอกจากผลจากแอนไอโซทรอปิกอัลดีไฮด์โปรตอนยังถูก deshielded จาก inductive effect เพราะออกซิเจนอะตอมสามารถดึงอิเล็กตรอนจากคาร์บอนอะตอมของหมู่คาร์บอนิล ทำให้คาร์บอนอะตอมดังกล่าวนี้ขาดอิเล็กตรอน จึงมีผลทำให้อิเล็กตรอนในพันธะ C-H ของหมู่  $-C-H$  ลดลง



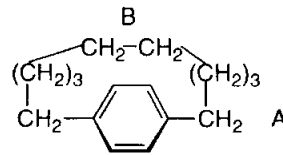
**รูปที่ 8.12** การหมุนของพายอิเล็กตรอนในอัลดีไฮด์ทำให้อัลดีไฮด์โปรตอนถูก deshielded

ในโมเลกุลของเบนซีนการหมุนของพายอิเล็กตรอนในวงเบนซีนที่เรียกว่า ring current จะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กซึ่งมีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ขึ้นบริเวณเหนือและใต้ระนาบของวง แต่มีทิศเสริมกับสนามแม่เหล็กภายนอกบริเวณรอบนอกของวงดังแสดงในรูปที่ 8.13 ด้วยเหตุนี้โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับวงเบนซีนหรือที่เรียกกันว่าอะโรมาติกโปรตอน (aromatic proton) ซึ่งอยู่รอบนอกของวงเบนซีนจึงถูก deshielded ทำให้เกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำคือที่  $\delta$  7.27 ppm



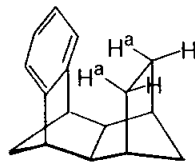
รูปที่ 8.13 การหมุนของพายอิเล็กตรอนในเบนซีนทำให้อะโรแมติกโปรตอนถูก deshielded

ถ้ามีโปรตอนอยู่เหนือและใต้วงเบนซีน โปรตอนเหล่านี้จะถูก shielded ทำให้เกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูง ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่มีโปรตอนอยู่ในบริเวณที่เป็น shielding และ deshielding ของวงเบนซีนมีดังนี้

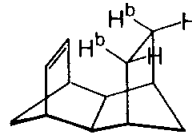


(5)  
decamethylenebenzene

ในโครงสร้าง (5) โปรตอนบริเวณ A ถูก deshielded ( $\delta = 2.6$  ppm) ส่วนโปรตอนในบริเวณ B ถูก shielded ( $\delta = 0.8$  ppm) เมื่อเปรียบเทียบกับเมทิลีนโปรตอนโดยทั่วไปซึ่งเกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta = 1.2 - 1.7$  ppm



(6)

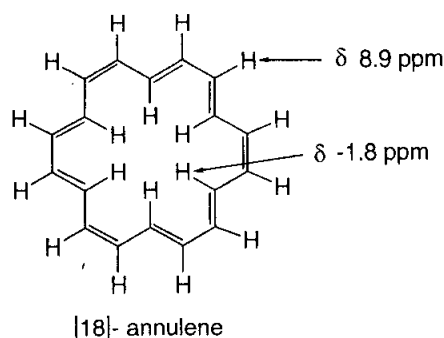


(7)

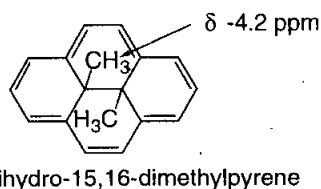
เป็นที่น่าสังเกตว่าผลของ shielding และ deshielding ซึ่งเกิดจาก ring current ของวงเบนซีนจะแรงกว่าผลของ shielding และ deshielding ซึ่งเกิดจากพายอิเล็กตรอนของพันธะคู่ในอัลคีน ดังปรากฏให้เห็นจากค่า chemical shift กล่าวคือโอลิฟินิกโปรตอนมักเกิดเรโซแนนซ์

ที่  $\delta$  4.6–6.4 ppm ขณะที่อะโรมาติกโปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta$  6.6–8.5 ppm ตัวอย่างเช่น โปรตอน a ใน (6) จะเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงกว่าโปรตอน b ใน (7)

ถ้าสาร unknown แสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ที่  $\delta > 6.6$  ppm แสดงว่าโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณนี้ถูก deshielded โดย ring current อย่างไรก็ตามจากทฤษฎีและการทดลองพบว่า ring current ไม่ใช่ลักษณะเฉพาะของสารประกอบเบนซีนเพียงอย่างเดียว แต่เป็นลักษณะทั่วไปของสารประกอบอะโรมาติกทั้งหมด สารประกอบแมโครไซคลิก เช่น 18-annulene ถูกจัดว่าเป็นสารประกอบอะโรมาติกจากข้อมูล NMR เพราะสารชนิดนี้แสดงสัญญาณ NMR 2 ชุดที่  $\delta -1.8$  และ 8.9 ppm โดยมีอัตราส่วนของพื้นที่ใต้สัญญาณเป็น 1 : 2 ตามลำดับ แสดงว่าสัญญาณที่  $\delta -1.8$  ppm เกิดจากการเรโซแนนซ์ของโปรตอน 6 ตัวซึ่งอยู่ในวงซึ่งเป็นบริเวณ shielding ส่วนสัญญาณที่  $\delta 8.9$  ppm เกิดจากการเรโซแนนซ์ของโปรตอน 12 ตัว ซึ่งอยู่นอกวงซึ่งเป็นบริเวณ deshielding

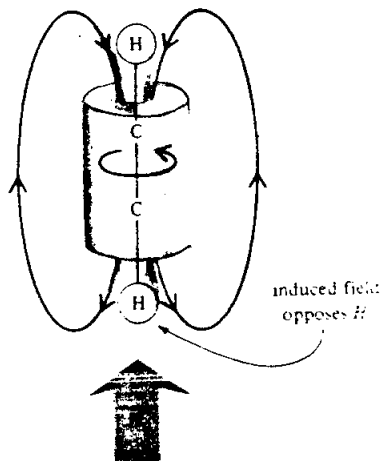


ปัจจุบันข้อมูลจาก NMR ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางเพื่อแสดงอะโรมาติซิตีของสารประกอบ ตัวอย่างเช่น 15,16-dihydro-15,16-dimethylpyrene ถูกจัดว่าเป็นสารประกอบอะโรมาติก เพราะเมทิลโปรตอนของสารประกอบชนิดนี้เกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta -4.2$  ppm ค่า chemical shift ที่เป็นลบแสดงว่าหมู่เมทิลอยู่ในบริเวณ shielding



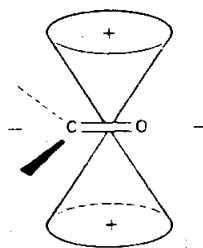
สำหรับอะเซทิลีนซึ่งโมเลกุลมีลักษณะเป็นเส้นตรง ถ้าแกนของพันธะสามวางตัวอยู่ในแนวเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) พายอิเล็กตรอนของพันธะสามจะหมุนในแนวที่ตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กภายนอก การหมุนของพายอิเล็กตรอนในลักษณะเช่นนี้จะทำให้

เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นโดยมีทิศทางกับสนามแม่เหล็กภายนอกในแนวแกนของพันธะสาม  
 ดังแสดงในรูปที่ 8.14 โปรตอนของอะเซทิลีนซึ่งอยู่ในบริเวณนี้จึงถูก shielded ทำให้เกิดเรโซ-  
 แนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูง ( $\delta$  1.80 ppm)

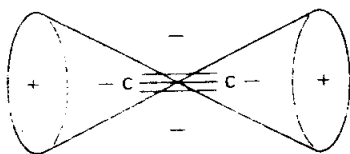


รูปที่ 8.14 การหมุนของพายอิเล็กตรอนในอะเซทิลีนทำให้โปรตอนของอะเซทิลีน

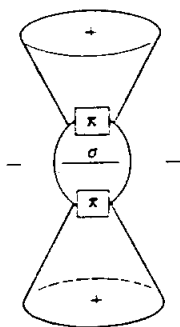
ถูก shielded



similarly for  
 $>C=N-$   
 $>C=C<$   
 $-N=O$



similarly for  
 $-C\equiv N$

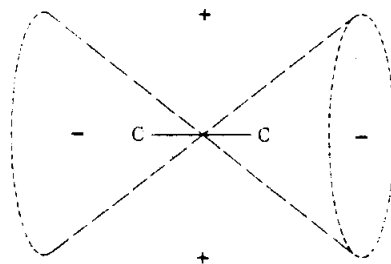


aromatic  
 rings

**รูปที่ 8.15** แอนไอโซทรอปีของหมู่ฟังก์ชันชนิดไม่อิ่มตัว

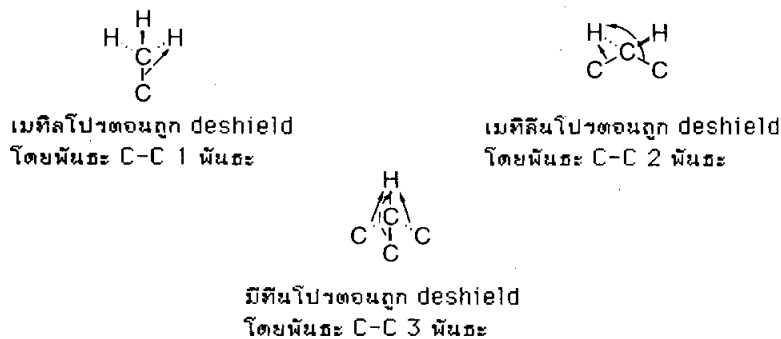
จากรูปที่ 8.15 จะเห็นว่าหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่ที่แสดงแอนไอโซทรอปีคล้ายคลึงกัน บริเวณที่มีเครื่องหมายบวกคือบริเวณที่ถูก shielded ส่วนบริเวณที่มีเครื่องหมายลบคือบริเวณที่ถูก deshielded

ข้อสังเกตแอนไอโซทรอปีซึ่งเกิดจากพายอิเล็กตรอนจะมีผลต่อค่า chemical shift มาก ขณะที่แอนไอโซทรอปีซึ่งเกิดจากซิกม่าอิเล็กตรอนของพันธะ C-C จะมีผลต่อค่า chemical shift เพียงเล็กน้อยเท่านั้น รูปที่ 8.16 แสดงบริเวณ shielding และ deshielding ซึ่งเกิดขึ้นจากซิกม่าอิเล็กตรอนของพันธะ C-C ด้วยเหตุนี้โปรตอนที่อยู่ด้านข้างของพันธะ C-C จะถูก shielded มากกว่าโปรตอนที่อยู่ด้านปลายของพันธะ C-C



**รูปที่ 8.16** แอนไอโซทรอปีของพันธะ C-C (+ คือบริเวณที่ถูก shielded ส่วน - คือบริเวณที่ถูก deshielded)

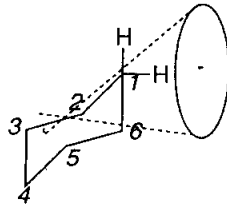
แอนไอโซทรอปีของพันธะ C-C เป็นสาเหตุที่ทำให้มีเทนโปรตอนถูก deshielded มากกว่าเมทิลีนโปรตอน และเมทิลีนโปรตอนถูก deshielded มากกว่าเมทิลโปรตอนดังแสดงในรูปที่ 8.17 ดังนั้น  $\delta R_3CH > \delta R_2CH_2 > \delta RCH_3$  เสมอ



**รูปที่ 8.17** deshielding effect ของพันธะ C-C ที่มีต่อโปรตอน



ในไซโคลเฮกเซนแอนไอโซทรอปี่ซึ่งเกิดจากขั้วแม่เหล็กของพันธะ C-C จะทำให้โปรตอนที่ตำแหน่ง equatorial เกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่าโปรตอนที่ตำแหน่ง axial ประมาณ 0.1–0.7 ppm ทั้งที่โปรตอนทั้ง 2 ชนิดนี้เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมเดียวกัน

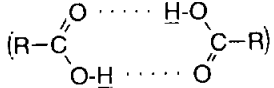


รูปที่ 8.18 แอนไอโซทรอปี่ของพันธะ C-C ในไซโคลเฮกเซน

จากรูปที่ 8.18 จะเห็นได้ว่าโปรตอนที่ตำแหน่ง axial และ equatorial จะจัดตัวคล้าย-คลึงกันเมื่อเทียบกับพันธะ C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> และ C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> แต่โปรตอนที่ตำแหน่ง equatorial จะอยู่ในบริเวณ deshielding ของพันธะ C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> และ C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>

### 5.5 การเปลี่ยนความเข้มข้น ตัวทำละลายและอุณหภูมิ

ค่า chemical shift ของโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับคาร์บอนอะตอมจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นและอุณหภูมิ ในทางตรงกันข้ามค่า chemical shift ของโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮเทอโรอะตอมเช่นโปรตอนของหมู่ -OH, >NH และ -SH จะเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นและอุณหภูมิ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้สามารถก่อพันธะไฮโดรเจนเป็นที่ทราบกันแล้วว่าการเปลี่ยนความเข้มข้นจะมีผลต่อพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลน้อยกว่าพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ดังนั้นเฉพาะโปรตอนของหมู่ฟังก์ชันที่ก่อพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลเท่านั้นที่ค่า chemical shift จะเปลี่ยนตามความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้วัดสเปกตรัม กล่าวคือในสารละลายเจือจางการก่อพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลจะเกิดขึ้นได้น้อย ทำให้โปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงกว่าในสารละลายเข้มข้น ซึ่งการก่อพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลเกิดขึ้นได้มาก เพราะในการก่อพันธะไฮโดรเจนโปรตอนของหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะแบ่งปันอิเล็กตรอนของมันกับเฮเทอโรอะตอม ซึ่งเป็นอะตอมที่สามารถดึงอิเล็กตรอนถึง 2 อะตอม ทำให้โปรตอนชนิดนี้ถูก deshielded จึงเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำ เนื่องจากขอบเขตการก่อพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย ดังนั้นค่า chemical shift ของโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮเทอโรอะตอมจึงมีค่าไม่แน่นอน ดังแสดงข้างล่างนี้

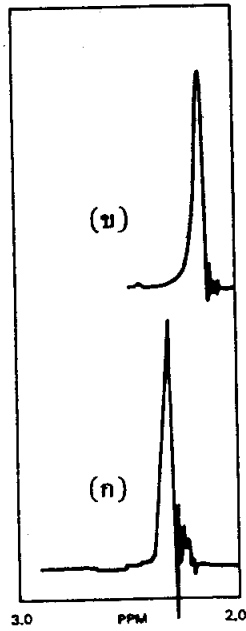
แอลกอฮอล์ (ROH)	$\delta$	0.5-4.5	ppm
เอมีน (RNH <sub>2</sub> หรือ R <sub>2</sub> NH)	$\delta$	1-5	ppm
ไธออล (RSH)	$\delta$	3-4	ppm
กรดคาร์บอกซิลิกในรูปไดเมอร์			
		$\delta$	9-15 ppm

นอกจากนี้โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮทเทอโรอะตอมยังแสดงค่า chemical shift แปรเปลี่ยนไปตามอุณหภูมิ กล่าวคือที่อุณหภูมิสูงโปรตอนชนิดนี้จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูง เพราะพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลเกิดแตกออกหรือการก่อกพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลจะเกิดขึ้นน้อยลง

อย่างไรก็ตามแม้โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮทเทอโรอะตอมจะมีค่า chemical shift ไม่แน่นอนใน <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัม แต่สัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนชนิดนี้จะสังเกตได้ง่ายเมื่อทำการแลกเปลี่ยนโปรตอนกับดิวเทอเรียมอะตอม (deuterium exchange) ของ D<sub>2</sub>O การแลกเปลี่ยนชนิดนี้จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว เทคนิคนี้ทำได้ง่ายมากเพียงนำสารละลายที่ต้องการวัดสเปกตรัมมาเขย่ากับ D<sub>2</sub>O 1 หยดเพียง 2-3 นาที แล้วนำสารละลายที่ได้ไปบันทึกสเปกตรัมใหม่ สัญญาณของโปรตอนซึ่งแลกเปลี่ยนกับดิวเทอเรียมอะตอมของ D<sub>2</sub>O จะหายไปจากสเปกตรัม เพราะสัญญาณเรโซแนนซ์ของดิวเทอเรียมจะไม่ปรากฏในช่วงความเข้มสนามแม่เหล็กซึ่งโปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ อย่างไรก็ตามสารตัวอย่างที่เขย่ากับ D<sub>2</sub>O มักแสดงสัญญาณพิเศษที่  $\delta$  4.8 ppm ซึ่งเกิดขึ้นจากการเรโซแนนซ์ของโปรตอนของ HDO

สำหรับสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนจากหมู่มาก >NH จะซับซ้อนเนื่องจากนิวเคลียสของ <sup>14</sup>N มีสมบัติที่เรียกว่า electric quadrupole moment รายละเอียดเกี่ยวกับการเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับ O, N และ S จะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 10

ค่า chemical shift ของโปรตอนทุกชนิดจะแปรเปลี่ยนตามชนิดของตัวทำละลาย เช่นเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายจาก CCl<sub>4</sub> ไปเป็น CDCl<sub>3</sub> ค่า chemical shift จะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ( $\pm 0.1$  ppm) แต่ถ้าเปลี่ยนไปเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วมากเช่น CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD หรือ CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub> ค่า chemical shift ที่เปลี่ยนไปจะมากพอสังเกตเห็นได้ (คือ  $\pm 0.3$  ppm) ในกรณีที่ใช้ C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> เป็นตัวทำละลายค่า chemical shift จะเปลี่ยนแปลงมาก ( $\pm 1$  ppm) เพราะวงเบนซีนแสดงแอนไอโซทรอปี ดังนั้นค่า chemical shift จึงขึ้นอยู่กับว่าโปรตอนของสารตัวอย่างวางอยู่รอบนอกของวงเบนซีนหรือวางอยู่เหนือหรือใต้ระนาบของวงเบนซีน ซึ่งมีผลทำให้โปรตอนของสารตัวอย่างถูก deshielded หรือถูก shielded ตามลำดับ การเลื่อน (shift) ของสัญญาณ NMR ของโปรตอนเมื่อเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายจะมีประโยชน์ในการหาโครงสร้างของสารอินทรีย์บางชนิด

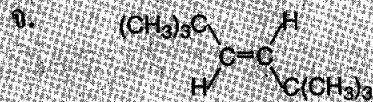
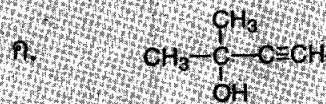
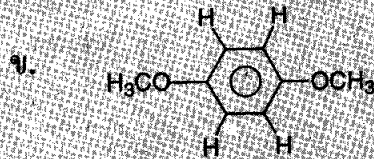
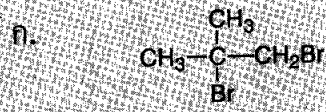


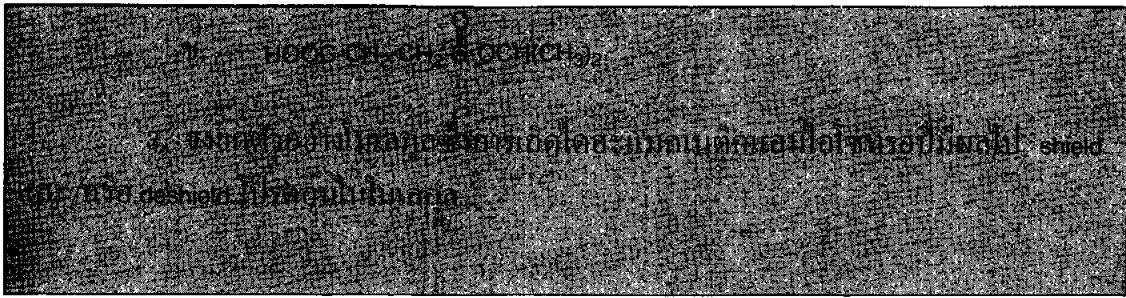
รูปที่ 8.19 NMR สเปกตรัมของ biacetyl (2,3-butane dione) (ก) ใน  $\text{CDCl}_3$  (ข) ใน  $\text{C}_6\text{D}_6$

รูปที่ 8.19 แสดงให้เห็นว่าค่า chemical shift จะเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนตัวทำละลาย จาก  $\text{CDCl}_3$  ไปเป็น  $\text{C}_6\text{D}_6$

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 5

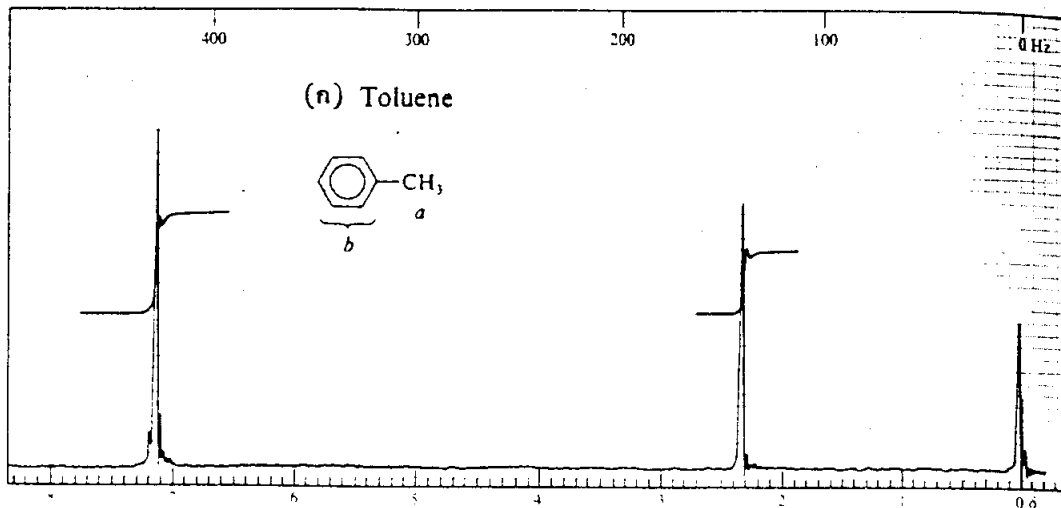
1. จงอธิบายปัจจัยที่ทำให้ค่า chemical shift เปลี่ยนแปลง
2. จงทำนายค่า chemical shift โดยประมาณของโปรตอนในสารประกอบต่อไปนี้

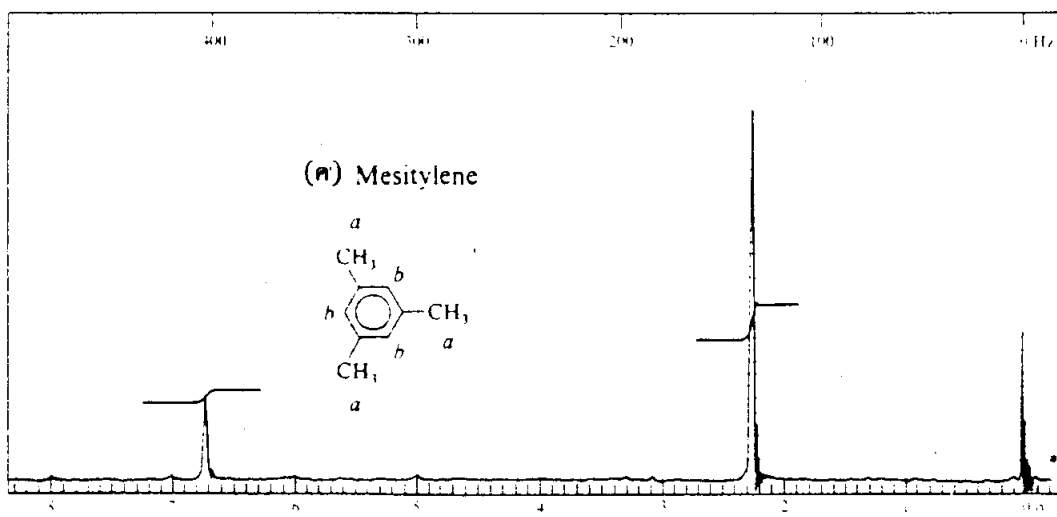
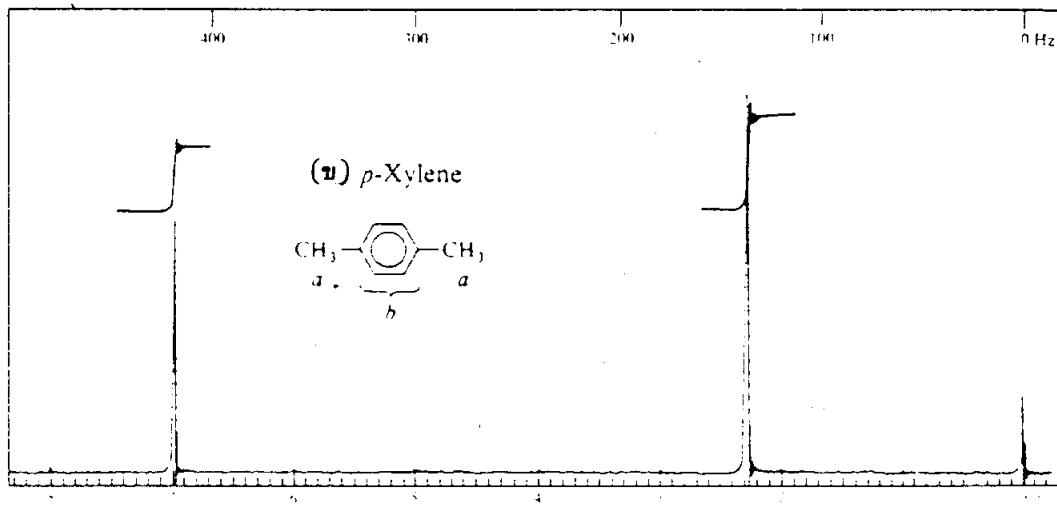




## 6. Integration

ถ้าพิจารณาความเข้มของสัญญาณ NMR ในสเปกตรัมของ toluene (รูปที่ 8.20 (ก)) p-xylene (รูปที่ 8.20 (ข)) และ mesitylene (รูปที่ 8.20 (ค)) จะสังเกตเห็นว่าในสเปกตรัมของ toluene สัญญาณของเมทิลโปรตอน (ซึ่งปรากฏที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูง) จะมีความเข้มน้อยกว่าสัญญาณของอะโรมาติกโปรตอน (ซึ่งปรากฏที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำ) และความเข้มของสัญญาณของเมทิลโปรตอนจะเพิ่มมากขึ้นในสเปกตรัมของ p-xylene และจะเพิ่มมากที่สุดที่สุดในสเปกตรัมของ mesitylene ความเข้มที่แตกต่างกันนี้สะท้อนให้เห็นถึงจำนวนเมทิลโปรตอนที่แตกต่างกัน เพื่อให้การเปรียบเทียบชัดเจนยิ่งขึ้นควรพิจารณาพื้นที่ใต้สัญญาณเป็นหลัก ซึ่งจะพบว่าอัตราส่วนของพื้นที่ใต้สัญญาณของเมทิลโปรตอนต่อพื้นที่ใต้สัญญาณของอะโรมาติกโปรตอนในสเปกตรัมของ toluene เป็น 3:5 ส่วนในสเปกตรัมของ p-xylene และ mesitylene อัตราส่วนนี้เป็น 3:2 (หรือ 6:4) และ 3:1 (หรือ 9:3) ตามลำดับ



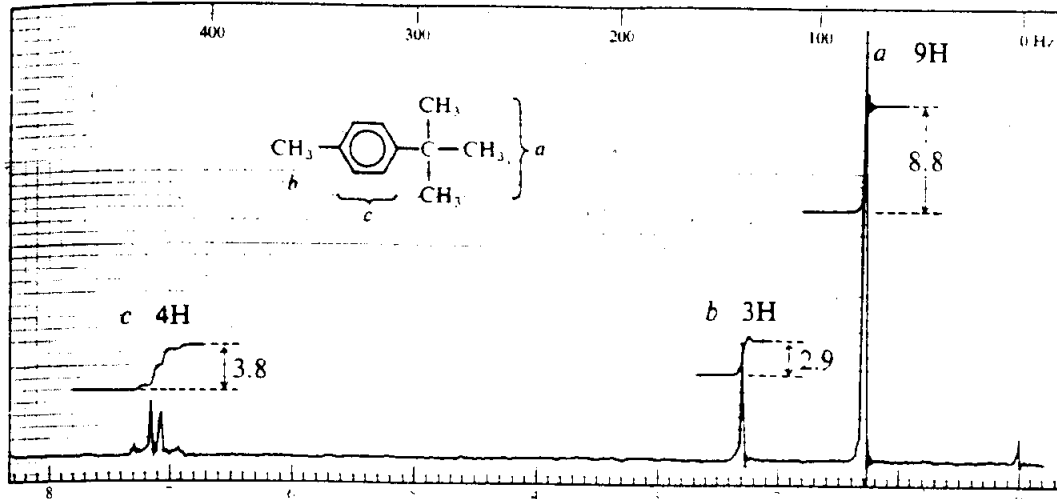


รูปที่ 8.20 NMR สเปกตรัมของ (ก) toluene (ข) *p*-xylene และ (ค) mesitylene

ข้อมูลดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ใต้สัญญาณ NMR จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณนั้นสาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะเมื่อโปรตอนที่จะเกิดเรโซแนนซ์มีจำนวนมากขึ้น พลังงานที่จำเป็นต่อใช้ในการเกิดเรโซแนนซ์จะมากขึ้น และพื้นที่ใต้สัญญาณจะเพิ่มขึ้นด้วย

ในสเปกตรัมพื้นที่ใต้สัญญาณ NMR จะปรากฏให้เห็นในรูปของเส้นที่ยกระดับ (stepped curve) เรียกว่าอินทิกรัล (integral) ความสูงของเส้นอินทิกรัลในแต่ละช่วงจะเป็นสัดส่วน

กับพื้นที่ใต้สัญญาณ ดังนั้นเมื่อวัดความสูงของเส้นอินทิกรัลจะทำให้ทราบอัตราส่วนของจำนวนโปรตอนแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ถ้าเปลี่ยนตัวเลขแสดงจำนวนโปรตอนชุดนี้ไปเป็นเลขจำนวนเต็มทีน้อยที่สุดโดยทำเช่นเดียวกับการคำนวณหาสูตรเอมพิริคัล (empirical formula) ด้วยเหตุนี้จำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณจะเท่ากับตัวเลขแสดงสัดส่วนของสัญญาณนั้น หรือจะเท่ากับทวิคูณของตัวเลขแสดงสัดส่วนของสัญญาณนั้น



รูปที่ 8.21 NMR สเปกตรัมของ p-tert-butyltoluene

จากรูปที่ 8.21 อัตราส่วนช่วง a : b : c ของเส้นอินทิกรัลที่วัดได้ = 8.8 : 2.9 : 3.8  
 หากอัตราส่วนนี้ด้วยตัวเลขทีน้อยที่สุดจะได้ = 3.0 : 1.0 : 1.3  
 ทำให้เป็นเลขจำนวนเต็มทีน้อยที่สุดจะได้ = 9.0 : 3.0 : 3.9 (ปัดเป็น 4)  
 ดังนั้นจำนวนโปรตอนจะเป็น 9, 3 และ 4 ตามลำดับ

ถ้าทราบว่ามีสูตรโมเลกุล  $C_{11}H_{16}$  เราจะคำนวณหาอัตราส่วนจำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณได้ดังนี้

$$\frac{16H}{15.5 \text{ หน่วย}} = 1.03 H \text{ ต่อ } 1 \text{ หน่วย}$$

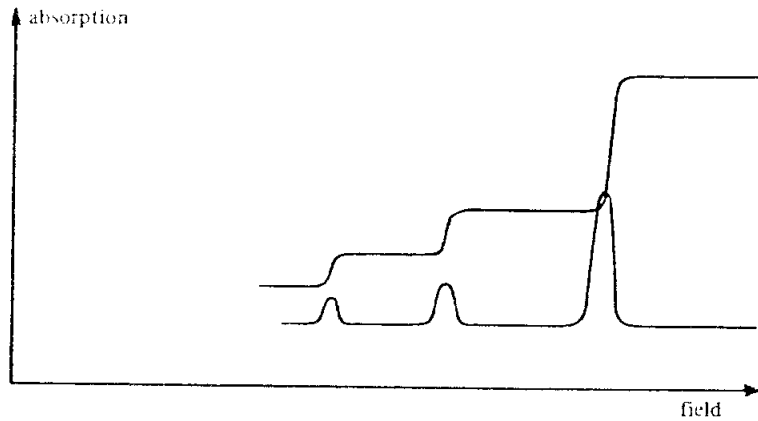
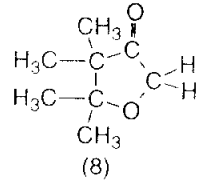
$$\text{ดังนั้น } a = 1.03 \times 8.8 = 9.1 \text{ (ปัดเป็น 9)}$$

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

$$c = 1.03 \times 3.8 = 3.9 \text{ (ปัดเป็น 4)}$$

จะเห็นได้ว่าการหาอัตราส่วนจำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณทั้ง 2 วิธีจะได้ผลตรงกัน

ในบางครั้งข้อมูลที่ได้อาจเกินที่กรลเพียงอย่างเดียวก็สามารถใช้วิเคราะห์สเปกตรัมได้ ตัวอย่างเช่นสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 8.22 สรุปได้ว่าเป็นสเปกตรัมของ  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  ไม่ใช่สเปกตรัมของ  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$  หรือสาร (8) เพราะอัตราส่วนพื้นที่ได้สัญญาณเป็น 2 : 3 : 9 ไม่ใช่ 2 : 2 : 3 หรือ 1 : 3 : 3

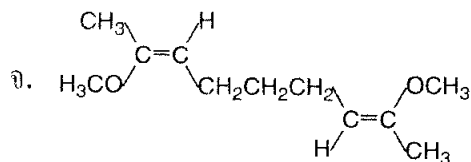


รูปที่ 8.22 NMR สเปกตรัมประเภทที่มีกำลังการแยกต่ำ (low resolution NMR spectrum) ของ  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 6

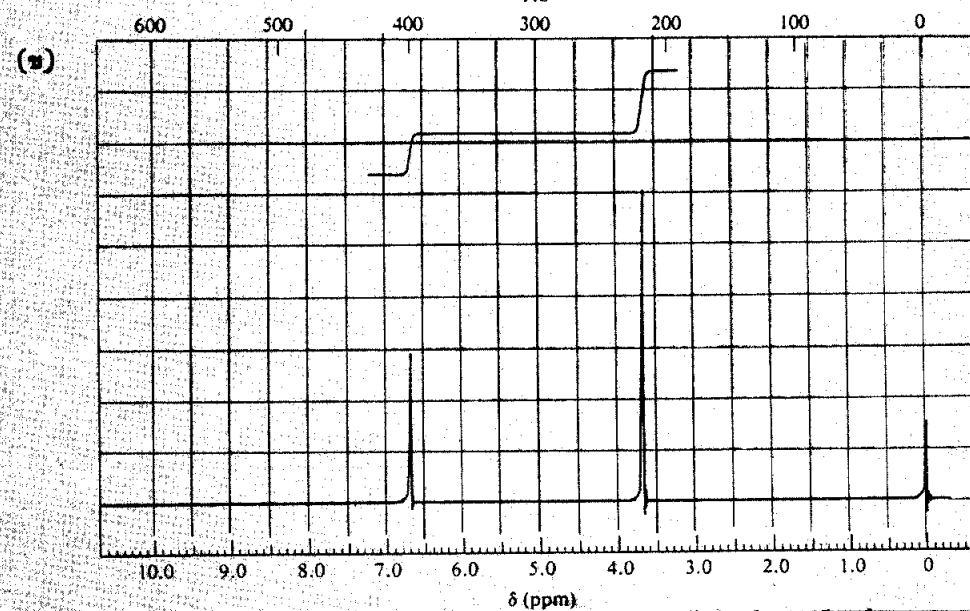
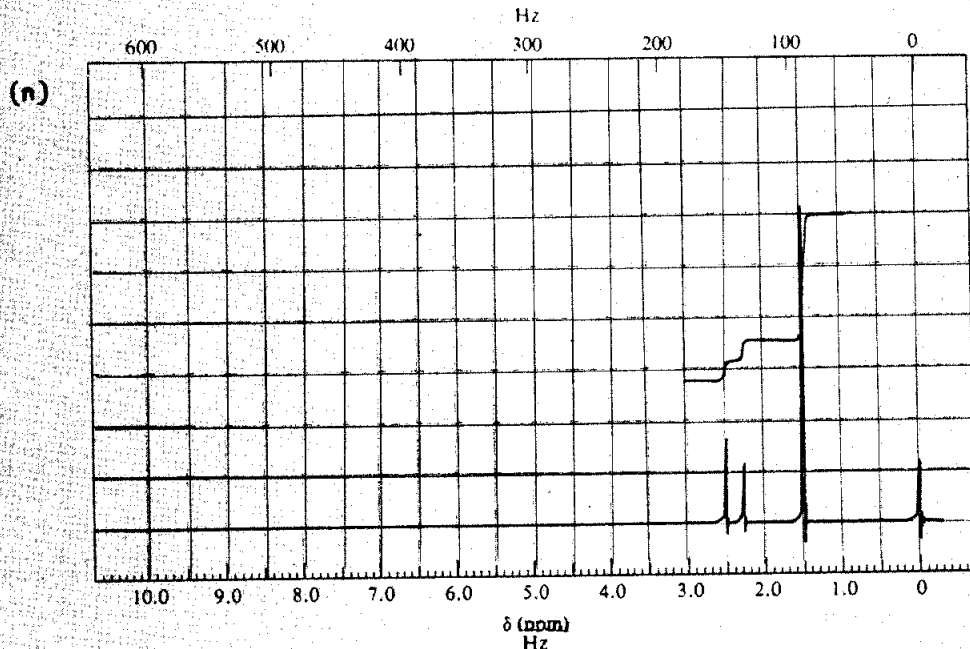
1. จงบอกอัตราส่วนจำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณที่ chemical shift ต่างกันใน NMR สเปกตรัมของสารประกอบต่อไปนี้

- ก. 1, 1, 3-trichloro-2, 2-dimethylpropane
- ข. 1, 1, 3, 3-tetramethylcyclobutane
- ค. 1, 2-dimethoxyethane (glyme)
- ง. (E)-1-chloropropene

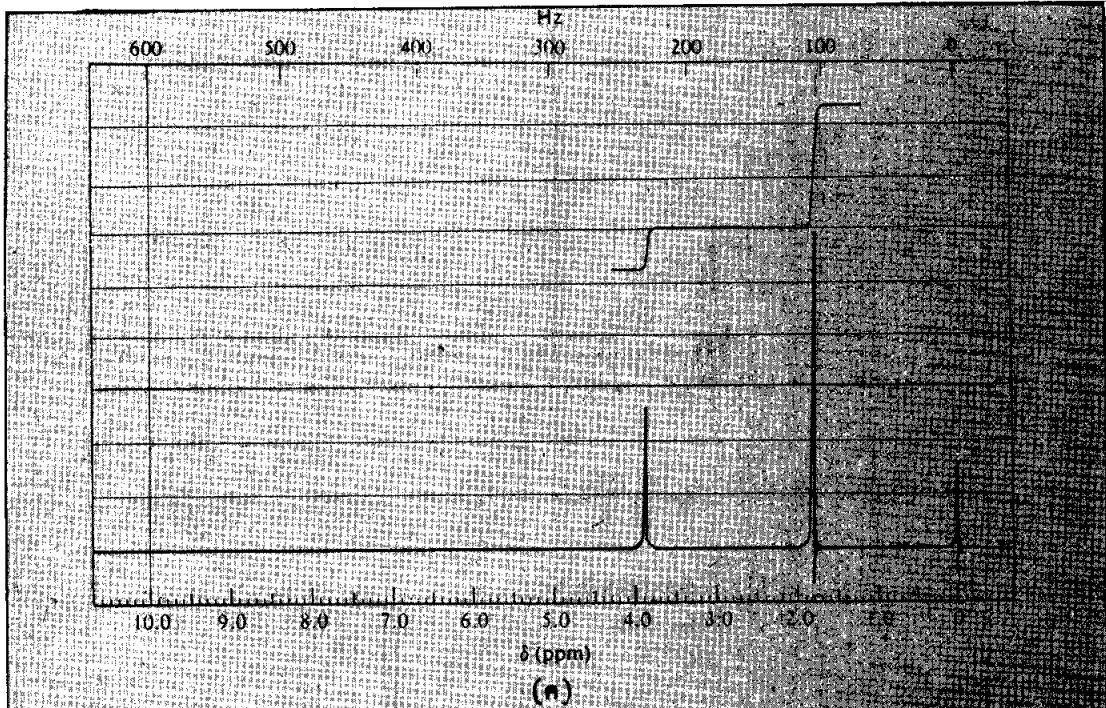


2. จงหาอัตราส่วนจำนวนโปรตอนของสัญญาณที่แตกต่างกันจากเส้นอินทิกรัลในสเปกตรัมข้างล่างนี้ ต่อจากนั้นใช้ข้อมูลนี้และค่า chemical shift ของสัญญาณเพื่อพิจารณาว่าสเปกตรัมข้างล่างนี้เป็นของสารประกอบใด และให้ระบุว่าสัญญาณที่ปรากฏในสเปกตรัมเกิดจากโปรตอนตัวใดในโมเลกุล

สารประกอบที่เป็นไปได้มีดังนี้ 2-bromobutane, 1, 2-dibromo-2-methylpropane, p-xylene, p-dimethoxybenzene, 2-methyl-3-butene-2-ol, ethynylbenzene





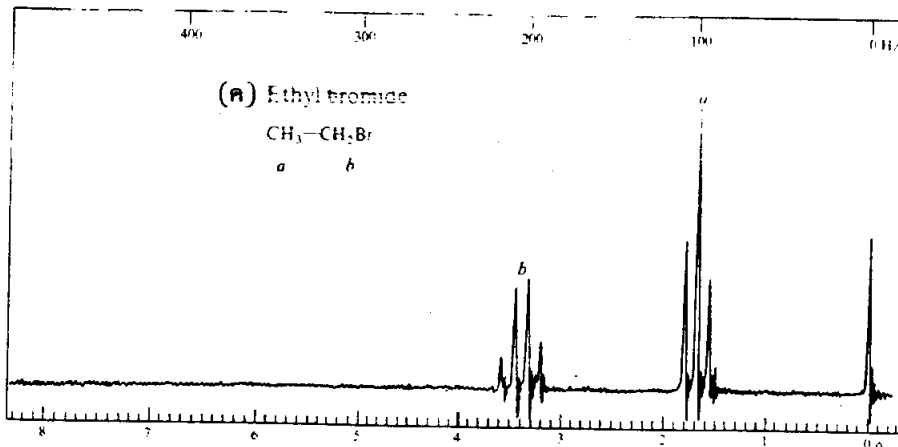
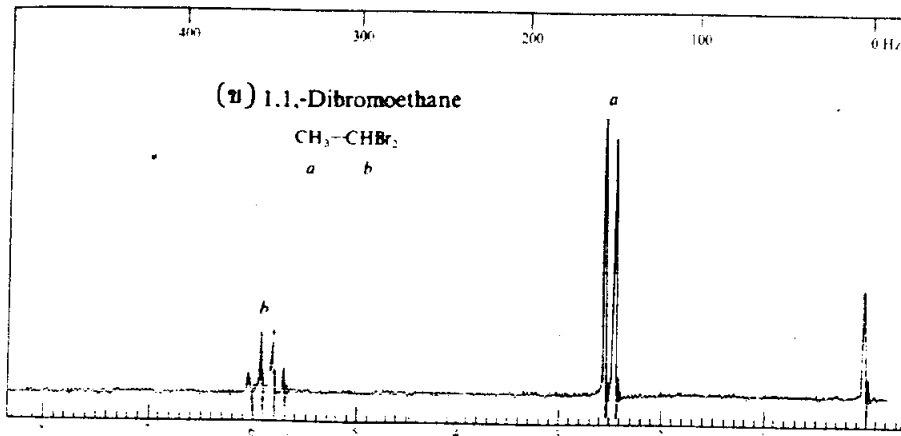
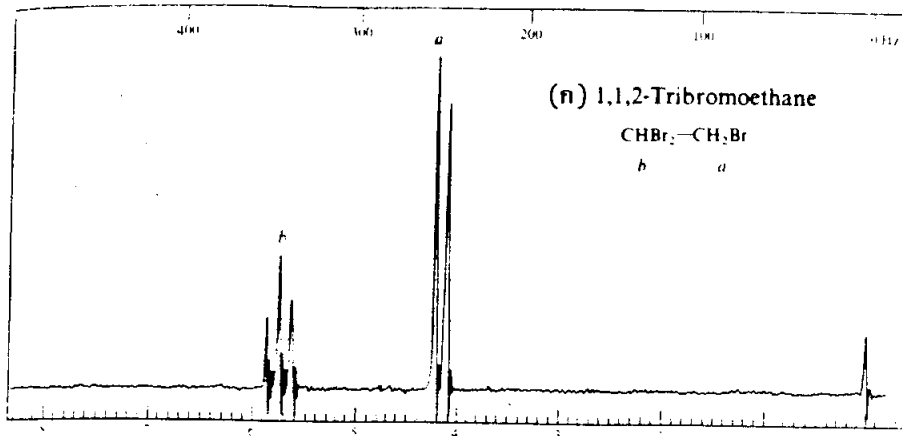


3. จงบอกวงสารประกอบตัวใดที่แสดงสัญญาณ NMR เพียง 2 สัญญาณ  
จำนวนโปรตอนเป็น 3:1

- |   |   |
|---|---|
| ก. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$  | ข. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$ |
| ค. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | ง. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$    |
| จ. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$                                | ฉ. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$    |

### 7. Spin-spin coupling

จากทฤษฎีที่กล่าวข้างต้นโปรตอนแต่ละชนิดในโมเลกุลควรแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นเพียง 1 เส้นเท่านั้น แต่ความเป็นจริงแล้วสัญญาณเรโซแนนซ์บางสัญญาณจะแตกออก (split) เป็นหลายเส้นดังแสดงใน NMR สเปกตรัมของสารประกอบต่อไปนี้



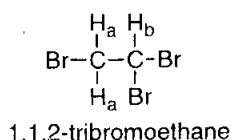
รูปที่ 8.23 NMR สเปกตรัมของ (ก) 1, 1, 2-tribromoethane (ข) 1, 1-dibromoethane

(ค) ethyl bromide

จากสูตรโครงสร้างของสารประกอบทั้ง 3 ชนิดดังที่ได้กล่าวข้างบนนี้ จะเห็นว่าสารประกอบแต่ละชนิดประกอบขึ้นด้วยโปรตอนเพียง 2 ชนิดเท่านั้น จากทฤษฎีที่ได้กล่าวข้างต้น สารประกอบเหล่านี้ควรแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์มีลักษณะเป็น 2 เส้น แต่จาก NMR สเปกตรัมในรูปที่ 8.23 จะเห็นได้ว่าแต่ละสเปกตรัมประกอบขึ้นด้วยเส้นมากกว่า 2 เส้นและจำนวนเส้นในแต่ละสเปกตรัมจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับสถานะแวดล้อมของโปรตอนที่เกิดเรโซแนนซ์ว่ามีโปรตอนอยู่ข้างเคียงมากน้อยเพียงใด การแตกออก (splitting) ของสัญญาณเรโซแนนซ์เหล่านี้เกิดจาก spin-spin coupling

spin-spin coupling เป็นปรากฏการณ์ซึ่งสปินของโปรตอนที่อยู่ใกล้เคียงกันเกิดอันตรกิริยาหรือ couple ซึ่งกันและกันโดยผ่านอิเล็กตรอนในพันธะที่คั่นอยู่ระหว่างโปรตอนเหล่านั้น หรืออาจจะกล่าวได้อีกอย่างหนึ่งว่าเป็นปรากฏการณ์ซึ่งโปรตอนที่อยู่ใกล้เคียงกันจะได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กของกันและกัน โดยปกติโปรตอนที่อยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอกนอกจากจะได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กที่เกิดจากการหมุนของอิเล็กตรอนแล้วยังจะได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กของโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงด้วย สนามแม่เหล็กในกรณีหลังนี้มีผลทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์เกิดการแตกออกเป็นหลายเส้นที่เรียกว่า spin-spin splitting โดยทั่วไปโปรตอนที่ couple กันจะอยู่ห่างกันไม่เกิน 3 พันระยกเว้นในระบบไม่อิ่มตัว, ระบบอะโรเมติกและระบบวงที่มีความเครียด

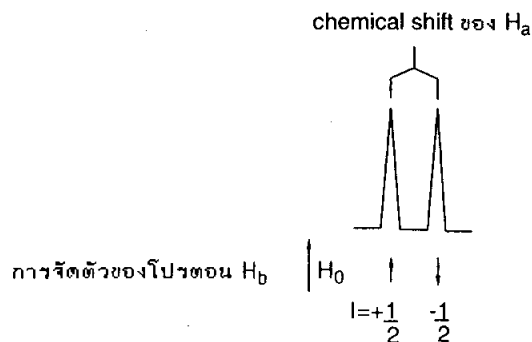
ถ้าพิจารณารูปแบบของ spin-spin splitting ในสารประกอบ 1, 1, 2-tribromoethane ในขั้นแรกให้พิจารณาการเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอน Ha 2 ตัวซึ่งเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน



โปรตอน Ha จะได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กภายนอก (H<sub>0</sub>), สนามแม่เหล็กที่เกิดจากการหมุนของอิเล็กตรอนและสนามแม่เหล็กของโปรตอน H<sub>b</sub> ซึ่งอยู่ห่างกันเพียง 3 พันระ เป็นที่น่าสังเกตว่าสนามแม่เหล็กของโปรตอน H<sub>b</sub> อาจมีผลไปเพิ่มหรือลดความเข้ม

สนามแม่เหล็กที่โปรตอน Ha จำเป็นต้องใช้ในการเกิดเรโซแนนซ์ก็ได้ขึ้นอยู่กับทิศทางการจัดตัวของโปรตอน H<sub>b</sub> ในสนามแม่เหล็กภายนอกดังได้กล่าวในหัวข้อที่ 2 ว่าโปรตอนซึ่งมีเลขสปิน  $I = \frac{1}{2}$  จะมีการจัดตัวในสนามแม่เหล็กได้เพียง 2 ทิศทางตามสูตร  $2I+1$  ดังนั้นโปรตอน H<sub>b</sub> จะจัดตัวในสนามแม่เหล็กภายนอกได้เพียง 2 ทิศทางคือในทิศตามและทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอกดังแสดงในรูปที่ 8.2 โปรตอน Ha ซึ่ง couple กับโปรตอน H<sub>b</sub> ที่จัดตัวในทิศตามสนามแม่เหล็กภายนอกจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำลง ส่วนโปรตอน Ha ซึ่ง couple กับโปรตอน H<sub>b</sub> ที่จัดตัวในทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอกจะเกิดเรโซแนนซ์

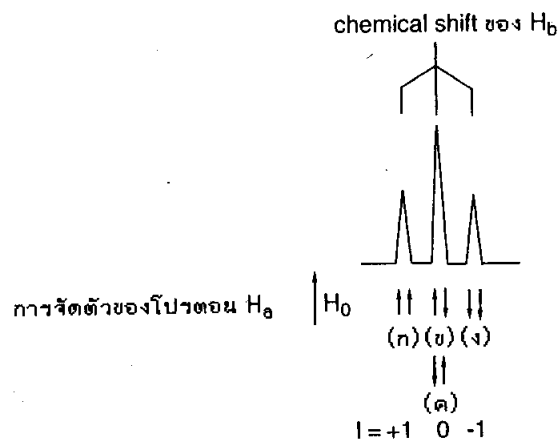
ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงขึ้น ด้วยเหตุนี้สัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอน H<sub>a</sub> ซึ่ง couple กับโปรตอน H<sub>b</sub> 1 ตัวจึงปรากฏเป็น 2 เส้น (doublet) ดังแสดงในรูปที่ 8.24 เนื่องจากโอกาสที่โปรตอน H<sub>b</sub> จะจัดตัวในทิศตามและทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอกมีเท่ากัน จึงมีผลทำให้สัญญาณทั้ง 2 เส้นมีอัตราส่วนพื้นที่ 1:1



รูปที่ 8.24 การเกิด spin-spin coupling กับโปรตอน 1 ตัวจะทำให้เกิด doublet ที่มีอัตราส่วนพื้นที่ 1:1

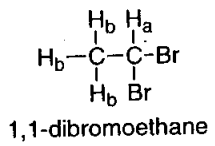
ในทางกลับกันนอกจากอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กภายนอกและสนามแม่เหล็กจากการหมุนของอิเล็กตรอน โปรตอน H<sub>b</sub> ยังได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กของโปรตอน H<sub>a</sub> แต่โปรตอน H<sub>a</sub> มี 2 ตัวซึ่งเป็นโปรตอนที่เกี่ยวข้องกัน ในสนามแม่เหล็กภายนอกการจัดตัวของโปรตอน H<sub>a</sub> ทั้ง 2 ตัวนี้จะมีได้แตกต่างกันถึง 4 แบบดังแสดงในรูปที่ 8.25 จะเห็นได้ว่าการจัดตัวในแบบ (ข) และ (ค) จะเหมือนกัน เพราะในแต่ละแบบจะมีแมกเนติกโมเมนต์ของโปรตอน H<sub>a</sub> 1 ตัวมีทิศตามสนามแม่เหล็กภายนอกและแมกเนติกโมเมนต์ของโปรตอน H<sub>a</sub> อีก 1 ตัวมีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ถ้ากำหนดให้การจัดตัวของโปรตอนในทิศตามสนามแม่เหล็กภายนอกมี  $I = +\frac{1}{2}$  และการจัดตัวของโปรตอนในทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอกมี  $I = -\frac{1}{2}$  จะเห็นได้ว่าการจัดตัวในแบบ (ข) และ (ค) ต่างให้ผลรวมของ  $I = 0$  โปรตอน H<sub>b</sub> ซึ่ง couple กับโปรตอน H<sub>a</sub> 2 ตัวที่มีการจัดตัวแบบ (ก) จะถูก deshielded จึงเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่าความเข้มสนามแม่เหล็กที่โปรตอน H<sub>b</sub> ใช้ในการเกิดเรโซแนนซ์เมื่อไม่มีโปรตอนอยู่ข้างเคียง เพราะในการจัดตัวแบบ (ก) สนามแม่เหล็กของโปรตอน H<sub>a</sub> ทั้ง 2 ตัวมีทิศเสริมกับสนามแม่เหล็กภายนอก ส่วนโปรตอน H<sub>b</sub> ซึ่ง couple กับโปรตอน H<sub>a</sub> 2 ตัวที่มีการจัดตัวแบบ (ข) หรือ (ค) จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กซึ่งมีค่าเท่ากับความเข้มสนามแม่เหล็กที่โปรตอน H<sub>b</sub> ใช้ในการเกิดเรโซแนนซ์เมื่อไม่มี

โปรตอน Ha อยู่ข้างเคียง เพราะในการจัดตัวแบบ (ข) และ (ค) สนามแม่เหล็กของโปรตอน Ha 2 ตัวจะหักล้างกันเอง ในกรณีนี้โปรตอน Hb ดูเหมือนจะไม่ได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กของโปรตอน Ha ทั้ง 2 ตัวซึ่ง couple กัน สำหรับโปรตอน Hb ซึ่ง couple กับโปรตอน Ha 2 ตัวที่มีการจัดตัวแบบ (ง) จะถูก shielded จึงเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงกว่าความเข้มสนามแม่เหล็กที่โปรตอน Hb ใช้ในการเกิดเรโซแนนซ์เมื่อไม่มีโปรตอนอยู่ข้างเคียง เพราะการจัดตัวแบบ (ง) สนามแม่เหล็กของโปรตอน Ha ทั้ง 2 ตัวจะมีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก เนื่องจากการจัดตัวทั้ง 4 แบบของโปรตอน Ha มีโอกาสเกิดขึ้นเท่า ๆ กัน ดังนั้นโอกาสที่โปรตอน Ha จะจัดตัวแบบ (ข) และ (ค) จะเป็น 2 เท่าของแบบ (ก) และ (ง) ด้วยเหตุนี้สัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอน Hb ที่ couple กับโปรตอน Ha 2 ตัวจึงปรากฏเป็น 3 เส้น (triplet) โดยมีอัตราส่วนพื้นที่ 1:2:1 ดังแสดงในรูปที่ 8.25



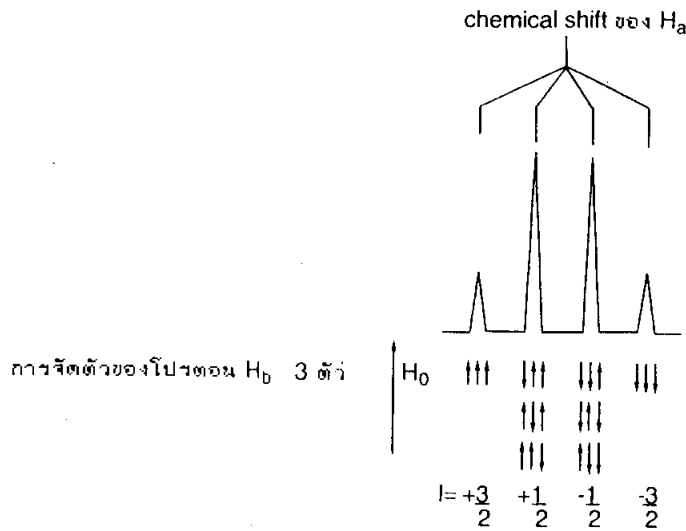
**รูปที่ 8.25** การเกิด spin-spin coupling กับโปรตอนที่เท่าเทียมกัน 2 ตัวจะทำให้เกิด triplet ที่มีอัตราส่วนพื้นที่ 1:2:1

ถ้าหันมาพิจารณาการเกิด spin-spin coupling ในสารประกอบ 1, 1-dibromoethane จะ



เห็นได้ว่าโปรตอน Ha จะได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กของโปรตอน Hb เนื่องจากโปรตอน Hb ทั้ง 3 ตัวเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน ในสนามแม่เหล็กภายนอก โปรตอน Hb ทั้ง 3 ตัวจะจัดตัวได้ 8 แบบ อย่างไรก็ตาม

การจัดตัวเหล่านี้สามารถจัดรวมเป็นกลุ่มได้ 4 กลุ่มตามผลรวมของค่า I ซึ่งแตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 8.26 ด้วยเหตุนี้สัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอน Ha ซึ่ง couple กับโปรตอน Hb 3 ตัวจะปรากฏเป็น 4 เส้น (quartet) โดยมีอัตราส่วนพื้นที่ 1:3:3:1



**รูปที่ 8.26** การเกิด spin-spin coupling กับโปรตอนที่เท่าเทียมกัน 3 ตัวจะทำให้เกิด quartet ที่มีอัตราส่วนพื้นที่ 1:3:3:1

ส่วนโปรตอน  $H_b$  ใน 1, 1-dibromoethane จะ couple กับโปรตอน  $H_a$  1 ตัวจึงปรากฏเป็น 2 เส้น (doublet) โดยมีอัตราส่วนพื้นที่ 1:1

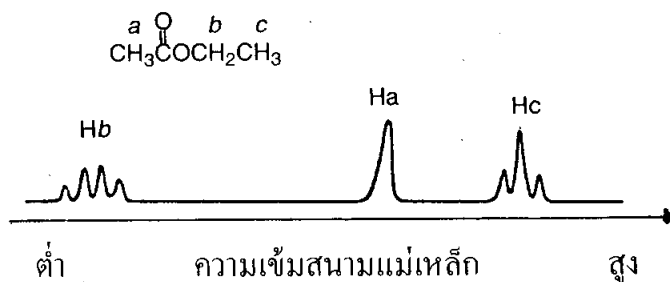
ตามที่ได้กล่าวข้างบนนี้โปรตอนที่จะ couple กับโปรตอนข้างเคียงที่เท่าเทียมกัน 1, 2 และ 3 ตัวจะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์เป็น 2, 3 และ 4 เส้นตามลำดับ จึงอาจสรุปได้ว่าโดยทั่วไปแล้วโปรตอนที่จะ couple กับโปรตอนข้างเคียงที่เท่าเทียมกัน  $n$  ตัวจะมีผลทำให้เกิดสัญญาณเรโซแนนซ์เป็น  $n+1$  เส้น ด้วยเหตุนี้เราจึงสามารถทำนายจำนวนเส้นหรือรูปแบบการแตกออก (splitting pattern) ของสัญญาณ NMR ได้จากกฎ  $n+1$  เมื่อ  $n$  คือจำนวนโปรตอนข้างเคียงที่เท่าเทียมกัน ในทางกลับกันถ้าทราบจำนวนเส้นของสัญญาณ NMR จะทำให้ทราบจำนวนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงซึ่ง couple กันได้

ส่วนพื้นที่สัมพัทธ์ได้สัญญาณ NMR สามารถทำนายได้จากสัมประสิทธิ์ของ binomial expansion  $(x+1)^n$  (เมื่อ  $n$  คือจำนวนโปรตอนข้างเคียงที่เท่าเทียมกัน) หรือจากสามเหลี่ยมของ Pascal ดังแสดงในตารางที่ 8.1

ตารางที่ 8.1 สามเหลี่ยมของ Pascal

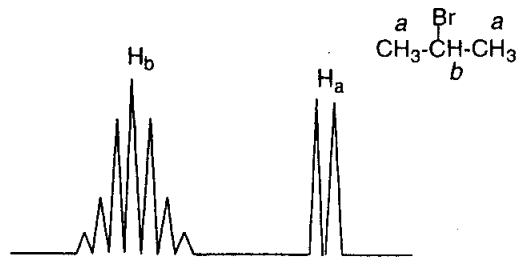
n	n+1	อัตราส่วนความเข้ม						multiplicity						
0	1	1						singlet						
1	2	1		1				doublet						
2	3	1	2		1			triplet						
3	4	1	3		3		1	quartet						
4	5	1	4		6		4		1	quintet				
5	6	1	5		10		10		5		1	sextet		
6	7	1	6		15		20		15		6		1	septet

ตัวอย่างเช่นใน ethyl acetate,  $\text{CH}_3^a\text{C}(=\text{O})^b\text{CH}_2^c\text{CH}_3$  โปรตอน Ha จะอยู่ห่างจากโปรตอน Hb 5 พันระ ดังนั้นโปรตอน Ha จึงไม่สามารถ couple กับโปรตอน Hb สัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอน Ha จึงปรากฏเป็น 1 เส้น (คือ 0+1) ซึ่งถูกเรียกว่า singlet ส่วนโปรตอน Hb สามารถ couple กับโปรตอน Hc ดังนั้นสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอน Hb จึงปรากฏเป็น 4 เส้น (คือ 3+1) ซึ่งถูกเรียกว่า quartet ที่มีอัตราส่วนของพื้นที่ 1:3:3:1 ส่วนสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอน Hc จะปรากฏเป็น 3 เส้น (คือ 2+1) ซึ่งถูกเรียกว่า triplet ที่มีอัตราส่วนพื้นที่ 1:2:1 ดังแสดงในรูปที่ 8.27



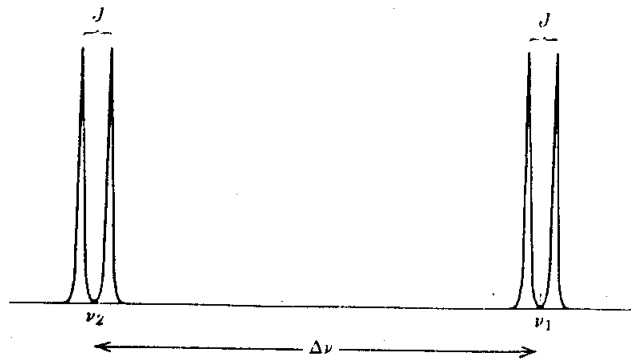
รูปที่ 8.27 รูปแบบการแตกออกของโปรตอนใน ethyl acetate

อีกตัวอย่างหนึ่งคือใน 2-bromopropane โปรตอน Ha ของหมู่เมทิลทั้ง 2 หมู่มีสภาวะแวดล้อมทางเคมีเหมือนกัน โปรตอน Ha ทั้ง 6 ตัวจึงเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน ดังนั้นจึงเกิดเรโซแนนซ์ที่ค่า chemical shift เดียวกัน โปรตอน Ha สามารถ couple กับโปรตอน Hb ดังนั้นสัญญาณของโปรตอน Ha จึงปรากฏเป็น 2 เส้น (คือ 1+1) โดยมีพื้นที่สัมพันธ์ 1:1 ส่วนสัญญาณของโปรตอน Hb จะปรากฏเป็น 7 เส้น (คือ 6+1) ด้วยพื้นที่สัมพันธ์ 1:6:15:20:15:6:1 ดังในรูปที่ 8.28



รูปที่ 8.28 รูปแบบการแตกออกของโปรตอนใน 2-bromopropane

สเปกตรัมที่มีรูปแบบของ spin-spin splitting ตามที่ได้กล่าวข้างต้นนี้จัดเป็นสเปกตรัมประเภท first order สเปกตรัมประเภทนี้จะสามารถทำนายรูปแบบของสัญญาณได้ เงื่อนไขที่จำเป็นสำหรับการเกิดสเปกตรัมประเภท first order คือโปรตอนที่ couple กันจะต้องมีความแตกต่างของ chemical shift ( $\Delta \nu$ ) มากและมีค่า coupling constant ( $J$ ) น้อย กล่าวคืออัตราส่วนความแตกต่างของ chemical shift และ coupling constant ( $\Delta \nu / J$ ) จะต้องมีค่า  $> 10$  ถ้าอัตราส่วนนี้มีค่า  $< 10$  สเปกตรัมที่ปรากฏจะเป็นสเปกตรัมประเภท second order ซึ่งจะซับซ้อนกว่าสเปกตรัมประเภท first order รายละเอียดเกี่ยวกับสเปกตรัมประเภท second order จะกล่าวถึงในหัวข้อที่ 15

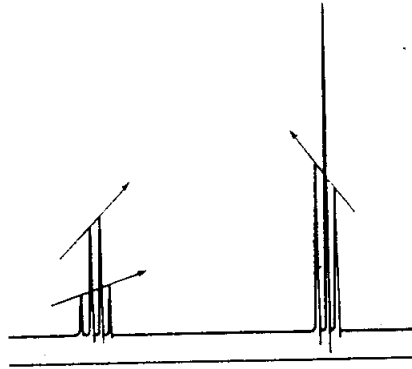


รูปที่ 8.29 spin-spin coupling ระหว่าง 2 โปรตอนที่มีค่า chemical shift ต่างกันมาก (AX สเปกตรัม)

ข้อควรสังเกตสัญญาณที่ปรากฏในสเปกตรัมประเภท first order (ดูรูปที่ 8.29) จะมีค่า chemical shift อยู่ในจุดกึ่งกลางของสัญญาณแต่ละชุด สำหรับค่า coupling constant ในสัญญาณแต่ละชุดสามารถวัดได้โดยตรงจากสเปกตรัม สำหรับรูปแบบของสัญญาณโดยทั่วไปจะ



มีลักษณะไม่สมมาตรตามที่ทำนายกล่าวคือสัญญาณที่ couple กันมักจะมีเส้นของสัญญาณที่อยู่ด้านในหรือด้านที่สัญญาณหันเข้าหากันมีความเข้มสูงกว่าเส้นของสัญญาณที่อยู่ด้านนอก ดังแสดงในรูปที่ 8.30 ลักษณะของสัญญาณดังกล่าวนี้อาจใช้ประกอบในการวิเคราะห์หาสัญญาณที่ couple กันในสเปกตรัม

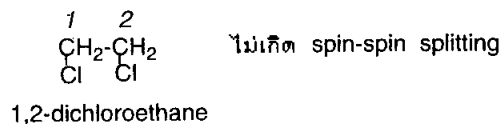


รูปที่ 8.30 รูปแบบการแตกออกซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่เอทิลโดยมีเส้นของสัญญาณด้านที่หันเข้าหากันมีความเข้มสูงขึ้น

จากคำอธิบายในตอนต้นของหัวข้อนี้ ทำให้สรุปได้ว่าเงื่อนไขที่จำเป็นสำหรับการเกิด spin-spin coupling ของโปรตอนมีดังนี้

1. โปรตอนที่ couple กันจะต้องเป็นโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกัน ในที่นี้หมายถึงโปรตอนที่มีค่า chemical shift ต่างกัน โดยทั่วไปโปรตอนที่เกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กเดียวกันจะไม่แสดง spin-spin splitting ที่เห็นได้ ด้วยเหตุนี้จึงไม่เคยเห็นการแตกออกของสัญญาณของโปรตอนเท่าเทียมกัน

ตัวอย่างเช่นโปรตอนในหมู่เมทิล (-CH<sub>3</sub>) หมู่เดียวกันจัดเป็นโปรตอนเท่าเทียมกัน จึงไม่แสดงการแตกออกของสัญญาณให้เห็น ส่วนใน 1, 2-dichloroethane coupling ระหว่างโปรตอนบน C<sub>1</sub> และ C<sub>2</sub> จะไม่ทำให้เกิดการแตกออกของสัญญาณ NMR เช่นกัน เพราะแม้จะเป็นโปรตอนที่อยู่กับคาร์บอนอะตอมที่แตกต่างกันก็ตาม แต่โปรตอนทั้งสองเป็นโปรตอนเท่าเทียมกัน

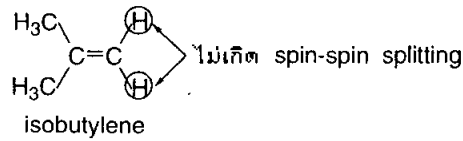


ในสเปกตรัมของ 1, 2-dibromo-2-methylpropane เมทิลโปรตอนทั้ง 6 ตัวจะไม่แสดง spin-spin splitting ให้เห็น เพราะเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน ส่วนเมทิลีนโปรตอน 2 ตัวก็ไม่แสดง spin-spin splitting เช่นเดียวกันเพราะเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน แต่เมทิลโปรตอนและเมทิลีนโปรตอนที่ได้กล่าวถึงนี้เป็นโปรตอนที่ไม่ว่าเทียมกันและไม่สามารถ couple กันเพราะโปรตอนทั้ง 2 ชนิดนี้อยู่ห่างกัน 4 พันระ ดังนั้น NMR สเปกตรัมของสารประกอบชนิดนี้จะประกอบขึ้นด้วย 2 singlet โดยมีอัตราส่วนของพื้นที่ใต้สัญญาณเป็น 3:1 (หรือ 6:2)

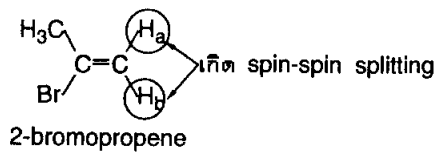


1,2-dibromo-2-methylpropane

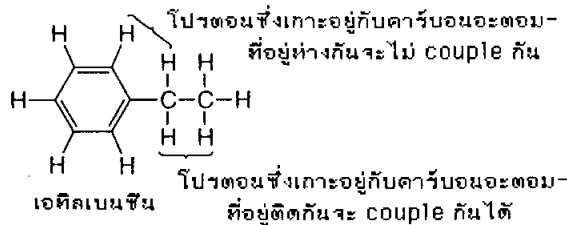
ใน isobutylene ไวนิลโปรตอน (vinyl proton) ทั้ง 2 ตัวจะไม่เกิด spin-spin splitting กัน เพราะเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน



แต่ใน 2-bromopropene ไวนิลโปรตอนทั้ง 2 ตัวจะเกิด spin-spin splitting ให้เห็นเพราะเป็นโปรตอนที่ไม่ว่าเทียมกัน



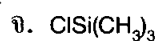
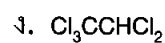
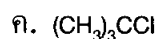
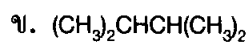
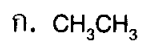
ในเอทิลเบนซีนจะไม่เกิด spin-spin splitting ระหว่างอะโรมาติกโปรตอนและโปรตอนของหมู่เอทิล เพราะโปรตอนทั้ง 2 ชนิดนี้อยู่ห่างกันเกินกว่าที่จะเกิด couple กัน



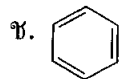
2. โปรตอนที่ couple กันจะต้องอยู่ห่างไม่เกิน 3 พันระยวงในระบพไม่อ้มตัว, ระบบอะโรเมติกและระบบวงที่มีความเครียด

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 7

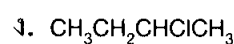
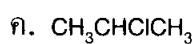
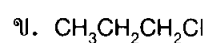
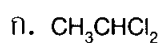
1. สารประกอบตัวใดแสดงสัญญาณ NMR เป็น singlet เพียง 1 พีคใน NMR สเปกตรัม



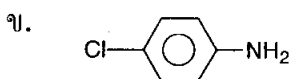
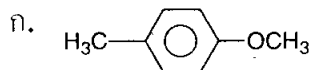
ฉ. 



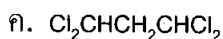
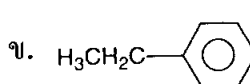
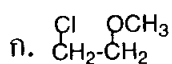
2. อัลคิลคลอไรด์ตัวใดแสดงสัญญาณ NMR เป็น doublet 1 ชุด (นอกเหนือจากสัญญาณอื่น ๆ) ใน NMR สเปกตรัม



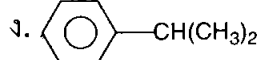
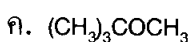
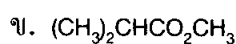
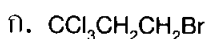
3. จงทำนายว่า NMR สเปกตรัมของสารประกอบต่อไปนี้ประกอบขึ้นด้วย singlet และ doublet อย่างละกี่พีค



4. สารประกอบตัวใดแสดงสัญญาณ NMR เป็น triplet (นอกเหนือจากสัญญาณอื่น ๆ) ใน NMR สเปกตรัม

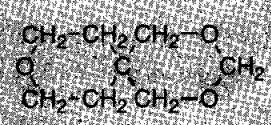


5. จงทำนาย multiplicity ของโปรตอนแต่ละชนิดในโครงสร้างต่อไปนี้

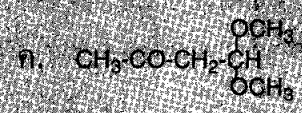
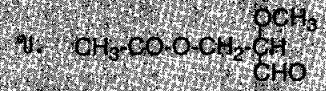


6. จงบอกความแตกต่างของ 1-chlorobutane, 2-chlorobutane, 1-chloro-2-methylpropane และ 2-chloro-2-methylpropane ซึ่งสารประกอบทั้งสี่เป็นไอโซเมอร์กันโดยใช้รูปแบบของ spin-spin splitting

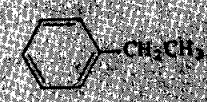
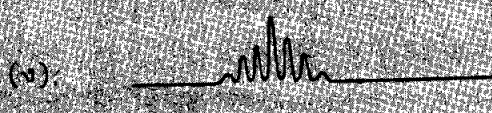
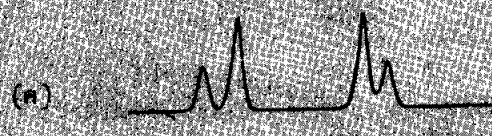
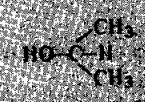
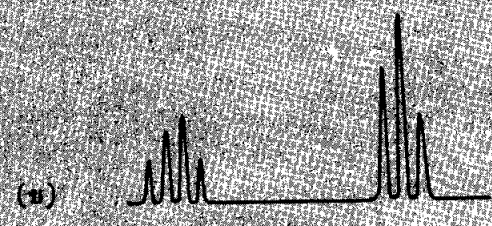
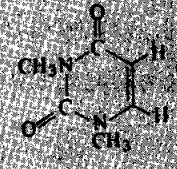
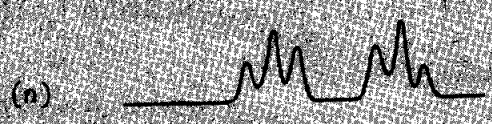
7. จงบอกจำนวนเทิร์นเทิลนิกซ์ในสารประกอบต่อไปนี้ที่แสดงสัญญาณ NMR เป็น singlet



8. จงบอกสารประกอบตัวใดซึ่ง NMR สเปกตรัมประกอบด้วย triplet และ doublet อย่างละ 1 ชุด (นอกเหนือจากสัญญาณอื่น ๆ)

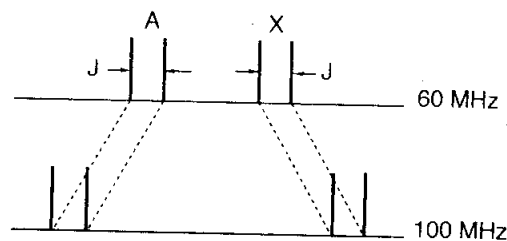


9. จงจับคู่ระหว่างสารประกอบกับรูปแบบ spin-spin splitting ที่ต้องของมัน (สเปกตรัมที่แสดงข้างล่างนี้เป็นเพียงส่วนหนึ่งของสเปกตรัมจริงของสารประกอบเหล่านี้)



## 8. Coupling constant

ใน NMR สเปกตรัมระยะห่างระหว่างเส้นในสัญญาณแต่ละชุดถูกเรียกว่า coupling constant มักเขียนแทนด้วยอักษร  $J$  สำหรับ coupling constant ระหว่างโปรตอน  $H_a$  และ  $H_b$  จะเขียนแทนด้วย  $J_{ab}$  โดยปกติ coupling constant เป็นเครื่องหมายลบของ spin-spin coupling และนิยมวัดกันในหน่วยเฮิร์ตซ์ (Hz) ค่า coupling constant จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น แม้หลักภายนอกที่ใช้ซึ่งต่างจากค่า chemical shift ในหน่วยเฮิร์ตซ์ ด้วยเหตุนี้ไม่ว่าจะบันทึกสเปกตรัมโดยใช้ 60 MHz สเปกโตรมิเตอร์หรือ 100 MHz สเปกโตรมิเตอร์ค่า coupling constant จะเท่าเดิมดังแสดงในรูปที่ 8.31 เราสามารถบอกความแตกต่างระหว่างสัญญาณซึ่งเกิดจาก coupling กับสัญญาณซึ่งเกิดจากมีค่า chemical shift ที่แตกต่างกันโดยทำการบันทึกสเปกตรัม 2 ครั้งด้วยสเปกโตรมิเตอร์ที่มีความถี่ต่างกัน แล้วทำการวัดระยะห่างระหว่างสัญญาณที่สงสัยในหน่วยเฮิร์ตซ์ ถ้าเป็นระยะห่างระหว่างสัญญาณที่เกิดจาก coupling จะมีค่าเท่าเดิม ส่วนระยะห่างระหว่างสัญญาณที่เกิดจาก chemical shift จะมีค่าแปรเปลี่ยนไปตามความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้



รูปที่ 8.31 ค่า coupling constant ( $J$ )

สเปกตรัมซึ่งประกอบขึ้นด้วยสัญญาณเรโซแนนซ์หลายชุดในบางครั้งสามารถวิเคราะห์หาสัญญาณเรโซแนนซ์ซึ่งเกิดจากโปรตอนที่ couple กันโดยการวัด coupling constant เพราะสัญญาณเรโซแนนซ์ซึ่งมีค่า coupling constant เท่ากันมักเกิดจากโปรตอนที่ couple กัน สำหรับโปรตอนค่า coupling constant มักมีค่าไม่เกิน 20 Hz ค่า coupling constant ของโปรตอนชนิดต่าง ๆ ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 9 ภาคผนวกที่ 3

สถานการณ์ที่ 8

1.  $^1J$  coupling constant (J) ของ dipole ดังแสดงปรากฏเป็นค่าอะไร ระหว่าง X กับ Y คูณ  $\times 2$



- 2. จงบอกชื่อสารประกอบ 2 ชนิด couple กันเป็น
  - ก. โปรตอนที่มี couple กันจะต้องมีผลเป็นผลเป็นลบ
  - ข. โปรตอนที่มี couple กันจะมีผลเป็นผลบวก
  - ค. โปรตอนที่มี couple กันจะมีผลเป็นผลบวก
  - ง. โปรตอนที่มี couple กันจะมีผลเป็นผลลบ
  - จ. โปรตอนที่มี couple กันจะมีผลเป็นผลบวก

9. ปัจจัยที่ทำให้ค่า coupling constant เปลี่ยนแปลง

coupling ซึ่งพบกันเสมอมี 3 ชนิดดังนี้

9.1 Geminal coupling (H-C-H)

geminal หรือ two-bond coupling จะเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์  $^2J_{H-C-H}$  หรือ  $J_{gem}$  โดยทั่วไป  $J_{gem}$  จะมีเครื่องหมายเป็นลบและมีค่า  $J = -14 \rightarrow +3$  Hz geminal coupling จะปรากฏให้เห็นเฉพาะในสเปกตรัมซึ่งโปรตอน 2 อะตอมที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมเดียวกันเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กแตกต่างกัน อย่างไรก็ตามการวัด  $J_{gem}$  ในโมเลกุล เช่น มีเทนจะสามารถทำได้เช่นกัน โดยแทนที่โปรตอน 1 ตัวด้วยดิวเทอเรียมอะตอม จากนั้นทำการวัด geminal coupling ระหว่าง H และ D ค่า  $J_{gem}$  ที่วัดได้ในกรณีนี้จะสัมพันธ์กับ coupling constant ระหว่างโปรตอนดังนี้

$$J_{HH} = 6.55 J_{HD}$$

ปัจจัยที่ทำให้  $J_{gem}$  เปลี่ยนแปลงมีดังนี้

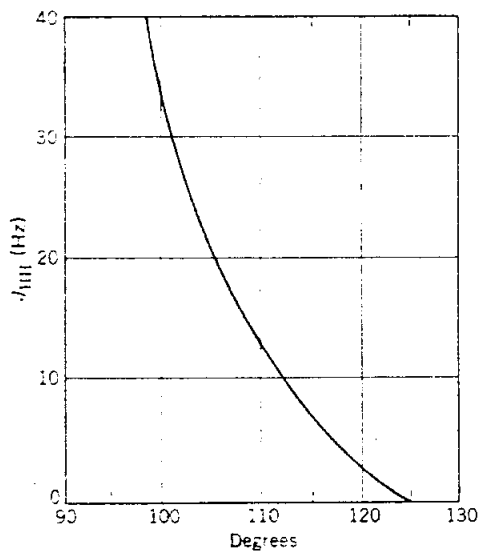
- ก. อิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมข้างเคียง
- ใน  $R-CH_2-X$  ค่า  $J_{gem}$  จะเพิ่มเมื่อเพิ่มอิเล็กโตรเนกาติวิตีของ X ดังในตัวอย่างต่อไปนี้

	$^2J$ (Hz)
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}_2\text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-12.4
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HFC} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-9.6
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{HCIC} \\   \\ \text{H} \end{array}$	-10.8

ส่วนใน  $\text{R-CH}_2\text{-}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{-X}$  ค่า  $J_{\text{gem}}$  จะลดลงเมื่อเพิ่มอิเล็กโตรเนกาติวิตีของ X

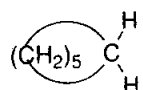
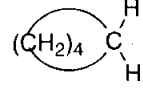
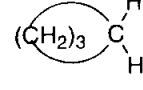
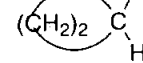
ข. มุม H-C-H

ความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $J_{\text{gem}}$  กับมุม H-C-H ( $\theta$ ) ดังแสดงในรูปที่ 8.32 ความสัมพันธ์นี้อาจแปรเปลี่ยนกับปัจจัยอื่นๆ อีก ดังนั้นจึงควรนำไปใช้ด้วยความระมัดระวัง



รูปที่ 8.32 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $J_{\text{gem}}$  กับมุม H-C-H

จะเห็นได้ว่าเมื่อมุม H-C-H มีขนาดใหญ่ขึ้นค่า  $J_{\text{gem}}$  จะเพิ่มขึ้น (คือเป็นบวกมากขึ้น) ผลดังกล่าวนี้จะสังเกตเห็นได้ในสารประกอบไซคลิกดังแสดงข้างล่างนี้ โดยปกติสารประกอบไซคลิกที่มีวงขนาดเล็ก มุม  $\theta$  จะมีขนาดใหญ่ ดังนั้นค่า  $J_{\text{gem}}$  จึงเป็นบวกมากขึ้น

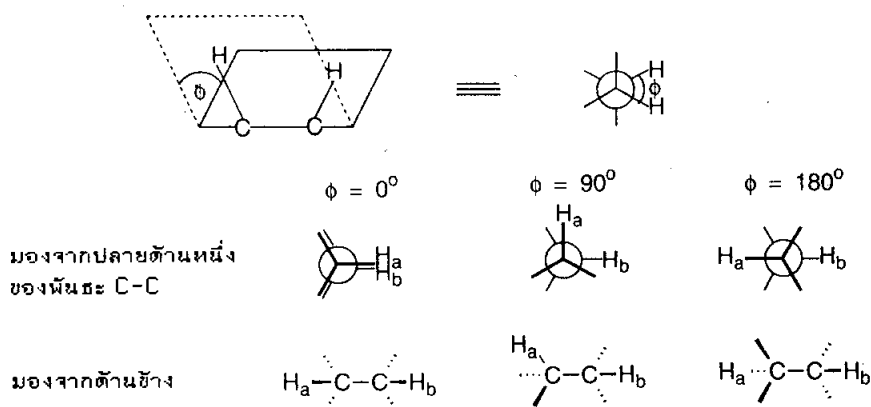
	$^2J$ (Hz)
	-13
	-10.5
	-9
	-4.3

### 9.2 Vicinal coupling (H-C-C-H)

vicinal หรือ three-bond coupling เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์  $^3J_{\text{H-C-C-H}}$  หรือ  $J_{\text{vic}}$  vicinal coupling จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับสเตอริโอเคมีของโมเลกุลได้มากที่สุด โดยทั่วไป  $J_{\text{vic}}$  จะมีเครื่องหมายเป็นบวก ในสารประกอบอะไซคลิก  $J_{\text{vic}}$  จะมีค่าโดยเฉลี่ย 7 Hz ปัจจัยที่ทำให้  $J_{\text{vic}}$  เปลี่ยนแปลงมีดังนี้

ก. มุมไดฮีดรัล (dihedral angle)

มุมไดฮีดรัล ( $\phi$ ) เป็นมุมระหว่างระนาบ  $\text{H}_a\text{-C-C}$  กับระนาบ  $\text{C-C-H}_b$  มุมนี้สามารถมองเห็นได้ชัดเจนยิ่งขึ้นจากปลายด้านใดด้านหนึ่งของพันธะซึ่งเชื่อมคาร์บอน 2 อะตอมที่วิชนัลโปรตอนเกาะติดอยู่ดังแสดงข้างล่างนี้



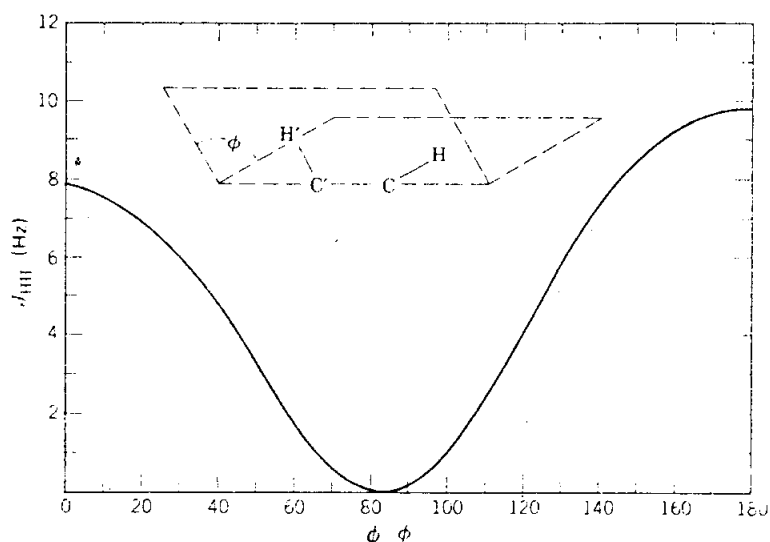
ความสัมพันธ์ระหว่าง  $J_{\text{vic}}$  กับมุมไดฮีดรัล ( $\phi$ ) จะเป็นไปตามสมการของ Karplus

ดังนี้

$$J = \begin{cases} 8.5 \cos^2 \phi - 0.28 & 0 < \phi < 90^\circ \\ 9.5 \cos^2 \phi - 0.28 & 90^\circ < \phi < 180^\circ \end{cases}$$



ความสัมพันธ์ดังกล่าวนี้สามารถแสดงให้เห็นในรูปของกราฟดังนี้

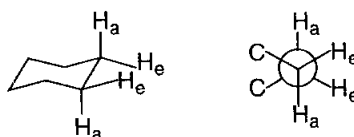


รูปที่ 8.33 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $J_{vic}$  กับมุมไดฮีดรัล ( $\phi$ )

จากกราฟจะเห็นได้ว่า  $J_{vic}$  จะมีค่าสูงสุดเมื่อมุม  $\phi = 180^\circ$   $J_{vic}$  จะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อมุม  $\phi = 0^\circ$  และ  $J_{vic}$  จะมีค่าต่ำสุดเมื่อมุม  $\phi = 90^\circ$

ในหมู่เอทิลแม้การหมุนรอบพันธะ C-C จะเกิดอย่างอิสระ แต่หมู่เอทิลชอบที่จะอยู่ในสแตกเกอร์คอนฟอร์เมชันซึ่งมีมุมไดฮีดรัล  $60^\circ$ ,  $120^\circ$  และ  $180^\circ$  ดังนั้น  $J_{vic}$  ของหมู่เอทิลซึ่งมีค่า 6-7 Hz จึงเป็นเพียงค่าเฉลี่ยของ  $J_{vic}$  ที่มีมุมไดฮีดรัล  $60^\circ$ ,  $120^\circ$  และ  $180^\circ$

ในระบบที่แข็งแรงแรง  $J_{vic}$  ที่ปรากฏจะไม่ใช่ค่าเฉลี่ย ตัวอย่างเช่นในไซโคลเฮกเซน จะมี vicinal coupling 3 ชนิดคือ axial-axial coupling constant ( $J_{aa}$ ) ซึ่งมีค่าสูงเพราะมุม  $\phi_{aa}$  เข้าใกล้  $180^\circ$  axial-equatorial และ equatorial-equatorial coupling constant ( $J_{ae}$  และ  $J_{ee}$  ตามลำดับ) ซึ่งมีค่าต่ำกว่า  $J_{aa}$  เพราะมุม  $\phi_{ae}$  และ  $\phi_{ee}$  เข้าใกล้  $60^\circ$  มุมไดฮีดรัลในไซโคลเฮกเซนจะเห็นได้ชัดเจนขึ้นจากนิวแมนโพรเจกชันดังแสดงข้างล่างนี้

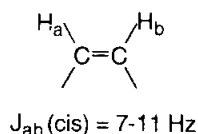
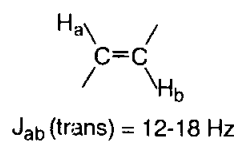


ถ้าเราทราบค่ามุมไดฮีดรัลจะสามารถใช้กราฟหรือสมการของ Karplus ทำนายขนาดของ coupling constant ในทางกลับกันถ้าทราบค่า coupling constant จะสามารถทำนายค่ามุมไดฮีดรัลได้ ค่าที่ทำนายมักจะใกล้เคียงกับค่าที่พบจริงดังแสดงในตารางที่ 8.2

ตารางที่ 8.2 coupling constant (Hz) ในวงขนาดหกเหลี่ยม (6-membered ring)

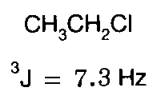
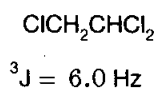
ค่าที่วัดได้จากกราฟ Karplus	ค่าที่เป็นจริง	
	ค่าปกติ	ช่วงที่พบ
$J_{aa}$ ( $\phi_{aa}=180^\circ$ ) 9	8-10	8-14
$J_{ae}$ ( $\phi_{ae}=60^\circ$ ) 1.8	2-3	1-7
$J_{ee}$ ( $\phi_{ee}=60^\circ$ ) 1.8	2-3	1-7

นอกจากนี้ยังสามารถดัดแปลงสมการ Karplus เพื่อหา vicinal coupling ในโอลิฟินจากการคำนวณจะพบว่า coupling constant ของทรานส์โอลิฟินิกโปรตอน ( $\phi=180^\circ$ ) มีค่ามากกว่า coupling constant ของซิสโอลิฟินิกโปรตอน ( $\phi=0^\circ$ ) ดังนี้



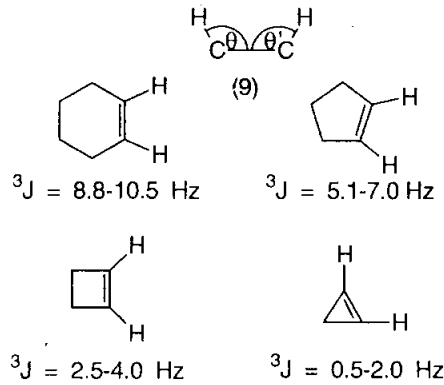
ข. อิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมใกล้เคียง

ถ้ามีอะตอมที่สามารถดึงอิเล็กตรอนเกาะอยู่ที่คาร์บอนอะตอมเดียวกับที่วิชนัลโปรตอนเกาะอยู่ จะมีผลทำให้  $J_{vic}$  ลดลง กล่าวคือยังความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของอะตอมมีมากขึ้น ค่า  $J_{vic}$  จะยิ่งลดลงดังในตัวอย่างต่อไปนี้



ค. มุมระหว่างพันธะ

ในโครงสร้าง (9)  $J_{vic}$  จะลดลงเมื่อมุม  $\theta$  และ  $\theta'$  มีขนาดเพิ่มขึ้น ความสัมพันธ์ในลักษณะเช่นนี้จะเห็นได้จาก coupling constant ของซิสโอลิฟินิกโปรตอนในไซคลิกอัลคีน เพราะเมื่อขนาดของวงลดลงมุม  $\theta$  และ  $\theta'$  จะมีขนาดเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่า  $J_{vic}$  จะลดลงดังแสดงในตัวอย่างต่อไปนี้



ดังนั้นถ้าทราบ coupling constant ของโอลิฟินิกโปรตอนจะสามารถทำนายขนาดของวงซึ่งมีพันธะคู่ 1 พันธะประกอบอยู่ได้

#### ง. ความยาวพันธะ

ในสารประกอบชนิดไม่อิ่มตัวและสารประกอบอะโรเมติกขนาดของ vicinal coupling constant จะลดลงเมื่อพันธะ C-C ซึ่งกั้นอยู่ระหว่างเวกซ์ลโปรตอนมีความยาวเพิ่มขึ้น ในเบนซีนความยาวของพันธะ C-C จะมีค่าอยู่ระหว่างความยาวของพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ ด้วยเหตุนี้ coupling constant ของออร์โทโปรตอนในเบนซีน ( $J$  ประมาณ 8 Hz) จึงมีค่าต่ำกว่า coupling constant ของซีสโอลิฟินิกโปรตอนในไซโคลเฮกเซน ( $J = 8.8-10.5$  Hz)

#### 9.3 Long-range coupling

โดยปกติ coupling จะเกิดขึ้นได้เมื่อโปรตอนอยู่ห่างกันไม่เกิน 3 พันธะ อย่างไรก็ตามในระบบพายเช่นในโอลิฟิน, อะเซทิลีน, สารประกอบอะโรเมติก, สารประกอบเฮเทอโรอะโรเมติกและในระบบวงที่มีความเครียด (strained ring system) เช่นในวงขนาดเล็กหรือใน bridged ring coupling อาจเกิดผ่าน 4 พันธะหรือมากกว่า 4 พันธะได้เรียก coupling ชนิดนี้ว่า long-range coupling โดยปกติ long-range coupling จะมีค่า  $J$  ค่อนข้างต่ำ ข้อควรสังเกต long-range coupling จะเกิดขึ้นได้ภายใต้ 2 เงื่อนไขใหญ่ ๆ ดังนี้

1. โมเลกุลจะต้องประกอบด้วยพันธะ (multiple bond) 1 หรือมากกว่า 1 พันธะกั้นอยู่ระหว่างโปรตอนที่ couple กันหรือ

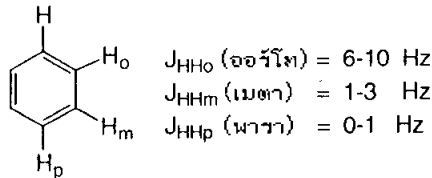
2. โมเลกุลจะต้องมีโครงสร้างที่แข็งแรงและโปรตอนทั้ง 2 ที่ couple กันจะต้องมีการจัดตัวในรูป w

เป็นที่ทราบกันแล้วว่าอิเล็กตรอนคู่ (electron pair) ในพันธะ (ซึ่งได้แก่พันธะคู่หรือพันธะสาม) จะมีพฤติกรรมที่แตกต่างไปจากอิเล็กตรอนคู่ในพันธะเดี่ยว กล่าวคือนอกจากความแตกต่างในรูปร่างทางเรขาคณิต (geometry), ไฮบริดไดเซชัน และ s-character แล้วอิเล็กตรอนในพันธะจะเกิดการไม่ประจำที่ผ่านออร์บิทัลอื่น ๆ ในโมเลกุลได้ง่ายกว่าอิเล็ก-

ตรอนในพันธะเดี่ยว เนื่องจากการไม่ประจำที่ของอิเล็กตรอนในพหุพันธะทำให้ coupling ซึ่งเกิดขึ้นจากผลของสปินที่ส่งผ่านอิเล็กตรอนชนิดนี้สามารถเกิดผ่านพันธะมากกว่า 3 พันธะ long-range coupling ชนิดนี้มักพบเห็นได้บ่อยใน 3 ระบบคือระบบอะโรเมติก, ระบบอัลโลลิก และระบบซอมอัลโลลิก

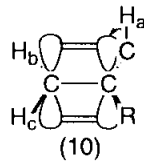
### 9.3.1 ระบบอะโรเมติก

long-range coupling ในเบนซีนจะมีขนาดเล็กลงเมื่อพันธะที่คั่นอยู่ระหว่างโปรตอน ที่ couple กันมีจำนวนเพิ่มขึ้นดังนี้

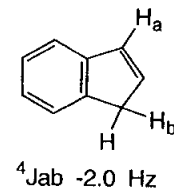
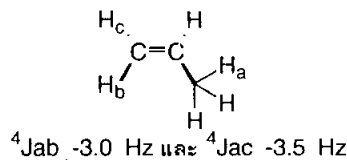
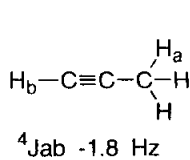
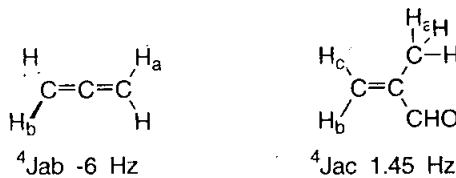


### 9.3.2 ระบบอัลโลลิก (HC-C=CH)

allylic coupling จะมีค่า  $^4J$  อยู่ในช่วง 0-3 Hz ในระบบอัลโลลิก (10) เมื่อพันธะ C-Ha อยู่ในลักษณะขนานกับพายออร์บิทัลของพันธะคู่ overlap จะเกิดขึ้นได้ดีทำให้ coupling ซึ่งเกิดผ่านพันธะเหล่านี้เกิดได้ดีขึ้นด้วย ดังนั้น  $^4J$  จะมีค่าสูง (คือ 2-3 Hz) แต่ถ้าพันธะ C-Ha อยู่ในลักษณะตั้งฉากกับพายออร์บิทัลของพันธะคู่  $^4J$  จะมีค่าต่ำ



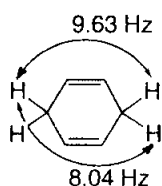
ตัวอย่างของสารประกอบที่แสดง allylic coupling มีดังนี้



ในโครงสร้าง (10)  $J_{ab}$  คือ allylic coupling constant แบบซิสซอยด์ (cisoid) ซึ่งมีค่า 0–1.5 Hz ส่วน  $J_{ac}$  คือ allylic coupling constant แบบทรานส์ซอยด์ (transoid) ซึ่งมีค่า 1.6–3.0 Hz ความแตกต่างของค่า allylic coupling constant แบบซิสซอยด์และแบบทรานส์ซอยด์มีประโยชน์ในการกำหนดโครงสร้างของโมเลกุล อย่างไรก็ตาม coupling ชนิดนี้จะเชื่อถือไม่ได้มากนัก

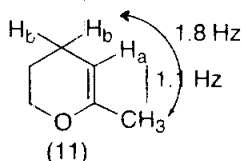
### 9.3.3 ระบบฮอมออัลไลค (HC-C=C-CH)

โดยทั่วไป homoallylic coupling constant ( $^5J$ ) จะมีค่าอยู่ในช่วง 0–2 Hz เนื่องจากค่า homoallylic coupling constant ขึ้นอยู่กับลักษณะการจัดตัวของพันธะ C-H 2 พันธะที่ couple กัน เมื่อเทียบกับพันธะซึ่งกันอยู่ระหว่างพันธะ C-H ทั้ง 2 พันธะนี้ ดังนั้น  $^5J$  อาจมีค่าสูงผิดปกติเช่นที่พบใน 1,4-cyclohexadiene ซึ่งมี homoallylic coupling constant แบบซิสซอยด์ และแบบทรานส์ซอยด์มีค่า 9.63 และ 8.04 Hz ตามลำดับ

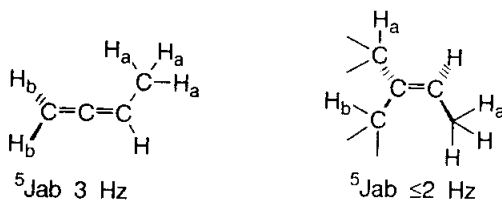


1,4-cyclohexadiene

เป็นที่น่าสังเกตว่า homoallylic coupling อาจมีค่ามากกว่า allylic coupling เช่นในโครงสร้าง (11) allylic coupling constant,  $^4J_{CH_3-Ha}$  มีค่า 1.1 Hz ส่วน homoallylic coupling constant,  $^5J_{CH_3-Hb}$  มีค่า 1.8 Hz



ตัวอย่างของสารประกอบที่แสดง homoallylic coupling constant มีดังนี้

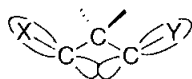


นอกจากระบบทั้งสามที่ได้กล่าวข้างต้นนี้ long-range coupling ซึ่งเกิดผ่านพันธะ ยังอาจพบในระบบอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 8.3

ตารางที่ 8.3 long-range coupling ซึ่งเกิดผ่านพหุพันธะในสารประกอบชนิดต่าง ๆ

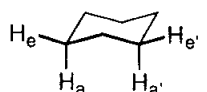
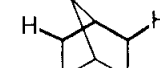

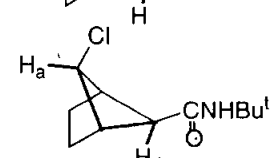
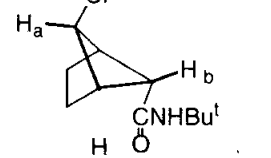
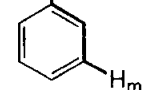
สารประกอบ	จำนวนพันธะที่คั่นอยู่ระหว่างโปรตอนที่ couple กัน (n)	$^nJ$ (Hz)
$\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$	5	$\pm 1$
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	5	+2.2
$\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	6	+1.3
$\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$	7	+1
$\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$	9	+0.4

อีกเงื่อนไขหนึ่งสำหรับการเกิด long-range coupling คือออร์บิทัลซึ่งเชื่อมอยู่ระหว่าง 2 นิวเคลียสที่ couple กันจะต้องมีการจัดตัวเป็นรูป w การจัดตัวเช่นนี้จะพบในโมเลกุลที่มีโครงสร้างแข็งเกร็ง

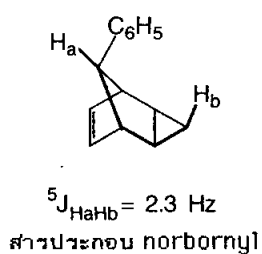
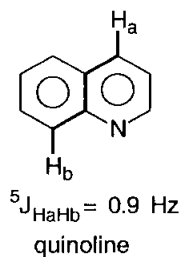


ในโครงสร้างรูป w coupling ระหว่างนิวเคลียส X และ Y จะถูกส่งผ่านส่วนปลายของออร์บิทัล C-X และ C-Y ที่ overlap กัน ด้วยเหตุนี้ long-range coupling ที่เกิดขึ้นในกรณีนี้จึงเสมือนเกิดผ่าน 3 พันธะเท่านั้น ตัวอย่าง long-range coupling ซึ่งเกิดผ่านการจัดตัวในรูป w ดังแสดงในตารางที่ 8.4

ตารางที่ 8.4 long-range coupling ซึ่งเกิดจากการจัดตัวในรูป w

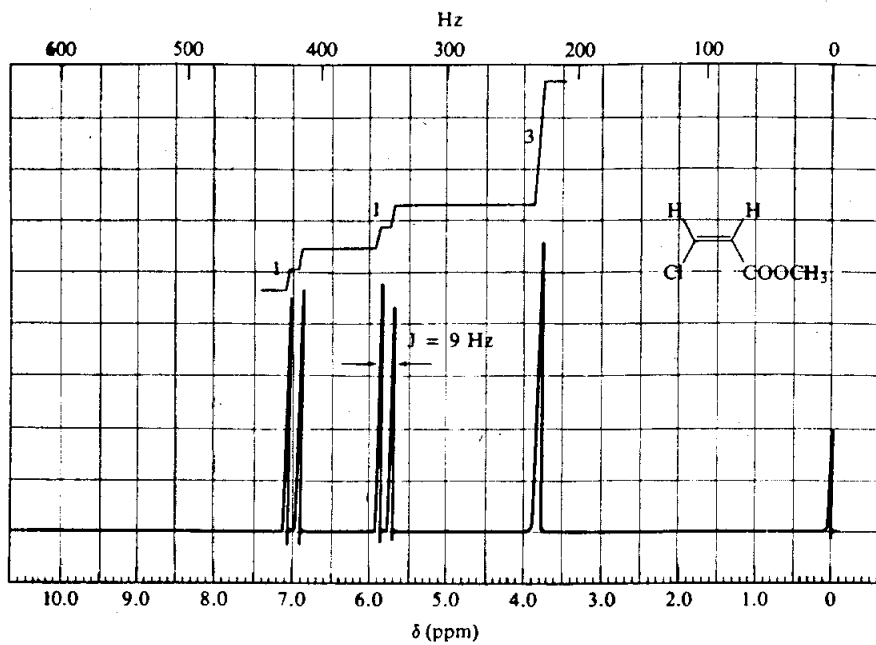
สารประกอบ	โปรตอนที่ couple กัน	$^4J$ (Hz)
	$\begin{cases} ee' \\ ea' (ae') \\ aa' \end{cases}$	$\begin{cases} +1.8 \\ -0.4 \\ -0.9 \end{cases}$ ไม่อยู่ในรูป w
	H-H	1
	H-H	7-8
	$H_a-H_b$	7
	$H_a-H_b$	<0 (ไม่อยู่ในรูป w)
	$H-H_m$	1-3

long-range coupling ซึ่งมีลักษณะพิเศษจะพบในสารประกอบ quinoline และ norbornyl coupling ในสารประกอบเหล่านี้เกิดขึ้นได้แม้พันธะที่เชื่อมต่อระหว่างโปรตอนที่อยู่ไกลกันจะมีลักษณะคดเคี้ยวไม่เป็นรูป w ก็ตาม เพราะพันธะที่คั่นอยู่ระหว่างโปรตอนที่อยู่ไกลกันมีการจัดตัวในระนาบเดียวกันทำให้เกิด overlap กันได้ดี



### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 9

1. จงบอกปัจจัยที่มีผลต่อค่า vicinal coupling constant
2. จงบอกความแตกต่างระหว่าง allylic coupling กับ homoallylic coupling
3. จงยกตัวอย่างโมเลกุลที่มีโปรตอน couple กันในลักษณะดังต่อไปนี้
  - ก. geminal coupling
  - ข. vicinal coupling
  - ค. long-range coupling
  - ง. allylic coupling
  - จ. homoallylic coupling
  - ฉ. long-range coupling ซึ่งเกิดผ่านการจัดตัวในรูป W
4. จงทำนาย NMR สเปกตรัมของ methyl-(E)-3-chloroacrylate ถ้า NMR สเปกตรัมของ methyl-(Z)-3-chloroacrylate ดังแสดงข้างล่างนี้





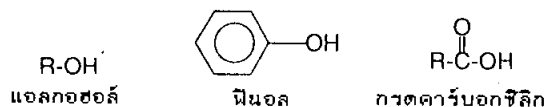
## 10. โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับเฮเทอโรอะตอม

โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับเฮเทอโรอะตอมจะมีลักษณะแตกต่างจากโปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับคาร์บอนอะตอมดังนี้

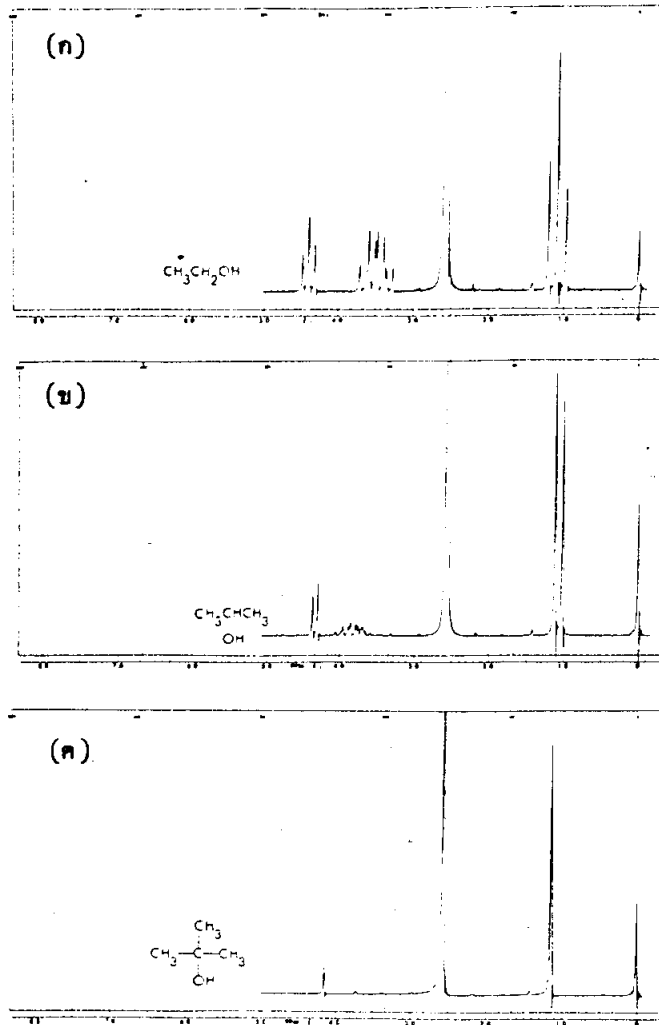
1. โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับเฮเทอโรอะตอมสามารถแลกเปลี่ยนได้ง่าย
  2. โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับเฮเทอโรอะตอมสามารถก่อพันธะไฮโดรเจนได้ และ
  3. โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับเฮเทอโรอะตอมอาจเกิด decouple เพียงบางส่วนหรือเกิด decouple อย่างสมบูรณ์กับเฮเทอโรอะตอมซึ่งมีสมบัติที่เรียกว่า electric quadrupole moment
- ของโปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับเฮเทอโรอะตอมดังแสดงในตารางที่ 5 ในภาคผนวกที่ 3

### 10.1 โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับออกซิเจน

โปรตอนที่เกี่ยวข้องอยู่กับออกซิเจน (O-H) จะพบได้ในสารอินทรีย์ 3 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ แอลกอฮอล์ ฟีนอล และกรดคาร์บอกซิลิก



ในสารละลายซึ่งมีสารเจือปนที่มีสภาพเป็นกรดอยู่ การแลกเปลี่ยนโปรตอนระหว่างหมู่ -OH ของโมเลกุลต่าง ๆ จะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ดังนั้นโปรตอนจะไม่เกี่ยวข้องอยู่กับออกซิเจนนานพอที่จะทำให้โปรตอนได้รับอิทธิพลจากการจัดตัวของโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง จึงไม่มี coupling เกิดขึ้น ในกรณีเช่นนี้สัญญาณเรโซแนนซ์ของ O-H โปรตอน (หรือที่เรียกว่าไฮดรอกซิลโปรตอน) จะเป็น singlet ซึ่งมีลักษณะกว้างกว่าสัญญาณของ C-H โปรตอน ตัวอย่างเช่น O-H โปรตอนของแอลกอฮอล์ใน  $\text{CCl}_4$  และ  $\text{CHCl}_3$  จะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์เป็น singlet อย่างไรก็ตามตัวทำละลายเช่น dimethyl sulfoxide (DMSO) จะทำให้กระบวนการแลกเปลี่ยน O-H โปรตอนเกิดช้าลงจนสามารถสังเกตเห็น coupling ของ O-H โปรตอนกับโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงได้ (H-C-O-H) ในกรณีนี้ค่า  $\nu$  จะเท่ากับ 4-7 Hz ตัวอย่างเช่นในสารละลาย DMSO O-H โปรตอนของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิจะเกิดเป็น triplet ส่วน O-H โปรตอนของแอลกอฮอล์ทุติยภูมิและแอลกอฮอล์ตติยภูมิจะเกิดเป็น doublet และ singlet ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 8.34



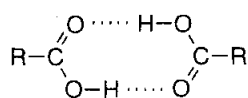
รูปที่ 8.34 NMR สเปกตรัมของแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ, แอลกอฮอล์ทุติยภูมิและแอลกอฮอล์ตติยภูมิใน dimethyl sulfoxide (สัญญาณที่  $\delta$  2.6 เกิดจากโปรตอนของ dimethyl sulfoxide)

ถ้า chemical shift ของไฮดรอกซิลโปรตอนขึ้นอยู่กับความเข้มข้น, ชนิดของตัวทำละลายและอุณหภูมิที่ใช้วัดสเปกตรัม เพราะปัจจัยทั้งสามนี้มีผลต่ออัตราการแลกเปลี่ยนของไฮดรอกซิลโปรตอนและความเข้มแรงของพันธะไฮโดรเจน ดังนั้นไฮดรอกซิลโปรตอนจึงมีตำแหน่งไม่แน่นอนในสเปกตรัม ภายใต้สภาวะปกติที่ใช้วัดสเปกตรัมไฮดรอกซิลโปรตอนของสารอินทรีย์ต่าง ๆ จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ค่า chemical shift ดังนี้

ก. ไฮดรอกซิลโปรตอนของแอลกอฮอล์เกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta$  2–4 ppm

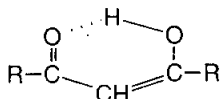
ข. ไฮดรอกซิลโปรตอนของฟีนอลเกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta$  4.0–7.5 ppm ในลักษณะ singlet ที่คมชัด เพราะในฟีนอลการแลกเปลี่ยนของไฮดรอกซิลโปรตอนเกิดรวดเร็วมาก สำหรับฟีนอลที่มีหมู่คาร์บอนิลอยู่ในตำแหน่งออร์โธ ไฮดรอกซิลโปรตอนในฟีนอลชนิดนี้จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กที่ต่ำมากคือที่  $\delta$  10.0–12.0 ppm เพราะเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุล

ค. ไฮดรอกซิลโปรตอนของกรดคาร์บอกซิลิกจะเกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta$  10.0–14.0 ppm เพราะกรดคาร์บอกซิลิกมักอยู่ในรูปไดเมอร์ในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วแม้สารละลายจะเจือจางมาก ๆ ก็ตาม ในตัวทำละลายที่มีขั้วการเกิดไดเมอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกจะลดลง ดังนั้นตำแหน่งของไฮดรอกซิลโปรตอนจึงอาจเปลี่ยนแปลงไป



กรดคาร์บอกซิลิกในรูปไดเมอร์

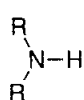
ง. ไฮดรอกซิลโปรตอนของอินอลใน  $\beta$ -diketone เกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta$  16.6 ppm เพราะในสารประกอบชนิดนี้พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลที่เกิดขึ้นมีความแข็งแรงมาก



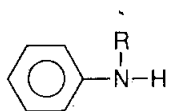
พันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของ  $\beta$ -diketone

## 10.2 โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับไนโตรเจน

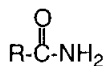
โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับไนโตรเจน (N-H) จะพบได้ในสารอินทรีย์ดังต่อไปนี้



เอมีน



อะนิลีน



เอไมด์



เกลือแอมโมเนียม

เนื่องจากไนโตรเจนมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำกว่าออกซิเจน ด้วยเหตุนี้ N-H โปรตอนจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงกว่า O-H โปรตอนซึ่งอยู่ในโมเลกุลที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกัน ค่า chemical shift ปกติของ N-H โปรตอนมีดังนี้เอมีน ( $\delta$  0.5–3.0 ppm) < อะนิลีน ( $\delta$  3.0–5.0 ppm) < เอไมด์ ( $\delta$  4–7 ppm) < เกลือแอมโมเนียม ( $\delta$  6.0–8.5 ppm) ในทำนอง

เดียวกับ O-H โปรตอนสัญญาณของ N-H โปรตอนจะแปรเปลี่ยนตามการก่อกวนระโยโดรเจน และอัตราการแลกเปลี่ยนของ N-H โปรตอน ดังนั้นค่า chemical shift ของ N-H โปรตอนจึงขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ชนิดของตัวทำละลายและอุณหภูมิเช่นเดียวกับ O-H โปรตอน แต่สัญญาณของ N-H โปรตอนจะค่อนข้างซับซ้อนกว่าเพราะนิวเคลียสของ  $^{14}\text{N}$  มีเลขสปิน  $I=1$  ตามสูตร  $2I+1$  นิวเคลียสของ  $^{14}\text{N}$  จะจัดตัวได้ 3 อย่างในสนามแม่เหล็กภายนอก ดังนั้นนิวเคลียสของ  $^{14}\text{N}$  ควรจะ coupling กับโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับไนโตรเจน ( $>\text{N-H}$ ) และโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับคาร์บอนอะตอมที่อยู่ถัดไป ( $>\text{N-CH}_2$ ) ทำให้เกิดสัญญาณเรโซแนนซ์เป็น triplet ที่มีความเข้มเท่า ๆ กัน ในทางปฏิบัติ coupling ในลักษณะเช่นนี้จะเกิดขึ้นน้อยมากเพราะขึ้นกับปัจจัย 2 อย่างคือ

1. อัตราแลกเปลี่ยนของ N-H โปรตอน และ
2. electric quadrupole moment ของนิวเคลียสของ  $^{14}\text{N}$

ถ้าอัตราการแลกเปลี่ยนของ N-H โปรตอนเกิดอย่างรวดเร็ว N-H โปรตอนจะไม่ couple (หรือจะ decouple) กับไนโตรเจนอะตอมและกับ C-H โปรตอนที่อยู่ถัดไป ( $\text{H}-\text{N}-\text{CH}_2$ ) ด้วยเหตุนี้สัญญาณเรโซแนนซ์ของ N-H โปรตอนจึงเป็น singlet ที่คมชัด ส่วนสัญญาณของ C-H โปรตอนที่อยู่ถัดไปก็ไม่ถูกทำให้แตกออกโดย N-H โปรตอนปรากฏการณ์เช่นนี้มักพบในอะลิฟาติกเอมีนเป็นส่วนใหญ่

ถ้าอัตราการแลกเปลี่ยนของ N-H โปรตอนเกิดด้วยความเร็วปานกลาง N-H โปรตอนจะ decouple เพียงบางส่วนกับไนโตรเจนอะตอม ทำให้สัญญาณของ N-H โปรตอนมีลักษณะกว้าง ส่วนสัญญาณของ C-H โปรตอนที่อยู่ถัดไปยังคงไม่ถูกทำให้แตกออกโดย N-H โปรตอนปรากฏการณ์เช่นนี้จะพบในสเปกตรัมของ N-methyl-p-nitroaniline

ถ้าอัตราการแลกเปลี่ยนของ N-H โปรตอนเกิดช้ามาก สัญญาณของ N-H โปรตอนยังคงมีลักษณะกว้าง เพราะ electric quadrupole moment ของนิวเคลียสของ  $^{14}\text{N}$  จะเร่งการเกิด spin-lattice relaxation ของนิวเคลียสข้างเคียง จึงมีผลทำให้สัญญาณของ N-H โปรตอนมีลักษณะกว้าง อย่างไรก็ตาม coupling ของ N-H โปรตอนกับ C-H โปรตอนที่อยู่ถัดไปจะปรากฏให้เห็นได้ เพราะ coupling ของ N-H โปรตอนกับ C-H โปรตอนที่อยู่ถัดไป ( $\text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{H}$ ) จะมีค่า  $J \sim 5-9 \text{ Hz}$  ขณะที่ coupling ระหว่างนิวเคลียสของ  $^{14}\text{N}$  กับ C-H โปรตอนที่อยู่ถัดไป ( $\text{N}-\text{C}-\text{H}$ ) จะมีค่า  $J$  ต่ำมากจนตัดทิ้งได้ ปรากฏการณ์เช่นนี้จะพบในสเปกตรัมของ pyrroles, indoles, เอไมด์ปฐมภูมิ และเอไมด์ทุติยภูมิและ carbamate ดังแสดงในรูปที่ 8.35

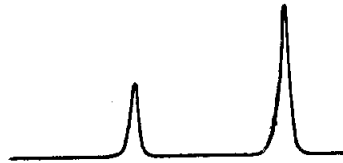
อัตราการแลกเปลี่ยนเกิดช้า



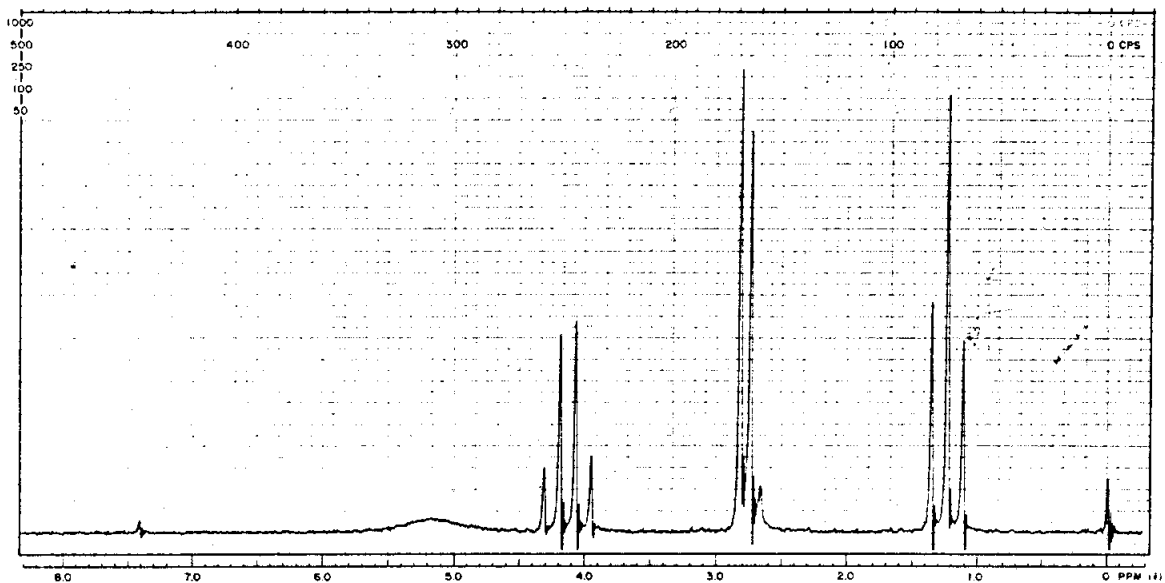
อัตราการแลกเปลี่ยนเกิดปานกลาง



อัตราการแลกเปลี่ยนเกิดเร็ว



รูปที่ 8.35 ส่วนหนึ่งของสเปกตรัมของ  $\text{RCOCH}_2\text{NHR}$  เมื่ออัตราการแลกเปลี่ยน N-H โปรตอนเกิดช้า, ปานกลาง และเร็ว



รูปที่ 8.36 60 MHz NMR สเปกตรัมของ ethyl N-methylcarbamate,  $\text{CH}_3\text{NHCOCH}_2\text{CH}_3$

จากรูปที่ 8.36 สัญญาณที่  $\delta$  5.16 ซึ่งมีลักษณะกว้างเกิดจาก N-H โปรตอน สัญญาณที่  $\delta$  2.78 เป็น doublet ( $\nu$  ประมาณ 5 Hz) เกิดจากเมทิลโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับไนโตรเจนอะตอม ( $>\text{N-CH}_3$ ) โดยเมทิลโปรตอนเหล่านี้เกิด couple กับ N-H โปรตอนได้ทำให้สัญญาณแตกออกเป็น doublet สำหรับเอทอกซีโปรตอน ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$ ) จะเกิดเป็น triplet ที่  $\delta$  1.23 และ quartet ที่  $\delta$  4.14 ส่วนสัญญาณเล็กๆ ที่  $\delta$  2.67 เกิดจากโปรตอนของสารเจือปน

ในเกลือเอมีนอัตราการแลกเปลี่ยน N-H โปรตอนจะเกิดช้ามาก ดังนั้น N-H โปรตอนจึงสามารถ couple กับ C-H โปรตอนที่อยู่ถัดไป ( $\text{H-N}^+-\text{C-H}$ ) ด้วยค่า  $J$  ประมาณ 7 Hz ตัวอย่างเช่นใน  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  สัญญาณของหมู่เมทิลจะเกิดเป็น quartet ที่มีค่า  $J = 7.4$  Hz นอกจากนี้ในบางครั้งสัญญาณของ  $\text{N}^+-\text{H}$  โปรตอนในเกลือเอมีนซึ่งมีลักษณะกว้างจะสามารถมองเห็นว่าประกอบด้วยแถบกว้าง ๆ 3 แถบ แถบเหล่านี้เกิดจากการที่ N-H โปรตอน couple กับนิวเคลียสของ  $^{14}\text{N}$  ( $J$  ประมาณ 50 Hz) นอกจากนี้ยังอาจมองเห็นว่าในแต่ละแถบจะยังเกิดการแตกออกเนื่องจาก N-H โปรตอน couple กับ C-H โปรตอนที่อยู่ถัดไป ( $J$  ประมาณ 7 Hz)

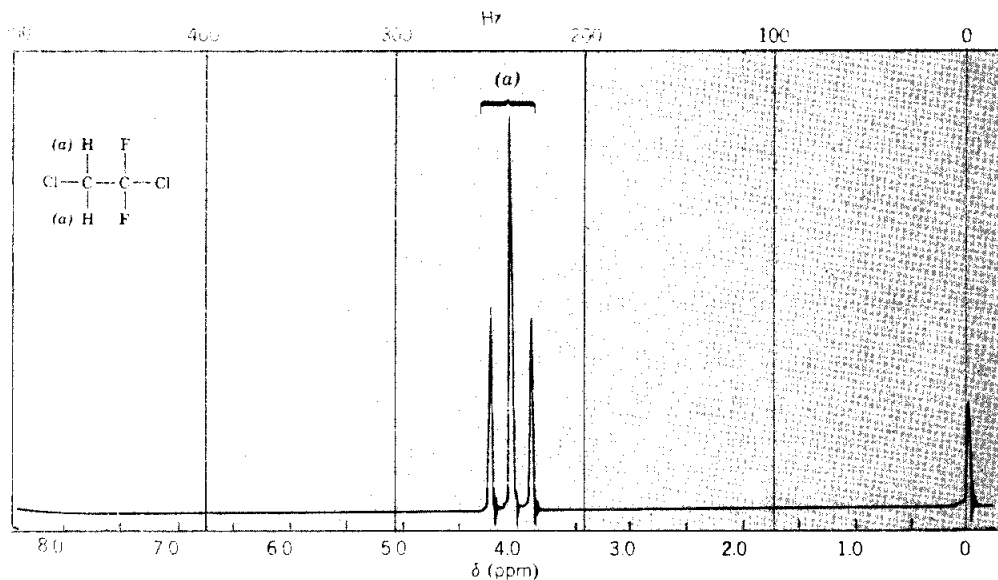
### 10.3 โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับซัลเฟอร์

โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับซัลเฟอร์ (S-H) โดยทั่วไปจะแลกเปลี่ยนด้วยอัตราที่ช้า ดังนั้น S-H โปรตอนจะสามารถ couple กับ C-H โปรตอนที่อยู่ใกล้เคียงโดยมีค่า  $J$  ประมาณ 8 Hz ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ ค่า chemical shift ของ aliphatic และ aromatic sulfhydryl proton จะอยู่ในช่วง  $\delta$  ประมาณ 1.2–1.6 และ  $\delta$  ประมาณ 2.8–3.6 ตามลำดับ นอกจากนี้ค่า chemical shift ของโปรตอนชนิดนี้ยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้น, ชนิดของตัวทำละลายและอุณหภูมิ

### 10.4 โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮโลเจน

นิวเคลียสของคลอรีน โบรมีนและไอโอดีนจะไม่ couple กับโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮโลเจนอะตอมเหล่านี้โดยตรง ( $\text{H-X}$ ) และไม่ couple กับ C-H โปรตอนที่อยู่ใกล้เคียง ( $\text{H-C-X}$ ) เพราะนิวเคลียสของเฮโลเจนเหล่านี้มี electric quadrupole moment ที่มีค่ามาก

สำหรับนิวเคลียสของ  $^{19}\text{F}$  ซึ่งมีเลขสปิน  $I = 1/2$  จะสามารถ couple กับโปรตอนอย่างแรง กฎสำหรับ coupling ของโปรตอนกับฟลูออรีนจะเหมือนกับของโปรตอนกับโปรตอน โดยทั่วไปค่า coupling constant ระหว่างโปรตอนกับฟลูออรีนจะมีขนาดค่อนข้างใหญ่ เช่น geminal coupling,  $\text{H-C-F}$ , จะมีค่า  $J$  ประมาณ 60 Hz ขณะที่ vicinal coupling,  $\text{H-C-C-F}$ , จะมีค่า  $J = 20$  Hz นิวเคลียสของ  $^{19}\text{F}$  จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่ 56.4 MHz และที่ความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก 14,092 เกาส์ ดังนั้นสัญญาณของ  $^{19}\text{F}$  จึงไม่ปรากฏให้เห็นใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมสปินของ  $^{19}\text{F}$  จะถูกทำให้แตกออกด้วยสปินของโปรตอนและฟลูออรีน สำหรับรูปแบบการแตกออกของสัญญาณของ  $^{19}\text{F}$  จะเหมือนกับของโปรตอน

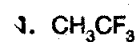
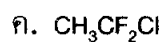
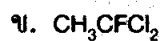
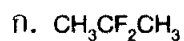


รูปที่ 8.37 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ 1, 2-dichloro-1, 1-difluoroethane ( $J_{\text{HF}} \sim 12$  Hz)

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 10

1. จงบอกลักษณะของสัญญาณ NMR ของโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับออกซิเจน อะตอมและไนโตรเจนอะตอม

2. จงทำนาย <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของสารประกอบต่อไปนี้



### 11. Coupling ระหว่างโปรตอนกับนิวเคลียสอื่น ๆ

นอกจาก <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C และ <sup>19</sup>F ซึ่งได้กล่าวในหัวข้อที่ 10 โปรตอนยังสามารถ couple กับ นิวเคลียสอื่น ๆ เช่น <sup>31</sup>P, <sup>15</sup>N และ <sup>29</sup>Si แต่ coupling ระหว่างโปรตอนกับนิวเคลียสเหล่านี้จะ ขึ้นอยู่กับปัจจัย 3 อย่างดังนี้

1. ความอุดมในธรรมชาติ
2. เลขสปิน และ
3. electric quadrupole moment

### 11.1 ฟอสฟอรัส ( $^{31}\text{P}$ )

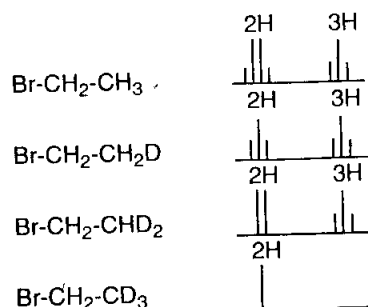
$^{31}\text{P}$  มีความอุดมในธรรมชาติ 100% และมีเลขสปิน  $I=1/2$  ดังนั้นจึงไม่มี electric quadrupole moment multiplicity rule สำหรับ coupling ของโปรตอนกับฟอสฟอรัสจะเหมือนกับของโปรตอนกับโปรตอน แต่ค่า coupling constant ของโปรตอนกับฟอสฟอรัสจะมีขนาดใหญ่กว่าคือ  $J_{\text{H-P}}$  ประมาณ 200–700 Hz ส่วน  $J_{\text{H-C-P}} = 0.5-20$  Hz นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตเห็น coupling ของโปรตอนกับฟอสฟอรัส ซึ่งเกิดผ่านพันธะอย่างน้อย 4 พันธะได้ นิวเคลียสของ  $^{31}\text{P}$  จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่และความเข้มสนามแม่เหล็กที่เหมาะสม

### 11.2 คาร์บอน ( $^{13}\text{C}$ )

$^{13}\text{C}$  มีความอุดมในธรรมชาติเพียง 1.1% ของ  $^{12}\text{C}$  และมีเลขสปิน  $I=1/2$  สัญญาณซึ่งเกิดจาก coupling ของโปรตอนกับนิวเคลียสของ  $^{13}\text{C}$  จะปรากฏให้เห็นเป็น  $^{13}\text{C}$  satellite peak ที่มีความเข้มต่ำอยู่ขนาด 2 ข้างของสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่มีความเข้มสูง ค่า coupling constant ของ  $\text{H-}^{13}\text{C}$  จะขึ้นกับไฮบริดไดเซชันของ  $^{13}\text{C}$  กล่าวคือ  $J_{\text{sp}^3}$  ประมาณ 120 Hz,  $J_{\text{sp}^2}$  ประมาณ 170 Hz และ  $J_{\text{sp}}$  ประมาณ 250 Hz นอกจากนี้โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับ  $^{13}\text{C}$  อะตอมจะถูกทำให้แตกออกโดยโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับ  $^{12}\text{C}$  อะตอมซึ่งอยู่ติดกันโดยมีค่า  $\text{H-}^{13}\text{C-}^{12}\text{C-H}$  coupling constant โดยปกติประมาณ 7 Hz

### 11.3 ดิวเทอเรียม ( $^2\text{H}$ หรือ $\text{D}$ )

โดยปกติดิวเทอเรียมอะตอมจะถูกใส่เข้าไปในโมเลกุลเพื่อช่วยในการกำหนดโปรตอนที่มีสภาพเป็นกรดของหมู่ฟังก์ชันบางหมู่หรือเพื่อทำให้สเปกตรัมง่ายขึ้น  $^2\text{H}$  มีเลขสปิน  $I=1$  และมี electric quadrupole moment ที่มีค่าต่ำ ค่า coupling constant ของดิวเทอเรียมกับโปรตอนมีขนาดเล็กมากกล่าวคือจะมีค่า  $J$  ประมาณ 15% ของค่า  $J$  ประเภทเดียวกันของโปรตอนกับโปรตอน ด้วยเหตุนี้ coupling ระหว่างดิวเทอเรียมกับโปรตอนมักไม่ทำให้เกิดการแตกออกของสัญญาณ NMR ของโปรตอน ตัวอย่างเช่นการแทนที่เมทิลโปรตอนของ ethyl bromide ด้วยดิวเทอเรียมจะมีผลทำให้รูปแบบการแตกออกของเมทิลีนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงเปลี่ยนไปดังนี้





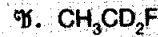
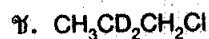
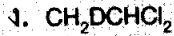
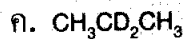
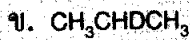
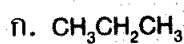
ข้อควรสังเกต multiplicity ของเมทิลีนโปรตอนจะเปลี่ยนจาก quartet ไปเป็น triplet ไปเป็น doublet และในที่สุดไปเป็น singlet เมื่อแทนที่โปรตอนของหมู่เมทิลด้วยดิวเทอเรียม

#### 11.4 ซิลิกอน ( $^{29}\text{Si}$ )

$^{29}\text{Si}$  มีความอุดมในธรรมชาติ 5.1% ของ  $^{28}\text{Si}$  ซึ่งมีความอุดมในธรรมชาติ 100%  $^{29}\text{Si}$  มีเลขสปิน  $I = 1/2$  สำหรับ  $J_{^{29}\text{Si-CH}}$  จะมีค่าประมาณ 6 Hz

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 11

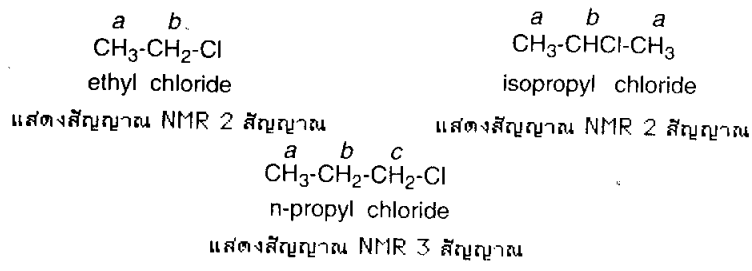
1. จงทำนายรูปแบบ spin-spin splitting ของโปรตอนแต่ละชนิดในสารประกอบข้างล่างนี้ ในทางปฏิบัติ  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของสารซึ่งประกอบขึ้นด้วยดิวเทอเรียมจะไม่แสดง coupling ระหว่างดิวเทอเรียมกับโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง ด้วยเหตุนี้การแทนที่ไฮโดรเจนอะตอมด้วยดิวเทอเรียมจึงมีผลทำให้รูปแบบการแตกออกที่ซับซ้อนของโปรตอนดูง่ายขึ้น



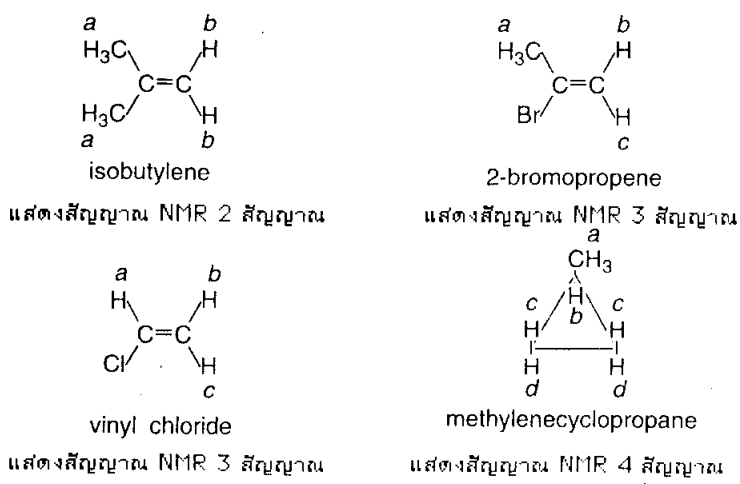
### 12. โปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมี (chemically equivalent proton)

ในโมเลกุลหนึ่งๆ โปรตอนที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมทางเคมีเหมือนกันจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กที่เหมือนกันหรือที่ค่า chemical shift เดียวกัน ด้วยเหตุนี้จะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์เพียง 1 สัญญาณ โปรตอนชนิดนี้ถูกเรียกว่าโปรตอนที่เท่าเทียมกัน หรือจะเรียกให้เจาะจงลงไปว่าโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมี ส่วนโปรตอนที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมทางเคมีที่ต่างกัันจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กที่ต่างกัันหรือที่ค่า chemical shift ที่ต่างกัันเรียกโปรตอนชนิดหลังนี้ว่าโปรตอนที่ไม่ว่าเทียมกัน ด้วยเหตุนี้จำนวนของสัญญาณ NMR ในสเปกตรัมจะบอกให้ทราบว่าโปรตอนกี่ชนิดประกอบอยู่ในโมเลกุล

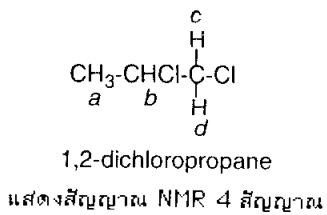
โปรตอนที่เท่าเทียมกันอาจพิจารณาได้จากสูตรโครงสร้างโดยตรง โปรตอนชนิดนี้จะถูกตั้งชื่อด้วยอักษรตัวเดียวกัน ตัวอย่างเช่น



เนื่องจากโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมีมักเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางสเตอริโอเคมี (stereochemically equivalent proton) ดังนั้นเราอาจพิจารณาโปรตอนที่เท่าเทียมกันจากสูตรโครงสร้างต่อไปนี้ได้ด้วย



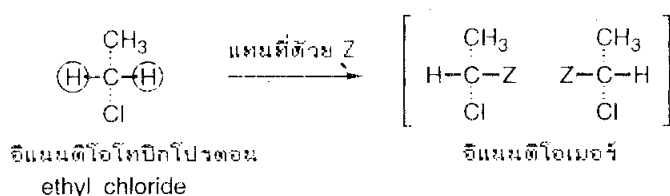
ในบางครั้งการพิจารณาโปรตอนที่เท่าเทียมกันจากสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์โดยตรงอาจผิดพลาดได้ ตัวอย่างเช่น



สำหรับวิธีพิจารณาโปรตอนที่เท่าเทียมกันอย่างถูกต้อง ทำโดยแทนที่โปรตอนที่สงสัยว่าเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันด้วยอะตอมชนิดอื่นเช่น z ทีละ 1 โปรตอน แล้วพิจารณาผลผลิตที่เกิดขึ้นว่าเป็นผลผลิตตัวเดียวกันหรือผลผลิตเป็นอแนนติโอเมอร์กัน ถ้าผลผลิตที่เกิดขึ้นภายหลังการแทนที่โปรตอนที่สงสัยด้วย z เป็นผลผลิตตัวเดียวกันหรือเป็นอแนนติ-

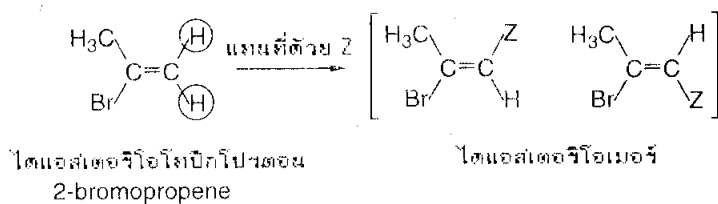
ไอเมอร์กัน สรุปได้ว่าโปรตอนที่สงสัยเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมี (ดูรายละเอียดเพิ่มเติมเกี่ยวกับอินเทนซิตีโพลีโปรตอนซึ่งจะกล่าวถึงต่อไป)

ตัวอย่างเช่นในเอทิลคลอไรด์ถ้าแทนที่เมทิลโปรตอน 1 ตัวด้วย Z จะได้ผลผลิตเป็น  $\text{CH}_2\text{Z}-\text{CH}_2\text{Cl}$  แต่ถ้าแทนที่เมทิลโปรตอน 1 ตัวด้วย Z จะได้ผลผลิตเป็น  $\text{CH}_3-\text{CHZCl}$  จะเห็นว่าผลผลิตทั้งสองเป็นสารคนละชนิดกัน สรุปได้ว่าเมทิลโปรตอนและเมทิลีนโปรตอนเป็นโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกัน สำหรับเมทิลโปรตอน 3 ตัวเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน เพราะการแทนที่เมทิลโปรตอนที่ 3 ตัวด้วย Z จะให้ผลผลิตเป็น  $\text{CH}_2\text{Z}-\text{CH}_2\text{Cl}$  เพียงตัวเดียว ส่วนการแทนที่เมทิลีนโปรตอน 2 ตัวด้วย Z จะให้ผลผลิตเป็นอินเทนซิตีไอเมอร์กันดังนี้



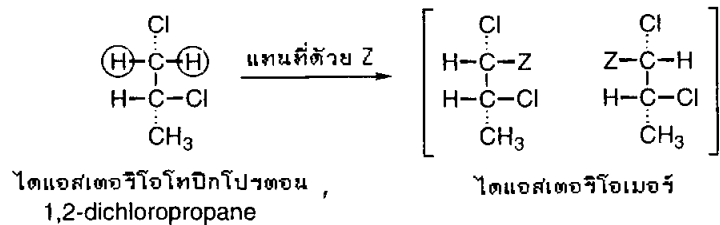
ด้วยเหตุนี้เมทิลีนโปรตอนที่ 2 ตัวของเอทิลคลอไรด์ถูกเรียกว่าเป็นอินเทนซิตีโพลีโปรตอน สภาวะแวดล้อมของโปรตอนทั้ง 2 ตัวนี้จะเป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกัน ในตำแหน่งที่อะโพลีโปรตอนชนิดนี้จะมีการสุ่มสลับกันเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน ดังนั้นโปรตอนชนิดนี้จะแสดงสัญญาณ NMR เดียว 1 สัญญาณ

ใน 2-bromopropene การแทนที่ไวเนลโปรตอนทั้ง 2 ตัวด้วย Z จะให้ไดแอสเตอร์ไอเมอร์ 1 คู่ดังนี้

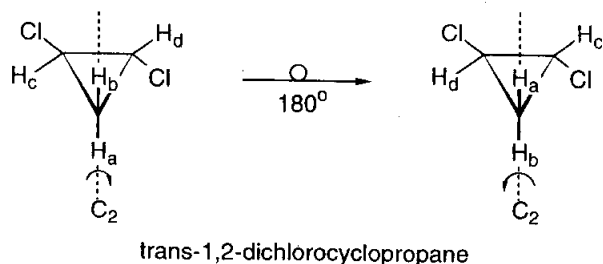


ด้วยเหตุนี้จึงเรียกว่าไวเนลโปรตอนที่ 2 ตัวของ 2-bromopropene ว่าไดแอสเตอร์โพลีโปรตอน สภาวะแวดล้อมของโปรตอนทั้ง 2 ตัวนี้จะไม่เหมือนกันและไม่เป็นภาพกระจกเงาซึ่งกันและกัน โปรตอนที่ 2 ตัวนี้จึงเป็นโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกัน ดังนั้นแต่ละโปรตอนจะให้สัญญาณ NMR แยกจากกัน

ในทำนองเดียวกันใน 1,2-dichloropropane โปรตอนที่ 2 ตัวที่เกาะติดอยู่กับ  $\text{C}_1$  จัดเป็นไดแอสเตอร์โพลีโปรตอน (หรือเป็นโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกัน) ดังนั้นโปรตอนทั้ง 2 ตัวจะแสดงสัญญาณ NMR แยกจากกัน



นอกจากนี้โปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมียังสามารถพิจารณาได้จากการแลกเปลี่ยนโปรตอนที่เกี่ยวข้องโดยการดำเนินการสมมาตร โปรตอนจะสามารถแลกเปลี่ยนกันได้ถ้าโครงสร้างของโมเลกุลก่อนและหลังการดำเนินการสมมาตรเหมือนกัน ตัวอย่างเช่นใน trans-1,2-dichlorocyclopropane โปรตอน Ha และ Hb เป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีเช่นเดียวกับโปรตอน Hc และ Hd เพราะโปรตอนเหล่านี้สามารถแลกเปลี่ยนกันได้โดยการหมุนรอบแกน C<sub>2</sub> เป็นมุม 180° ดังแสดงข้างล่างนี้

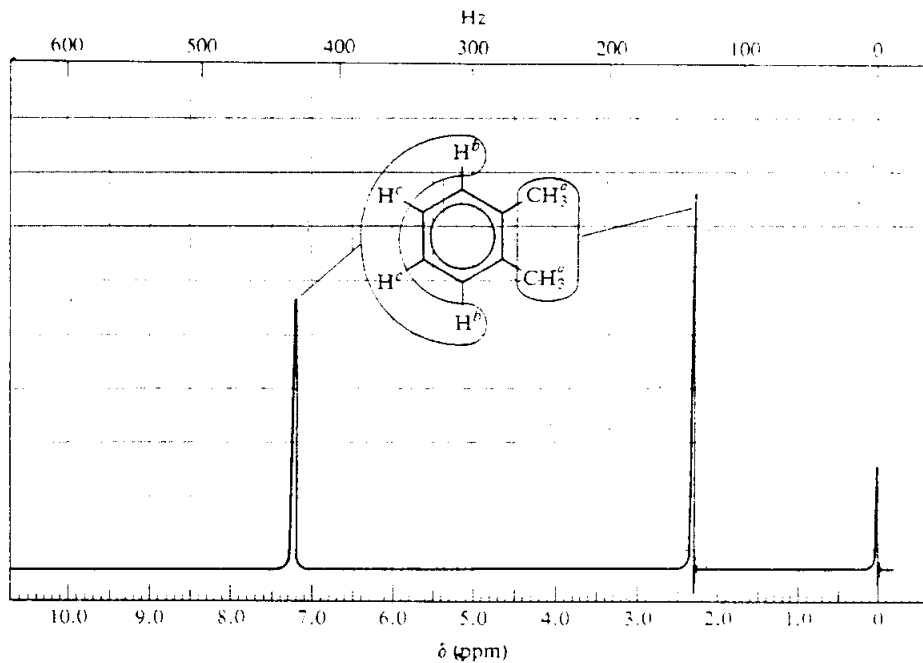
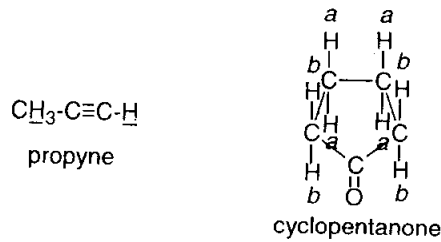


โปรตอนที่สามารถแลกเปลี่ยนกันโดยการหมุนรอบแกนสมมาตรถูกเรียกว่าโฮมอโทปิกโปรตอน โปรตอนชนิดนี้จะเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีในทุกสภาวะแวดล้อม ทั้งที่เป็นไครัลและอะไครัล ด้วยเหตุนี้โฮมอโทปิกโปรตอนจะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์เพียง 1 สัญญาณ ส่วนโปรตอนที่สามารถแลกเปลี่ยนกันโดยการดำเนินการสมมาตรอื่นๆ (เช่นการสะท้อนผ่านระนาบสมมาตร) ถูกเรียกว่าเฮเทอโรโทปิกโปรตอน โปรตอนชนิดนี้จะเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีเฉพาะในสภาวะแวดล้อมที่เป็นอะไครัลเท่านั้น

เจมินัลโปรตอน (geminal proton) (ได้แก่โปรตอนที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมเดียวกัน) ซึ่งไม่สามารถแลกเปลี่ยนกันโดยการดำเนินการสมมาตรถูกเรียกว่าไดแอสเตอร์ิโอโทปิกโปรตอน โปรตอนชนิดนี้จะไม่เป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีในทุกสภาวะแวดล้อม ถ้าโปรตอนที่ไม่สามารถแลกเปลี่ยนกันเกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมที่แตกต่างกันจะถูกเรียกว่าเฮเทอโรโทปิกโปรตอน (heterotopic proton)

อย่างไรก็ตามในบางครั้งจำนวนสัญญาณ NMR ในสเปกตรัมจะน้อยกว่าจำนวนชนิดของโปรตอนในโมเลกุล ตัวอย่างเช่นจากสูตรโครงสร้างของ o-xylene โมเลกุลนี้ประกอบด้วย

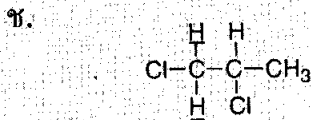
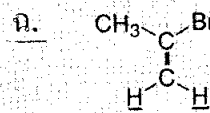
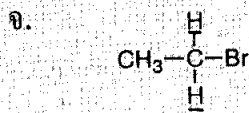
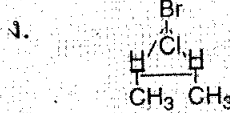
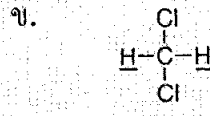
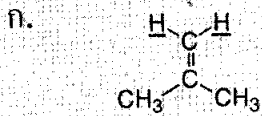
โปรตอนที่แตกต่างกัน 3 ชนิดคือชนิดที่ 1 ได้แก่ หมู่เมทิล 2 หมู่ ชนิดที่ 2 ได้แก่โปรตอน 2 ตัวที่อยู่ตำแหน่งออร์โทกับหมู่เมทิล และชนิดที่ 3 ได้แก่โปรตอน 2 ตัวที่อยู่ตำแหน่งเมตา กับหมู่เมทิล แต่ในสเปกตรัมของ o-xylene (รูปที่ 8.38) จะประกอบขึ้นด้วยสัญญาณ NMR เพียง 2 สัญญาณ ซึ่งเราสามารถแปลความหมายของสัญญาณ NMR ได้ดังนี้คือสัญญาณที่  $\delta$  2.3 เกิดจากเมทิลโปรตอน (Ha) 6 ตัว และสัญญาณที่  $\delta$  7.2 เกิดจากอะโรมาติกโปรตอน (Hb และ Hc) 4 ตัว แม้อะโรมาติกโปรตอนทั้ง 2 ชนิดจะแตกต่างกัน แต่เนื่องจากหมู่เมทิลมีผลต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในวงเบนซีนน้อยมาก ดังนั้นอะโรมาติกโปรตอนทั้ง 2 ชนิดจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งเดียวกัน เรียกอะโรมาติกโปรตอนเหล่านี้ว่าเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน โดยบังเอิญ (accidentally equivalent proton) อาจกล่าวได้ว่าโปรตอนที่เท่าเทียมกันโดยบังเอิญคือโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกันทางเคมีแต่บังเอิญเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่ค่าเดียวกัน ด้วยเหตุนี้จึงแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์เพียง 1 สัญญาณ ตัวอย่างอื่น ๆ เช่นโปรตอน 2 ชนิดใน propyne และ cyclopentanone จะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์เพียง 1 สัญญาณใน 60 MHz สเปกตรัม



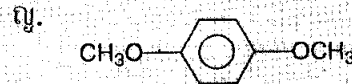
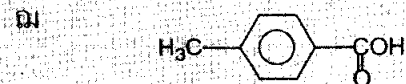
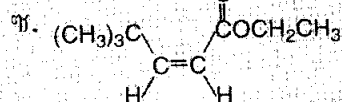
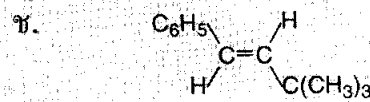
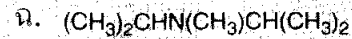
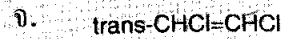
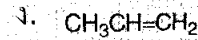
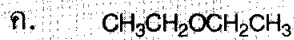
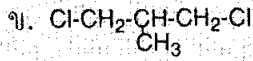
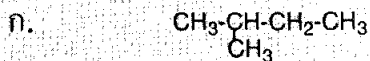
รูปที่ 8.38 NMR สเปกตรัมของ o-xylene

## กิจกรรมการเรียนรู้ 12

1. จงระบุว่าโปรตอนที่ขีดเส้นใต้ในสารประกอบข้างล่างนี้เป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน, อีแนนติโอโทปิกโปรตอนหรือไดแอสเตอร์ิโอโทปิกโปรตอน



2. จงใช้อักษร (a, b, c...) เขียนกำกับโปรตอนในสารประกอบข้างล่างนี้เพื่อแสดงให้เห็นว่าโปรตอนตัวใดเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมีหรือเป็นโปรตอนที่ไม่มีเท่าเทียมกันทางเคมี

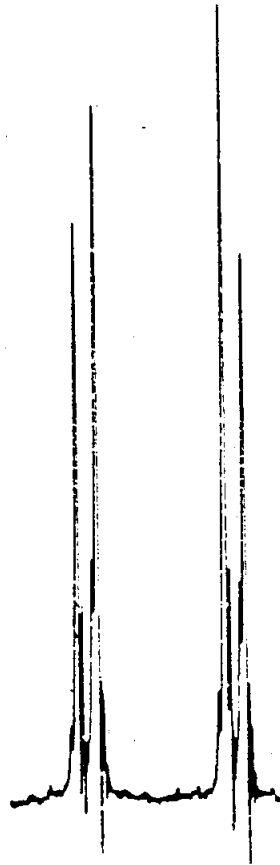
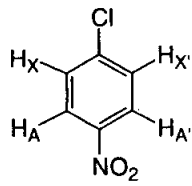


### 1.3. โปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็ก (magnetically equivalent proton)

ในระบบสปินชนิดเดียวกันถ้าโปรตอนที่อยู่ในชุดเดียวกัน (ซึ่งได้แก่โปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมี) couple กับแต่ละโปรตอนในอีกชุดหนึ่งด้วยค่า coupling constant เท่ากัน โปรตอนที่มีลักษณะเช่นนี้ถูกเรียกว่าเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็ก โดยทั่วไปโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีและเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็กจะถูกจัดอยู่ในระบบสปิน (spin system) แบบ  $A_2, X_2$  และอื่น ๆ ส่วนโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีแต่เป็นโปรตอนที่ไม่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็กมักถูกจัดอยู่ในระบบสปินในแบบ  $AA', XX'$

การพิจารณาว่าโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็กด้วยสามารถทำได้ง่าย ๆ โดยดูจากตำแหน่งของโปรตอนที่ทำเทียมกัน กล่าวคือถ้าระยะของพันธะหรือมุมจากแต่ละโปรตอนที่ยังโปรตอนในอีกชุดหนึ่งเท่ากันแสดงว่าโปรตอนที่ยัง couple กับโปรตอนในอีกชุดหนึ่งด้วยค่า  $J$  เท่ากัน เป็นที่น่าสังเกตว่าเฉพาะโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีเท่านั้นที่สามารถนำมาทดสอบว่าเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็ก จึงอาจกล่าวสรุปได้ว่าโปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็กทั้งหมดจะต้องเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมี แต่โปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีไม่ทั้งหมดที่เป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็ก

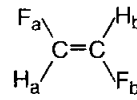
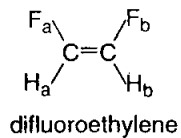
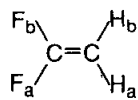
ตัวอย่างเช่นใน p-chloronitrobenzene โปรตอน  $H_A$  และ  $H_{A'}$  อยู่ในตำแหน่งออร์โทต่อหมู่ไนโตร ดังนั้นโปรตอน  $H_A$  และ  $H_{A'}$  เป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมี ในทำนองเดียวกันโปรตอน  $H_X$  และ  $H_{X'}$  ซึ่งอยู่ในตำแหน่งออร์โทต่อหมู่คลอรีนเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมี โดยทั่วไปในเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบพารา  $J_{AX} = J_{A'X'}$  คือประมาณ 7-10 Hz ส่วน  $J_{A'X} = J_{AX'}$  คือประมาณ 0-1 Hz จากค่า coupling constant แสดงว่าโปรตอน  $H_A$  และ  $H_{A'}$  couple กับโปรตอน  $H_X$  และ  $H_{X'}$  ด้วยค่า  $J$  ที่แตกต่างกัน ดังนั้นโปรตอน  $H_A$  และ  $H_{A'}$  เป็นโปรตอนที่ไม่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็ก ในทำนองเดียวกันโปรตอน  $H_X$  และ  $H_{X'}$  ก็เป็นโปรตอนที่ไม่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็ก ดังนั้นโปรตอนของ p-chloronitrobenzene จึงจัดอยู่ในระบบสปินแบบ  $AA'XX'$  ซึ่งจะให้สเปกตรัมที่ซับซ้อนดังในรูปที่ 8.39



รูปที่ 8.39 100 MHz สเปกตรัมของ p-chloronitrobenzene ใน CCl<sub>4</sub>

จากรูปที่ 8.39 รูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR ที่ปรากฏจะสังเกตได้ง่าย เพราะคล้ายรูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR ของระบบสปินแบบ AB

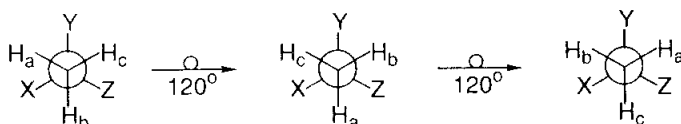
อีกตัวอย่างหนึ่งที่แสดงให้เห็นว่าโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมีแต่เป็นโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็กคือโปรตอนในไอโซเมอร์ทั้ง 3 ของ difluoroethylene ดังแสดงข้างล่างนี้





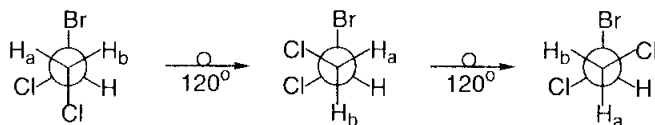
ในแต่ละไอโซเมอร์โปรตอน  $H_a$  และ  $H_b$  เป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมี แต่เป็นโปรตอนที่ไมเท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็ก ฟลูออรีน  $F_a$  และ  $F_b$  ก็มีลักษณะทำนองเดียวกับโปรตอน  $H_a$  และ  $H_b$  ดังนั้นสเปกตรัมที่ปรากฏจึงซับซ้อนมาก

สำหรับโมเลกุลที่มีหลายคอนฟอร์เมชันตัวอย่างเช่น  $CH_3-CXYZ$  (รูปที่ 8.40) เมทิลโปรตอนทั้ง 3 ตัวเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมีเนื่องจากการหมุนรอบพันธะ C-C เกิดอย่างรวดเร็ว แม้โมเลกุลนี้จะไม่มียองศาประกอบสมมาตรใด ๆ ก็ตาม ในรูปที่ 8.40 ถ้า  $Y=H$  เมทิลโปรตอนทั้ง 3 ตัวจะเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็กด้วยเนื่องจากการหมุนรอบพันธะ C-C อย่างรวดเร็ว สำหรับค่า coupling constant ในกรณีนี้จะเป็นค่าเฉลี่ยระหว่างคอนฟอร์เมอร์ที่กลายกลิ้งกัน ด้วยเหตุนี้โปรตอนใน  $CH_3-CHXZ$  จัดอยู่ในระบบสปินแบบ  $A_3B$  หรือ  $A_3X$



รูปที่ 8.40 คอนฟอร์เมชันต่าง ๆ ของ  $CH_3-CXYZ$

ในทางตรงกันข้ามกับหมู่เมทิลใน  $CH_3-CXYZ$  หมู่เมทิลีนซึ่งอยู่ติดกับศูนย์ไครด์ ตัวอย่างเช่นหมู่เมทิลีนใน 1-bromo-1, 2-dichloroethane (รูปที่ 8.41) โปรตอน  $H_a$  และ  $H_b$  เป็นโปรตอนที่ไมเท่าเทียมกันทางเคมี เพราะโปรตอนทั้ง 2 ตัวนี้ไม่สามารถแลกเปลี่ยนโดยการดำเนินการสมมาตรหรือโดยการหมุนรอบพันธะ C-C อย่างรวดเร็ว ดังนั้นจึงไม่ต้องพิจารณาว่าโปรตอน  $H_a$  และ  $H_b$  เป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็กหรือไม่



รูปที่ 8.41 คอนฟอร์เมชันต่าง ๆ ของ 1-bromo-1, 2-dichloroethane

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 13

1. จงบอกความแตกต่างระหว่างโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมีกับโปรตอนที่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็ก
2. จงยกตัวอย่างโมเลกุลซึ่งมีโปรตอนที่ไมเท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็กประกอบอยู่

## 14. การตั้งชื่อระบบสปิน

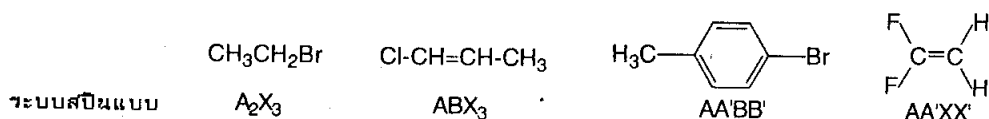
การตั้งชื่อระบบสปินของโปรตอนจะพิจารณาจากค่า chemical shift เป็นเกณฑ์ โปรตอนที่มีค่า chemical shift เหมือนกันจะถูกจัดอยู่ในชุดเดียวกัน การตั้งชื่อชุดของโปรตอนที่มีค่า chemical shift ต่างกันเพียงเล็กน้อยจะใช้อักษร A, B และ C ส่วนการตั้งชื่อชุดของโปรตอนที่มีค่า chemical shift ต่างกันมาก ๆ หรือมีค่า  $\Delta\nu / J > 10$  จะใช้อักษร A, M และ X สำหรับจำนวนโปรตอนในแต่ละชุดให้เขียนกำกับด้วยตัวเลข ดังนั้นระบบสปินในรูปที่ 8.23 (ก), (ข) และ (ค) จะมีชื่อเรียกว่าเป็นระบบสปินแบบ  $AX_2$ ,  $AX_3$  และ  $A_2X_3$  ตามลำดับ โดยปกตินิยมให้ A แทนโปรตอนที่มีค่า  $\delta$  . มากและ X แทนโปรตอนที่มีค่า  $\delta$  . น้อย

ในหัวข้อที่ 7 เราได้กล่าวถึงสารประกอบที่มีโปรตอนต่างกันเพียง 2 ชุด โดยโปรตอนในแต่ละชุดจะเกิด couple กันโดยมีค่า  $J$  เท่ากัน โดยทั่วไประบบสปินแบบ  $A_aX_x$  (เมื่อ  $a$  และ  $x$  คือจำนวนโปรตอนในแต่ละชุด) เท่านั้นที่จะให้สเปกตรัมประเภท first order ถ้า  $\Delta\nu / J < 10$  ระบบสปินแบบ  $AX$  จะถูกเปลี่ยนไปเป็นระบบสปินแบบ  $AB$  ซึ่งจะทำให้สเปกตรัมประเภท first order เปลี่ยนไปเป็นสเปกตรัมประเภท second order ซึ่งมีรูปแบบที่ซับซ้อนมากขึ้น

ระบบที่มีโปรตอน 3 ชุดถ้าแต่ละชุดมีค่า chemical shift ต่างกันมากมักนิยมตั้งชื่อว่าเป็นระบบสปินแบบ  $A_aM_mX_x$  แต่ถ้าโปรตอน 2 ชุดมีค่า chemical shift ต่างกันเพียงเล็กน้อย ขณะที่โปรตอนที่เหลืออีก 1 ชุดมี chemical shift ต่างกับ 2 ชุดแรกมากจะตั้งชื่อว่าเป็นระบบสปินแบบ  $A_aB_bX_x$  ถ้าโปรตอนทั้ง 3 ชุดมีค่า chemical shift ใกล้เคียงกันจะตั้งชื่อว่าเป็นระบบสปินแบบ  $A_aB_bC_c$  ในระบบสปินเหล่านี้โปรตอนในชุดปลายทั้ง 2 ข้าง (คือชุด A และ X หรือชุด A และ C) อาจจะ couple กับโปรตอนในชุดกลาง (คือชุด B) ด้วยค่า  $J$  เท่ากันหรือแตกต่างกัน ขณะที่โปรตอนในชุดปลายทั้ง 2 ข้างอาจจะเกิด couple ซึ่งกันหรือไม่ก็ตาม โดยปกติโปรตอนในระบบ  $AMX$  เท่านั้นที่จะให้สเปกตรัมแบบ first order

สำหรับโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมี แต่เป็นโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็กจะเขียนแสดงระบบสปินด้วยอักษรตัวเดียวกันและนิยมใช้เครื่องหมาย ' (prime) และ " (multiple prime) กำกับบนตัวอักษรเพื่อแสดงความแตกต่างของโปรตอนชนิดนี้ ตัวอย่างเช่นระบบสปินแบบ  $AA'$

ตัวอย่างระบบสปินซึ่งพบในสารอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ มีดังนี้



ประโยชน์ของการตั้งชื่อระบบสปินจะช่วยให้การวิเคราะห์สเปกตรัม เพราะระบบ สปินที่คล้ายคลึงกันจะให้สเปกตรัมที่คล้ายคลึงกัน ตัวอย่างเช่นระบบสปินแบบ AX จะให้ สเปกตรัมซึ่งประกอบด้วย 2 doublet (ดูรูปที่ 8.29) โดย 1 doublet เกิดจากโปรตอน A ถูกทำ ให้แตกออกโดยโปรตอน X และอีก 1 doublet เกิดจากโปรตอน X ถูกทำให้แตกออกโดยโปรตอน A

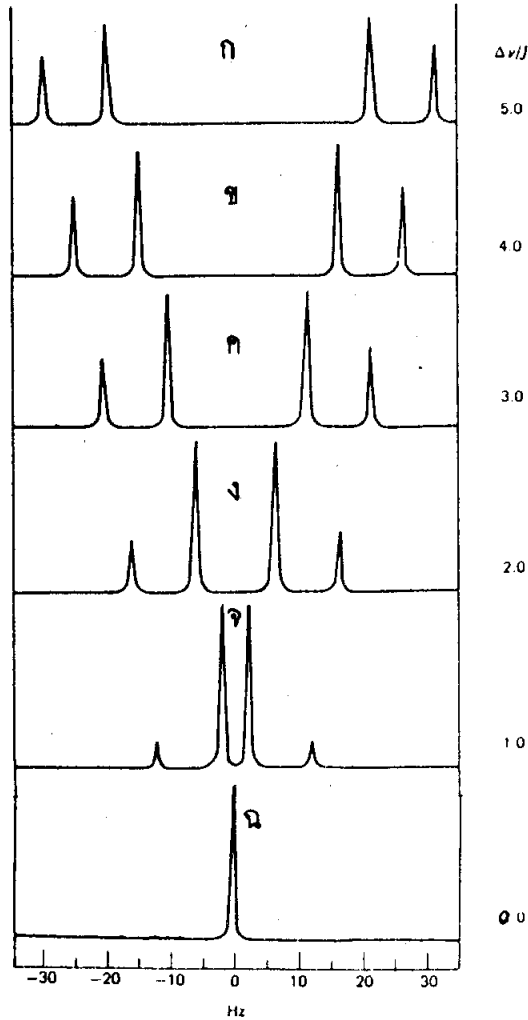
#### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 14

1. จงตั้งชื่อระบบสปินของโปรตอนในสารประกอบในกิจกรรมการเรียนรู้ที่ 12 ข้อ 2

### 15. รูปแบบ spin-spin splitting ของระบบสปินแบบต่าง ๆ

#### 15.1 ระบบสปินแบบ AX และ AB

ถ้าโปรตอนคู่ couple กันมีค่าความแตกต่างของ chemical shift ( $\Delta \nu$ ) ใกล้เคียงกับ ค่า coupling constant ( $J$ ) หรือมีค่า  $\Delta \nu / J < 10$  รูปแบบของ spin-spin splitting จะต่างไปจาก รูปแบบของสเปกตรัมประเภท first order กล่าวคือสัญญาณเรโซแนนซ์จะมีลักษณะไม่ สมมาตรและอาจมีจำนวนเส้นเพิ่มขึ้นเรียกสเปกตรัมซึ่งมีลักษณะดังกล่าวนี้ว่าสเปกตรัม ประเภท second order ในสเปกตรัมประเภท second order เราไม่สามารถอ่านค่า chemical shift และ coupling constant จากสเปกตรัมโดยตรง

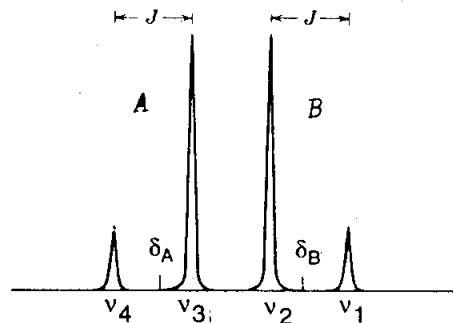


รูปที่ 8.42 ผลของการเปลี่ยนอัตราส่วน  $\Delta \nu / J$  ที่มีต่อ NMR สเปกตรัมของระบบสปินแบบ AX

จากรูปที่ 8.42 จะเห็นได้ว่าเมื่อ  $\Delta \nu / J < 10$  doublet ทั้งสองจะอยู่ใกล้กันมากขึ้น และเส้นที่อยู่ด้านในของแต่ละ doublet จะมีความเข้มเพิ่มขึ้น ขณะที่เส้นที่อยู่ด้านนอกของแต่ละ doublet มีความเข้มลดลง ในรูปที่ 8.42 (ง) เมื่อ  $\Delta \nu / J = 2$  สัญญาณเรโซแนนซ์ที่ปรากฏจะมีลักษณะคล้าย quartet ซึ่งโดยปกติเกิดจากการ couple กับโปรตอนข้างเคียงที่เท่าเทียมกัน 3 ตัว ส่วนในรูปที่ 8.42 (จ) อาจทำให้เข้าใจผิดว่าเป็น doublet เพราะเส้นที่อยู่ด้านนอกของแต่ละ doublet จะมีความเข้มต่ำมากจนมองไม่เห็น อาจสรุปได้ว่าการเปลี่ยนอัตราส่วน  $\Delta \nu / J$  จะทำให้รูปแบบของ spin-spin splitting เปลี่ยนจากระบบสปินแบบ AX (เมื่อ

$\Delta \nu / J > 10$ ) (ดูรูปที่ 8.29) ไปเป็นระบบสปินแบบ AB (เมื่อ  $\Delta \nu / J < 10$ ) และจะเปลี่ยนไปเป็นระบบสปินแบบ  $A_2$  (เมื่อ  $\Delta \nu / J = 0$ ) ระบบสปินแบบ  $A_2$  จะเกิดขึ้นเมื่อความแตกต่างของ chemical shift ( $\Delta \nu$ ) ของสัญญาณเรโซแนนซ์ทั้ง 2 ชุดมีค่าเป็นศูนย์ ดังแสดงในรูปที่ 8.42 (ฉ) ในกรณีนี้เส้นที่อยู่ด้านในของแต่ละ doublet จะซ้อนทับกันเป็น 1 เส้น ขณะที่เส้นที่อยู่ด้านนอกของแต่ละ doublet จะไม่ปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม ดังนั้นสเปกตรัมของระบบสปินแบบ  $A_2$  จะประกอบด้วย 1 singlet โดยปกติระบบสปินแบบ  $A_2$  จะพบเมื่อโปรตอนเป็นโปรตอนที่เกี่ยวข้องกัน ตามความเป็นจริงแล้วโปรตอนที่เกี่ยวข้องกันจะเกิด spin-spin coupling ซึ่งกันและกันเช่นเดียวกับโปรตอนที่ไม่เกี่ยวข้องกัน แต่การแตกออกของโปรตอนที่เกี่ยวข้องกันจะไม่ปรากฏให้เห็น ด้วยเหตุนี้จึงมักกล่าวกันว่าโปรตอนที่เกี่ยวข้องกันจะไม่เกิด couple ซึ่งกันและกัน

ดังได้กล่าวมาแล้วว่าในระบบสปินแบบ AX ตำแหน่งของ chemical shift จะอยู่ที่จุดกึ่งกลางของแต่ละ doublet ดังแสดงในรูปที่ 8.29 ส่วนในระบบสปินแบบ AB ตำแหน่งของ chemical shift จะไม่อยู่ที่จุดกึ่งกลางของแต่ละ doublet อีกต่อไป แต่จะอยู่ก่อนไปทางเส้นที่มีความเข้มสูงของแต่ละ doublet ดังแสดงในรูปที่ 8.43 อย่างไรก็ตามตำแหน่งของ chemical shift สำหรับระบบสปินแบบ AB สามารถคำนวณได้ดังนี้



รูปที่ 8.43 ตำแหน่ง chemical shift ของระบบสปินแบบ AB

$$\delta_A - \delta_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)} = W$$

เมื่อ  $\delta_A$  คือตำแหน่งของ chemical shift ของโปรตอน A

$\delta_B$  คือตำแหน่งของ chemical shift ของโปรตอน B

สำหรับจุดกึ่งกลางของ doublet ทั้งสอง สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\nu = \frac{1}{2}(\nu_3 + \nu_2)$$

ดังนั้น

$$\delta_A = \nu + \frac{1}{2}W$$

$$\delta_B = \nu - \frac{1}{2}W$$

สำหรับพื้นที่สัมผัสของเส้นทั้ง 4 ในระบบสปินแบบ AB สามารถคำนวณได้ดังนี้

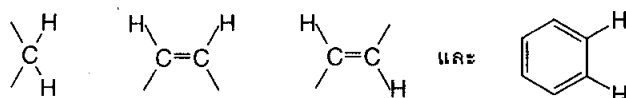
$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{I_3}{I_4} = \frac{\nu_4 - \nu_1}{\nu_3 - \nu_2}$$

เมื่อ  $I_x$  คือพื้นที่สัมผัสของเส้น x

ในระบบสปินแบบ AB ถ้า coupling constant ( $J_{AB}$ ) จะคำนวณได้เช่นเดียวกับในระบบสปินแบบ AX ดังนี้

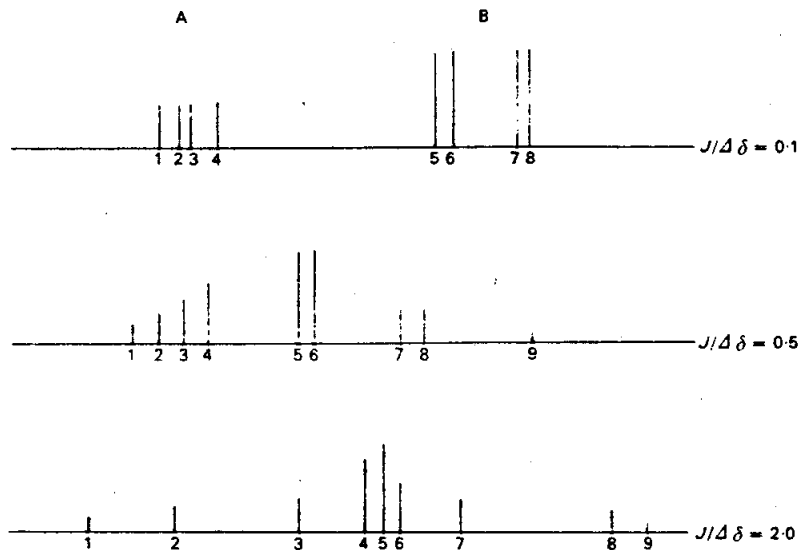
$$J_{AB} = \nu_2 - \nu_1 = \nu_4 - \nu_3$$

ข้อสังเกตระบบสปินแบบ AX และ AB มักจะพบบ่อยๆ ในโครงสร้างต่อไปนี้



## 15.2 ระบบสปินแบบ AX<sub>2</sub> และ AB<sub>2</sub>

แม้ระบบสปินแบบ AX<sub>2</sub> จะคล้ายกับระบบสปินแบบ AB<sub>2</sub> คือประกอบขึ้นด้วยโปรตอน 3 ตัวโดยโปรตอน 2 ตัวเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกัน สเปกตรัมของระบบสปินแบบ AX<sub>2</sub> เป็นสเปกตรัมประเภท first order ซึ่งประกอบขึ้นด้วย 5 เส้นดังแสดงในรูปที่ 8.23 (ก) โดยตำแหน่งของ chemical shift ของแต่ละโปรตอนและค่า coupling constant สามารถวัดได้จากสเปกตรัมโดยตรง ส่วนสเปกตรัมของระบบสปินแบบ AB<sub>2</sub> เป็นสเปกตรัมประเภท second order ซึ่งประกอบขึ้นด้วย 9 เส้นซึ่งบางเส้นอาจมีความเข้มต่ำมากจนไม่ปรากฏให้เห็น นอกจากนี้รูปแบบของ spin-spin splitting ของระบบสปินแบบ AB<sub>2</sub> อาจเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างค่า coupling constant กับ chemical shift ( $J/\Delta\nu$ ) ดังแสดงในรูปที่ 8.44



รูปที่ 8.44 ลักษณะต่างๆ ของ  $AB_2$  สเปกตรัม

อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์  $AB_2$  สเปกตรัมสามารถทำได้โดยตรงไปตรงมาดังนี้

ก. เส้นที่ 3 ในสเปกตรัมจะเป็นตำแหน่งของ chemical shift ของโปรตอน B

ข. จุดกึ่งกลางระหว่างเส้นที่ 5 และ 7 จะเป็นตำแหน่งของ chemical shift ของโปร-

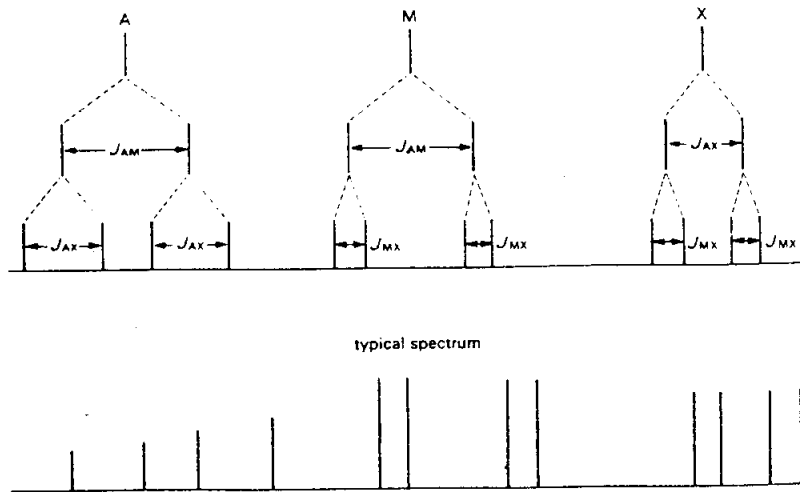
ตอน A และ

ค.  $J_{AB} = \frac{1}{3}(v_4 + v_8 - v_1 - v_6)$  เมื่อค่า  $v$  เป็นค่าที่วัดจาก TMS ใน หน่วย Hz

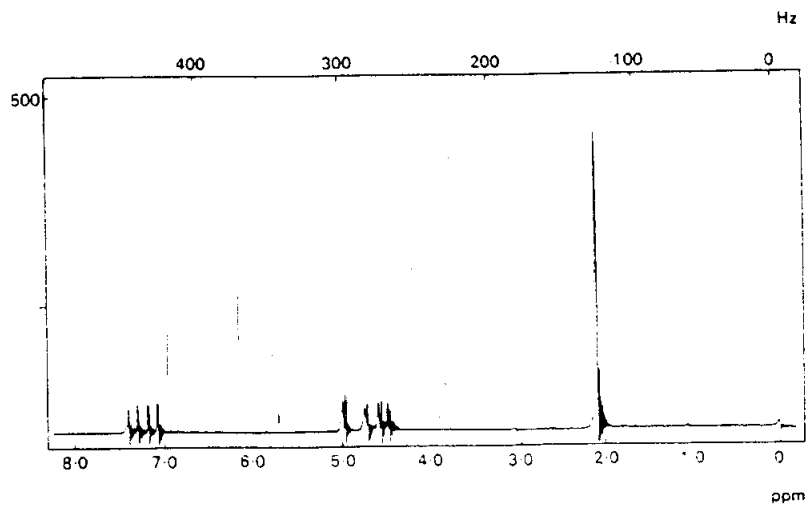
ข้อควรสังเกตเส้นที่ 5 และ 6 อาจซ้อนทับกันและปรากฏให้เห็นในลักษณะ singlet ที่กว้าง

### 15.3 ระบบสปินแบบ AMX และ ABX

ระบบสปินแบบ AMX และ ABX ประกอบขึ้นด้วยโปรตอน 3 ตัวที่ couple ซึ่งกันและกัน สำหรับระบบสปินแบบ AMX ค่าความแตกต่างของ chemical shift ระหว่างโปรตอนแต่ละคู่จะมากกว่า  $6J$  ดังนั้นรูปแบบของ spin-spin splitting จะสามารถทำนายได้กล่าวคือโปรตอนแต่ละตัวจะถูก couple 2 ครั้งทำให้เกิด doublet 2 คู่ (รวม 4 เส้น) ด้วยเหตุนี้สเปกตรัมของระบบ AMX จึงมักประกอบขึ้นด้วย 12 เส้นดังแสดงในรูปที่ 8.45



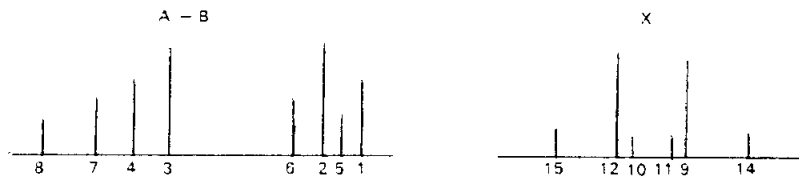
รูปที่ 8.45 รูปแบบหนึ่งของ AMX สเปกตรัมเมื่อ  $J_{AM} > J_{MX}$   
 สเปกตรัมของไวนิลอะซีเตต (vinyl acetate) เป็นตัวอย่างหนึ่งของ AMX สเปกตรัมดัง  
 แสดงในรูปที่ 8.46



รูปที่ 8.46 NMR สเปกตรัมของไวนิลอะซีเตต

สำหรับสเปกตรัมของระบบสปินแบบ ABX จะซับซ้อนกว่าระบบสปินแบบ AMX มากกล่าวคือสเปกตรัมของส่วน AB อาจประกอบขึ้นด้วย 8 เส้น ขณะที่สเปกตรัมของส่วน X อาจประกอบขึ้นด้วย 4-6 เส้นดังแสดงในรูปที่ 8.47





รูปที่ 8.47 รูปแบบหนึ่งของ ABX สเปกตรัม

จากรูปที่ 8.47 ค่า coupling constant  $J_{AB}$  สามารถวัดได้จากสเปกตรัมโดยตรงกล่าวคือวัดจากระยะจากเส้น 1→2, เส้น 3→4, เส้น 5→6 หรือเส้น 7→8 ตำแหน่งของ chemical shift ของโปรตอน X จะอยู่ที่จุดกึ่งกลางของสัญญาณเรโซแนนซ์ของ X สำหรับค่า chemical shift ของโปรตอน A และ B และค่า coupling constant อื่น ๆ จะได้จากการคำนวณ

### กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 15

1. จงอธิบายความแตกต่างระหว่างรูปแบบ spin-spin splitting ของระบบสปินแบบ AX กับของระบบสปินแบบ AB

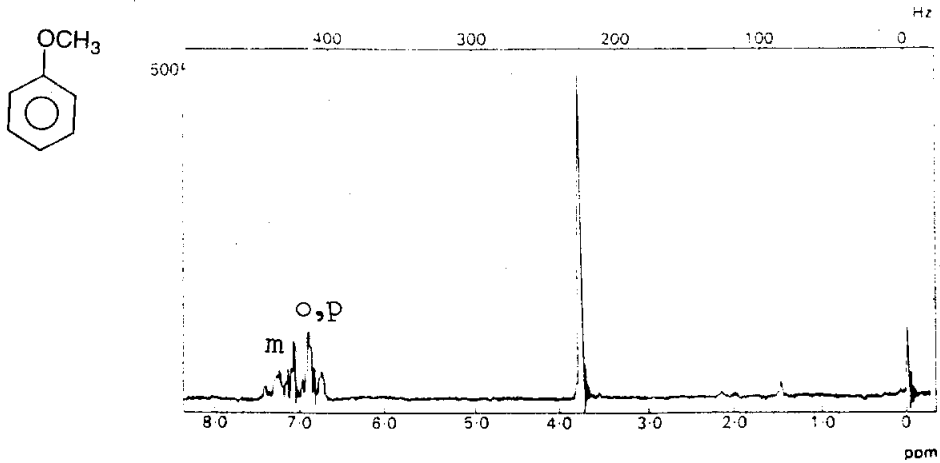
### 16. รูปแบบ NMR สเปกตรัมของสารประกอบอะโรเมติกชนิดต่าง ๆ

NMR สเปกตรัมของสารประกอบอะโรเมติกมักปรากฏให้เห็นกันบ่อย ๆ ดังนั้นบ่อยครั้งที่เราอาจจะทราบรูปแบบการแทนที่บนวงอะโรเมติกได้จากการพิจารณารูปแบบของสัญญาณ NMR ของอะโรเมติกโปรตอนในสเปกตรัม รูปแบบของอะโรเมติกโปรตอนซึ่งคาดว่าจะพบในสารประกอบอะโรเมติกส่วนใหญ่สามารถสรุปได้ดังนี้

#### 16.1 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่

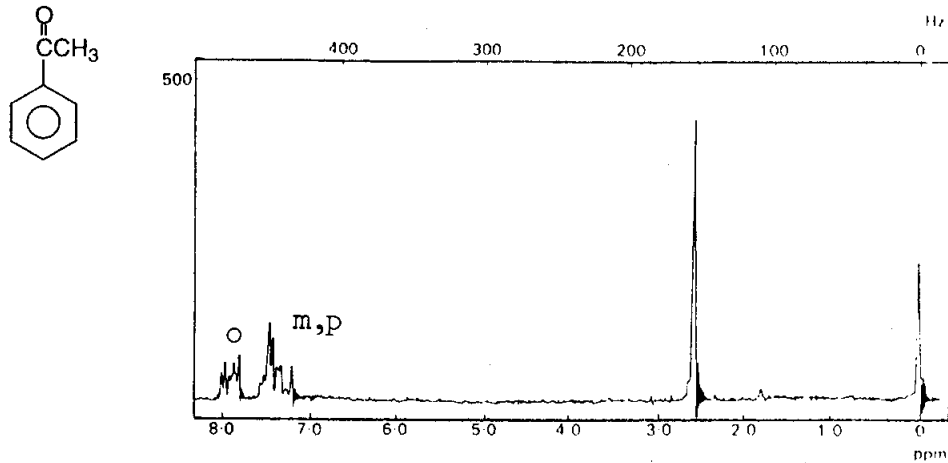
ถ้าหมู่แทนที่เป็นหมู่อัลคิลซึ่งปราศจากผลของแมกเนติกแอนไอโซทรอปี อะโรเมติกโปรตอนทั้ง 5 โปรตอนจะปรากฏให้เห็นเป็น singlet โดยมีฐานของสัญญาณค่อนข้างกว้าง ดังแสดงในรูปที่ 8.20 (ก)

ถ้าหมู่แทนที่บนวงอะโรเมติกเป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนผ่าน inductive effect รูปแบบของสัญญาณ NMR ของอะโรเมติกโปรตอนทั้ง 5 โปรตอนอาจกระจายออกเป็นกลุ่มของสัญญาณที่ซับซ้อน 2 กลุ่มดังแสดงในรูปที่ 8.48



รูปที่ 8.48 NMR สเปกตรัมของ anisole

ในกรณีที่มีหมู่แทนที่เป็นหมู่คาร์บอนิล โปรตอนที่ตำแหน่งออร์โทจะถูก deshield ด้วยเหตุนี้รูปแบบของสัญญาณ NMR ของอะโรมาติกโปรตอนที่ปรากฏในสเปกตรัมจะประกอบขึ้นด้วยกลุ่มของสัญญาณที่ซับซ้อนแยกเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มของสัญญาณที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำเกิดจาก 2 โปรตอนและกลุ่มของสัญญาณที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงเกิดจาก 3 โปรตอนดังแสดงในรูปที่ 8.49



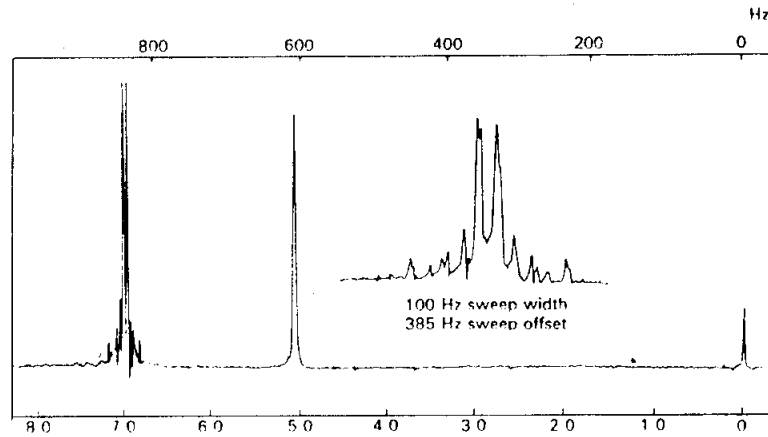
รูปที่ 8.49 NMR สเปกตรัมของอะซีโตฟีโนน

## 16.2 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่

### 16.2.1 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบออร์โท

ถ้าหมู่แทนที่ทั้ง 2 หมู่คือหมู่ฮัลคิล โดยปกติอะโรเมติกโปรตอนทั้ง 4 โปรตอนจะปรากฏให้เห็นเป็น singlet ที่มีฐานของสัญญาณกว้างดังแสดงในรูปที่ 8.38

ถ้าหมู่แทนที่ 2 หมู่เป็นหมู่อะตอมที่สมมาตรกันสเปกตรัมที่มักปรากฏให้เห็นจะเป็นรูปแบบของระบบสปินแบบ AA'BB' ดังแสดงในรูปที่ 8.50



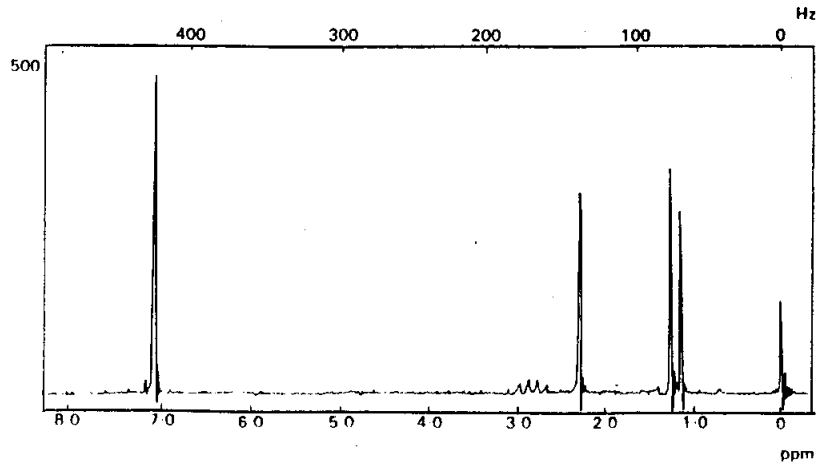
รูปที่ 8.50 NMR สเปกตรัมของ catechol ในสารละลาย  $D_2O$

### 16.2.2 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบเมตา

อะโรเมติกโปรตอน 3 ตัวที่อยู่ติดกันอาจประกอบกันขึ้นเป็นระบบสปินแบบ ABC หรือ AMX อย่างไรก็ตามรูปแบบของโปรตอนเหล่านี้อาจถูกทำให้เปลี่ยนแปลงไปโดยโปรตอน 1 ตัวซึ่งอยู่ระหว่างหมู่แทนที่ 2 หมู่ บ่อยครั้งที่โปรตอนชนิดหลังนี้จะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงหรือที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่าสัญญาณเรโซแนนซ์ซึ่งเกิดจากโปรตอนอีก 3 โปรตอนซึ่งอยู่ติดกันขึ้นอยู่กับการมีหมู่แทนที่ชนิดใดเกาะบนวง ตัวอย่างสเปกตรัมของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบเมตามีน้อยมาก อย่างไรก็ตามโดยปกติจะบอกความแตกต่างระหว่างรูปแบบของสัญญาณ NMR ซึ่งเกิดจาก 4 อะโรเมติกโปรตอนของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบเมตา กับรูปแบบของสัญญาณ NMR ซึ่งเกิดจาก 4 อะโรเมติกโปรตอนของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบออร์โทหรือแบบพาราได้ง่ายถ้าพิจารณาอย่างรอบคอบ

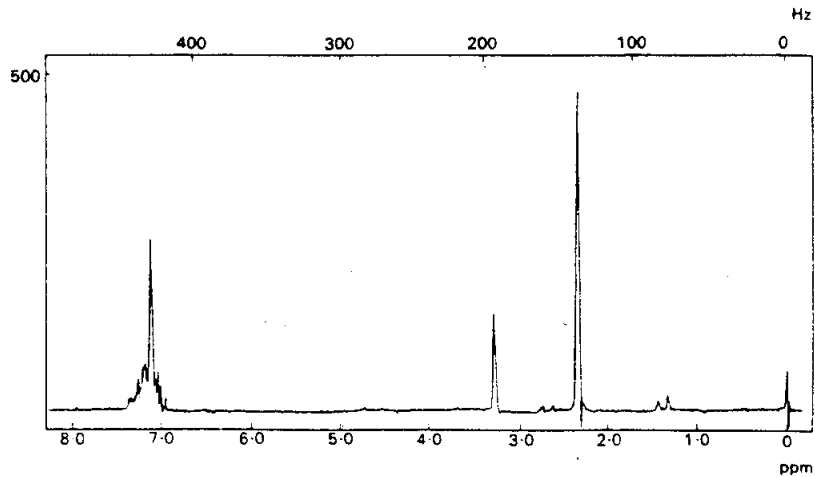
### 16.2.3 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบพารา

ถ้าหมู่แทนที่ทั้ง 2 หมู่เป็นหมู่ฮัลคิล อะโรเมติกโปรตอนทั้ง 4 โปรตอนจะปรากฏให้เห็นเป็น singlet ดังแสดงในรูปที่ 8.51



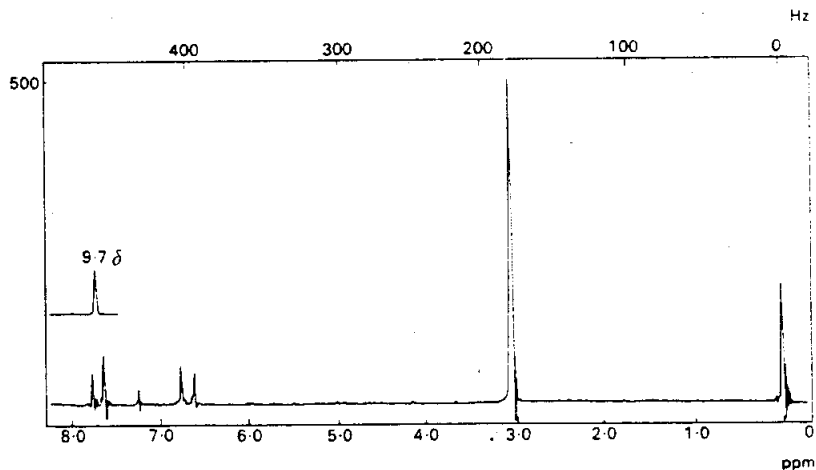
รูปที่ 8.51 NMR สเปกตรัมของ p-cymene

แม้ว่าหมู่แทนที่ 2 หมู่จะเป็นหมู่อะตอมที่แตกต่างกันก็ตาม แต่ถ้าหมู่แทนที่ทั้ง 2 หมู่นี้มีผลที่คล้ายคลึงกันต่อ chemical shift ของโปรตอนตำแหน่งออร์โท จะพบว่าอะโรมาติกโปรตอนในกรณีนี้จะมีลักษณะเป็น singlet (ดูรูปที่ 8.52) ซึ่งคล้ายคลึงกับรูปที่ 8.51



รูปที่ 8.52 NMR สเปกตรัมของ p-methylthiophenol

อย่างไรก็ตามสเปกตรัมซึ่งพบมากที่สุดของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบพารา ก็คือสเปกตรัมซึ่งแสดงรูปแบบของสัญญาณ NMR ของอะโรมาติกโปรตอนเป็นระบบสปินแบบ AA'BB' หรือ AA'XX' ดังแสดงในรูปที่ 8.53 โดยปกติเราจะบอกความแตกต่างของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบพาราได้ง่ายจาก NMR สเปกตรัม



รูปที่ 8.53 NMR สเปกตรัมของ p-dimethylamino benzaldehyde

### 16.3 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่

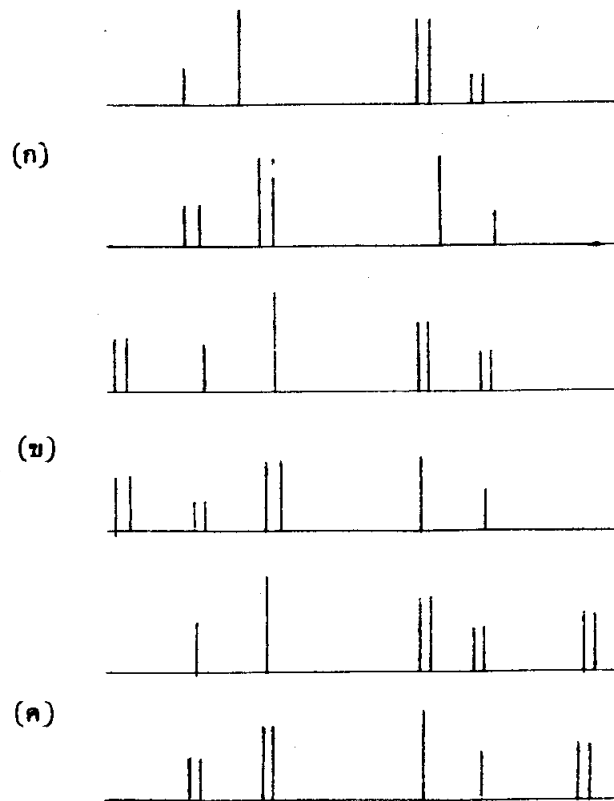
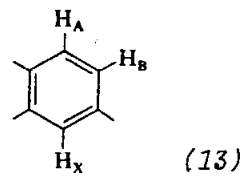
#### 16.3.1 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 3

ในเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 3 รูปแบบของสัญญาณ NMR ของอะโรเมติกโปรตอนจะขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 1 และ 3 เป็นส่วนใหญ่ และอาจจะเป็นได้ตั้งแต่ระบบสปินแบบ  $A_2X$  ถึงระบบสปินแบบ ABC โดยปกติรูปแบบของอะโรเมติกโปรตอนของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 3 จะแตกต่างจากของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 4 และพวกที่มีหมู่แทนที่ที่ตำแหน่ง 1, 3 และ 5 อย่างชัดเจน

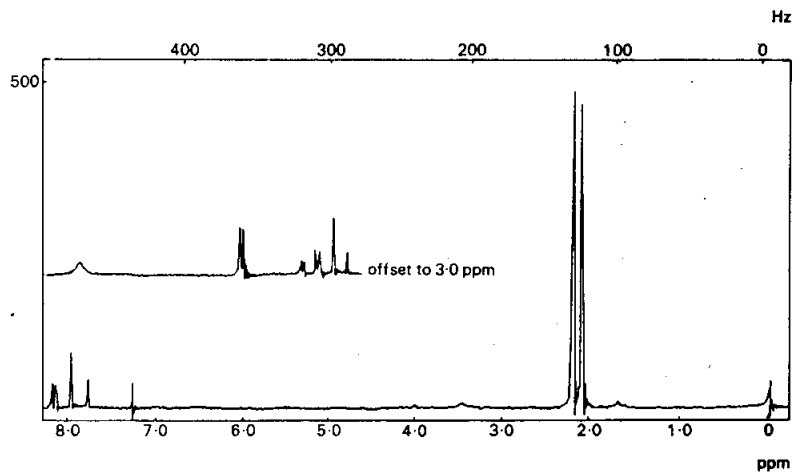
#### 16.3.2 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 4

รูปแบบของอะโรเมติกโปรตอนของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 4 จัดเป็นรูปแบบของสัญญาณ NMR ที่รู้จักกันมากในสารประกอบอะโรเมติก และโดยปกติรูปแบบชนิดนี้สามารถวิเคราะห์ได้ง่ายจากสเปกตรัมในโครงสร้าง (13) โปรตอนซึ่งอยู่ติดกันจะทำให้เกิด AB quartet โดยมีค่า  $J_{AB}$  ประมาณ 7–9 Hz สำหรับ coupling ของโปรตอนที่อยู่ในตำแหน่งพารากันจะไม่สามารถสังเกตเห็นได้เพราะ  $J_{AX} = 0$  ส่วน  $J_{BX} = 1-3$  Hz ด้วยเหตุนี้ AB quartet จะถูกเปลี่ยนไปในลักษณะที่ doublet ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงหรือที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำจะถูกทำให้แตกออกเป็น 4 เส้น (ดูรูปที่ 8.54 (ก)) ขึ้นกับชนิดของหมู่แทนที่ซึ่งอยู่ในตำแหน่งออร์โธต่อโปรตอน  $H_A$  ส่วนโปรตอน  $H_X$  จะปรากฏให้เห็นเป็น doublet ซึ่งอาจเกิดทางด้านความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำของรูปแบบสัญญาณ NMR ของระบบสปินแบบ AB (รูปที่ 8.54 (ข)) หรือเกิดทางด้านความเข้มสนามแม่เหล็กสูง (รูปที่ 8.54 (ค)) หรือ

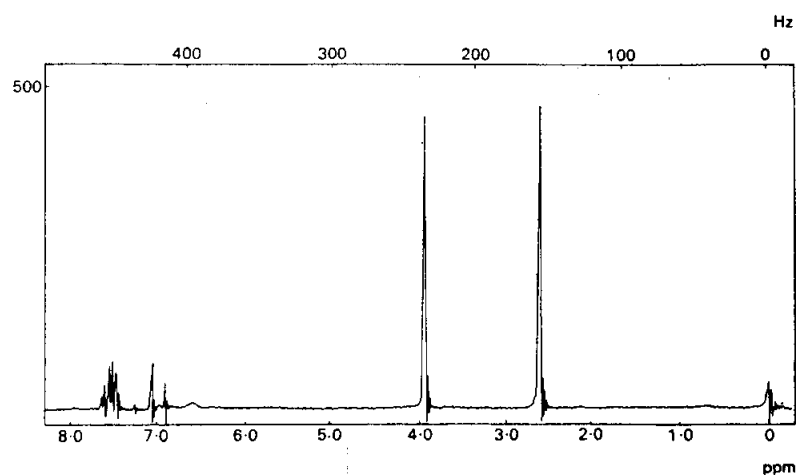
อาจเกิดซ้อนทับกับสัญญาณ NMR ของระบบสปินแบบ AB ตัวอย่างของรูปแบบของอะโรมาติกโปรตอนของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2 และ 4 ดังแสดงในรูปที่ 8.55 และ 8.56



รูปที่ 8.54 รูปแบบของอะโรมาติกโปรตอนของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่



รูปที่ 8.55 NMR สเปกตรัมของ acetone-2, 4-dinitrophenylhydrazone



รูปที่ 8.56 NMR สเปกตรัมของ 3-methoxy-4-hydroxyacetophenone

### 16.3.3 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 3 และ 5

ในเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 3 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 3 และ 5 จะมีเฉพาะ coupling ของโปรตอนที่อยู่ในตำแหน่งเมตาเท่านั้น รูปแบบที่แน่นอนของอะโรมาติกโปรตอนจะขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่แทนที่ ถ้าหมู่แทนที่ทั้ง 3 หมู่เป็นหมู่แอลคิล อะโรมาติกโปรตอนทั้ง 3 โปรตอนจะปรากฏให้เห็นเป็น singlet ที่มีลักษณะกว้าง

### 16.4 เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 4 หมู่

เบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 4 หมู่จะมี 3 ชนิดคือเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 4 หมู่ที่ตำแหน่ง

1, 2, 3, 4, ที่ตำแหน่ง 1, 2, 4, 5 และที่ตำแหน่ง 1, 2, 3, 5 โดยปกติจะบอกความแตกต่างของเบนซีนทั้ง 3 ชนิดนี้ได้ง่ายเพราะโดยทั่วไปตรงบริเวณของอะโรมาติกโปรตอนจะประกอบขึ้นด้วย AB quartet ที่มีค่า  $J_{AB} = 7-9 \text{ Hz}$ , 2 singlet และ 1 quartet ของโปรตอน 2 ตัวที่มีค่า  $J = 1-3 \text{ Hz}$  สำหรับเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 4 หมู่ที่ตำแหน่ง 1, 2, 3, 4 ที่ตำแหน่ง 1, 2, 4, 5 และที่ตำแหน่ง 1, 2, 3, 5 ตามลำดับ ถ้าหมู่แทนที่มีอิทธิพลต่อ chemical shift ของโปรตอนที่เหลือนวงเบนซีนเท่า ๆ กัน ในกรณีเช่นนี้โปรตอน 2 ตัวจะปรากฏเป็น 1 singlet ในสเปกตรัมของเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 4 หมู่ทั้ง 3 ชนิดดังได้กล่าวข้างต้น

**กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 16**  
 1. จงสรุปรูปแบบ spin-spin splitting ของอะโรมาติกโปรตอนในสารประกอบเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่และ 2 หมู่

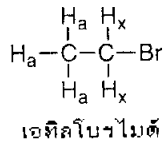
### 17. Branching method

branching method หรือ spin-spin splitting diagram หรือ tree diagram เป็นวิธีการรูปแบบของ spin-spin splitting โดยการเขียนเส้น ซึ่งแต่ละเส้นจะมีการแตกแขนงออกไปเสมือนการแตกกิ่งก้านของต้นไม้ การแตกแขนงของแต่ละเส้นจะมากขึ้นน้อยต่างกันขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งที่โปรตอน (หรือสปิน) ถูก couple การหารูปแบบการแตกออกโดยวิธีนี้เราไม่จำเป็นต้องทราบจำนวนการจัดตัวที่แตกต่างกันของโปรตอนในแต่ละชุดดังเช่นที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 7

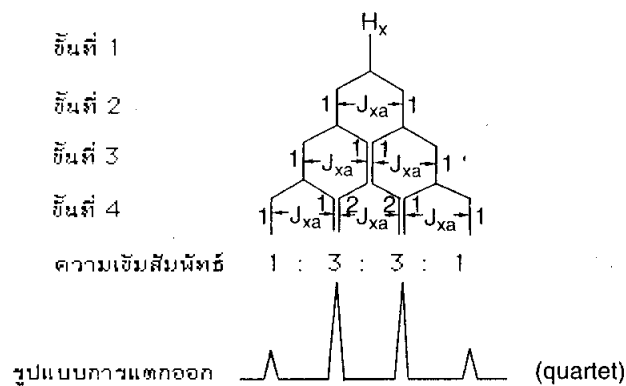
หลักการของ branching method กำหนดให้พิจารณาการแตกออกของโปรตอนที่ couple กันทีละตัว ในขั้นแรกให้เขียนเส้นตรง 1 เส้นแทนโปรตอนที่เรากำลังหารูปแบบการแตกออก ขั้นที่ 2 ให้แตกแขนงเส้นในขั้นที่ 1 ออกเป็น 2 เส้นที่มีความเข้มเท่ากันเพื่อแสดงว่าโปรตอนที่เราสงเกตถูก couple กับโปรตอนที่ไม่ว่าจะเหมือนกัน 1 ตัว ขั้นที่ 3 ให้แตกเส้นในขั้นที่ 2 แต่ละเส้นออกเป็น 2 เส้นที่มีความเข้มเท่ากันเพื่อแสดงว่าโปรตอนที่เราสงเกตถูก couple กับโปรตอนที่ไม่ว่าจะเหมือนกันอีก 1 ตัว สำหรับการแตกแขนงในขั้นต่อไปจะเกิดเหมือนกับในขั้นที่ 2 และ 3 โดยระยะห่างระหว่างเส้น 2 เส้นที่แตกออกมาจากเส้นเดียวกันในแต่ละขั้นของการแตกแขนงจะเท่ากับค่า coupling constant ของโปรตอนคู่ที่เรากำลังพิจารณา ข้อควรสังเกตการแตกแขนงจะมีที่ขึ้นขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งที่โปรตอนถูก couple การแสดงการแตกแขนงนิยมพิจารณาโดยเริ่มจาก couple กับโปรตอนที่มีค่า  $J$  สูงไปหาค่า  $J$  ต่ำ ในบางครั้งเส้นที่เกิดจากการแตกแขนงจะซ้อนทับกัน ในกรณีเช่นนี้ให้บอกความเข้มของเส้นที่ซ้อนทับกัน



เข้าด้วยกัน สิ่งสำคัญที่ควรทราบคือเส้นที่แตกแขนงออกจากเส้นใดจะมีความเข้มเท่ากับเส้นนั้น ๆ เสมอ ตัวอย่างต่อไปนี้แสดงการหารูปแบบการแตกออกของโปรตอนโดยใช้ branching method

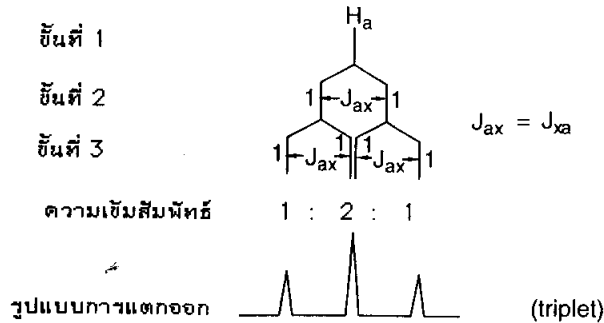


ในเอทิลโบรไมด์โปรตอน Hx ถูก couple กับโปรตอน Ha 3 ตัว ซึ่งเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันทางเคมีและเป็นโปรตอนที่แทนที่เหมือนกันเชิงแม่เหล็กด้วย ดังนั้นค่า coupling constant ( $J_{xa}$ ) จะมีเพียงค่าเดียว ในการหารูปแบบการแตกออกของโปรตอน Hx ขั้นแรกให้เขียนเส้นตรง 1 เส้นแทนโปรตอน Hx ขั้นที่ 2 ให้แตกเส้นในขั้นที่ 1 ออกเป็น 2 เส้นที่มีความเข้มเท่ากัน (ในที่นี้ให้ม้อัตราส่วน 1:1) เพื่อแสดงว่าโปรตอน Hx ถูก couple กับโปรตอน Ha 1 ตัว โดยระยะห่างระหว่างเส้นทั้งสองในขั้นที่ 2 มีค่าเท่ากับ  $J_{xa}$  ขั้นที่ 3 ให้แตกแต่ละเส้นในขั้นที่ 2 ออกเป็น 2 เส้นที่มีความเข้มเท่ากัน (อัตราส่วนยังคงเป็น 1:1) เพื่อแสดงว่าโปรตอน Hx ถูก couple ไปถึงกับโปรตอน Ha อีก 1 ตัว โดยระยะห่างระหว่างเส้นที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 3 ยังคงมีค่าเท่ากับ  $J_{xa}$  ตามทฤษฎีเป็นจริงแล้วเส้นที่อยู่ตรงกลาง 2 เส้นในขั้นที่ 3 จะซ้อนทับกัน แต่เพื่อความชัดเจนในที่นี้จึงเขียนแยกออกจากกัน ดังนั้นความเข้มของเส้นที่อยู่ตรงกลางจะมีค่าเป็น 2 เท่าของเส้นที่อยู่ขอบบนทั้ง 2 ข้าง เนื่องจากยังมีโปรตอน Ha เหลืออีก 1 ตัวดังนั้นจะเกิดการแตกแขนงต่อไปอีก 1 ชั้น ขั้นที่ 4 การแตกแขนงจะเหมือนขั้นที่ 3 แต่อัตราส่วนความเข้มสัมพัทธ์ของเส้นทั้ง 6 เส้นจะเป็น 1:1, 2:2 และ 1:1 ดังแสดงในรูปที่ 8.57 ในขั้นที่ 4 เส้นที่เขียนชิดกันจะเป็นเส้นที่ซ้อนทับกัน จาก branching method จะเห็นได้ว่ารูปแบบการแตกออกของโปรตอน Hx จะมีลักษณะเป็น 4 เส้น (quartet) โดยอัตราส่วนความเข้มสัมพัทธ์หรืออัตราส่วนพื้นที่สัมพัทธ์เป็น 1:3:3:1 (รูปที่ 8.57)



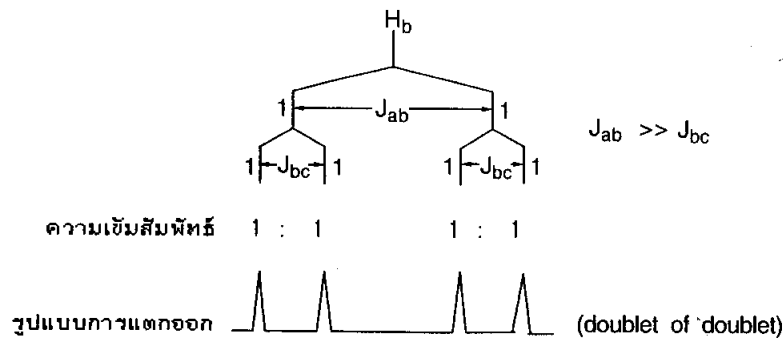
**รูปที่ 8.57** รูปแบบการแตกออกของโปรตอน Hx ในเอทิลโบรไมด์ซึ่งได้จาก branching method

สำหรับโปรตอน Ha ถูก couple กับโปรตอน Hx 2 ตัวซึ่งเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกัน ทางเคมีและเป็นโปรตอนที่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็ก ดังนั้นรูปแบบการแตกออกของโปรตอน Ha เมื่อพิจารณาโดยใช้ branching method จะมีลักษณะดังนี้



**รูปที่ 8.58** รูปแบบการแตกออกของโปรตอน Ha ในเอทิลโบรไมด์ซึ่งได้จาก branching method

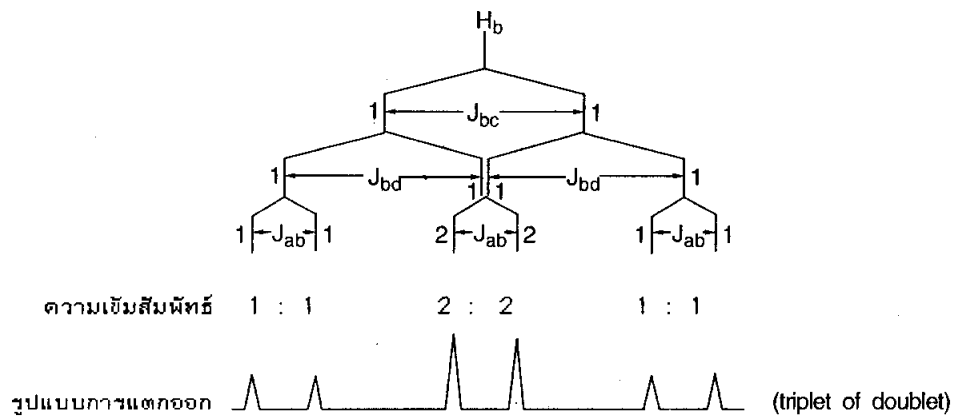
จากตัวอย่างข้างบนนี้จะเห็นได้ว่า branching method เป็นวิธีที่ง่ายและมีประโยชน์มากในการใช้ทำนายรูปแบบของ spin-spin splitting รวมทั้งอัตราส่วนพื้นที่สัมพัทธ์ของเส้นต่าง ๆ ที่เกิดจาก spin-spin splitting นอกจากนี้ branching method ยังสามารถใช้กับระบบสปินที่ซับซ้อนกว่าที่ได้กล่าวถึงข้างบนนี้ ตัวอย่างเช่นในระบบ  $\overset{a}{\text{C}}\text{H}-\overset{b}{\text{C}}\text{H}-\overset{c}{\text{C}}\text{H}=\text{}$  โปรตอน Hb ถูก couple กับโปรตอน Ha และ Hc ซึ่งโปรตอนทั้ง 2 ตัวหลังนี้เป็นโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกัน ถ้าสมมติว่า  $J_{ab} \gg J_{bc}$  รูปแบบการแตกออกของโปรตอน Hb ที่ได้จาก branching method จะไม่มีเส้นที่ซ้อนทับกันเลยดังแสดงในรูปที่ 8.59



**รูปที่ 8.59** รูปแบบการแตกออกของโปรตอน Hb ในระบบ  $\overset{a}{\text{C}}\text{H}-\overset{b}{\text{C}}\text{H}-\overset{c}{\text{C}}\text{H}=\text{}$  ซึ่งได้

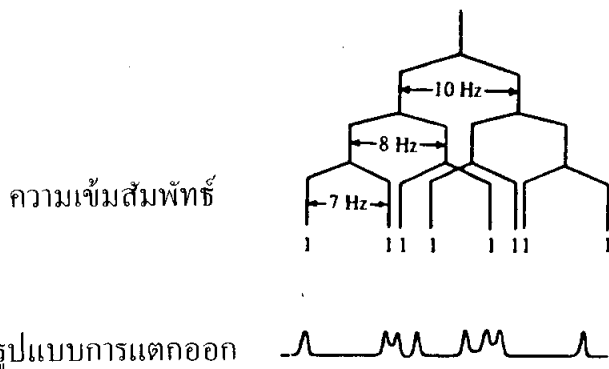
จาก branching method

ในระบบ  $\begin{array}{c} \text{H}_a \quad \text{H}_b \quad \text{H}_c \\ | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_d \\ | \quad | \quad | \end{array}$  โปรตอน H<sub>b</sub> จะถูก couple กับโปรตอน H<sub>a</sub>, H<sub>c</sub> และ H<sub>d</sub> ถ้า  $J_{bc} = J_{bd} \gg J_{ab}$  รูปแบบการแตกออกของโปรตอน H<sub>b</sub> ที่ได้จาก branching method จะมีลักษณะดังนี้



รูปที่ 8.60 รูปแบบการแตกออกของโปรตอน H<sub>b</sub> ในระบบ  $\begin{array}{c} \text{H}_a \quad \text{H}_b \quad \text{H}_c \\ | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_d \\ | \quad | \quad | \end{array}$  เมื่อ  $J_{bc} = J_{bd} \gg J_{ab}$  ซึ่งได้จาก branching method

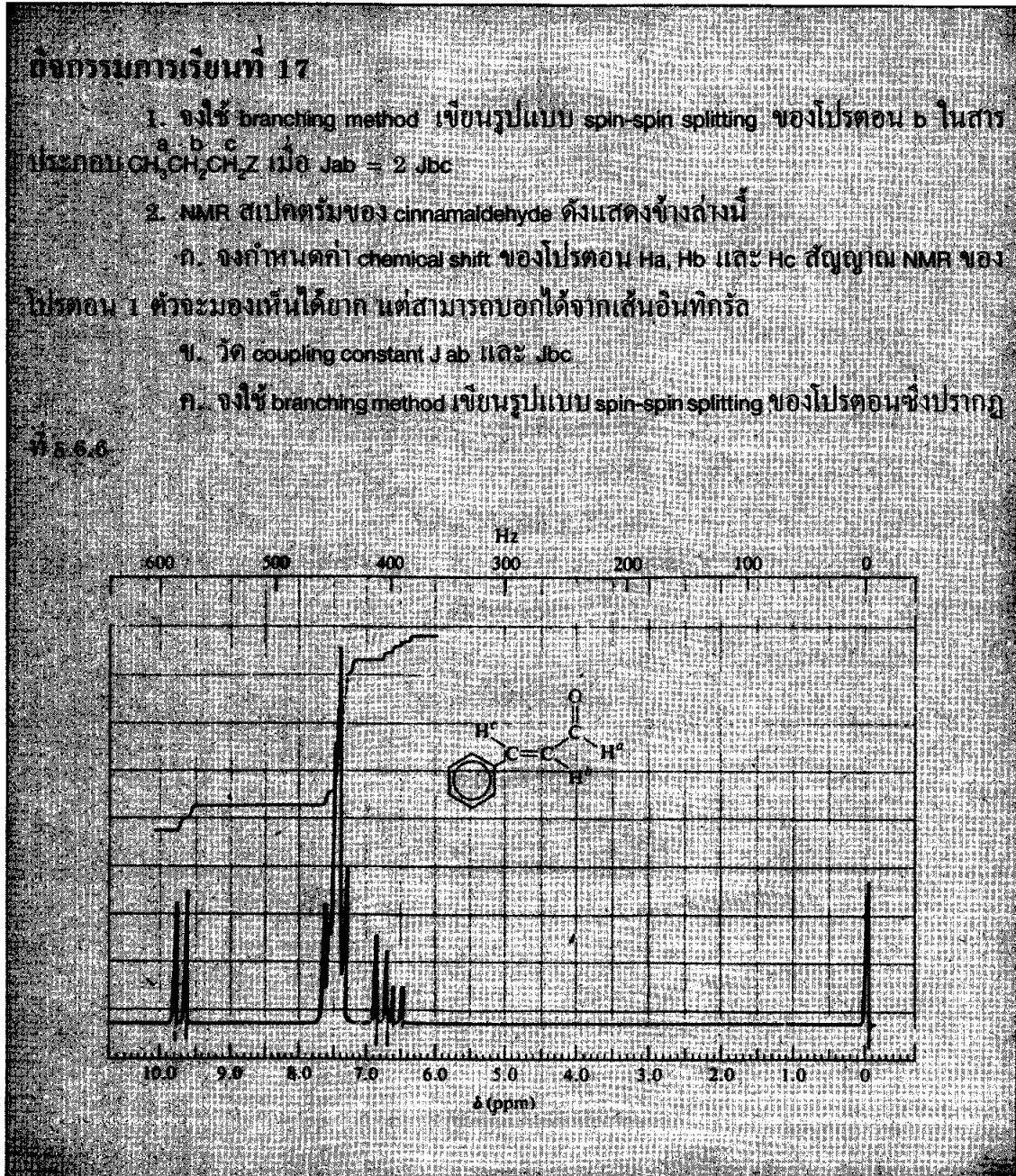
แต่ถ้า  $J_{ab} = 10 \text{ Hz}$ ,  $J_{bc} = 8 \text{ Hz}$ ,  $J_{bd} = 7 \text{ Hz}$  ในกรณีนี้ค่า coupling constant ทั้ง 3 จะต่างกันหมด ดังนั้นรูปแบบการแตกออกของโปรตอน H<sub>b</sub> จะมีลักษณะต่างไปจากในรูปที่ 8.60 ดังแสดงในรูปที่ 8.61



รูปที่ 8.61 รูปแบบการแตกออกของโปรตอน H<sub>b</sub> ในระบบ  $\begin{array}{c} \text{H}_a \quad \text{H}_b \quad \text{H}_c \\ | \quad | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H}_d \\ | \quad | \quad | \end{array}$  เมื่อ  $J_{ab} \neq J_{bc} \neq J_{bd}$  ซึ่งได้จาก branching method

ถ้า  $J_{ab} = J_{bc} = J_{bd}$  รูปแบบการแตกออกของโปรตอน Hb จะมีลักษณะเป็น quartet ที่มีอัตราส่วนพื้นที่สัมผัส 1:3:3:1 ดังที่ได้กล่าวแล้วข้างต้น

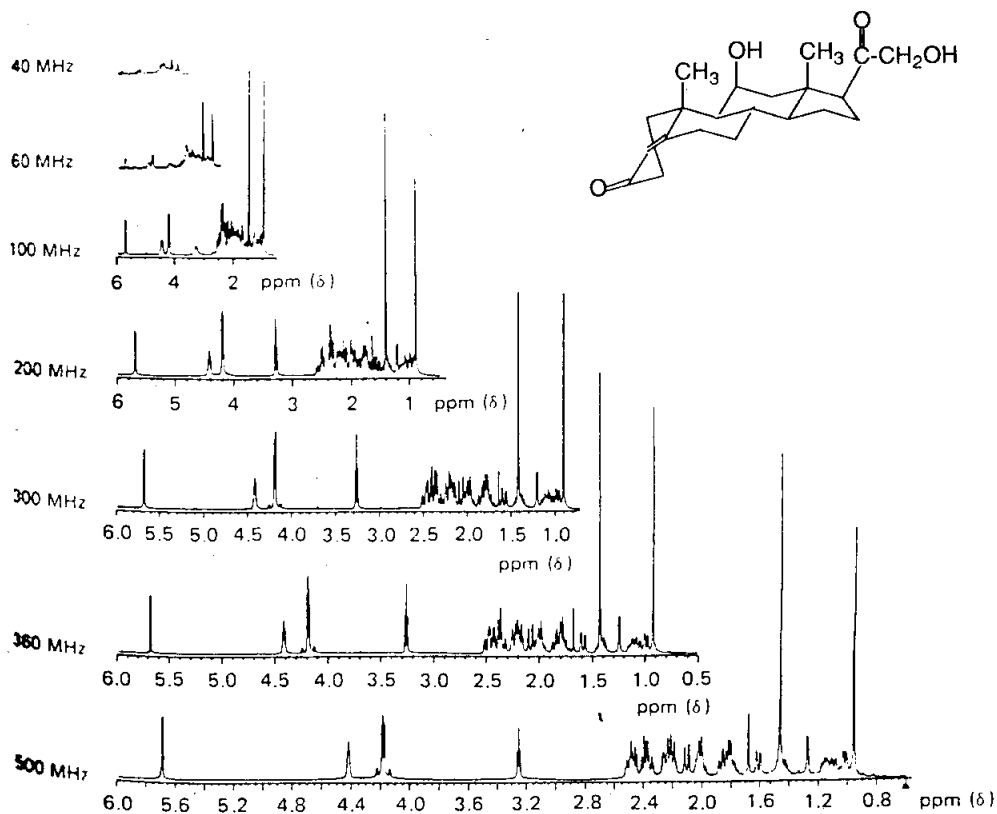
จะเห็นว่ารูปแบบการแตกออกของโปรตอน Hb จะมีลักษณะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับค่า coupling constant



## 18. เทคนิคที่ใช้ในการแปลความหมายของสเปกตรัมที่ซับซ้อน

### 18.1 การเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก

เป็นที่ทราบกันแล้วว่าสาเหตุหนึ่งที่ทำให้สเปกตรัมมีรูปแบบ spin-spin splitting ที่ซับซ้อนคือเมื่ออัตราส่วน  $\Delta\nu / J < 10$  เนื่องจากค่า chemical shift ในหน่วย Hz จะแปรเปลี่ยนโดยตรงกับความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก ขณะที่ค่า coupling constant จะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก ด้วยเหตุนี้การเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกจะทำให้อัตราส่วน  $\Delta\nu / J$  เพิ่มขึ้นด้วย และตราบใดที่ทำให้อัตราส่วน  $\Delta\nu / J > 10$  สเปกตรัมที่ซับซ้อนจะเปลี่ยนไปเป็นสเปกตรัมประเภท first order ซึ่งจะมีรูปแบบ spin-spin splitting ที่ง่ายต่อการแปลความหมายดังแสดงในรูปที่ 8.62



รูปที่ 8.62 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ corticosterone ซึ่งบันทึกด้วย 40–500 MHz สเปกโตรมิเตอร์

จากรูปที่ 8.62 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกจะมีผลทำให้บริเวณที่เกิดสัญญาณเรโซแนนซ์แผ่ขยายออกมากขึ้น ดังนั้นสัญญาณเรโซแนนซ์จึงซ้อนทับกันน้อยลง นอกจากนี้จะสังเกตเห็นได้ว่าการเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกยังมีผลทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์มีความเข้มเพิ่มขึ้น เพราะการเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกจะทำให้จำนวนโปรตอนในระดับสปินทั้ง 2 ระดับ (คือ  $N_\alpha$  และ  $N_\beta$ ) แตกต่างกันมากขึ้นดูในหัวข้อที่ 2

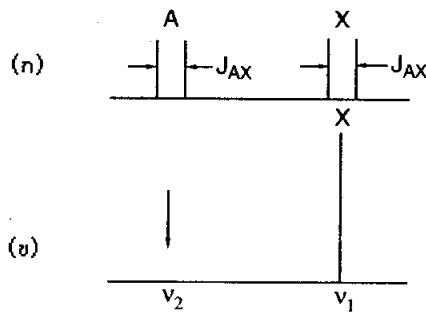
ข้อควรสังเกตสเปกตรัมที่มีรูปแบบ spin-spin splitting ที่ซับซ้อนอันเนื่องมาจากโปรตอนในโมเลกุลไม่เป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็ก เช่นสเปกตรัมของระบบสปินแบบ AA'XX' จะพบว่าเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกจะไม่มีผลทำให้รูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR ในสเปกตรัมประเภทนี้เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

### 18.2 Spin-spin decoupling

spin-spin decoupling เป็นเทคนิคที่สำคัญในการทำให้สเปกตรัมที่ซับซ้อนดูง่ายขึ้น เทคนิคนี้สามารถใช้กำหนดตำแหน่งสัมพัทธ์ของโปรตอนต่างๆ ในโมเลกุล จึงเป็นเทคนิคที่มีประโยชน์ในการหาสูตรโครงสร้างของสาร

ในสเปกตรัมที่ซับซ้อนการจะทราบว่าสัญญาณ NMR ชุดใดเกิดจากโปรตอนที่ couple กันโดยพิจารณาจากค่า coupling constant ที่เท่ากันนั้นจะทำได้ยาก เพราะในสเปกตรัมที่ซับซ้อนค่า coupling constant จะไม่สามารถวัดโดยตรงจากสเปกตรัม นอกจากนี้อาจยังเอือมวี่มีสัญญาณเรโซแนนซ์หลายชุดที่มีค่า coupling constant ไม่เท่ากัน ในกรณีหลังนี้จะทำให้เกิดความสับสนขึ้นได้ สำหรับเทคนิคที่มีประโยชน์ในการกำหนดว่าสัญญาณใดในสเปกตรัมที่เกิดจากโปรตอนที่ couple กันคือ spin-spin decoupling

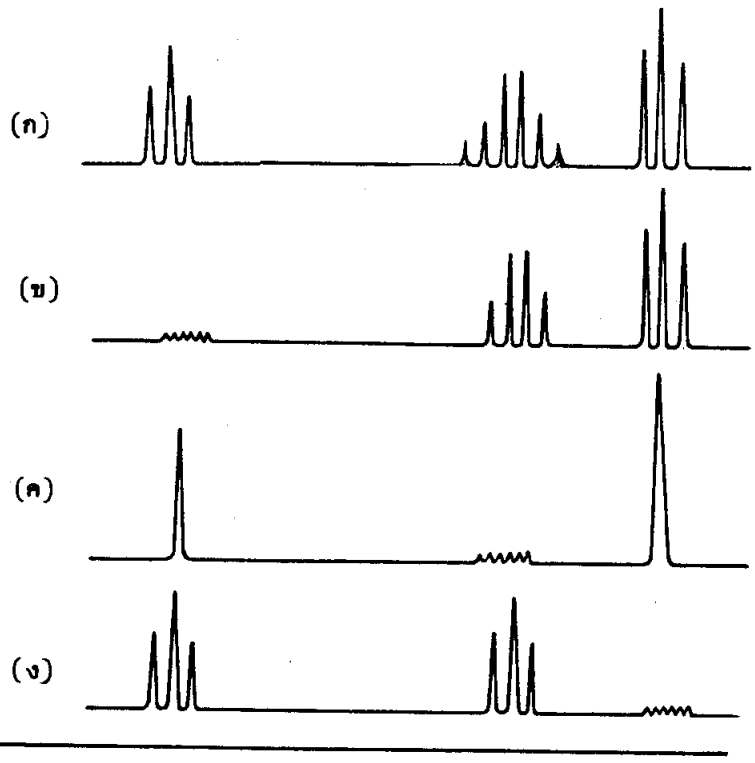
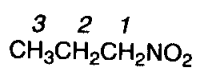
ถ้าพิจารณาจากสเปกตรัมของระบบสปินแบบ AX (รูปที่ 8.63) จะพบว่าสัญญาณ A เกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่  $\nu_2$  ถ้าทำการฉายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่  $\nu_2$  ไปยังสัญญาณ A ในขณะที่ทำการบันทึกสเปกตรัมของระบบสปินแบบ AX อยู่ การฉายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในลักษณะเช่นนี้จะทำให้นิวเคลียส A เกิดการเปลี่ยนสถานะของสปินอย่างรวดเร็ว จนทำให้นิวเคลียส X เห็นเพียงสนามแม่เหล็กโดยเฉลี่ยที่เกิดจากนิวเคลียส A นิวเคลียส X จึงไม่เกิด couple กับนิวเคลียส A ใดๆก็ตาม นิวเคลียส X ยังคงเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่เดิมคือ  $\nu_1$  ในลักษณะที่เป็น singlet แทน (รูปที่ 8.63 (ข)) ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้เรียกว่าเกิด spin-spin decoupling ของนิวเคลียส X



รูปที่ 8.63 spin-spin decoupling ของนิวเคลียส X ในระบบสปินแบบ AX

ถ้า decoupling เกิดขึ้นระหว่างนิวเคลียสต่างชนิดกันเช่น  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$  จะถูกเรียกว่า heteronuclear decoupling ส่วน decoupling ที่เกิดขึ้นระหว่างนิวเคลียสชนิดเดียวกันจะถูกเรียกว่า homonuclear decoupling ข้อจำกัดสำหรับการทำ homonuclear decoupling ก็คือสัญญาณเรโซแนนซ์ทั้ง 2 สัญญาณจะต้องอยู่ห่างกันมากพอสมควร ไม่เช่นนั้นการทำ double resonance จะมีผลไปรบกวนอีกสัญญาณหนึ่ง

ตามที่ได้กล่าวข้างต้นนี้จะเห็นได้ว่าการเกิด decoupling จะต้องฉายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้นิวเคลียสตัวหนึ่งเกิดเรโซแนนซ์ถึง 2 ครั้งด้วยกัน ด้วยเหตุนี้ในบางครั้งจึงเรียก spin-spin decoupling ว่า double irradiation หรือ double resonance



รูปที่ 8.64 NMR สเปกตรัมของ 1-nitropropane ก) เมื่อไม่ได้ทำ double resonance ข) เมื่อทำ double resonance โดยการฉายรังสีที่  $\text{CH}_2\text{-NO}_2$  ค) เมื่อทำ double resonance โดยการฉายรังสีที่  $\text{C-CH}_2\text{-C}$  และ ง) เมื่อทำ double resonance โดยการฉายรังสีที่  $\text{CH}_3$ -

จากรูปที่ 8.64 จะสังเกตเห็นว่าในการทำ double resonance โปรตอนที่ถูกฉายรังสีจะไม่แสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ให้เห็นอีกต่อไป แต่จะมีสัญญาณที่มีลักษณะหยัก ๆ เกิดขึ้นแทน และรูปแบบของการแตกออกของโปรตอนที่ couple กับโปรตอนที่ถูกฉายรังสีจะมีจำนวนเส้นลดลงดังเช่นในรูปที่ 8.64 (ค) การฉายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าไปยังโปรตอนที่ตำแหน่ง  $\text{C}_2$  จะทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์ของเมทิลโปรตอนและเมทิลีนโปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่ไนโตรกลายเป็น singlet เพราะโปรตอนทั้ง 2 ชนิดนี้ถูก decouple กับโปรตอนที่ตำแหน่ง  $\text{C}_2$  สิ่งสำคัญในการทำ double resonance แต่ละครั้งคือให้สังเกตรูปแบบการแตกออกของสัญญาณเรโซแนนซ์ที่เปลี่ยนไป เพราะโปรตอนที่ couple ซึ่งกันและกันเท่านั้นที่จะเปลี่ยนรูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR เมื่อทำ double resonance

### 18.3 การแทนที่ด้วยดิวเทอเรียม

เนื่องจากเทคนิคทั้งสองที่ได้กล่าวถึงข้างต้นนี้มีขีดจำกัดในการนำไปประยุกต์ใช้ ตัวอย่างเช่นสเปกตรัมที่ซับซ้อนของระบบสปินแบบ  $\text{A}_2\text{B}$  อาจไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็นสเปกตรัมของระบบสปินแบบ  $\text{A}_2\text{X}$  ซึ่งมีรูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR ที่ง่ายขึ้นสำหรับการวิเคราะห์โดยการบันทึกสเปกตรัมด้วย 100 MHz สเปกโตรมิเตอร์ สำหรับ NMR สเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้ความถี่สูงกว่านี้โดยทั่วไปจะมีราคาแพงมากขึ้นตามความถี่ที่เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นเครื่องมือประเภทนี้จะทำได้ค่อนข้างยาก ส่วนการทำ double resonance อาจจะไม่เหมาะสมสำหรับระบบสปินที่มีโปรตอนที่มีค่า chemical shift ใกล้เคียงกันมากๆ เพราะโดยปกติการฉายรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้โปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่ที่แน่นอนจะทำได้ค่อนข้างยาก จะเห็นได้ว่าแม้เทคนิคทั้งสองนี้จะมีประโยชน์ในการทำให้สเปกตรัมดูง่ายขึ้น แต่ในทางปฏิบัติเทคนิคเหล่านี้ก็มีข้อเสียดังที่ได้กล่าวถึงข้างบนนี้

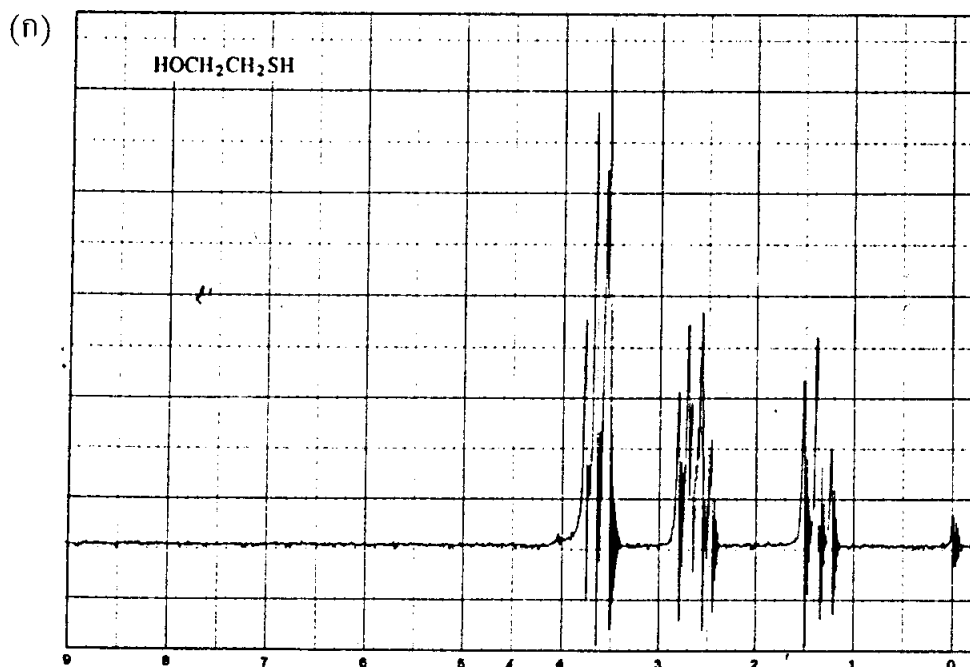
แม้ดิวเทอเรียมจะแสดงปรากฏการณ์ NMR เพราะมี  $I=1$  แต่สัญญาณเรโซแนนซ์ของดิวเทอเรียมจะไม่ปรากฏให้เห็นใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม นอกจากนี้ค่า coupling constant ระหว่างโปรตอนกับดิวเทอเรียมจะมีค่าน้อยมากๆ เมื่อเทียบกับค่า coupling constant ระหว่างโปรตอนกับโปรตอน ดังนั้นการแทนที่โปรตอนด้วยดิวเทอเรียมจะทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนเหล่านั้นหายไปจากสเปกตรัม และทำให้รูปแบบการแตกออกของโปรตอนที่ couple กับโปรตอนที่ถูกแทนที่ด้วยดิวเทอเรียมมีลักษณะง่ายขึ้น ตัวอย่างเช่นการแทนที่โปรตอน  $\text{A}_2$

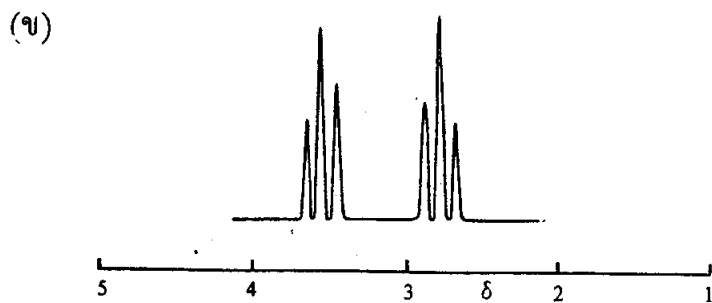


ในระบบสปินแบบ  $A_2BC$  ด้วยคิวเทอริยมจะทำให้สเปกตรัมที่ปรากฏเป็นของระบบสปินแบบ BC เท่านั้น

อย่างไรก็ตามการใช้เทคนิคนี้มีขีดจำกัดเพราะการแทนที่โปรตอนในบางตำแหน่งของโมเลกุลด้วยคิวเทอริยมานั้นจะทำได้ยาก ตำแหน่งของโปรตอนที่ถูกแทนที่ได้ง่ายด้วยคิวเทอริยมคือโปรตอนที่มีสภาพเป็นกรด (acidic proton) ซึ่งได้แก่โปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮเทอโรอะตอมเช่นโปรตอนของหมู่  $-OH$  และโปรตอนที่อยู่ตำแหน่งแอลฟาของหมู่คาร์บอนิล เป็นต้น

ในสเปกตรัมของ 2-mercaptoethanol (รูปที่ 8.65 (ก)) ไฮดรอกซิลโปรตอนซึ่งเกิดการแลกเปลี่ยนอย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะปกติจะปรากฏเป็น singlet ซ้อนทับอยู่กับสัญญาณเรโซแนนซ์ที่เป็น triplet ที่  $\delta$  3.6 ส่วน SH โปรตอนภายใต้สภาวะเดียวกันนี้จะเกิดการแลกเปลี่ยนได้ช้ามาก ดังนั้นสัญญาณเรโซแนนซ์ของ SH โปรตอนจะถูกทำให้แตกออกโดยเมทิลีนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงเป็น triplet ปรากฏที่  $\delta$  1.4 สำหรับสัญญาณเรโซแนนซ์ของเมทิลีนโปรตอนที่ติดอยู่กับหมู่  $-SH$  ซึ่งปรากฏที่  $\delta$  ประมาณ 2.7 จะมีลักษณะซับซ้อนเพราะประกอบขึ้นด้วย doublet of triplet ที่เหลื่อมซ้อนกัน เนื่องจากในโมเลกุลนี้ทั้งไฮดรอกซิลโปรตอนและ SH โปรตอนสามารถแลกเปลี่ยนกับคิวเทอริยมได้ง่ายเพียงนำสารตัวอย่างมาเขย่ากับ  $D_2O$  เท่านั้น สเปกตรัมของ 2-mercaptoethanol ภายหลังจากการเขย่ากับ  $D_2O$  จะมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 8.65 (ข)





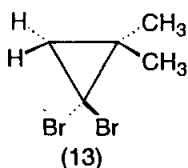
รูปที่ 8.65  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ 2-mercaptoethanol (ก) ก่อนเขย่ากับ  $\text{D}_2\text{O}$  (ข) หลังเขย่ากับ  $\text{D}_2\text{O}$

จากรูปที่ 8.65 (ข) สัญญาณเรโซแนนซ์ของไฮดรอกซิลโปรตอนและ SH โปรตอนหายไปจากสเปกตรัม นอกจากนี้สัญญาณเรโซแนนซ์ที่  $\delta$  ประมาณ 2.7 จะกลายเป็น triplet ให้เห็นอย่างชัดเจน เพราะโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณนี้เกิด couple กับคิวเทอริยมอะตอมของหมู่ -SD ด้วยค่า  $J$  ที่ต่ำมากจึงดูเหมือนไม่เกิด couple กับคิวเทอริยมเลย

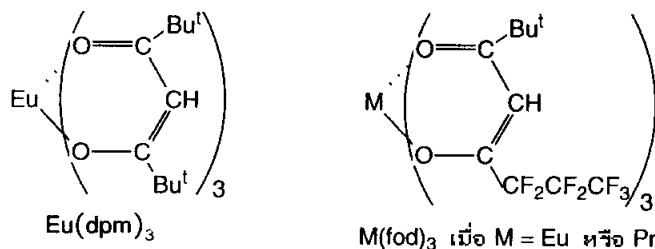
#### 18.4 Shift reagent

อีกเทคนิคหนึ่งที่จะช่วยให้สัญญาณ NMR ที่ซ้อนทับกันแยกออกจากกันโดยไม่ต้องเพิ่มความเข้มข้นแม่เหล็กภายนอกคือการใช้ shift reagent ในการบันทึกสเปกตรัม

ในหัวข้อที่ 5.5 เราได้กล่าวแล้วว่า การเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายอาจมีผลทำให้ค่า chemical shift ของสัญญาณเปลี่ยนไป 0–1 ppm ดังนั้นการเปลี่ยนชนิดของตัวทำละลายจึงเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่จะช่วยแยกสัญญาณที่ซ้อนทับกันออกจากกัน ตัวอย่างเช่น  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของสารประกอบ (13) ใน  $\text{CCl}_4$  ประกอบขึ้นด้วยสัญญาณที่คมชัดเพียง 1 สัญญาณที่  $\delta$  1.45 ppm แสดงว่าโปรตอนทั้ง 2 ชนิด (ซึ่งได้แก่เมทิลโปรตอน 6 ตัวและเมทิลีนโปรตอน 2 ตัว) เป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันโดยบังเอิญ แต่  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของสารประกอบ (13) ในเบนซีนประกอบขึ้นด้วย 2 singlet ที่  $\delta$  1.11 และ 1.17 ppm ซึ่งกำหนดได้ว่าเป็นเมทิลีนโปรตอน 2 ตัวและเมทิลโปรตอน 6 ตัวตามลำดับ การแยกของสัญญาณ NMR ในกรณีหลังนี้เกิดจากแมกเนติกแอนไอโซโทรปีของวงเบนซีน เป็นที่น่าสังเกตว่าโมเลกุลของสารประกอบ (13) ถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของเบนซีนในลักษณะที่ทำให้โปรตอนทั้ง 8 ตัวในสารประกอบ (13) ถูก shielded มากขึ้น อย่างไรก็ตามเมทิลีนโปรตอนถูก shielded มากกว่าเมทิลโปรตอน



shift reagent คือสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะ rare earth (หรือโลหะ lanthanide) เช่น europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) และ praseodymium ( $\text{Pr}^{3+}$ ) กับลิแกนด์อินทรีย์เช่น  $\beta$ -diketone shift reagent ที่นิยมใช้กันมากได้แก่  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  และ  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  เนื่องจาก shift reagent เหล่านี้เป็นกรดลิวอิสปานกลางจึงสามารถเกิดอันตรกิริยากับสารอินทรีย์ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ยึดกันอย่างอ่อน ๆ อย่างไรก็ตาม  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  เป็นกรดลิวอิสที่แรงกว่าและละลายในตัวทำละลายได้มากกว่า  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  และ  $\text{Pr}(\text{fod})_3$



โดยปกติแล้ว shift reagent มีสมบัติพาราแมกเนติก จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสนามแม่เหล็กรอบ shift reagent ผลก็คือทำให้เกิดการเลื่อนของสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่อยู่ใกล้กับโลหะ rare earth ของ shift reagent ขนาดของการเลื่อนจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับระยะทางจากโลหะ rare earth มายังโปรตอนที่สนใจ เนื่องจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง shift reagent กับสารตัวอย่างเกิดผ่านกลไกชนิด pseudocontact ดังนั้นขนาดของการเลื่อนจึงเป็นสัดส่วนกลับกับระยะทางจากโลหะ rare earth มายังโปรตอนที่สนใจ กล่าวคือโปรตอนที่อยู่ใกล้กับโลหะมากที่สุดจะแสดงการเลื่อนมากที่สุด ข้อควรสังเกตสารประกอบเชิงซ้อนของ praseodymium จะทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์เลื่อนไปที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงขึ้น ขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนของ europium จะทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์เลื่อนไปที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำลง ตารางที่ 8.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสภาพเบส (basicity) ของหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างกับขนาดของการเลื่อนซึ่งเกิดจาก  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$

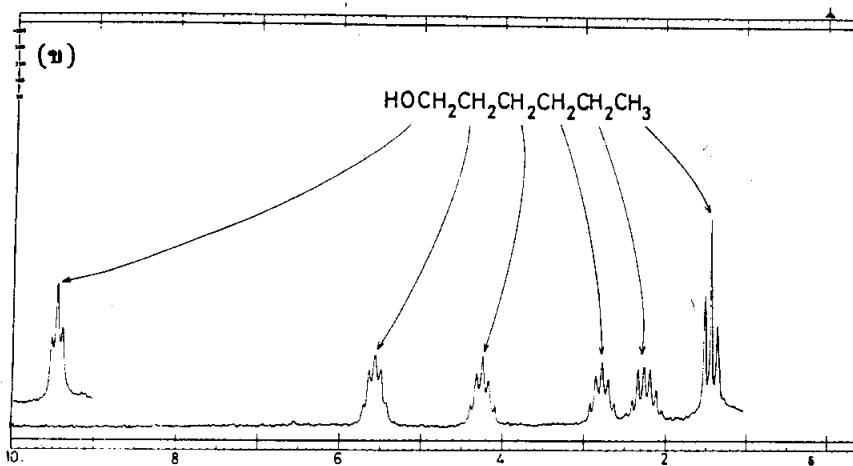
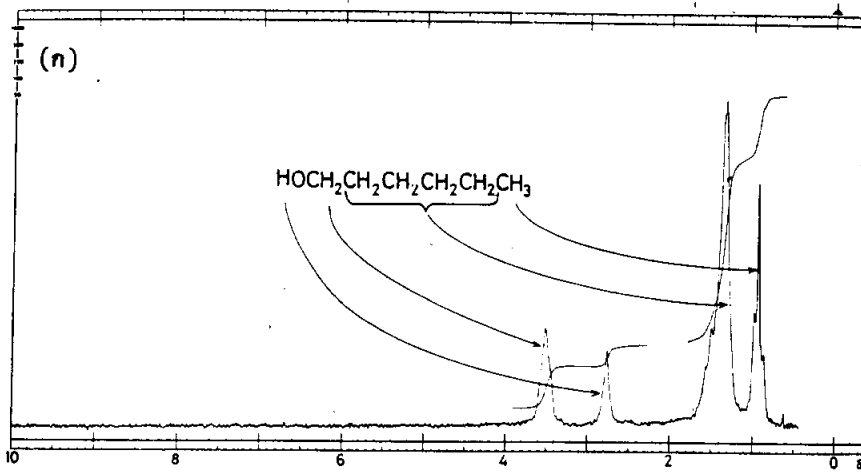
ตารางที่ 8.5 ขนาดของการเลื่อนซึ่งเกิดจาก  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  สำหรับหมู่ฟังก์ชันชนิด

ต่าง ๆ

หมู่ฟังก์ชัน	ppm ต่อโมลของ $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ต่อโมลของ สาร ตัวอย่างใน $\text{CCl}_4$
$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	~150
$\text{RCH}_2\text{OH}$	~100
$\text{R}_2\text{C}=\text{NOH}$	~40
$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	30-40
$\text{RCH}_2\text{OH}$	20-25
$\text{RHC}=\text{NOH}$	14-30
$\text{RCH}_2\text{RC}=\text{NOH}$	14-10
$\text{RCH}_2\text{COR}$	10-17
$\text{RCH}_2\text{CHO}$	11-19
$\text{RCH}_2\text{SOR}$	9-11
$\text{RCH}_2\text{-O-CH}_2\text{R}$	10(17-28 in $\text{CDCl}_3$ )
$\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	7
$\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	6-5
$\text{RCH}_2\text{CN}$	3-7
$\text{RCH}_2\text{NO}_2$	~0
halides, indoles, alkenes	0
$\text{RCO}_2\text{H}$ and phenols*	decompose reagent

\* Phenols can be studied using  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ .

ตัวอย่างเช่นใน 100 MHz สเปกตรัมของ n-hexanol ใน  $\text{CCl}_4$  ดังแสดงในรูปที่ 8.66 (ก) เมทิลโปรตอนจะปรากฏเป็น triplet ที่สมมาตรที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงที่สุด ขณะที่เมทิลีนโปรตอนซึ่งอยู่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลจะปรากฏเป็น multiplet กว้าง ๆ ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำที่สุด สำหรับเมทิลีนโปรตอนที่เหลืออีก 8 ตัวจะปรากฏเป็น multiplet กว้าง ๆ ที่  $\delta$  1.2-1.8 เมื่อเติม  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  ลงในสารละลายของ n-hexanol สัญญาณที่ซ้อนทับกันจะแยกออกจากกันอย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 8.66 (ข)



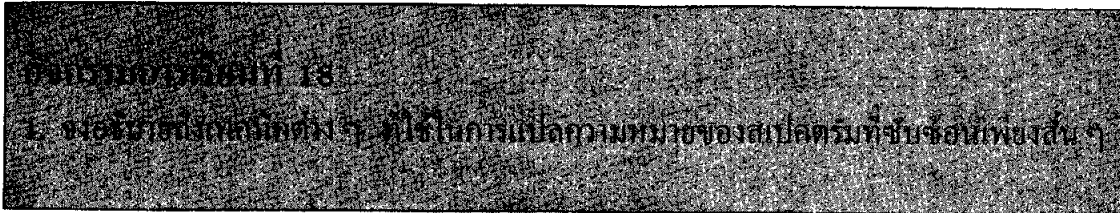
รูปที่ 8.66 100 MHz สเปกตรัมของ n-hexanol ก) ก่อนเติม  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  ข) หลังเติม  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$

นอกจากนี้ขนาดของการเลื่อนยังขึ้นอยู่กับปริมาณของ shift reagent ที่ใช้ กล่าวคือ ถ้าอัตราส่วนของ shift reagent ต่อสารตัวอย่างมีค่าไม่เกิน 1 เรามักพบว่ายิ่งอัตราส่วนดังกล่าวมีค่ามากขึ้นขนาดของการเลื่อนจะมากขึ้นด้วย แต่ถ้าอัตราส่วนดังกล่าวนี้มีค่ามากกว่า 1 การเติม shift reagent ในกรณีหลังนี้จะทำให้เกิดการเลื่อนของสัญญาณน้อยมาก

อย่างไรก็ตามข้อเสียของการใช้ shift reagent มี 2 อย่างคือ 1. สัญญาณเรโซแนนซ์ซึ่งเกิดจากโปรตอนของ shift reagent อาจทำให้สเปกตรัมซับซ้อนขึ้น เพราะตำแหน่งของสัญญาณเรโซแนนซ์ซึ่งเกิดจาก  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  และ  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$  จะปรากฏที่  $\delta$  0.4–2.0,  $\delta$  -1.0 –

-2.0 และ  $\delta$  3.0-5.0 ตามลำดับ ปัญหาดังกล่าวนี้อาจแก้ไขโดยใช้รีเอเจนต์ซึ่งประกอบขึ้นด้วยดิวเทอเรียม (deuterated reagent) แทนได้

2. ประสิทธิภาพของ shift reagent จะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลาย ตัวทำละลายที่ดีที่สุดสำหรับใช้กับ shift reagent คือ  $\text{CCl}_4$  นอกจากนี้ยังสามารถใช้เบนซีนและ  $\text{CDCl}_3$  ได้ด้วย แต่ตัวทำละลาย 2 ชนิดหลังนี้จะทำให้เกิดการเลื่อนเพียง 90% และ 50% ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับใน  $\text{CCl}_4$  จึงความสามารถในการทำละลายของ shift reagent ในตัวทำละลายอาจทำให้เกิดปัญหาได้ ตัวอย่างเช่น  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  ละลายได้ประมาณ 100 มก./มล. ในเบนซีน และละลายได้ประมาณ 200-300 มก./มล. ในตัวทำละลายที่ประกอบขึ้นด้วยคลอรีนอะตอม (chlorinated solvent)



## 19. ตัวอย่างการแปลความหมายของ NMR สเปกตรัม

สิ่งที่จะต้องพิจารณาก่อนทำการแปลความหมายของ NMR สเปกตรัมมีดังนี้

1. บันทึกชนิดของตัวทำละลายที่ใช้เตรียมสารตัวอย่าง เพราะมักมีพีคที่เกิดจากตัวทำละลายปรากฏให้เห็นในสเปกตรัม ตัวอย่างเช่นเมื่อใช้  $\text{CDCl}_3$  เป็นตัวทำละลายมักพบพีคที่เป็น singlet เกิดที่ประมาณ  $\delta$  7.25 ppm พีคนี้เกิดจากโปรตอนของ  $\text{CHCl}_3$  ซึ่งมักเจือปนอยู่กับ  $\text{CDCl}_3$  ในปริมาณเล็กน้อย

2. บันทึกตำแหน่งของสารอ้างอิงบนกระดาษบันทึกว่าถูกต้องหรือไม่ เช่นถ้าใช้ TMS เป็นสารอ้างอิงตำแหน่งที่ถูกต้องของ TMS คือที่  $\delta = 0$  ppm บนกระดาษบันทึก ถ้าตำแหน่งของ TMS คลาดเคลื่อนไปจาก  $\delta = 0$  ppm ตำแหน่งของสัญญาณอื่น ๆ ในสเปกตรัมจะคลาดเคลื่อนไปด้วย อย่างไรก็ตามเราสามารถคำนวณหาตำแหน่งที่ถูกต้องได้โดยนำค่า chemical shift ที่คลาดเคลื่อนไปบวกหรือลบออกจากค่าที่อ่านได้จากสเปกตรัมขึ้นอยู่กับว่าสัญญาณเคลื่อนไปปรากฏที่สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูงขึ้นหรือต่ำลงกว่าที่ควรจะเป็นตามลำดับ

3. บันทึก sweep width ที่ใช้ในการบันทึกสเปกตรัมโดยปกติสเปกตรัมจะแสดงค่า chemical shift ในช่วง  $\delta$  0-10 ppm ซึ่งหมายความว่ากระดาษบันทึกจะต้องมีความกว้างถึง 600 Hz ถ้าบันทึกโดยใช้เครื่องที่มีความถี่ 60 MHz (กล่าวคือ  $\delta$  1 ppm = 60 Hz) สเกลของ chemical shift มักปรากฏให้เห็นในแกนนอน (อาจเป็นด้านล่างและ/หรือด้านบน) ของกระดาษ

บันทึก ดังนั้นจึงสามารถอ่านค่า chemical shift ของพีคได้โดยตรงจากสเปกตรัม อย่างไรก็ตาม เราสามารถขยายสเกลเพื่อแสดงรายละเอียดของสัญญาณที่ซับซ้อนให้ชัดเจนยิ่งขึ้น ด้วยเหตุนี้ถ้าต้องการขยายสเปกตรัมที่มี sweep width 300 Hz เป็น 2 เท่าจะต้องใช้กระดาษกว้าง 600 Hz ในการบันทึกสเปกตรัม ในกรณีเช่นนี้จะไม่สามารถอ่านค่า chemical shift จากสเปกตรัมโดยตรง อย่างไรก็ตามเราสามารถคำนวณตำแหน่งที่ถูกต้องของสัญญาณเรโซแนนซ์โดยหารตำแหน่งของสัญญาณในหน่วยความถี่ด้วยความถี่ของเครื่องที่ใช้บันทึกจะได้ตำแหน่งในหน่วย ppm

4. บันทึก sweep offset ที่ใช้ในการบันทึกสเปกตรัมถ้ามี เนื่องจากสัญญาณเรโซแนนซ์บางชนิดจะเกิดที่ค่า chemical shift มากกว่า 10 ppm ดังนั้นโดยปกติจะไม่ถูกบันทึกบนสเปกตรัม อย่างไรก็ตามเราอาจบันทึกสัญญาณเหล่านี้โดยย่อสเปกตรัมที่มี sweep width 1200 Hz หรือ 1000 Hz ลงบนกระดาษบันทึกซึ่งตามปกติจะมีความกว้างเพียง 500 Hz แต่การทำเช่นนี้มักทำให้รายละเอียดของ multiplet หายไป ดังนั้นจึงเป็นการดีกว่าที่จะคง sweep width ของสเปกตรัมไว้ตามปกติแต่เคลื่อนสเปกตรัมทั้งหมดหรือบางส่วนที่ตกสเกลไปบันทึกที่สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูงขึ้น (upfield) ซึ่งถูกเรียกว่าการทำ offset ดังนั้นถ้าสัญญาณถูก offset 120 Hz เมื่อบันทึกด้วยเครื่อง 60 MHz หมายความว่าตำแหน่งปกติของสัญญาณนี้จะอยู่ที่  $\delta$  11.0 ppm แต่จะถูกบันทึกให้เห็นที่  $\delta$  9.0 ppm แทน (เพราะ  $120 \text{ Hz} = \delta \quad 2 \text{ ppm}$  เมื่อใช้เครื่อง 60 MHz)

ข้อมูลสำคัญต่อการหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จาก NMR สเปกตรัมมีดังนี้

1. จำนวนของสัญญาณเรโซแนนซ์จะบอกให้ทราบว่าโปรตอนที่แตกต่างกันกี่ชนิดอยู่ในโมเลกุล

2. ตำแหน่ง (หรือ chemical shift) ของสัญญาณเรโซแนนซ์จะบอกให้ทราบว่าโปรตอนชนิดใดบ้างอยู่ในโมเลกุล

3. ความเข้มของสัญญาณเรโซแนนซ์ (ซึ่งวัดได้จากความสูงของเส้นอินทิกรัล) จะบอกให้ทราบถึงจำนวนสัมพัทธ์ของโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณเรโซแนนซ์ ข้อควรระวังถ้าสัญญาณเรโซแนนซ์อยู่ใกล้กันมาก ๆ การหาจำนวนสัมพัทธ์ของโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณเหล่านั้นอาจไม่ถูกต้องนัก

4. รูปแบบการแตกออก (หรือ multiplicity) ของสัญญาณเรโซแนนซ์จะบอกให้ทราบถึงจำนวนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง ส่วนขนาดของ coupling constant ( $J$ ) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งสัมพัทธ์ของโปรตอนที่ couple กันและสเตอริโอเคมีของโปรตอนเหล่านั้น

**หมายเหตุ** รูปแบบการแตกออกของสัญญาณเรโซแนนซ์ในสเปกตรัมประเภท first order มักมีลักษณะไม่สมมาตร กล่าวคือสัญญาณด้านที่หันเข้าหากันของโปรตอนที่ couple กัน จะมีความเข้มมากขึ้น รูปแบบการแตกออกของสัญญาณในกรณีนี้มักเป็นไปตามกฎ  $n+1$  ซึ่งง่ายต่อการแปลความหมาย สำหรับสัญญาณเรโซแนนซ์ซึ่งมีรูปแบบการแตกออกที่ซับซ้อน

การหาส่วนของโครงสร้างในกรณีนี้อาจทำได้โดยไม่ต้องวิเคราะห์รูปแบบการแตกออกอย่างละเอียด

การหาสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์จาก NMR สเปกตรัมจำเป็นต้องอาศัยการฝึกฝนจากตัวอย่างและโจทย์เป็นจำนวนมาก อย่างไรก็ตามข้อแนะนำต่อไปนี้จะช่วยให้การแปลความหมายของ NMR สเปกตรัมง่ายขึ้น ข้อสังเกตในขั้นแรกของการแปลความหมายของ NMR สเปกตรัม นักศึกษาควรมองจุดใหญ่ ๆ ของสเปกตรัมก่อนอย่ามัวไปวิเคราะห์ในรายละเอียดจุดใหญ่ ๆ ที่ควรวิเคราะห์จากสเปกตรัมมีดังนี้

1. ถ้าทราบสูตรโมเลกุลของสาร ให้คำนวณหาจำนวน double bond equivalent (D.B.E.) ซึ่งจะทำให้ทราบว่า มีวง, พันระฆังหรือพันธะสามประกอบอยู่ในโมเลกุลหรือไม่

2. ถ้ามี singlet ซึ่งมีลักษณะกว้างในสเปกตรัมคาดได้ว่าเป็นพีคที่เกิดจาก -OH หรือ -NH โปรตอน ถ้าพีคลักษณะเช่นนี้ถูก deshield ให้ไปเกิดที่  $\delta > 10$  ppm แสดงว่าเป็นพีคที่เกิดจาก -OH โปรตอนของกรดคาร์บอกซิลิก



มักเป็น singlet กว้าง

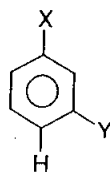
เป็น singlet กว้างที่  $\delta > 10$  ppm

3. พีคที่  $\delta$  ประมาณ 3–4 ppm มักเป็นของโปรตอนที่เกาะติดกับคาร์บอนอะตอมที่อยู่ถัดจากอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงเช่นออกซิเจนหรือเฮโลเจนอะตอม โปรตอนที่อยู่ห่างจากอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงยิ่งมากเพียงใดจะถูก deshield ลดน้อยลงไปเรื่อย ๆ



เกิดที่  $\delta$  ประมาณ 3–4 ppm

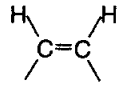
4. พีคที่  $\delta$  ประมาณ 7–8 มักเป็นของอะโรเมติกโปรตอน ถ้ามีพีคของอะโรเมติกโปรตอนบางส่วนเกิดที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่า  $\delta = 7.2$  ppm แสดงว่ามีหมู่แทนที่ซึ่งสามารถดึงอิเล็กตรอนเกาะติดอยู่กับวงอะโรเมติก



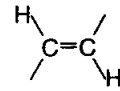
เกิดที่  $\delta$  ประมาณ 7–8 ppm

5. พีคที่  $\delta$  ประมาณ 5–6 ppm มักเป็นของโอลิฟินิกโปรตอนหรือไวนิลโปรตอน ค่า coupling constant ในกรณีนี้สามารถใช้บอกความแตกต่างระหว่างซิสและทรานส์ไอโซเมอร์



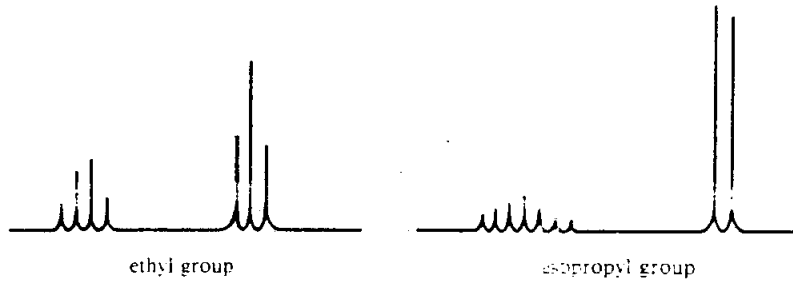


เกิดที่  $\delta$  ประมาณ 5-6 ppm ( $J=10$  Hz)

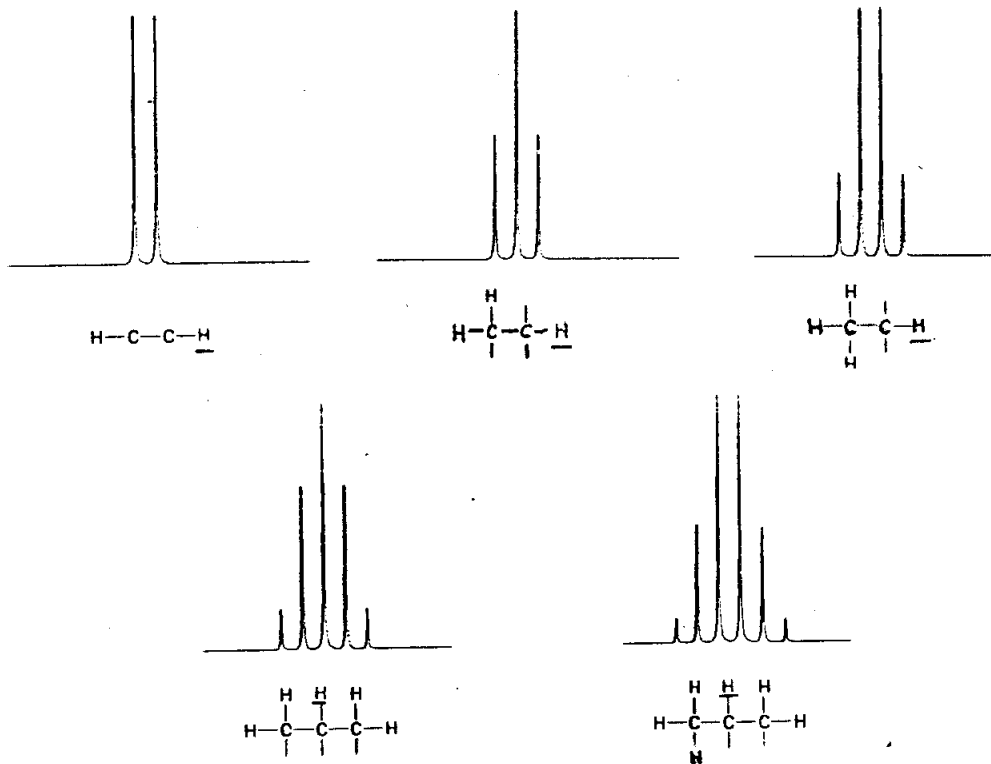


เกิดที่  $\delta$  ประมาณ 5-6 ppm ( $J = 15$  Hz)

6. นักศึกษาควรจดจำรูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่อะตอมบางชนิดเช่นหมู่เอทิลและหมู่ไอโซโพรพิล



นอกจากนี้ยังมีรูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR ซึ่งพบกันบ่อย ๆ ซึ่งความสัมพันธ์ของรูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR กับจำนวนโปรตอนข้างเคียงดังแสดงข้างล่างนี้



7. พีคที่  $\delta$  ประมาณ 2.1–2.5 ppm น่าจะเกิดจากโปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่คาร์บอนิล สำหรับ singlet ที่  $\delta$  2.1 ppm มักเกิดจากหมู่เมทิลที่เกาะติดอยู่กับหมู่คาร์บอนิล



เกิดที่  $\delta$  ประมาณ 2.1–2.5 ppm



singlet ที่  $\delta$  2.1 ppm

8. พีคในช่วง  $\delta$  9–10 ppm แสดงว่ามีหมู่อัลดีไฮด์อยู่ในโมเลกุล



โปรตอนของอัลดีไฮด์เกิดที่  $\delta$  9–10 ppm

9. singlet ซึ่งคมชัดที่  $\delta$  ประมาณ 2.5 แสดงว่าเป็นอัลไคน์ที่มีพันธะสามอยู่ส่วนปลายของโครงสร้าง

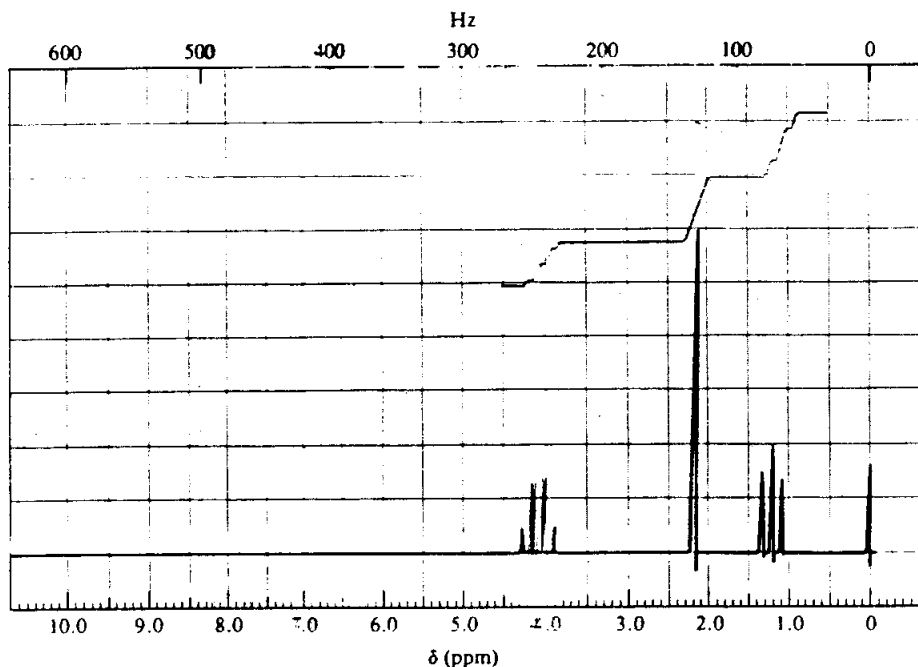


เกิดที่  $\delta$  ประมาณ 2.5 ppm

ข้อแนะนำข้างบนนี้ไม่สมบูรณ์นัก แต่คาดว่าจะช่วยให้นักศึกษาวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารอินทรีย์จาก NMR สเปกตรัมได้ง่ายขึ้น

หมายเหตุ เพื่อให้การแปลความหมายของ NMR สเปกตรัมง่ายขึ้นนักศึกษาคควรจดจำช่วง chemical shift ของโปรตอนชนิดต่าง ๆ เอาไว้ (ดูรูปที่ 8.10) ส่วนค่า chemical shift ที่แน่นอนจะมีอยู่ในตารางที่ 2–5 ในภาคผนวกที่ 3

ตัวอย่างที่ 1 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร ก ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  จาก NMR สเปกตรัมในรูปที่ 8.67



รูปที่ 8.67 NMR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 1

จากสูตรโมเลกุล  $C_4H_8O_2$  หาจำนวน D.B.E. =  $\frac{1}{2}(8-8+2) = 1$  แสดงว่าสาร ก ประกอบขึ้นด้วยวง 1 วงหรือพันธะคู่ 1 พันธะ

ใน NMR สเปกตรัม (มีสัญญาณ NMR เพียง 3 ชุด) แสดงว่ามีโปรตอนที่แตกต่างกัน 3 ชนิดในโมเลกุล พิกที่  $\delta$  4.0 และ 1.2 ppm มีรูปแบบการแตกออกเป็น quartet และ triplet ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่เอทิล จากเส้นอินทิกรัลยืนยันว่าพิกทั้งสองนี้มีอัตราส่วนจำนวนโปรตอนเป็น 2:3 จริง

ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ  $CH_3-CH_2-$

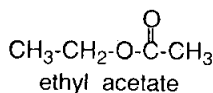
หมู่เอทิลน่าจะเกาะติดอยู่กับอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง เพราะเมทิลีน ( $-CH_2-$ ) โปรตอนเกิดใกล้  $\delta$  4 ppm เนื่องจากสูตรโมเลกุลประกอบขึ้นด้วยออกซิเจนอะตอม ดังนั้น คาดว่าจะต้องเป็นหมู่เอทอกซี

ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ  $CH_3-CH_2-O-$

ส่วน singlet ที่  $\delta$  2.15 (เส้นอินทิกรัลแสดงว่าเกิดจากโปรตอน 3 ตัว) ต้องเป็นหมู่เมทิลที่เกาะติดอยู่กับหมู่คาร์บอนิล หมู่คาร์บอนิลน่าจะเป็นส่วนของโครงสร้างที่ทำให้ D.B.E. = 1

ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ  $\begin{matrix} O \\ || \\ -CCH_3 \end{matrix}$

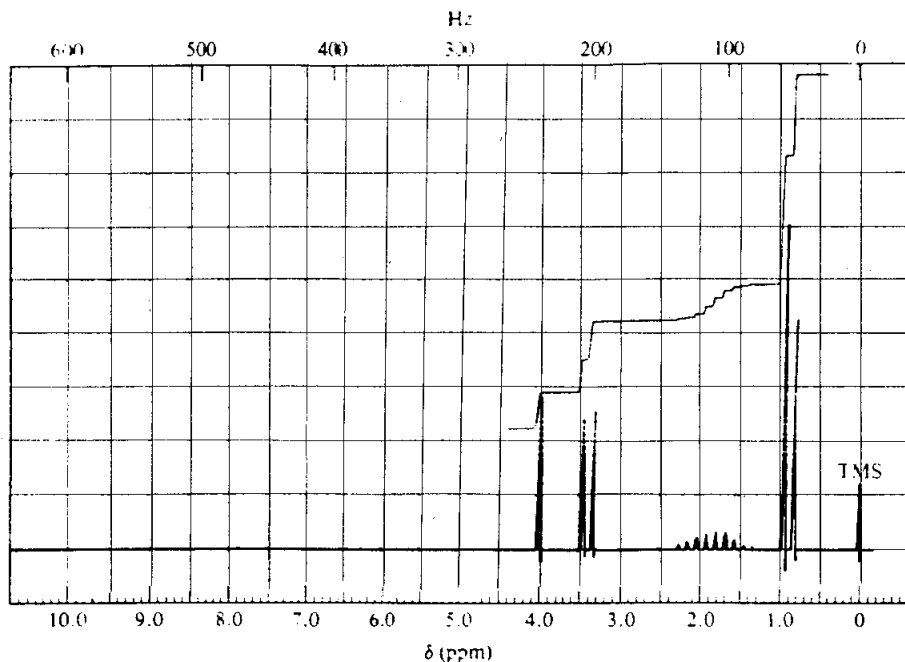
เมื่อรวมส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้ข้างบนนี้เข้าด้วยกัน จะพบว่ามีจำนวน C, H และ O ตรงตามสูตรโมเลกุล ดังนั้นสูตรโครงสร้างของสาร ก คือ



นำโครงสร้างที่ได้นี้มาตรวจสอบอีกครั้งเพื่อให้แน่ใจว่าให้ข้อมูลต่อไปนี้ตรงตามที่ปรากฏในสเปกตรัมหรือไม่

1. อัตราส่วนจำนวนโปรตอนแสดงให้เห็นจากเส้นอินทิกรัล
2. chemical shift ของสัญญาณ NMR
3. รูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR

ตัวอย่างที่ 2 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร ข ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  จาก NMR สเปกตรัมในรูปที่ 8.68



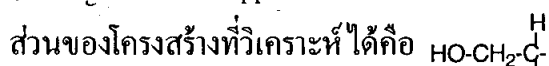
รูปที่ 8.68 NMR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 2

จากสูตรโมเลกุล  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  หาจำนวน D.B.E. =  $\frac{1}{2}(8-10+2) = 0$  แสดงว่าสาร ข ไม่มีวงหรือพันธะคู่ประกอบอยู่

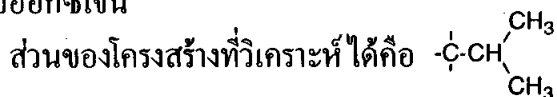
NMR สเปกตรัมแสดงว่ามีโปรตอน 4 ชนิดอยู่ในโมเลกุล โดยมีอัตราส่วนจำนวนโปรตอนเป็น 1:2:1:6 singlet 1 โปรตอนที่  $\delta$  4.0 ppm ต้องเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ส่วนพีกที่  $\delta$  3.4 ppm (มีจำนวน 2 โปรตอน) เป็นของโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับคาร์บอนซึ่งอยู่ติดกับออกซิเจนอะตอม เนื่องจากพีกที่  $\delta$  3.4 ppm เป็น doublet แสดงว่าคาร์บอนอะตอมข้างเคียงมีโปรตอนเกาะอยู่เพียง 1 ตัว



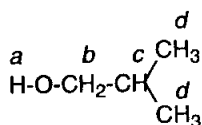
(ในการยืนยันว่าพีกที่  $\delta$  4.0 ppm เป็นของหมู่ไฮดรอกซิลให้นำสารตัวอย่างมาเขย่ากับ  $\text{D}_2\text{O}$  ถ้าพีกที่  $\delta$  4.0 ppm เป็นของไฮดรอกซิลโปรตอนจริงพีกนี้จะหายไปภายหลังการเขย่ากับ  $\text{D}_2\text{O}$ )  
ถ้า singlet ที่  $\delta$  4.0 ppm หายไปภายหลังการเขย่ากับ  $\text{D}_2\text{O}$  แสดงว่าสาร ข เป็นแอลกอฮอล์



รูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR ที่  $\delta$  1.8 และ 0.9 ppm เป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ไอโซโพรพิล ซึ่งยืนยันได้จากอัตราส่วนจำนวนโปรตอนของพีกทั้งสองเป็น 1:6 (วัดจากเส้นอินทิกรัล) เนื่องจากมีทีน ( $-\text{CH}$ ) โปรตอนของหมู่ไอโซโพรพิลดูคล้ายกับความเข้มสนามแม่เหล็กค่อนข้างสูง แสดงว่าหมู่ไอโซโพรพิลจะต้องต่อโดยตรงกับคาร์บอนมากกว่าต่อโดยตรงกับออกซิเจน

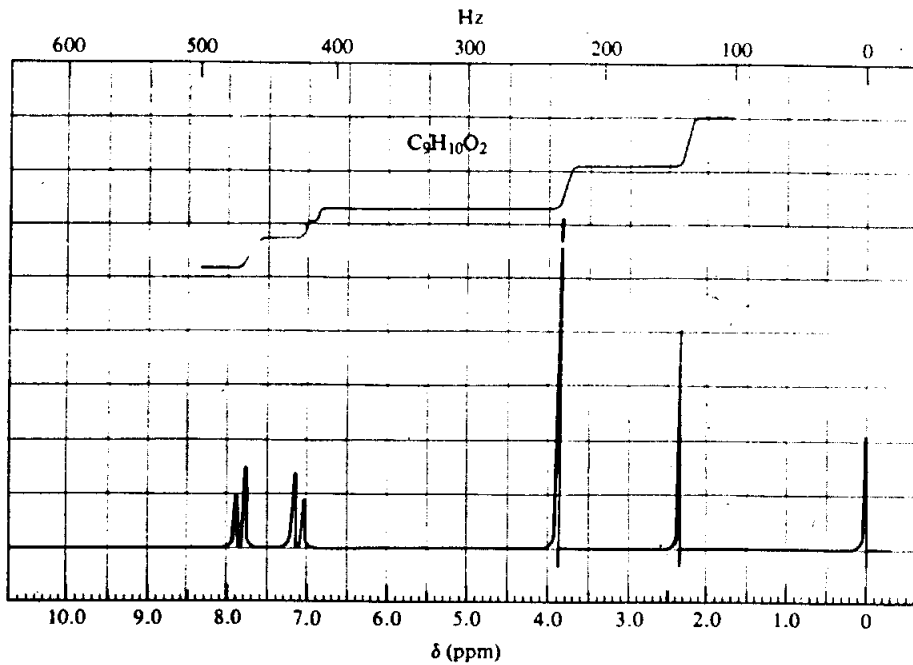


เมื่อรวมส่วนของโครงสร้าง 2 ส่วนที่วิเคราะห์ได้ข้างบนนี้เข้าด้วยกัน จะพบว่ามีจำนวน C, H และ O ตรงตามสูตรโมเลกุล ดังนั้นสูตรโครงสร้างของสาร ข คือ



ให้ตรวจสอบโครงสร้างที่ได้นี้อีกครั้งเพื่อให้แน่ใจว่าให้ข้อมูลตรงตามที่ปรากฏในสเปกตรัม

ตัวอย่างที่ 3 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร ก ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$  จาก NMR สเปกตรัมในรูปที่ 8.69

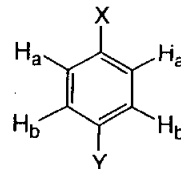


รูปที่ 8.69 NMR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 3

จากสูตรโมเลกุล  $C_9H_{10}O_2$  หาจำนวน D.B.E. =  $\frac{1}{2}(18-10+2) = 5$  เนื่องจาก NMR สเปกตรัมแสดงอะโรมาติกโปรตอนที่มี  $\delta$  7.0–8.0 ppm ดังนั้นสาร ก น่าจะประกอบด้วยวงเบนซีน 1 วง และพันธะคู่ 1 พันธะ

NMR สเปกตรัมแสดงว่ามีโปรตอน 4 ชนิดอยู่ในโมเลกุลโดยมีอัตราส่วนจำนวนโปรตอนเป็น 2:2:3:3 (ได้จากการวัดเส้นอินทิกรัล) doublet ที่  $\delta$  7.85 และ 7.15 ppm เป็นของอะโรมาติกโปรตอน แสดงว่ามีอะโรมาติกโปรตอน 2 ชนิด ๆ ละ 2 โปรตอน ดังนั้นจำนวนอะโรมาติกโปรตอนทั้งหมดมี 4 ตัวแสดงว่าจะต้องมีหมู่แทนที่ 2 หมู่มาเกาะอยู่กับวงเบนซีน เมื่อวัดค่า coupling constant ของ doublet ทั้งสองพบว่า  $J = 8$  Hz แสดงว่าอะโรมาติกโปรตอนทั้ง 2 ชนิดจะต้องอยู่ortho ต่อกัน

ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ

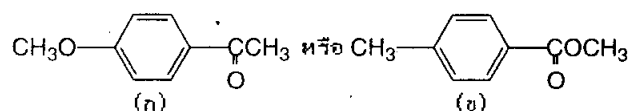


หมายเหตุ รูปแบบการแตกออกของอะโรมาติกโปรตอนเป็น 2 doublet ดังกล่าวข้างบนนี้เป็นลักษณะเฉพาะของวงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่ 2 หมู่แบบพารานั่นเอง

ส่วน singlet ที่  $\delta$  3.9 ppm ซึ่งมีจำนวน 3 โปรตอน แสดงว่าเป็นโปรตอนของหมู่เมทิล จากค่า chemical shift ของพีคนี้แสดงว่าหมู่เมทิลจะต้องเกาะอยู่กับออกซิเจนอะตอม

ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ  $\text{CH}_3\text{-O-}$   
นอกจากนี้ยังมี singlet ที่  $\delta$  2.35 ppm ซึ่งมีจำนวน 3 โปรตอนแสดงว่าเป็นโปรตอน  
ของหมู่เมทิล

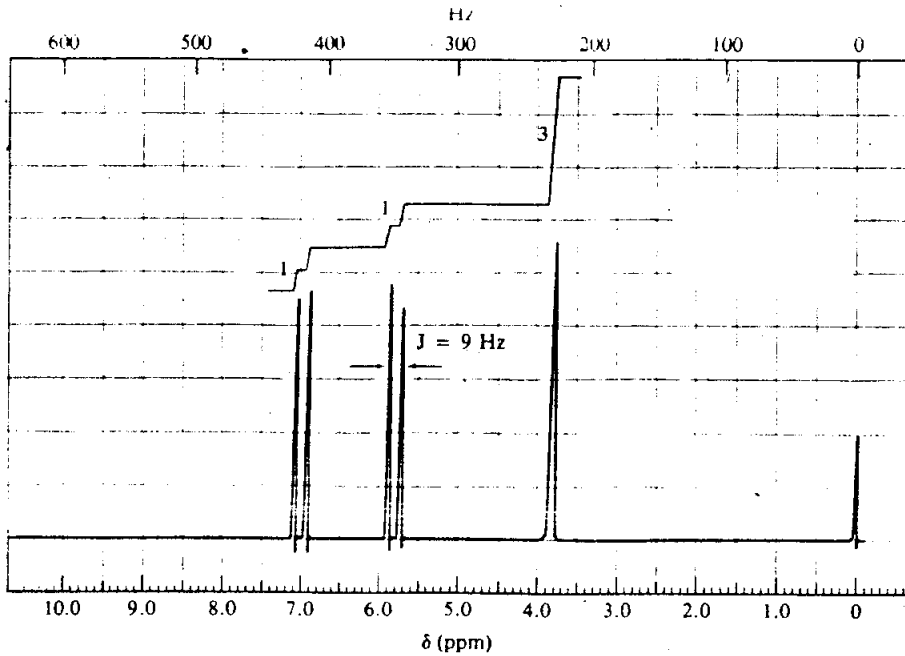
ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ  $\text{CH}_3\text{-}$   
เมื่อรวมส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้ทั้ง 3 ส่วนเข้าด้วยกันแล้วหักออกจากสูตร  
โมเลกุล จะพบว่ายังขาดคาร์บอนและออกซิเจนอีกอย่างละ 1 อะตอม เนื่องจากยังขาด D.B.E.  
= 1 ดังนั้นคาร์บอนและออกซิเจนที่เหลือน่าจะเป็นของหมู่คาร์บอนิล  
จากข้อมูลข้างบนนี้สูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้ของสาร ก คือ



ถ้าเป็นสูตรโครงสร้าง (ก) หมู่เมทิลที่เกาะติดอยู่กับคาร์บอนิลน่าจะปรากฏเป็น  
singlet ที่  $\delta$  2.1 ppm แต่ singlet ที่พบในรูปที่ 8.69 เกิดที่  $\delta$  2.35 ppm ดังนั้นน่าจะเป็นหมู่เมทิล  
ที่เกาะติดกับวงเบนซีน จึงสรุปได้ว่าสาร ก มีสูตรโครงสร้างแบบ (ข)

ข้อสังเกต จากสูตรโครงสร้างแบบ (ข) อะโรเมติกโปรตอนที่อยู่ออร์โธกับหมู่  $-\text{COOCH}_3$   
(  $\delta$  7.85 ppm) จะถูก deshield มากกว่าอะโรเมติกโปรตอนที่อยู่ออร์โธกับหมู่เมทิล (  $\delta$  7.15 ppm)

**ตัวอย่างที่ 4** จงหาสูตรโครงสร้างของสาร ง ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$  จาก NMR  
สเปกตรัมในรูปที่ 8.70



รูปที่ 8.70 NMR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 4

จากสูตรโมเลกุล  $C_4H_5O_2Cl$  หาจำนวน D.B.E. =  $\frac{1}{2}(8-6+2) = 2$

NMR สเปกตรัมแสดงว่ามีโปรตอน 3 ชนิดในโมเลกุล โดยมีอัตราส่วนจำนวนโปรตอนเป็น 1:1:3 doublet ที่  $\delta$  7.0 และ 5.8 ppm น่าจะเป็นโอลิฟินิกโปรตอน แสดงว่ามีโอลิฟินิกโปรตอนแตกต่างกัน 2 ชนิด ๆ ละ 1 โปรตอน จากค่า coupling constant ที่วัดจาก doublet ทั้งสองพบว่า  $J = 9$  Hz แสดงว่าโอลิฟินิกโปรตอนทั้ง 2 ชนิดนั้นจะต้องอยู่ซีกกัน

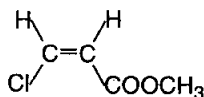
ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ

$$\begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C=C \\ & / & \backslash \\ X & & Y \end{array}$$

ส่วน singlet ที่  $\delta$  3.7 ppm ซึ่งมีจำนวน 3 โปรตอนเป็นของหมู่เมทิลที่เกาะอยู่กับออกซิเจนอะตอม

ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ  $CH_3O-$

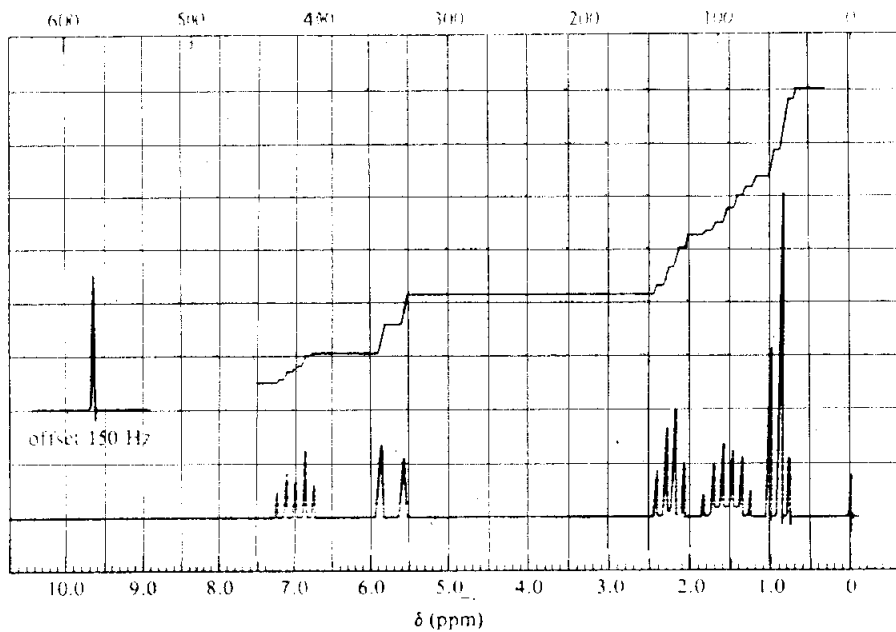
เมื่อรวมส่วนของโครงสร้างทั้งสองและคลอรีนอะตอมเข้าด้วยกันแล้วหักออกจากสูตรโมเลกุล จะเหลือคาร์บอนและออกซิเจนอีกอย่างละอะตอม เนื่องจากยังขาด D.B.E. = 1 ดังนั้นอะตอมที่เหลือน่าจะเป็นของหมู่คาร์บอนิล ดังนั้นสูตรโครงสร้างของสาร ง คือ





ข้อสังเกต doublet ที่  $\delta$  7.0 ppm น่าจะเป็นของโอลิฟินิกโปรตอนที่เกี่ยวข้องกับการบอนด์ต่อมเดียวกับที่คลอรีนอะตอมเกาะอยู่

ตัวอย่างที่ 5 จงหาสูตรโครงสร้างของสาร จ ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $C_6H_{10}O_2$  จาก NMR สเปกตรัมในรูปที่ 8.71



รูปที่ 8.71 NMR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ 5

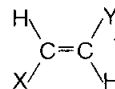
จากสูตรโมเลกุล  $C_6H_{10}O_2$  หาจำนวน D.B.E. =  $\frac{1}{2}(12-10+2) = 2$

NMR สเปกตรัมแสดงว่ามีโปรตอนที่แตกต่างกัน 6 ชนิดอยู่ในโมเลกุล singlet ซึ่งถูก offset 150 Hz ตามความเป็นจริงจะเกิดที่  $\delta$  12.2 ppm ( $9.7+150/60$ ) ควรเป็นของไฮดรอกซิลโปรตอนของกรดคาร์บอกซิลิก

ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ -COOH

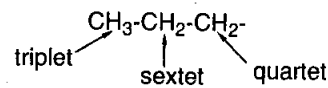
พีคซึ่งเกิดที่  $\delta$  5.5-7.3 ppm น่าจะเป็นของโอลิฟินิกโปรตอนซึ่งพบว่ามีอยู่ 2 ชนิด ๆ ละ 1 โปรตอน สำหรับรูปแบบการแตกออกของพีคที่  $\delta$  7.00 และ 5.75 ppm มีลักษณะเป็น doublet of triplet และ doublet ตามลำดับ ซึ่งวัดค่า J จาก doublet ได้เท่ากับ 18 Hz แสดงว่าโอลิฟินิกโปรตอน 2 ชนิดอยู่แบบทรานส์กัน

ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ

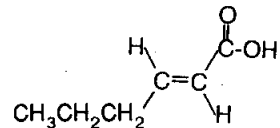


เมื่อรวมส่วนของโครงสร้าง 2 ส่วนเข้าด้วยกันแล้วหักออกจากสูตรโมเลกุล จะเหลือ  $C_3H_7$  จากสเปกตรัมจะเหลือสัญญาณ NMR อีก 3 ชุดคือ quartet ที่  $\delta$  2.25 ppm, sextet ที่  $\delta$  1.55 ppm และ triplet ที่  $\delta$  0.85 ppm ซึ่งมีอัตราส่วนจำนวนโปรตอนเป็น 2:2:3 แสดงว่า quartet และ sextet เป็นของหมู่เมทิลีน ส่วน triplet เป็นของหมู่เมทิล

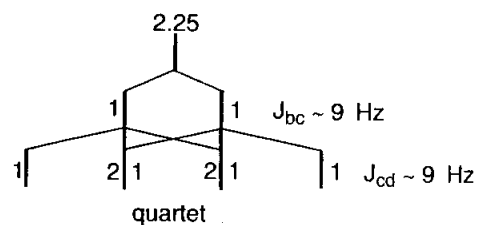
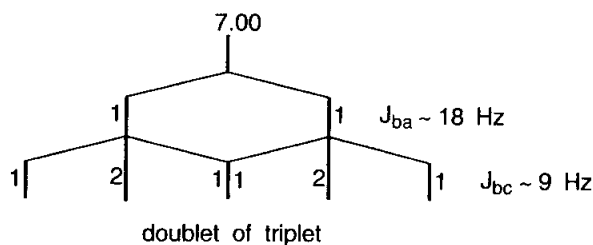
ส่วนของโครงสร้างที่วิเคราะห์ได้คือ



ดังนั้นสูตรโครงสร้างของสาร จ คือ

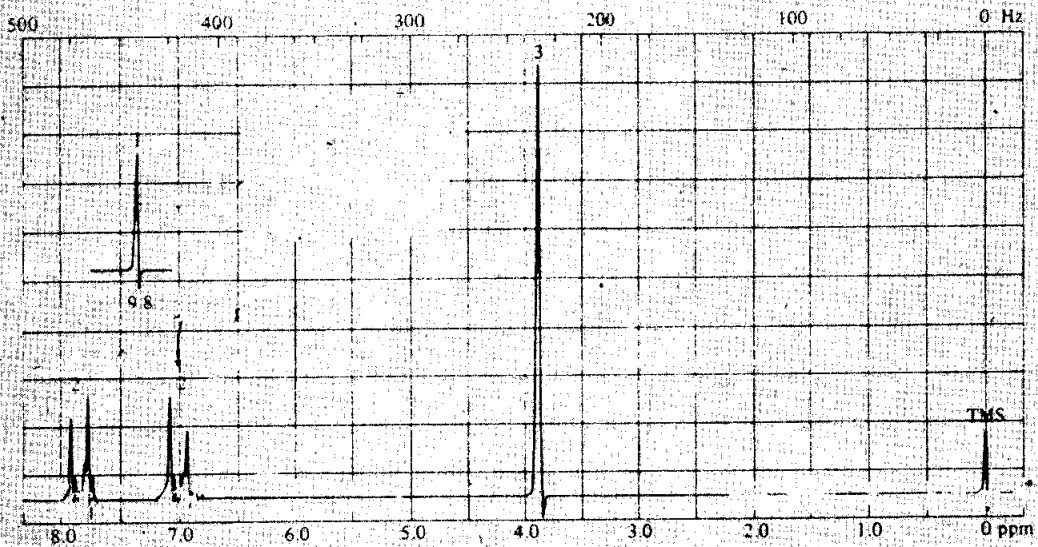
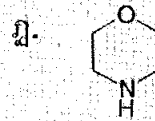
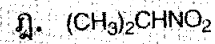
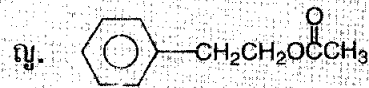
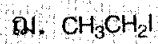
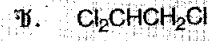
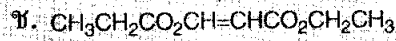
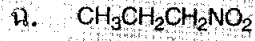
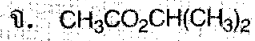
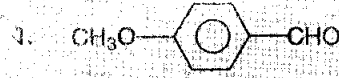
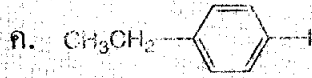
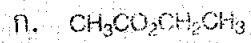


หมายเหตุ โอลิฟินิกโปรตอนที่อยู่ชิดกับหมู่ COOH จะเกิดที่  $\delta$  7.00 ppm สำหรับรูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR ที่  $\delta$  7.00 และ 2.25 ppm เป็นลักษณะของสเปกตรัมประเภท second order ซึ่งสามารถอธิบายโดยใช้ branching method ดังนี้

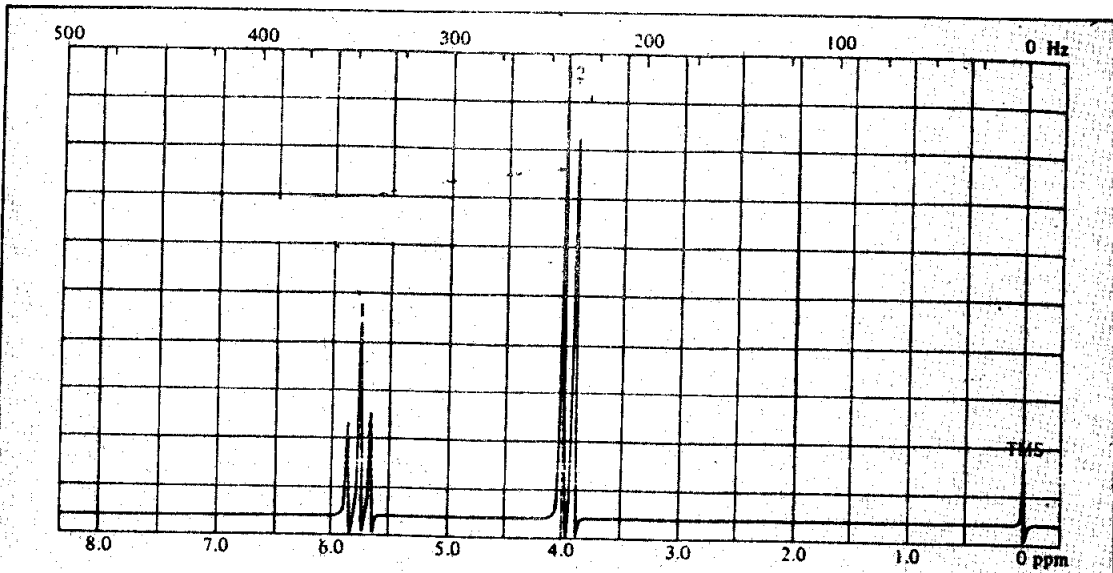


กิจกรรมการเรียนรู้ที่ 10

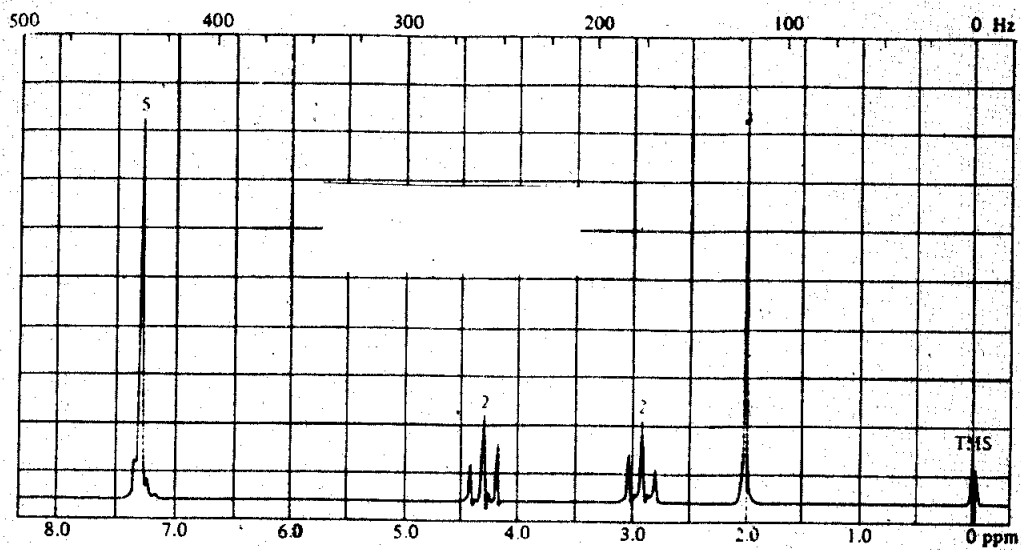
1. จงจับคู่ระหว่างสารประกอบกับเลข สเปกตรัมที่พ้องของมัน



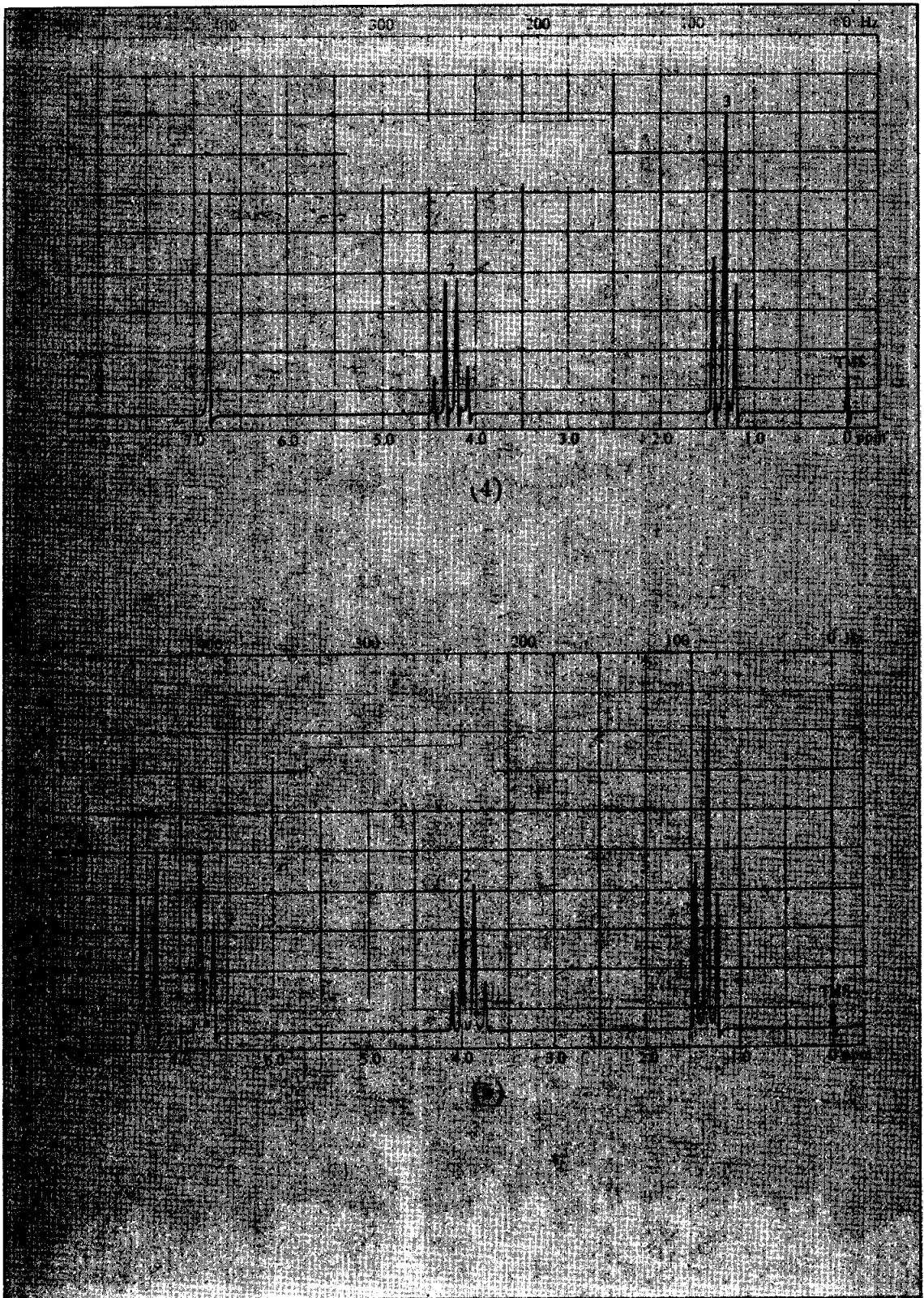
(1)

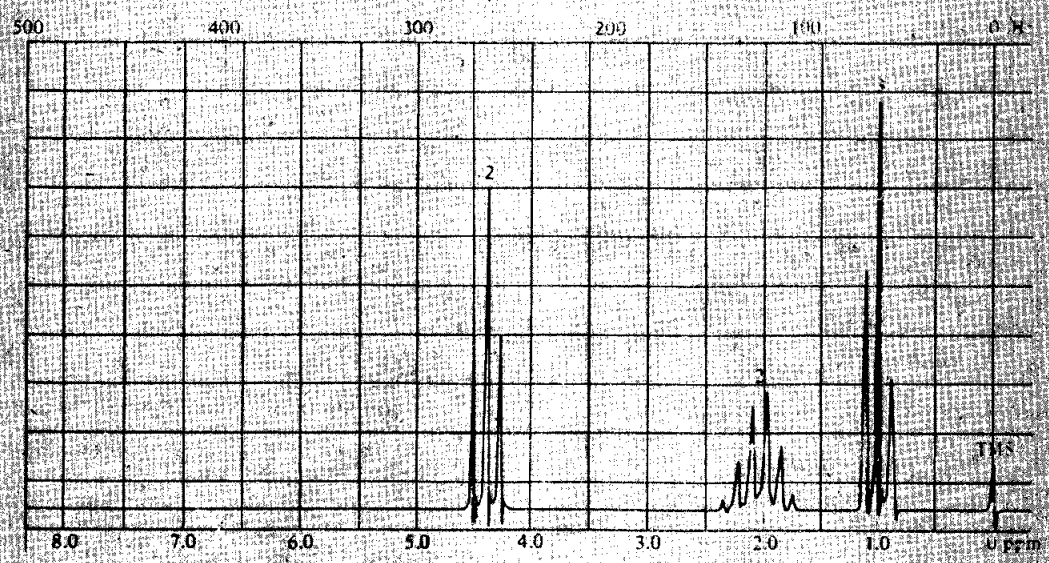
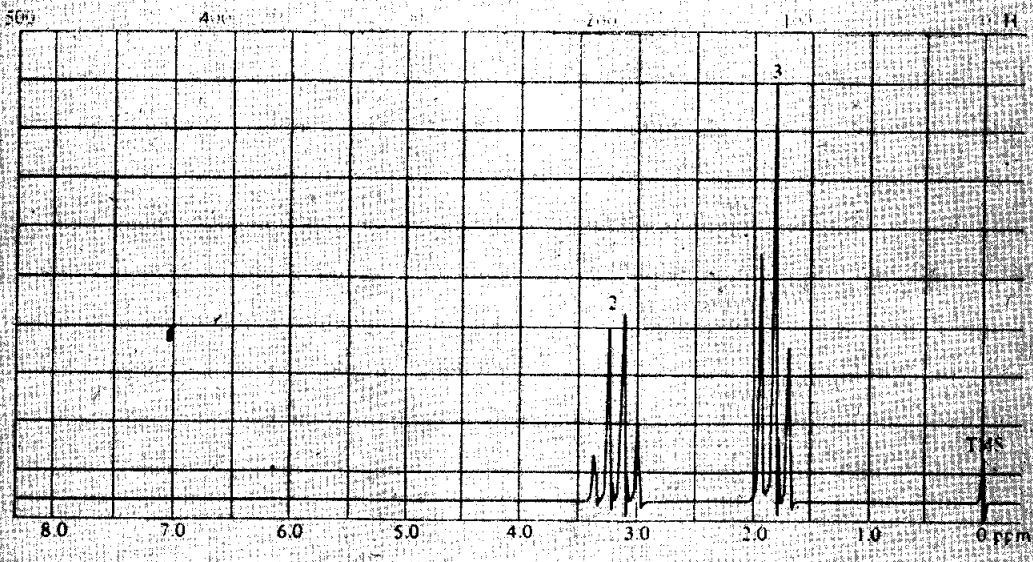


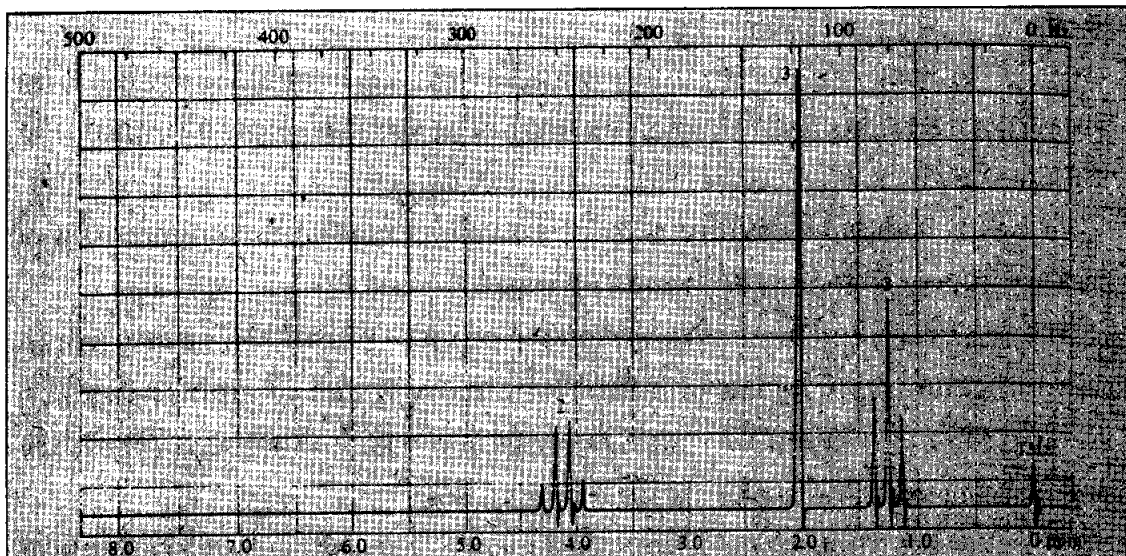
(2)



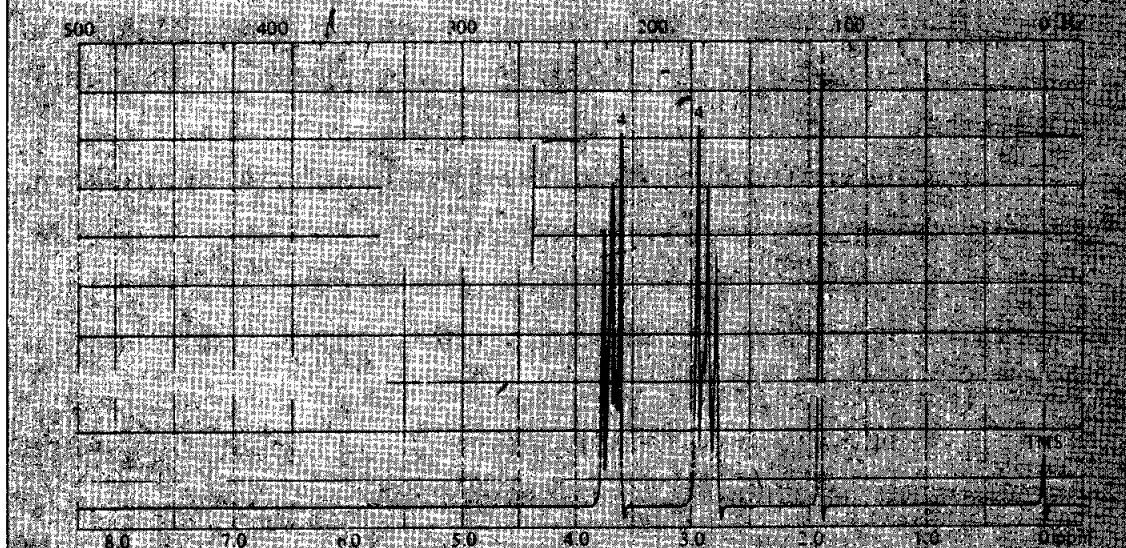
(3)







(8)



(9)

## สรุป

1. NMR สเปกโตรสโกปีเป็นการศึกษาโครงสร้างของโมเลกุลโดยอาศัยอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงคลื่นวิทยุกับนิวเคลียสซึ่งวางตัวอยู่ในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง

2. นิวเคลียสที่มีเลขสปิน ( $I$ )  $> 0$  คือนิวเคลียสที่มีเลขเชิงอะตอมและ/หรือเลขเชิงมวลเป็นเลขคี่ นิวเคลียสชนิดนี้จะแสดงปรากฏการณ์ของ NMR

3. แม่เหล็กนิวเคลียสคือนิวเคลียสซึ่งการหมุนของประจุทำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นตามแนวแกนของนิวเคลียส ทำให้นิวเคลียสมีพฤติกรรมเสมือนเป็นแม่เหล็กแท่งเล็ก ๆ

4. แมกเนติกโมเมนต์ ( $\mu$ ) คือนิวเคลียสแม่เหล็กซึ่งเกิดขึ้นจากการหมุนของประจุของนิวเคลียส และเป็นค่าคงที่สำหรับนิวเคลียสแต่ละชนิด

5. ในสนามแม่เหล็กภายนอกแม่เหล็กนิวเคลียสจะมีทิศทางการวางตัวเป็นไปตามสูตร  $2I+1$  เท่านั้น สำหรับโปรตอนซึ่งมี  $I = 1/2$  จะวางตัวในสนามแม่เหล็กภายนอกได้ 2 ทิศทางคือการวางตัวในทิศทางหนึ่งแมกเนติกโมเมนต์ของโปรตอนจะมีทิศตามสนามแม่เหล็กภายนอก ( $I = +1/2$ ) และการวางตัวในอีกทิศทางหนึ่งแมกเนติกโมเมนต์ของโปรตอนจะมีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ( $I = -1/2$ ) ซึ่งเปรียบได้กับการวางตัวของโปรตอนในระดับพลังงานต่ำและสูงตามลำดับ

6. ความแตกต่างของระดับพลังงานทั้งสองของโปรตอน ( $\Delta E$ ) จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มของสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ดังนี้  $\Delta E = 2\mu H_0$

7. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์คือการที่นิวเคลียสซึ่งอยู่ในระดับพลังงานต่ำดูดกลืนพลังงานจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงคลื่นวิทยุเข้าไปเท่ากับ  $2\mu H_0$  แล้วเคลื่อนตัวเองขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานสูง

8. ความถี่สำหรับการเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอน ( $\nu$ ) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอก ( $H_0$ ) ดังแสดงในสมการต่อไปนี้

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

เมื่อ  $\gamma$  คือ magnetogyric ratio ซึ่งมีค่าคงที่สำหรับนิวเคลียสแต่ละชนิด เช่นในสนามแม่เหล็กภายนอกที่มีความเข้ม 14,092 เกาส์ ความถี่สำหรับการเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอนจะมีค่าเท่ากับ 60 MHz เป็นต้น

9. ความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งทำให้นิวเคลียสเกิดเรโซแนนซ์จะตรงกับรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าช่วงคลื่นวิทยุพอดี



10. ณ ความเข้มข้นแม่เหล็กภายนอกค่าหนึ่ง นิวเคลียสแต่ละชนิดจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่ต่างกัน

11. จำนวนโปรตอนในระดับพลังงานทั้งสองจะเป็นไปตามสมการของ Boltzmann ดังนี้

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\Delta E/kT}$$

เมื่อ  $N_\alpha$  และ  $N_\beta$  คือจำนวนโปรตอนในระดับพลังงานต่ำและระดับพลังงานสูงตามลำดับ จากสมการนี้จำนวนโปรตอนในระดับพลังงานต่ำจะมีจำนวนมากกว่าโปรตอนในระดับพลังงานสูงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น นอกจากนี้จำนวนโปรตอนในระดับพลังงานต่ำจะเพิ่มขึ้นเมื่อค่า  $\Delta E$  เพิ่มขึ้นด้วย

12. saturation คือสภาวะที่โปรตอนในระดับพลังงานทั้งสองมีจำนวนเท่ากัน ซึ่งมีผลทำให้การดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าของโปรตอนสิ้นสุดลง (คือไม่เกิดสัญญาณ NMR)

13. relaxation คือกระบวนการที่โปรตอนในระดับพลังงานสูงคายพลังงาน ( $\Delta E$ ) แล้วเคลื่อนกลับลงมาสู่ระดับพลังงานต่ำ ซึ่งมีผลทำให้โปรตอนในระดับพลังงานต่ำมีจำนวนมากกว่าโปรตอนในระดับพลังงานสูง ผลที่ตามมาคือโปรตอนจะดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าทำให้เกิดสัญญาณ NMR ขึ้นอีก relaxation ที่พบมี 2 ประเภทคือ spin-lattice relaxation หรือ longitudinal relaxation และ spin-spin relaxation หรือ transverse relaxation

14. spin-lattice relaxation คือกระบวนการซึ่งโปรตอนในระดับพลังงานสูงเคลื่อนกลับลงมาสู่ระดับพลังงานต่ำโดยการคายพลังงาน ( $\Delta E$ ) ให้กับสิ่งแวดล้อม การเกิด relaxation ประเภทนี้มีผลทำให้โปรตอนในระดับพลังงานต่ำมีจำนวนเพิ่มขึ้น กระบวนการนี้ยังมีผลทำให้เกิดสัญญาณ NMR ของสารตัวอย่างที่เป็นของเหลว, สารละลายและแก๊สมีลักษณะกว้างพอควร

15. spin-spin relaxation คือกระบวนการซึ่งโปรตอนในระดับพลังงานสูงถ่ายพลังงาน ( $\Delta E$ ) ให้แก่โปรตอนข้างเคียงโดยการแลกเปลี่ยนสปิน การเกิด relaxation ประเภทนี้ไม่มีผลทำให้จำนวนโปรตอนในระดับพลังงานสูงลดลง อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้มีผลทำให้เกิดสัญญาณ NMR ของสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งมีลักษณะกว้างมาก ๆ

16. precession คือ การหมุนแบบสายเป็นวงกลมของนิวเคลียส ความถี่ของการหมุนแบบนี้ของนิวเคลียสจะต้องมีค่าเท่ากับความถี่ของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า นิวเคลียสจึงสามารถดูดกลืนพลังงานจากรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเข้าไปเพื่อให้เกิดเรโซแนนซ์

17. ส่วนประกอบที่สำคัญของ NMR สเปกโตรมิเตอร์คือแม่เหล็กซึ่งให้สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสม่ำเสมอพร้อม sweep generator อุปกรณ์ส่งความถี่วิทยุ อุปกรณ์รับความถี่วิทยุ อุปกรณ์บันทึก และที่วางหลอดบรรจุสารตัวอย่างให้อยู่ระหว่างขั้วแม่เหล็ก

18. การทำงานของ NMR สเปกโตรมิเตอร์มี 2 แบบคือแบบที่ตั้งความถี่แม่เหล็กไฟฟ้าให้มีค่าคงที่ แล้วเปลี่ยนความเข้มข้นแม่เหล็กไปเรื่อยๆ จนกระทั่งนิวเคลียสเกิดเรโซแนนซ์ ส่วนอีกแบบหนึ่งจะตั้งความเข้มข้นแม่เหล็กให้มีค่าคงที่ แล้วเปลี่ยนความถี่แม่เหล็กไฟฟ้าไปเรื่อยๆ จนกระทั่งนิวเคลียสเกิดเรโซแนนซ์ในทางปฏิบัติจะนิยมใช้แบบแรกมากกว่าแบบหลัง

19. ตัวทำละลายที่ใช้ในการวัด NMR สเปกตรัมจะต้องไม่มีโปรตอนประกอบอยู่เช่น  $\text{CCl}_4$  หรือ deuterated solvent สำหรับ deuterated solvent ส่วนใหญ่จะมีเปอร์เซ็นต์ของดิวเทอเรียมอะตอมเพียง 98–99.8% เท่านั้น

20. diamagnetic shielding คือการบดบังซึ่งเกิดขึ้นจากสนามแม่เหล็กของอิเล็กตรอนซึ่งอยู่รอบนิวเคลียสมีต่อนิวเคลียส การบดบังนี้เกิดขึ้นเพราะสนามแม่เหล็กของอิเล็กตรอนมีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ด้วยเหตุนี้จึงทำให้สนามแม่เหล็กซึ่งแม่เหล็กภายนอกส่งมาถึงนิวเคลียสจะมีความเข้มข้นน้อยกว่านิวเคลียสที่ไม่มีอิเล็กตรอนล้อมรอบ การบดบังของนิวเคลียสจะมีมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียส

21. โปรตอนที่อยู่ในสถานะแวดล้อมทางเคมีแตกต่างกันจะมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบโปรตอนแตกต่างกัน ถ้าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีมาก โปรตอนจะเกิดเรโซแนนซ์ที่สนามแม่เหล็กที่มีความเข้มข้นมากด้วย

22. สารอ้างอิงที่นิยมใช้ในการบันทึก NMR สเปกตรัมคือ  $\text{Me}_4\text{Si}$  (TMS) TMS มีสมบัติดังนี้

22.1 เป็นสารเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี

22.2 เป็นสารที่ระเหยได้ง่าย (จุดเดือด  $27^\circ$ )

22.3 โปรตอนทั้ง 12 ตัวของ TMS อยู่ในสถานะแวดล้อมทางเคมีที่เหมือนกัน จึงให้สัญญาณ NMR ที่ตำแหน่งเดียวกัน

22.4 ละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์เกือบทุกชนิด

23. chemical shift คือระยะทางจากสัญญาณ TMS ถึงสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนในสารตัวอย่าง chemical shift ในหน่วย Hz จะขึ้นกับความเข้มข้นแม่เหล็กภายนอกและความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์ที่ใช้วัด ส่วน chemical shift ในหน่วย  $\delta$  (ppm) จะไม่ขึ้นกับปัจจัยทั้งสองที่ได้กล่าวข้างต้นนี้ นอกจากนี้อาจพบ chemical shift ในหน่วย  $\tau$  สำหรับหน่วยที่นิยมใช้คือหน่วย  $\delta$

$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\text{ความถี่ของสัญญาณของสารตัวอย่างที่วัดจาก TMS (Hz)}}{\text{ความถี่ของสเปกโตรมิเตอร์ (MHz)}}$$

$$\text{และ } \tau = 10.00 - \delta$$

24. โปรตอนที่อยู่ในสถานะแวดล้อมทางเคมีแตกต่างกัน (หรือโปรตอนต่างชนิดกัน) จะแสดงสัญญาณ NMR ที่ค่า chemical shift แตกต่างกัน

25. upfield หรือ high field คือบริเวณด้านขวาของสเปกตรัมที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กสูง ส่วน downfield หรือ low field คือบริเวณด้านซ้ายของสเปกตรัมที่มีความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำ

26. การเลื่อนไดอะแมกเนติกคือการเลื่อนของสัญญาณเรโซแนนซ์จากความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำไปสู่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงขึ้น ส่วนการเลื่อนพาราแมกเนติกคือการเลื่อนของสัญญาณเรโซแนนซ์จากความเข้มสนามแม่เหล็กสูงไปสู่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำลง

27. ปัจจัยที่ทำให้ค่า chemical shift เปลี่ยนแปลงมีดังนี้

27.1 inductive effect เช่นถ้ามีอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง (หรืออะตอมที่ดึงอิเล็กตรอน) อยู่ในโมเลกุล โปรตอนที่อยู่ใกล้อะตอมชนิดนี้จะแสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำลง (ถูก deshielded) อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันว่า inductive effect จะลดลงอย่างรวดเร็วกับระยะทาง แต่จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง

27.2 เรโซแนนซ์ การเกิดเรโซแนนซ์ขึ้นในโมเลกุลอาจทำให้โปรตอนถูก shielded หรือ deshielded ก็ได้

27.3 ไฮบริดไดเซชัน โปรตอนที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมที่มี s character สูง จะถูก deshielded มากกว่าโปรตอนที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมที่มี s character ต่ำ ยกเว้นในกรณีของคาร์บอนอะตอมชนิด sp-hybridized

27.4 ไดอะแมกเนติก แอนไอโซทรอปี อาจทำให้โปรตอนถูก shielded หรือ deshielded ก็ได้ขึ้นอยู่กับว่าโปรตอนอยู่ส่วนใดของโมเลกุล

27.5 การเปลี่ยนความเข้มข้น ตัวทำละลายและอุณหภูมิ ปัจจัยเหล่านี้จะมีผลต่อค่า chemical shift ของโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮทเทอโรอะตอม (เช่น -OH, >NH, -SH) มาก เพราะหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน การเกิดพันธะไฮโดรเจนจะทำให้โปรตอนของหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้เกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำลง (ถูก deshielded) อย่างไรก็ตามจะสังเกตเห็นว่าโปรตอนที่เกาะติดอยู่กับเฮทเทอโรอะตอมจะมีค่า chemical shift ไม่นอนใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม แต่โปรตอนชนิดนี้จะสังเกตได้ง่ายเมื่อทำการแลกเปลี่ยนโปรตอนกับคิวเทอเรียมอะตอมของ  $\text{D}_2\text{O}$

28. ไดอะแมกเนติก แอนไอโซทรอปีเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากการหมุนของ

พายอิเล็กตรอนในโมเลกุลทำให้เกิดสนามแม่เหล็ก ซึ่งมีทิศทางเสริมหรือต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอกขึ้นอยู่กับว่าเป็นสนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้น ณ ส่วนใดของโมเลกุล ปฏิกิริยาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุล ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กที่เพิ่มขึ้น ณ ส่วนใดของโมเลกุล ปฏิกิริยาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุล ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กที่เพิ่มขึ้น ณ ส่วนใดของโมเลกุล ปฏิกิริยาการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในโมเลกุล ทำให้เกิดสนามแม่เหล็กที่เพิ่มขึ้น ณ ส่วนใดของโมเลกุล

29. พื้นที่ใต้สัญญาณ NMR จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณนั้น สำหรับการหาอัตราส่วนจำนวนโปรตอนของแต่ละสัญญาณในสเปกตรัมสามารถทำได้โดยการวัดความสูงของเส้นอินทิกรัล

30. spin-spin coupling เป็นปรากฏการณ์ซึ่งสปินของโปรตอนที่อยู่ใกล้ๆ กันเกิด couple ซึ่งกันและกันโดยผ่านอิเล็กตรอนในพันธะที่คั่นอยู่ระหว่างโปรตอนเหล่านั้น โดยทั่วไปโปรตอนที่ couple กันจะต้องอยู่ห่างกันไม่เกิน 3 พันระยกันในระบบไม่อิ่มตัว, ระบบอะโรแมติกและระบบวงที่มีความเครียด และจะต้องเป็นโปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกัน

31. spin-spin splitting คือการที่สัญญาณเรโซแนนซ์ถูกทำให้แตกออกเป็นหลายเส้น ซึ่งมีสาเหตุมาจากการ couple ของโปรตอนที่อยู่ใกล้ๆ กัน

32. สเปกตรัมประเภท first order จะเกิดเมื่อ  $\Delta\nu/J > 10$  เมื่อ  $\Delta\nu$  คือความแตกต่างของ chemical shift ของโปรตอนที่ couple กัน และ  $J$  คือ coupling constant ในสเปกตรัมประเภทนี้รูปแบบการแตกออกของสัญญาณ NMR สามารถทำนายได้จากกฎ  $n+1$  และพื้นที่สัมพัทธ์ใต้สัญญาณสามารถทำนายได้จากสัมประสิทธิ์ของ binomial expansion  $(x+1)^n$  (เมื่อ  $n$  คือจำนวนโปรตอนข้างเคียงที่เท่าเทียมกัน) หรือจากสามเหลี่ยมของ Pascal ข้อสังเกตค่า chemical shift และ coupling constant ของสัญญาณ NMR ในสเปกตรัมประเภท first order สามารถอ่านได้จากสเปกตรัมโดยตรง

33. สเปกตรัมประเภท second order จะเกิดเมื่อ  $\Delta\nu/J < 10$  สเปกตรัมประเภทนี้จะซับซ้อนกว่าสเปกตรัมประเภท first order มาก โดยทั่วไปจะไม่สามารถอ่านค่า chemical shift และ coupling constant จากสเปกตรัมประเภทนี้โดยตรง

34. coupling constant ( $J$ ) คือระยะห่างระหว่างเส้นในสัญญาณแต่ละชุด ค่า  $J$  ในหน่วย Hz จะไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นสนามแม่เหล็กภายนอกที่ใช้ สัญญาณเรโซแนนซ์ซึ่งมีค่า  $J$  เท่ากัน แสดงว่าเกิดจากโปรตอนที่ couple กัน

35. geminal coupling (H-C-H) จะมีค่า  $J_{gem} = -14 \rightarrow +3$  Hz สำหรับปัจจัยที่ทำให้ค่า  $J_{gem}$  เปลี่ยนแปลงมีดังนี้

35.1 อิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมข้างเคียงอาจทำให้ค่า  $J_{gem}$  เพิ่มหรือลดขึ้นอยู่กับตำแหน่งของอะตอมที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตี

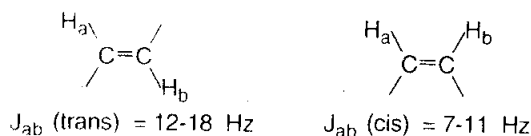
35.2 มุม H-C-H ถ้ามุมมีขนาดใหญ่ขึ้นค่า  $J_{gem}$  เพิ่มขึ้น

36. vicinal coupling (H-C-C-H) สำหรับสารประกอบอะไซคลิก  $J_{vic}$  มีค่าประมาณ 7 Hz สำหรับปัจจัยที่ทำให้ค่า  $J_{vic}$  เปลี่ยนแปลงมีดังนี้

36.1 มุมไดฮีดรัล ( $\phi$ ) ความสัมพันธ์ระหว่าง  $J_{vic}$  กับมุมไดฮีดรัลจะเป็นไปตามสมการของ Karplus ดังนี้

$$J_{vic} = \begin{cases} 8.5 \cos^2 \phi - 0.28 & 0 < \phi < 90^\circ \\ 9.5 \cos^2 \phi - 0.28 & 90^\circ < \phi < 180^\circ \end{cases}$$

$J_{vic}$  จะมีค่าสูงสุดเมื่อ  $\phi = 180^\circ$   $J_{vic}$  จะมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อ  $\phi = 0^\circ$  และ  $J_{vic}$  จะมีค่าต่ำที่สุดเมื่อ  $\phi = 90^\circ$  ค่า  $J_{vic}$  ที่น่าสนใจคือ



36.2 อิเล็กโตรเนกาติวิตีของอะตอมใกล้เคียงถ้าเพิ่มจะทำให้ค่า  $J_{vic}$  ลดลง

36.3 มุมระหว่างพันธะ ถ้ามุมระหว่างพันธะมีขนาดเพิ่มขึ้น ค่า  $J_{vic}$  จะลดลง

36.4 ความยาวพันธะ ค่า  $J_{vic}$  จะลดลงเมื่อพันธะ C-C ซึ่งคั่นอยู่ระหว่างวิชันัลโปรตอนมีความยาวเพิ่มขึ้น

37. long-range coupling คือ coupling ซึ่งเกิดผ่าน 4 พันธะหรือมากกว่า 4 พันธะ coupling ชนิดนี้จะพบในระบบพายและระบบวงที่มีความเครียด long-range coupling จะมีค่า  $J$  ก่อนข้างต่ำ coupling ชนิดนี้จะเกิดขึ้นได้ภายใต้ 2 เงื่อนไขใหญ่ๆ ดังนี้

37.1 โมเลกุลจะต้องประกอบขึ้นด้วยพหุพันธะ 1 หรือมากกว่า 1 พันธะคั่นอยู่ระหว่างโปรตอนที่ couple กัน หรือ

37.2 โมเลกุลจะต้องมีโครงสร้างที่แข็งแกร่งและโปรตอนทั้งสองที่ couple กัน จะต้องมีการจัดตัวในรูป w

38. long-range coupling ในระบบอะโรเมติกจะมีค่า  $J$  ลดลงเมื่อเพิ่มจำนวนพันธะที่คั่นอยู่ระหว่างโปรตอนที่ couple กัน

39. long-range coupling ในระบบอัลไคลิก ( $\text{HC-C=CH}$ ) จะมีค่า  $J = 0-3$  Hz

40. long-range coupling ในระบบฮอมออัลไลติก ( $\text{HC-C=C-CH}$ ) จะมีค่า  $J = 0-2 \text{ Hz}$
41. สมบัติพิเศษของโปรตอนที่เกี่ยวข้องกับเฮเทอโรอะตอมมีดังนี้
- 41.1 สามารถแลกเปลี่ยนได้ง่าย
  - 41.2 สามารถก่อกัมมันตรังสีไฮโดรเจนได้
  - 41.3 อาจเกิด decouple เพียงบางส่วนหรือเกิด decouple อย่างสมบูรณ์กับเฮเทอโรอะตอมซึ่งมี electric quadrupole moment
42. ไฮดรอกซิลโปรตอนของแอลกอฮอล์, ฟีนอลและกรดคาร์บอกซิลิกมักปรากฏให้เห็นเป็น singlet เพราะโปรตอนชนิดนี้จะไม่ couple กับโปรตอนข้างเคียง ส่วนค่า chemical shift ของโปรตอนชนิดนี้จะมีค่าไม่แน่นอนขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ชนิดของตัวทำละลายและอุณหภูมิที่ใช้วัดสเปกตรัม เพราะปัจจัยทั้งสามนี้มีผลต่ออัตราการแลกเปลี่ยนของไฮดรอกซิลโปรตอนและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจน
43. N-H โปรตอนจะมีค่า chemical shift ไม่แน่นอนเช่นเดียวกับ O-H โปรตอน แต่ N-H โปรตอนจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มข้นแม่เหล็กสูงกว่า O-H โปรตอน N-H โปรตอนอาจเกิด couple กับ  $^{14}\text{N}$  และโปรตอนข้างเคียงหรืออาจเกิด decouple เพียงบางส่วนหรือเกิด decouple อย่างสมบูรณ์กับ  $^{14}\text{N}$  ขึ้นอยู่กับอัตราการแลกเปลี่ยนของ N-H โปรตอน ด้วยเหตุนี้สัญญาณของ N-H โปรตอนจึงมักมีลักษณะกว้าง
44. นิวเคลียสของ  $^{14}\text{N}$  มีเลขสปิน ( $I$ )=1 และมี electric quadrupole moment ซึ่งมีผลทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่เกี่ยวข้องกับไนโตรเจนมีลักษณะกว้าง
45. S-H โปรตอนสามารถ couple กับโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงได้เพราะอัตราการแลกเปลี่ยนของ S-H โปรตอนเกิดขึ้นช้า ส่วนค่า chemical shift ของ S-H โปรตอนจะขึ้นอยู่กับปัจจัยสามอย่างเช่นเดียวกับ O-H และ N-H โปรตอน
46. นิวเคลียสของ Cl, Br และ I มี electric quadrupole moment ที่มีค่ามากจึงไม่ couple กับโปรตอนที่เกี่ยวข้องกับอะตอมเหล่านี้โดยตรงและไม่ couple กับโปรตอนข้างเคียง ส่วนนิวเคลียสของ  $^{19}\text{F}$  มี  $I = 1/2$  จะ couple กับโปรตอนข้างเคียงเช่นเดียวกับการ couple ระหว่างโปรตอนกับโปรตอน แต่  $J_{\text{HF}}$  จะมีค่ามากกว่า นอกจากนี้สัญญาณเรโซแนนซ์ของ  $^{19}\text{F}$  จะไม่ปรากฏให้เห็นใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม
47. โปรตอนยังสามารถ couple กับ  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$  และ  $^{29}\text{Si}$  แต่ coupling ในกรณีเหล่านี้จะขึ้นกับปัจจัย 3 อย่างคือความอุดมในธรรมชาติ เลขสปิน และ electric quadrupole moment
48.  $^{31}\text{P}$  มีเลขสปิน  $I = 1/2$  และมีความอุดมในธรรมชาติ 100% จึงไม่มี electric quadrupole moment spin-spin splitting ระหว่างโปรตอนกับฟอสฟอรัสจะเหมือนกับระหว่างโปรตอนกับโปรตอน แต่ค่า  $J_{\text{H}^{31}\text{P}}$  มีขนาดใหญ่กว่า  $J_{\text{HH}}$

49.  $^{13}\text{C}$  มีเลขสปิน  $I = 1/2$  และมีความอุดมในธรรมชาติเพียง 1.1% ของ  $^{12}\text{C}$  สัญญาณซึ่งเกิดจาก coupling ของโปรตอน กับ  $^{13}\text{C}$  จะปรากฏให้เห็นเป็น  $^{13}\text{C}$  satellite peak ที่มีความเข้มต่ำอยู่ขนาด 2 ข้างของสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่มีความเข้มสูง ค่า  $J_{\text{H}^{13}\text{C}}$  จะขึ้นอยู่กับไฮบริดไดเซชันของ  $^{13}\text{C}$

50. D มีเลขสปิน  $I = 1$  แต่มีค่า electric quadrupole moment ต่ำ ค่า  $J_{\text{HD}}$  มีค่าต่ำมาก

51.  $^{29}\text{Si}$  มีเลขสปิน  $I = 1/2$  และมีความอุดมในธรรมชาติ 5.1% ของ  $^{28}\text{Si}$  ค่า  $J_{^{29}\text{Si}-\text{CH}}$  ประมาณ 6 Hz

52. โปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีคือโปรตอนที่อยู่ในสภาวะแวดล้อมทางเคมีเหมือนกัน โปรตอนชนิดนี้จะเกิดที่ค่า chemical shift เดียวกัน และไม่ couple กัน ซึ่งตรงกันข้ามกับโปรตอนที่ไม่ทำเทียมกันทางเคมี วิถีพิจารณาโปรตอนชนิดนี้ทำโดยแทนที่โปรตอนที่สงสัยด้วยอะตอมชนิดอื่นทีละโปรตอน ถ้าได้ผลผลิตตัวเดียวกันหรือเป็นอิแนนติโอเมอร์กัน แสดงว่าโปรตอนที่สงสัยเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมี

53. อิแนนติโอโทปิกโปรตอนคือโปรตอนซึ่งเมื่อแทนที่ด้วยอะตอมชนิดอื่นจะให้ผลผลิตที่เป็นอิแนนติโอเมอร์กัน หรือคือโปรตอนที่สามารถแลกเปลี่ยนกันโดยการสะท้อนผ่านระนาบสมมาตร โปรตอนชนิดนี้จะเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีเฉพาะในสภาวะแวดล้อมที่เป็นอะไครลเท่านั้น ในกรณีนี้จะเห็นสัญญาณ NMR เพียง 1 สัญญาณ

54. ไดแอสเตอร์โอโทปิกโปรตอนคือโปรตอนซึ่งเมื่อแทนที่ด้วยอะตอมชนิดอื่นจะให้ผลผลิตที่เป็นไดแอสเตอร์โอเมอร์กันหรือคือโปรตอนซึ่งไม่สามารถแลกเปลี่ยนกันโดยการดำเนินการสมมาตรใด ๆ โปรตอนชนิดนี้จะเป็นโปรตอนที่ไม่ทำเทียมกันทางเคมีในทุกสภาวะแวดล้อม ดังนั้นจึงแสดงสัญญาณ NMR แยกจากกัน

55. ฮอมอโทปิกโปรตอนคือโปรตอนที่สามารถแลกเปลี่ยนกันโดยการหมุนรอบแกนสมมาตร โปรตอนชนิดนี้จะเป็นโปรตอนที่ทำเทียมกันทางเคมีในทุกสภาวะแวดล้อมทั้งที่เป็นไครลและอะไครล

56. เฮทเทอโรโทปิกโปรตอนคือโปรตอนที่ไม่สามารถแลกเปลี่ยนกันโดยการดำเนินการสมมาตรใด ๆ และเป็นโปรตอนที่เกาะอยู่กับคาร์บอนอะตอมที่แตกต่างกัน

57. โปรตอนที่ทำเทียมกันโดยบังเอิญคือโปรตอนที่ไม่ทำเทียมกันทางเคมี แต่บังเอิญเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่ค่าเดียวกัน จึงแสดงสัญญาณ NMR เพียง 1 สัญญาณ

58. โปรตอนที่ทำเทียมกันเชิงแม่เหล็กคือโปรตอนที่อยู่ในชุดเดียวกันและสามารถ couple กับแต่ละโปรตอนในอีกชุดหนึ่งด้วยค่า coupling constant เท่ากัน โปรตอนชนิดนี้จะถูกจัดอยู่ในระบบสปินแบบ  $A_2, X_2$  และอื่น ๆ

59. โปรตอนที่ไม่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็กคือโปรตอนที่อยู่ในชุดเดียวกันแต่จะ couple กับแต่ละโปรตอนในอีกชุดหนึ่งด้วยค่า coupling constant ไม่เท่ากัน โปรตอนชนิดนี้จะถูกจัดอยู่ในระบบสปินแบบ AA', XX' และอื่น ๆ

60. การตั้งชื่อระบบสปินของโปรตอนจะพิจารณาจากค่า chemical shift เป็นเกณฑ์ กล่าวคือโปรตอนที่มีค่า chemical shift ต่างกันเพียงเล็กน้อยจะใช้อักษร A, B และ C ส่วนโปรตอนที่มีค่า chemical shift ต่างกันมาก ๆ ( $\Delta\nu/J > 10$ ) จะใช้อักษร A, M และ X (โดยปกตินิยมให้ A แทนโปรตอนที่มีค่า  $\delta$  มากและ X แทนโปรตอนที่มีค่า  $\delta$  น้อย) โปรตอนที่มีค่า chemical shift เหมือนกันจะถูกจัดอยู่ในชุดเดียวกันโดยใช้ตัวเลขกำกับที่ระบบสปินเพื่อแสดงจำนวนโปรตอนในแต่ละชุด สิ่งสำคัญระบบสปินที่คล้ายคลึงกันจะให้สเปกตรัมที่คล้ายคลึงกัน

61. ระบบสปินซึ่งมักจะพบได้แก่ระบบสปินแบบ AX, AB, AX<sub>2</sub>, AB<sub>2</sub>, AMX และ ABX

62. รูปแบบของอะโรเมติกโปรตอนของสารประกอบอะโรเมติกชนิดต่าง ๆ อาจมีลักษณะเป็น singlet หรือ multiplet ขึ้นอยู่กับชนิดและตำแหน่งของหมู่แทนที่บนวงเบนซีน เป็นสำคัญ ที่น่าสนใจคือรูปแบบของสัญญาณ NMR ซึ่งเกิดจากระบบสปินแบบ AA'BB' หรือ AA'XX' ซึ่งมักจะพบในสเปกตรัมของเบนซีนที่มีอยู่แทนที่ 2 หมู่แบบพารา

63. branching method เป็นวิธีหารูปแบบของ spin-spin splitting ของสเปกตรัมประเภท first order และประเภท second order โดยการเขียนเส้น ซึ่งแต่ละเส้นจะมีการแตกแขนงออกไปมากขึ้นน้อยต่างกันขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งที่โปรตอนถูก couple หลักการของ branching method กำหนดให้พิจารณาการแตกออกของโปรตอนที่ couple กันทีละตัว ในขั้นแรกให้เขียนเส้นตรง 1 เส้นแทนโปรตอนที่เรากำลังหารูปแบบการแตกออก ขั้นต่อไปให้แตกแขนงแต่ละเส้นออกเป็น 2 เส้นที่มีความเข้มเท่ากันเพื่อแสดงว่าโปรตอนที่เรากำลังสนใจถูก couple กับโปรตอนที่ไม่มีเท่าเทียมกัน 1 ตัว โดยระยะห่างระหว่างเส้น 2 เส้นที่แตกออกมาจากเส้นเดียวกันในแต่ละขั้นของการแตกแขนงจะเท่ากับค่า coupling constant ของโปรตอนคู่ที่เรากำลังพิจารณา การแตกแขนงจะมีกี่ขั้นขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งที่โปรตอนถูก couple โดยทั่วไปนิยมพิจารณาการแตกแขนงโดยเริ่มจาก couple กับโปรตอนที่มีค่า  $J$  สูงไปหาค่า  $J$  ต่ำ ในกรณีที่เส้นที่เกิดจากการแตกแขนงซ้อนทับกันให้บวกความเข้มของเส้นที่ซ้อนทับกันเข้าด้วยกัน นอกจากนี้เส้นที่แตกแขนงออกจากเส้นใดจะมีความเข้มเท่ากับเส้นนั้น ๆ เสมอ

64. เทคนิคที่ใช้ในการแปลความหมายของสเปกตรัมที่ซับซ้อน

64.1 การเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกจะทำให้  $\Delta\nu/J$  เพิ่มขึ้น และถ้า  $\Delta\nu/J > 10$  จะเกิดสเปกตรัมประเภท first order อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้จะไม่มียield ต่อสเปกตรัมของระบบสปินแบบ AA'XX' ข้อเสียของเทคนิคนี้คือเครื่องมือที่ใช้ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงจะมีราคาแพงมาก



64.2 spin-spin decoupling เป็นเทคนิคที่ใช้ในการกำหนดว่าสัญญาณใดในสเปกตรัมที่เกิดจากโปรตอนที่อยู่คู่กัน ถ้า decoupling เกิดขึ้นระหว่างนิวเคลียสต่างชนิดกันเรียกว่า heteronuclear decoupling ส่วน decoupling ที่เกิดขึ้นระหว่างนิวเคลียสชนิดเดียวกันเรียกว่า homonuclear decoupling ในการทำ decoupling โปรตอนที่ถูกฉายรังสีจะไม่แสดงสัญญาณเรโซแนนซ์ให้เห็นและรูปแบบของการแตกออกของโปรตอนที่อยู่คู่กับโปรตอนที่ถูกฉายรังสีจะมีจำนวนเส้นลดลง ข้อเสียเทคนิคนี้ไม่เหมาะสำหรับระบบสปินที่มีโปรตอนที่มีค่า chemical shift ใกล้เคียงกันมาก ๆ

64.3 การแทนที่ด้วยคิวเทอริยมจะทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่ถูกแทนที่หายไปจากสเปกตรัม และทำให้รูปแบบการแตกออกของโปรตอนที่อยู่คู่กับโปรตอนที่ถูกแทนที่ด้วยคิวเทอริยมมีลักษณะง่ายขึ้น ข้อเสียเทคนิคนี้มีขีดจำกัดเพราะการแทนที่โปรตอนในบางตำแหน่งของโมเลกุลด้วยคิวเทอริยมจะทำได้ยาก

64.4 shift reagent เป็นเทคนิคที่ช่วยทำให้สัญญาณ NMR ที่ซ้อนทับกันแยกออกจากกัน shift reagent คือสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะ lanthanide กับลิแกนด์อินทรีย์ shift reagent ที่นิยมใช้กันมากได้แก่  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  และ  $\text{Pr}(\text{fod})_3$  เนื่องจาก shift reagent มีสมบัติพาราแมกเนติกจึงทำให้เกิดการเลื่อนของสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่อยู่ใกล้กับโลหะ lanthanide ของ shift reagent ขนาดของการเลื่อนจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับระยะทางจากโลหะดังกล่าวมายังโปรตอนที่น่าสนใจในลักษณะที่เป็นสัดส่วนกลับและขึ้นอยู่กับปริมาณของ shift reagent ที่ใช้ ในกรณีที่ shift reagent ที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ praseodymium จะทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์เลื่อนไปที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงขึ้น ขณะที่สารประกอบเชิงซ้อนของ europium จะทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์เลื่อนไปที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำลง ข้อเสียของการใช้ shift reagent มี 2 อย่างคือ 1. สัญญาณเรโซแนนซ์ซึ่งเกิดจากโปรตอนของ shift reagent อาจทำให้สเปกตรัมซับซ้อนขึ้น 2. ประสิทธิภาพของ shift reagent จะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ ตัวทำละลายที่ดีที่สุดคือ  $\text{CCl}_4$

65. ข้อมูลสำคัญที่วิเคราะห์ได้จาก NMR สเปกตรัมมีดังนี้

65.1 จำนวนของสัญญาณเรโซแนนซ์จะบอกให้ทราบว่า มีโปรตอนที่แตกต่างกันกี่ชนิดอยู่ในโมเลกุล

65.2 ตำแหน่งของสัญญาณเรโซแนนซ์จะบอกให้ทราบว่า มีโปรตอนชนิดใดบ้างอยู่ในโมเลกุล

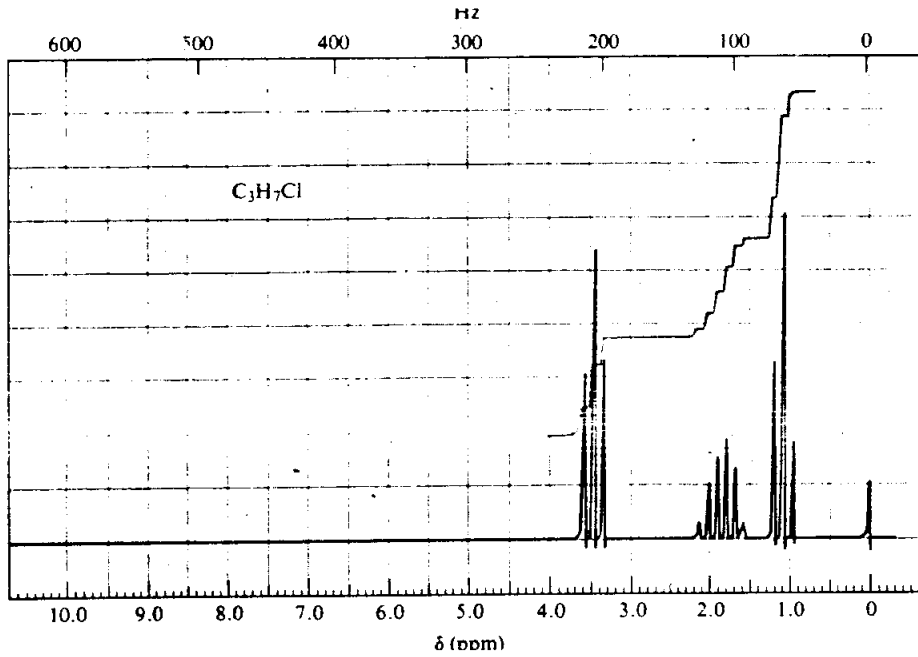
65.3 ความเข้มของสัญญาณเรโซแนนซ์จะบอกให้ทราบถึงจำนวนสัมพัทธ์ของโปรตอนที่ทำให้เกิดสัญญาณเรโซแนนซ์

65.4 รูปแบบการแตกออกของสัญญาณเรโซแนนซ์จะบอกให้ทราบถึงจำนวนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง ส่วนขนาดของ coupling constant จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งสัมพัทธ์ของโปรตอนที่อยู่คู่กันและสเตอริโอเคมีของโปรตอนเหล่านั้น

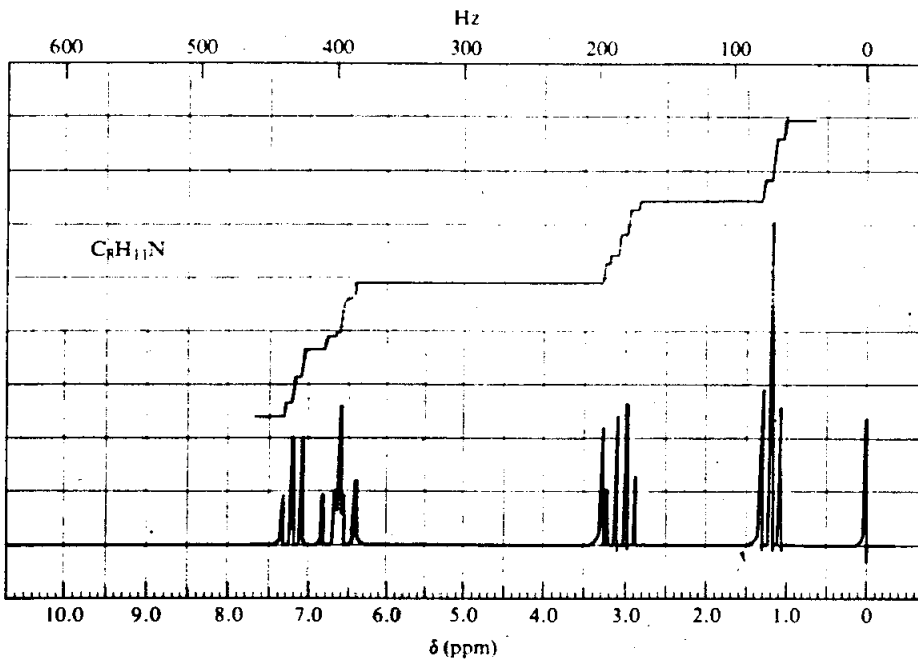
## แบบฝึกหัดท้ายบท

ไปนี้

1. จงหาสูตรโครงสร้างของสารซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $C_3H_7Cl$  จาก NMR สเปกตรัมต่อไป

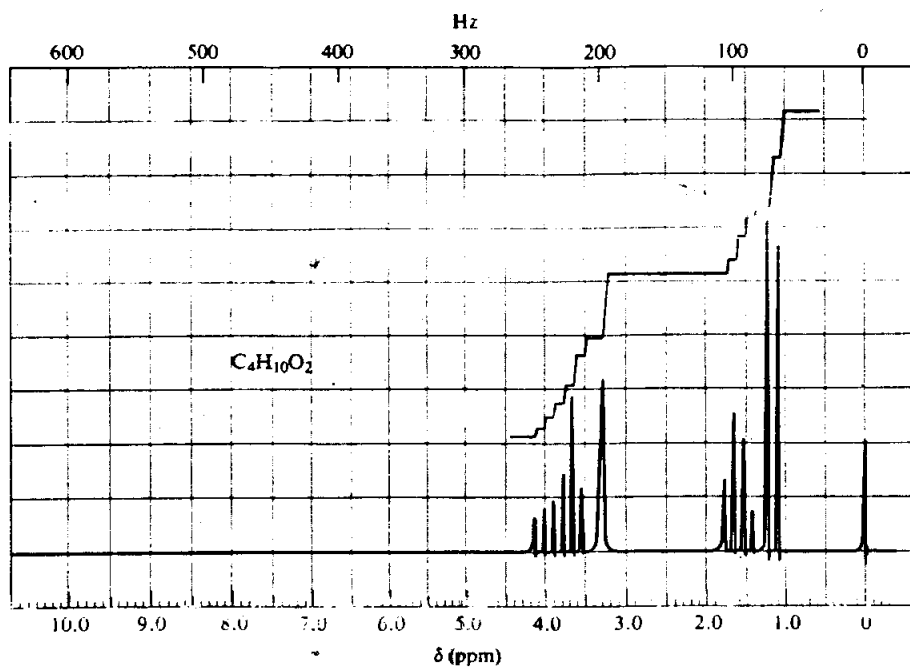


2. จงหาสูตรโครงสร้างของสารซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $C_8H_{11}N$  จาก NMR สเปกตรัมต่อไปนี้



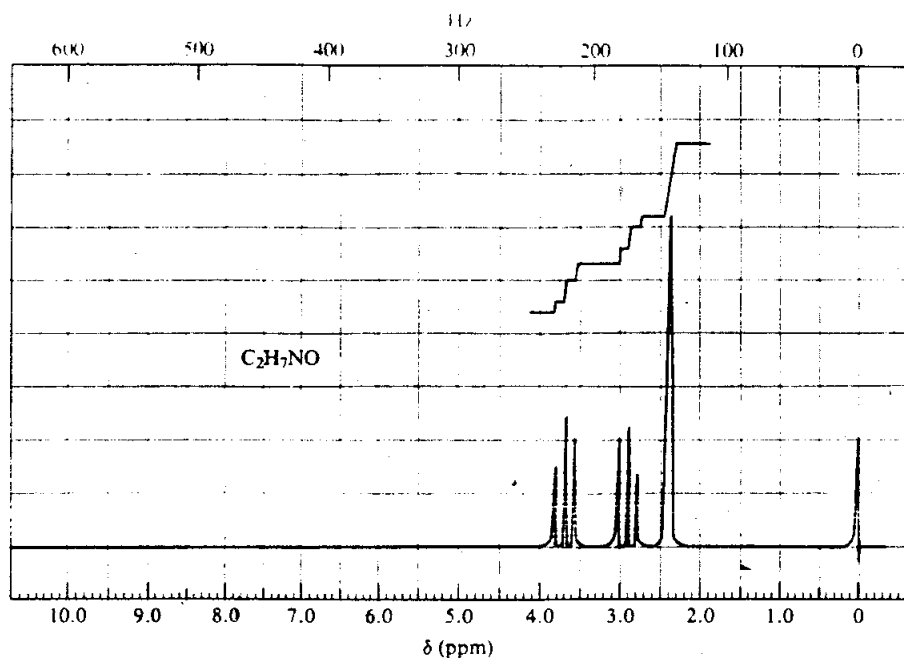
ไปนี้

3. จงหาสูตรโครงสร้างของสารที่มีสูตรโมเลกุล  $C_4H_{10}O_2$  จาก NMR สเปกตรัมต่อ

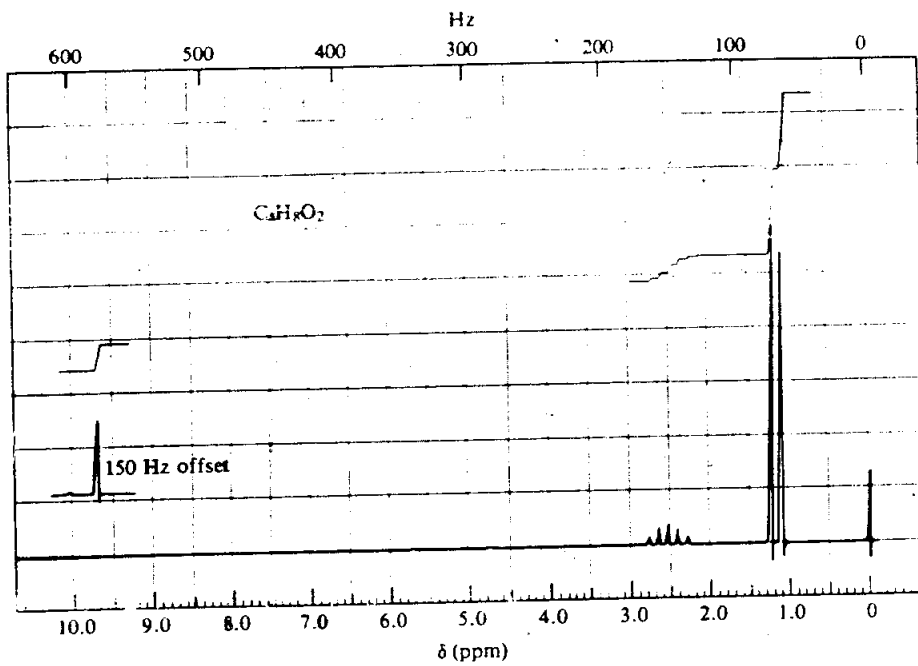


ไปนี้

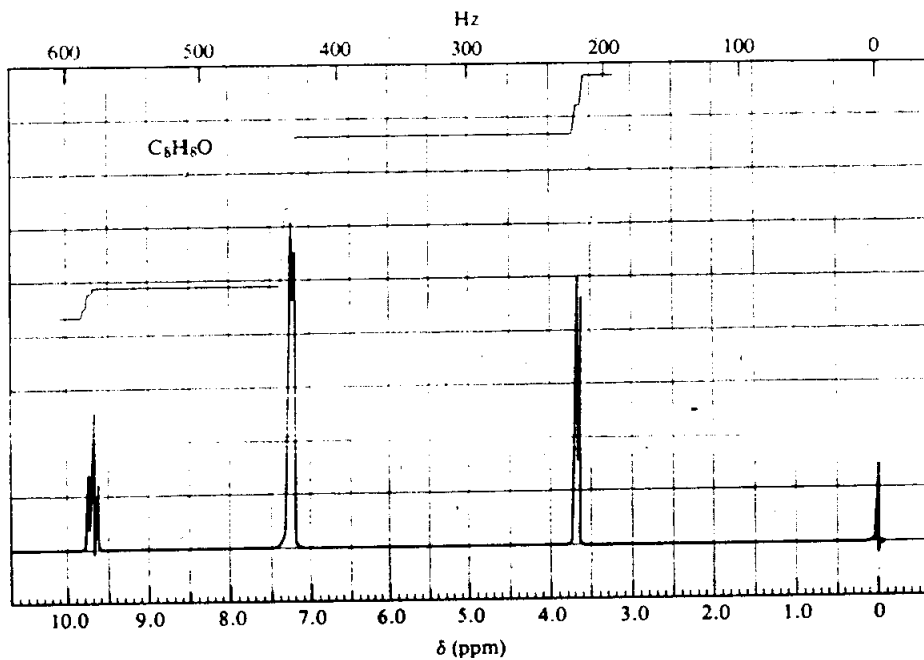
4. จงหาสูตรโครงสร้างของสารที่มีสูตรโมเลกุล  $C_2H_7NO$  จาก NMR สเปกตรัมต่อ



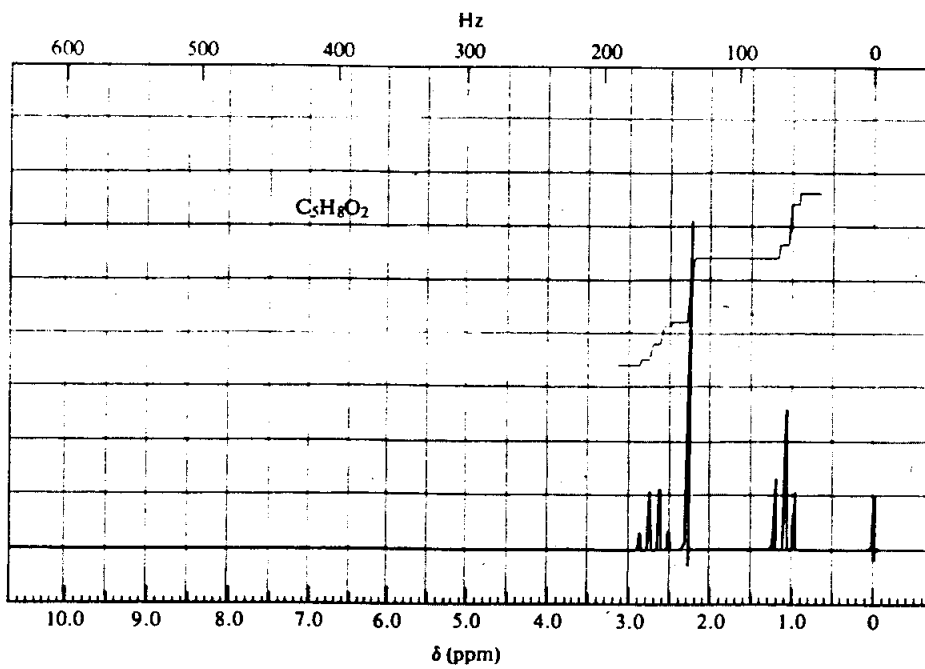
5. จงหาสูตรโครงสร้างของสารที่มีสูตรโมเลกุล  $C_4H_8O_2$  จาก NMR สเปกตรัมต่อไปนี้



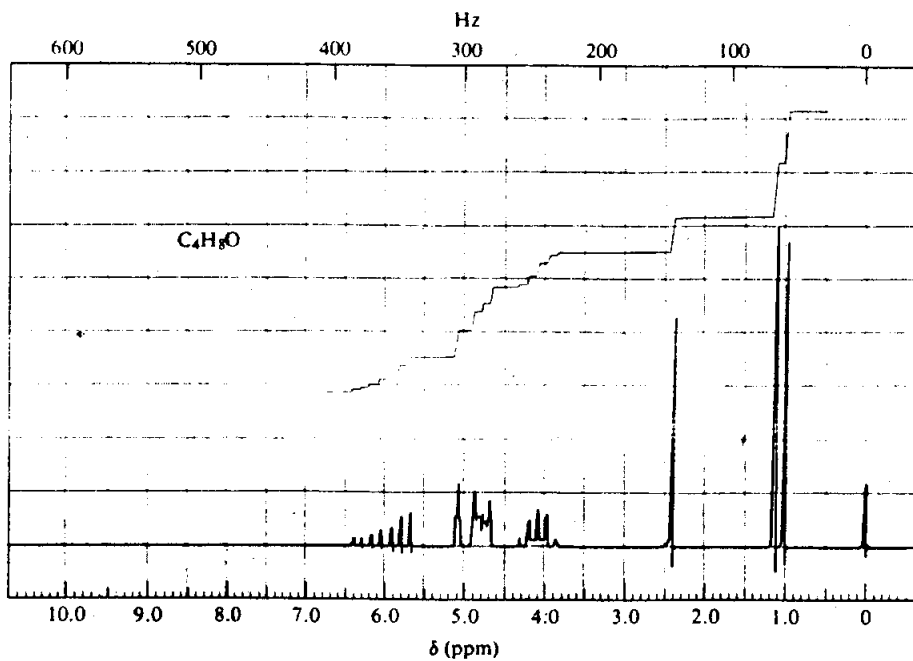
6. จงหาสูตรโครงสร้างของสารที่มีสูตรโมเลกุล  $C_8H_8O$  จาก NMR สเปกตรัมต่อไปนี้



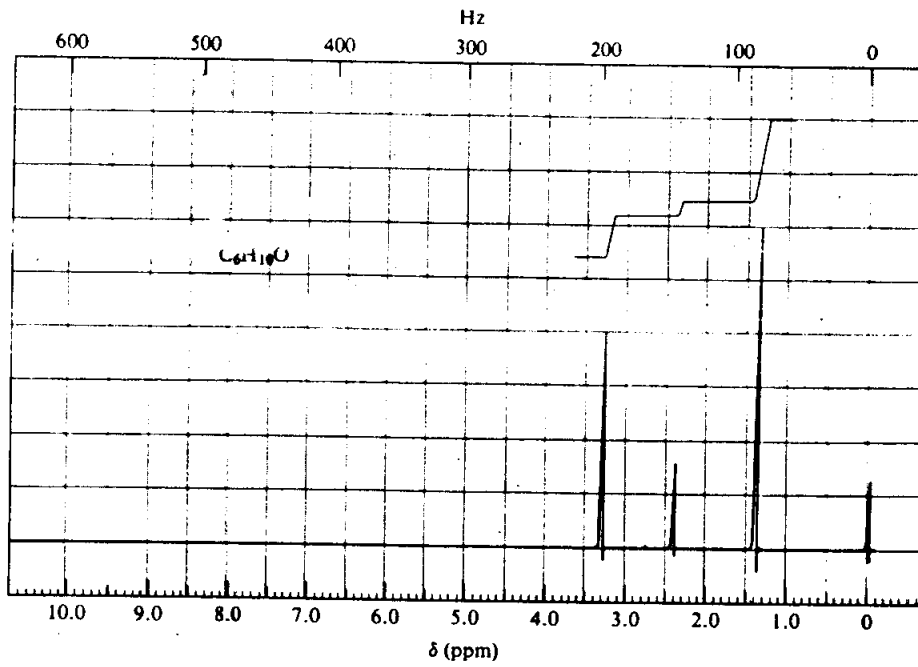
7. จงหาสูตรโครงสร้างของสารที่มีสูตรโมเลกุล  $C_5H_8O_2$  จาก NMR สเปกตรัมต่อไปนี้



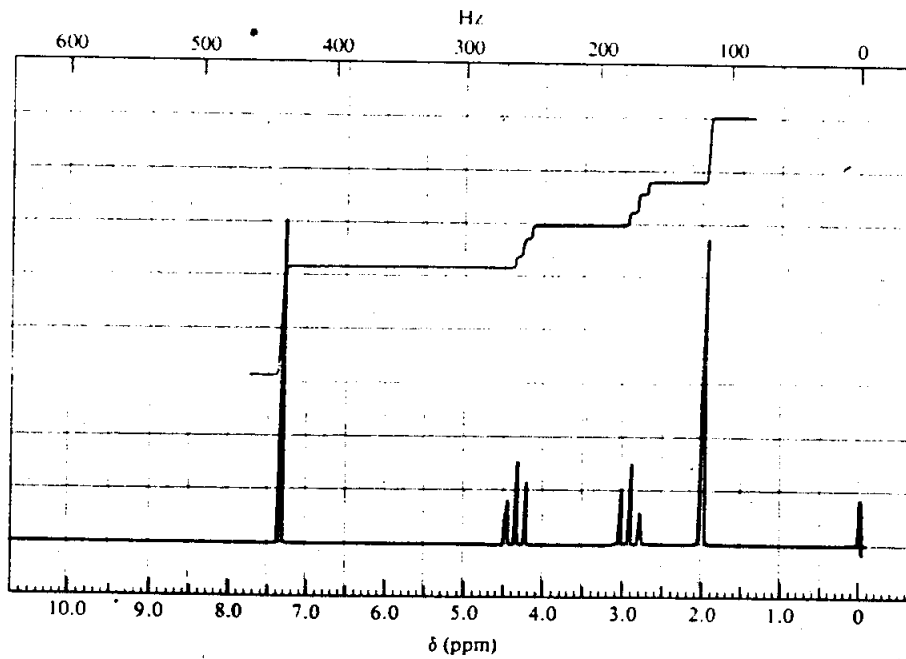
8. จงหาสูตรโครงสร้างของสารที่มีสูตรโมเลกุล  $C_4H_8O$  จาก NMR สเปกตรัมต่อไปนี้



9. จงหาสูตรโครงสร้างของสารซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $C_6H_{10}O$  จาก NMR สเปกตรัมต่อไปนี้



10. จงหาสูตรโครงสร้างของสารซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $C_{10}H_{12}O_2$  จาก NMR สเปกตรัมต่อไปนี้



11. จงหาสูตรโครงสร้างของสารที่มีสูตรโมเลกุล  $C_4H_8O$  จาก NMR สเปกตรัมต่อไปนี้

