

## บทที่ 11

### โปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี ( $^1\text{H}$ - Nuclear magnetic resonance spectroscopy)

#### 11.1 บทนำ

อันตรกิริยาระหว่างรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าและนิวเคลียสบางชนิดในสนามแม่เหล็ก จะเกิดสัญญาณซึ่งสามารถบอกสภาพแวดล้อมของนิวเคลียสเหล่านั้นในโมเลกุลได้ และยังสามารถบอกจำนวนนิวเคลียสที่สัมพันธ์กันในแต่ละตำแหน่ง ปรากฏการณ์นี้เป็นพื้นฐานของเทคนิคทางสเปกโตรสโคปีที่ชื่อว่า นิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์

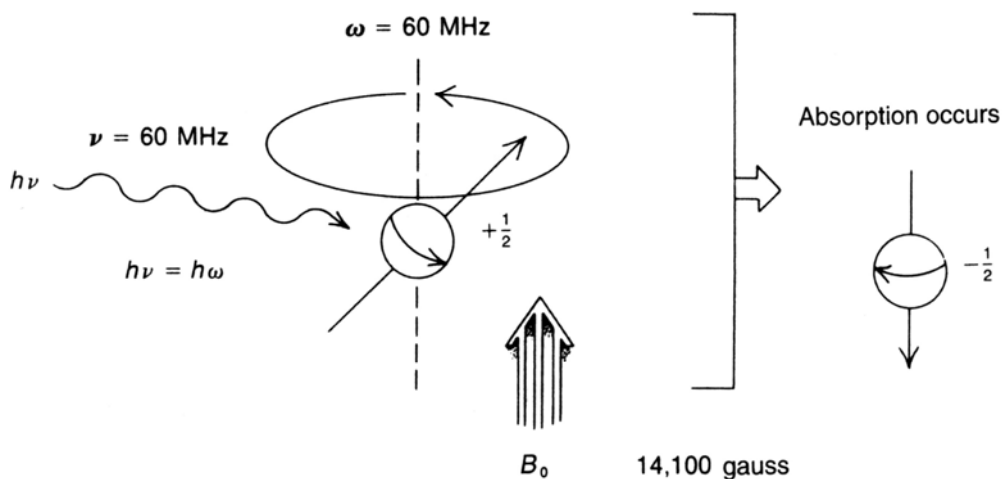
ในการทดลองนี้ เราจะกล่าวถึงเฉพาะนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์ของไฮโดรเจน นิวเคลียสหรือโปรตอน ( $^1\text{H}$ -NMR spectroscopy) อย่างไรก็ตาม เป็นที่ทราบกันในปัจจุบันว่า นิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์ของนิวเคลียสชนิดอื่นโดยเฉพาะอย่างยิ่ง คาร์บอน-13 ( $^{13}\text{C}$ -) ใช้กันมากในการพิสูจน์โครงสร้างของสารโดยให้ข้อมูลที่ใหม่และหลากหลายซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการวิเคราะห์โครงสร้างของสาร

#### 11.2 ปรากฏการณ์ของนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์

ปกตินิวเคลียสมีประจุ ประจุในนิวเคลียสบางชนิดหมุนรอบตัวเองได้(สปินได้) สปินของนิวเคลียสทำให้เกิดขั้วแม่เหล็ก(magnetic dipole)ไปตามแกนของนิวเคลียส โปรตอน(นิวเคลียสของไฮโดรเจนอะตอม)ที่หมุนหรือสปินจึงประพฤติตัวเหมือนเป็นแท่งแม่เหล็กเล็กๆ มี magnetic moment ( $\mu$ ) เมื่อโปรตอนอยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก  $B_0$  สนามแม่เหล็ก  $B_0$  มีอิทธิพลต่อการวางตัวของโปรตอน ทำให้โปรตอนมีการวางตัวได้สองแบบ แบบแรกคือสปินในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็ก  $B_0$  แบบที่สองคือ สปินในทิศตรงข้ามหรือต้านกับสนามแม่เหล็ก  $B_0$  การวางตัวสองแบบนี้ใช้พลังงานแตกต่างกัน การวางตัวในทิศต้านกับสนามแม่เหล็ก  $B_0$  ใช้พลังงานสูงกว่า

ปรากฏการณ์ของนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์เกิดเมื่อโปรตอนซึ่งสปินในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็ก  $B_0$  ถูกเหนี่ยวนำให้ดูดกลืนพลังงาน และเปลี่ยนทิศไปสปินในทิศต้านกับสนามแม่เหล็ก  $B_0$  เพื่อให้เข้าใจการเปลี่ยนสภาวะสปินของโปรตอน เราจะเปรียบเทียบโปรตอนที่มีสปินเป็นลูกข่างที่หมุนรอบตัวเอง ลักษณะการหมุนเช่นนี้เรียกว่า precession

เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก  $B_0$  โปรตอนจะสปินด้วยความถี่เชิงมุม (angular frequency)  $\omega$  ความถี่ที่โปรตอนสปินเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มสนามแม่เหล็ก ถ้าความเข้มสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น ความถี่ของการหมุน (precession) ก็เพิ่มขึ้น ในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้ม 1.41 tesla (14,100 gauss) ความถี่ของการหมุนมีค่าประมาณ 60 MHz



รูปที่ 11.1 ขบวนการนิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์

ถ้าให้พลังงานที่มีความถี่ตรงกับย่านความถี่วิทยุ (radiofrequency) แก่โปรตอนที่กำลังสปินอยู่ และความถี่ของคลื่นวิทยุที่ป้อนเข้ามาตรงกับความถี่ที่โปรตอนกำลังสปิน โปรตอนที่กำลังสปินในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก  $B_0$  (สถานะพื้นหรือพลังงานต่ำ) จะดูดกลืนพลังงาน และเปลี่ยนไปสปินในทิศทางต้านกับทิศของสนามแม่เหล็ก  $B_0$  (สถานะเร้าหรือพลังงานสูง) การเปลี่ยนสถานะสปินเช่นนี้เรียกว่า การเกิดเรโซแนนซ์ (resonance) (รูปที่ 11.1) เราอาจกล่าวได้ว่า โปรตอนมีเรโซแนนซ์กับคลื่นความถี่วิทยุที่เข้ามา ซึ่งเป็นที่มาของคำว่า นิวเคลียร์ แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)

### 11.3 ทฤษฎีของการเกิดนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

นิวเคลียสที่เกิดปรากฏการณ์ของ NMR จะต้องมีความถี่สปินควอนตัม (I) > 0 ค่าของ I ขึ้นกับเลขอะตอม (atomic number) และเลขมวล (mass number) อะตอมที่มีเลขอะตอมและเลขมวลเป็นเลขคู่ (I = 0) จะไม่เกิดปรากฏการณ์ NMR อะตอมเหล่านี้ได้แก่  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{16}_8\text{O}$ ,  $^{32}_{16}\text{S}$  เป็นต้น ส่วนอะตอมที่มีเลขอะตอมและ/หรือเลขมวลเป็นเลขคี่ (I > 0) สามารถเกิดปรากฏการณ์ของ NMR ได้ อะตอมเหล่านี้ได้แก่  $^1_1\text{H}$ ,  $^2_1\text{H}$ ,  $^{13}_6\text{C}$ ,  $^{14}_7\text{N}$ ,  $^{17}_8\text{O}$ ,  $^{19}_9\text{F}$  และ  $^{31}_{15}\text{P}$

เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กภายนอก  $B_0$  จำนวนสภาวะสปิน (ทิศที่นิวเคลียสหมุน) สามารถหาได้จากสูตร

$$\text{จำนวนสภาวะสปิน} = 2I + 1$$

โดย  $I$  = Spin quantum number

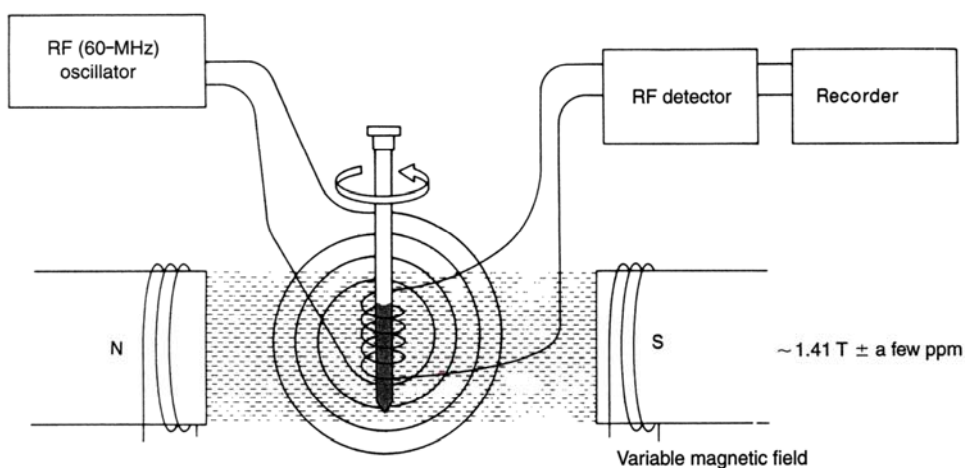
ดังนั้น ในกรณีของ  $^1_1\text{H}$ ,  $^{13}_6\text{C}$  และ  $^{19}_9\text{F}$  ซึ่งมี  $I = \frac{1}{2}$  จำนวนสภาวะสปินที่เป็นไปได้

เท่ากับ 2 ( $2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$ ) นั่นคือ การวางตัวในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอก (สภาวะพื้น) และอีกแบบคือการวางตัวในทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก (สภาวะเร้า) ความแตกต่างของพลังงานระหว่าง 2 สภาวะหาได้จากสมการ (1)

$$\Delta E = \gamma \left( \frac{h}{2\pi} \right) B_0 = h\nu \quad (1)$$

ความถี่ของพลังงานที่ถูกดูดกลืนเพื่อเปลี่ยนจากสภาวะพื้นไปสู่สภาวะเร้าคือ

$$\nu = \left( \frac{\gamma}{2\pi} \right) B_0 \quad (2)$$



รูปที่ 11.2 NMR สเปกโตรมิเตอร์

## 11.4 NMR สเปกโตรมิเตอร์

NMR สเปกโตรมิเตอร์ (รูปที่ 11.2) ประกอบด้วยแท่งแม่เหล็กซึ่งจะให้ความเข้มสนามแม่เหล็กที่สม่ำเสมอ เครื่องส่งความถี่วิทยุ และเครื่องตรวจวัดความถี่วิทยุ ความเข้มสนามแม่เหล็กเป็นสัดส่วนกับความถี่ที่เกิดเรโซแนนซ์ ตัวอย่างเช่น ในสนามแม่เหล็ก 1.40 Tesla จะตรงกับความถี่ 60 MHz ซึ่งเป็นความถี่ที่โปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ [คำนวณได้โดยใช้สมการ(2)] ปัจจุบันมีเครื่อง NMR สเปกโตรมิเตอร์ที่เดินเครื่องด้วยความถี่สูงกว่านี้ เช่น 100, 200, 300 และ 400 MHz เป็นต้น

การบันทึก NMR สเปกตรัมมักเตรียมสารตัวอย่างในรูปสารละลายหรือของเหลวเพื่อให้ได้สัญญาณที่คมชัด สารตัวอย่างของแข็งให้สัญญาณที่เป็นแถบกว้าง ไม่สามารถใช้วิเคราะห์ข้อมูลได้ สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นของเหลวบริสุทธิ์ สามารถใช้ได้ถ้าเป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำ แต่ถ้าเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง จะให้สัญญาณที่เป็นแถบกว้างเช่นกัน จึงควรเตรียมเป็นสารละลายจะดีกว่า

## 11.5 ข้อมูลที่ได้จาก $^1\text{H}$ -NMR สเปกตรัม

ข้อมูล 4 ประเภทที่ได้จาก  $^1\text{H}$ -NMR สเปกตรัม คือ

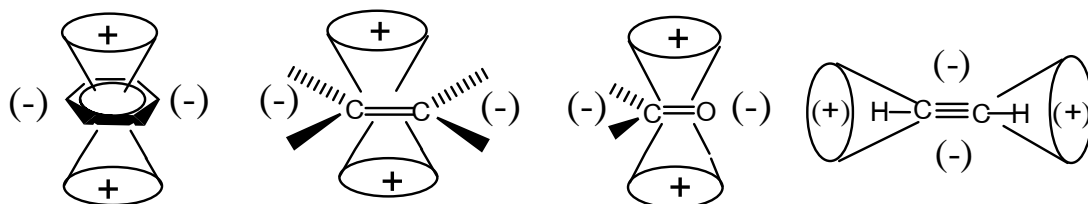
- 1. Chemical shift ( $\delta$ , ppm)** บอกตำแหน่งสัญญาณของโปรตอนที่วัดห่างจากตำแหน่งสัญญาณของ TMS(tetramethylsilane) TMS เป็นสารอ้างอิงที่กำหนดให้มีค่า  $\delta = 0$  ช่วง chemical shifts ของโปรตอนในสารประกอบอินทรีย์ทั่วไปมีค่าระหว่าง  $\delta$  0-10 การที่โปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งต่างกันเนื่องจากโปรตอนอยู่ในสภาวะแวดล้อมทางเคมีที่แตกต่างกัน (ดูรายละเอียดในหัวข้อ 11.5.1)
- 2. Integration** สัญญาณซึ่งประกอบด้วยพีค (1พีค 2พีค 3 พีค.....) NMR สเปกโตรมิเตอร์มีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่สามารถอินทิเกรต(Integrate)พื้นที่ใต้พีคเหล่านี้ออกมาเป็นเส้นที่มีความสูงที่สามารถวัดได้เท่ากับที่แต่ละสัญญาณ สัญญาณที่มีความเข้มสูง(มีจำนวนโปรตอนมาก)จะมีเส้นอินทิเกรตที่มีความสูงมากกว่า ดังนั้น เราจึงสามารถวัดความสูงของเส้นอินทิเกรตของแต่ละสัญญาณและนำมาเทียบเป็นอัตราส่วน ถ้าทราบจำนวนโปรตอนทั้งหมด(จากสูตรโมเลกุล)ก็สามารถหาจำนวนโปรตอนของแต่ละสัญญาณได้(ดูรายละเอียดในหัวข้อ11.5.2)
- 3. Spin-spin splitting** เป็นการแยกของสัญญาณออกเป็นหลายพีคเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสปินของโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงกัน อันตรกิริยานี้เรียกว่าcoupling ซึ่งวัดเป็นค่าของcoupling

**4. Coupling constant** ช่วงห่างระหว่างพีคของแต่ละสัญญาณ(วัดเป็น Hz) สามารถอ่านค่าได้จากสเปกตรัมโดยตรง ค่าตัวเลขนี้เรียกว่าcoupling constant โปรตอนสองกลุ่มที่ couple กัน จะมีช่วงห่างระหว่างพีคหรือ coupling constants เท่ากัน (ดูรายละเอียดในหัวข้อ 11.5.4)

#### 11.5.1 Chemical shifts

โปรตอนในโมเลกุลอินทรีย์มีหลายประเภท เช่น โปรตอนในอัลเคน อัลคีน อัลไคน์ โปรตอนในวงเบนซีน เป็นต้น โปรตอนเหล่านี้อยู่ในสภาวะแวดล้อมทางเคมีที่แตกต่างกัน ถ้าพิจารณาอิเล็กตรอนที่อยู่รอบๆ โปรตอนเหล่านี้ เนื่องจากอิทธิพลของสนามแม่เหล็กภายนอก ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านี้ circulate และเกิดสนามแม่เหล็กเล็กๆ ซึ่งต้านกับแม่เหล็กภายนอก ทำให้ความเข้มข้นสนามแม่เหล็กที่โปรตอนได้รับน้อยลงกว่าความเข้มข้นสนามแม่เหล็กภายนอกที่ป้อนเข้ามา เนื่องจากสนามแม่เหล็กที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นมีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอก ทำให้โปรตอนถูกบดบัง และเนื่องจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบๆโปรตอนแต่ละประเภท ไม่เท่ากันปริมาณของการบดบังจึงไม่เท่ากัน ตัวอย่างเช่นถ้าโปรตอนอยู่ใกล้กับหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบๆโปรตอนย่อมลดลง ส่งผลให้การบดบังโปรตอนจากสนามแม่เหล็กภายนอกลดลง โปรตอนที่ถูกบดบังน้อยจะเกิดสัญญาณที่มีความถี่ต่ำลง(ความเข้มข้นแม่เหล็กลดลง) ส่วนโปรตอนที่ถูกบดบังมากจะเกิดสัญญาณที่มีความถี่สูงขึ้น(ความเข้มข้นแม่เหล็กสูงขึ้น) เนื่องจากมันต้องการพลังงานสูงขึ้นเพื่อเอาชนะการบดบังนี้

โปรตอนในระบบพันธะคู่ พันธะสามและวงอะโรเมติกซึ่งมี  $\pi$  อิเล็กตรอน เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก การโคจร(circulation)ของอิเล็กตรอนทำให้เกิดสนามแม่เหล็กใหม่ที่ครอบคลุมบริเวณกว้าง สนามแม่เหล็กที่ถูกเหนี่ยวนำให้เกิดขึ้นนี้ มีบางบริเวณที่มีทิศต้านกับสนามแม่เหล็กภายนอกและมีบางบริเวณที่มีทิศเดียว(เสริม)กับสนามแม่เหล็กภายนอก ส่งผลให้โปรตอนในโมเลกุลอาจถูกบดบัง (shielded) หรือไม่ถูกบดบัง (deshielded) ขึ้นกับว่าโปรตอนเหล่านั้นอยู่ในบริเวณใดของสนามเหนี่ยวนำนี้ ผลดังกล่าวนี้เรียกว่า **magnetic anisotropic effect** รูปที่ 11.9 แสดงอาณาบริเวณที่โปรตอนจะได้รับอิทธิพลของสนามแม่เหล็กต้านหรือถูกบดบัง (บริเวณที่มีเครื่องหมาย -) และอาณาบริเวณที่โปรตอนได้รับอิทธิพลของสนามแม่เหล็กเสริม (บริเวณที่มีเครื่องหมาย +) นี่เป็นเหตุผลที่ทำให้โปรตอนของวงเบนซีน ของหมู่ไวนิล และ



รูปที่ 11.9 Magnetic anisotropic effect ที่มีต่อโปรตอนในโมเลกุลที่มีพันธะคู่และพันธะสาม

ของหมู่แอลดีไฮด์เกิดสัญญาณที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำ ( $\delta$  สูง) และโปรตอนของอะเซทิลีนเกิดสัญญาณที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงกว่าโปรตอนของหมู่ไวนิล ( $\delta$  ต่ำ)

เนื่องจากบริเวณที่เกิดสัญญาณ NMR ของโปรตอนประเภทต่างๆอยู่ในช่วงไม่เกิน 10-12 ส่วนในล้านส่วน(ppm) ของสนามแม่เหล็ก การกระจุกตัวของสัญญาณโปรตอนในช่วงแคบๆ เช่นนี้ มีวิธีง่าย ๆ ที่จะระบุตำแหน่งของโปรตอนทั้งหมดอย่างถูกต้อง ก็คือการบอกตำแหน่งเทียบกับตำแหน่งของสารอ้างอิง สารอ้างอิงที่เป็นที่ยอมรับคือ Tetramethylsilane (TMS),  $[(CH_3)_4Si]$  เหตุผลที่เลือกสารนี้ เนื่องจากโปรตอนทั้ง 12 ตัวของ TMS ให้สัญญาณเพียงอันเดียวและเกิดที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงกว่าโปรตอนอื่นๆในสารประกอบอินทรีย์ ทั้งยังละลายได้ดีกับสารประกอบอินทรีย์ส่วนใหญ่และมีจุดเดือดต่ำ สามารถกำจัดออกจากสารตัวอย่างง่ายโดยเพียงเปิดทิ้งไว้

Chemical shift ของโปรตอนจึงวัดโดยเทียบกับสัญญาณของ TMS(หน่วยเป็น Hz) ใน NMR สเปกตรัมที่มีความถี่ต่างกัน ค่า Chemical shifts ที่มีหน่วย(Hz)จะมีค่าแตกต่างกัน เช่น กลุ่มโปรตอนที่มี chemical shift ใน 60 MHz-สเปกตรัมเท่ากับ 110 Hz แต่โปรตอนกลุ่มเดียวกันนี้จะมี chemical shift ใน 100MHz-สเปกตรัมเท่ากับ183 Hz เพื่อให้ค่าของ chemical shifts ไม่มีหน่วยและไม่ขึ้นกับความถี่ของNMRสเปกโตรมิเตอร์ จึงใช้ค่า  $\delta$  แทน ค่าของ  $\delta$  สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\delta = \frac{\text{ระยะห่างจาก TMS วัดเป็น Hz}}{\text{ความถี่ของ NMR สเปกโตรมิเตอร์(MHz)}}$$

ตัวอย่างเช่น พีคที่วัดห่างจากTMS 275 Hz ในเครื่องNMR 60 MHz ค่าของ chemical shift คือ

$$\delta = \frac{275 \text{ Hz}}{60 \times 10^6 \text{ Hz}} = 4.58 \text{ ppm (part per million)}$$

จากวิธีที่ใช้คำนวณค่า  $\delta$  จะเห็นว่า ค่าของ chemical shifts ( $\delta$ ) ไม่มีหน่วย ดังนั้นไม่ว่าจะวัดโดยเครื่อง NMR 60 MHz , 100 MHz หรือ 200 MHz Chemical shifts ก็มีค่าเท่ากัน โดยการกำหนดให้  $\delta_{\text{TMS}} = 0$  ค่า  $\delta$  ของโปรตอนส่วนใหญ่จะมีค่า  $>0$  และเกิดสัญญาณอยู่ทางด้านซ้ายของสัญญาณ TMS

ใน NMR สเปกตรัม พีคอ้างอิง(TMS)จะอยู่ทางขวาสุด ( $\delta = 0$ ) ค่าของ  $\delta$  จะเพิ่มขึ้นจากขวาไปซ้าย มีอีกระบบหนึ่งที่ใช้บอกตำแหน่งของ chemical shifts คือ  $\tau$  (tau) ซึ่งสัมพันธ์กับระบบ  $\delta$  โดยสมการง่าย ๆ ดังนี้

$$\tau = 10 - \delta$$

ค่าของ  $\tau$  จะเพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา อย่างไรก็ตาม ระบบ  $\delta$  จะเป็นที่นิยมมากกว่าและค่าของ chemical shifts ในตารางทั่วไปมักบอกเป็นค่า  $\delta$  คำว่า “upfield” หรือ “higher field” ใน NMR สเปกตรัมหมายถึงส่วนที่อยู่ทางด้านขวาของสเปกตรัมซึ่งมีความเข้มสนามแม่เหล็กสูงกว่าและ “down field” หรือ “lower field” หมายถึงส่วนที่อยู่ทางด้านซ้ายของสเปกตรัมซึ่งมีความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำกว่า

ค่าของ chemical shifts มีความสำคัญมากต่อการพิสูจน์โปรตอนประเภทต่างๆ ตารางที่ 11.1 แสดงค่า chemical shifts ของโปรตอนที่พบในสารประกอบอินทรีย์ทั่วไป

### ตารางที่ 11.1 Chemical shifts สำหรับโปรตอนประเภทต่าง ๆ

สารประกอบ	ประเภทของโปรตอน	$\delta$ (ppm)
Primary aliphatic	R – CH <sub>3</sub>	0.8 – 1.0
Secondary aliphatic	R – CH <sub>2</sub> –R	1.2 – 1.5
Tertiary aliphatic	R <sub>3</sub> C – H	1.4 – 1.7
Vinylic	C = C – H	4.6 – 5.9
Allylic	C = C – CH <sub>3</sub>	1.6 - 1.9
Aliphatic acetylenic	R – C $\equiv$ C – H	2.3 – 2.5
Aromatic acetylenic	Ar – C $\equiv$ C – H	2.8 – 3.1
Aromatic	Ar – H	6 – 8.5
Primary benzylic	Ar – CH <sub>3</sub>	2.2 – 2.5

สารประกอบ	ประเภทของโปรตอน	$\delta$ (ppm)
Secondary benzylic	Ar - CH <sub>2</sub> -R	2.5 - 2.9
Tertiary benzylic	Ar - CH R <sub>2</sub>	2.8 - 3.2
Alcohols	HO - CH <sub>2</sub> - CH	1.2 - 1.6
Phenol	Ar - OH	4 - 12
Aliphatic amines	R - NH <sub>2</sub>	0.6 - 2.5
Aliphatic amines	R' <sub>2</sub> N - CH <sub>3</sub>	2.2 - 2.6
Aliphatic amines	R' <sub>2</sub> N - CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.5 - 2.8
Aliphatic amines	R' <sub>2</sub> N - CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.0 - 1.3
Aromatic amines	Ar - NH <sub>2</sub>	3 - 4.5
Aromatic amines	Ar - NH - CH <sub>3</sub>	2.8 - 3.1
Aromatic amines	Ar - NH - CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.0 - 3.3
Aliphatic ethers	R'O - CH <sub>3</sub>	3.2 - 3.5
Aliphatic ethers	R' <sub>2</sub> O - CH <sub>2</sub> - R	3.4 - 3.8
Aliphatic ethers	R' <sub>2</sub> O - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.9 - 1.0
Aromatic ethers	ArO - CH <sub>3</sub>	3.7 - 4.0
Aromatic ethers	ArO - CH <sub>2</sub> - R	3.9 - 4.3
Aliphatic ketones	R' - (C = O) - CH <sub>3</sub>	2.1 - 2.4
Aliphatic ketones	R' - (C = O) - CH <sub>2</sub> - R	2.3 - 2.7
Aliphatic ketones	R' - (C = O) - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - R	1.1 - 1.4
Aromatic ketones	Ar - (C = O) - CH <sub>3</sub>	2.4 - 2.6
Aromatic ketones	Ar - (C = O) - CH <sub>2</sub> - R	2.5 - 2.8
Aliphatic aldehydes	R' - (C = O) - H	9.4 - 9.9
Aliphatic aldehydes	H - (C = O) - CH <sub>2</sub> - R	2.1 - 2.4
Aliphatic aldehydes	H - (C = O) - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - R	1.1 - 1.4
Aromatic aldehydes	Ar - (C = O) - H	9.7 - 10.3
Aliphatic esters	R'O - (C = O) - CH <sub>3</sub>	1.9 - 2.2
Aliphatic esters	R'O - (C = O) - CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2.1 - 2.4
Aliphatic esters	R'O - (C = O) - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - R	1.2 - 1.4
Aliphatic esters	R' - (C = O) - O - CH <sub>3</sub>	3.6 - 4.0
Aliphatic esters	R' - (C = O) - O - CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3.7 - 4.1
Aliphatic esters	R'O - (C = O) - H	8.0 - 8.2
Aromatic esters	ArO - (C = O) - CH <sub>3</sub>	2.0 - 2.5



สารประกอบ	ประเภทของโปรตอน	$\delta$ (ppm)
Aromatic esters	Ar - (C = O) - O - CH <sub>3</sub>	4.0 - 4.2
Aromatic esters	Ar - (C = O) - O - CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.2 - 4.5
Aliphatic carboxylic acids	R - (C = O) - O - H	10.4 - 12
Aliphatic carboxylic acids	R - CH <sub>2</sub> - (C = O) - O - H	2.2 - 2.4
Aliphatic carboxylic acids	R - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - (C = O) - O - H	1.0 - 1.4
Aromatic carboxylic acids	Ar - (C = O) - O - H	10.4 - 12
Aliphatic amides	R - (C = O) - NH <sub>2</sub>	5.5 - 7.5
Aliphatic amides	R <sub>2</sub> N - (C = O) - CH <sub>3</sub>	1.8 - 2.2
Aliphatic amides	R' - (C = O) - NH - CH <sub>3</sub>	2.8 - 3.0
Alkyl chlorides	R - CH <sub>2</sub> - Cl	3.5 - 3.7
Alkyl chlorides	R - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - Cl	1.6 - 1.8
Chloroform	CH Cl <sub>3</sub>	7.27
Alkyl bromides	R - CH <sub>2</sub> - Br	3.2 - 3.4
Alkyl bromides	R - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - Br	1.6 - 1.8
Alkyl bromides	R - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - Br	1.2 - 1.3
Alkyl iodides	R - CH <sub>2</sub> - I	3.0 - 3.3
Alkyl iodides	R - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - I	1.7 - 1.9
Alkyl iodides	R - CH <sub>2</sub> - F	4.2 - 4.5
Alkyl bromides	R - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - F	1.4 - 1.6
Enols	C = C - OH	15 - 17
Aliphatic thiols	R - SH	1.0 - 2.0
Aromatic thiols	Ar - SH	3.0 - 4.0
Nitriles	R - CH <sub>2</sub> - CN	2.0 - 2.3
Nitro compounds	R - CH <sub>2</sub> - NO <sub>2</sub>	4.2 - 4.6

### 11.5.2 Integrals

ใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโตรมิเตอร์มี electronic integrator สำหรับคำนวณพื้นที่สัมพัทธ์ของพีคทั้งหมดใน NMR สเปกตรัม และแสดงเป็นเส้นอินทิเกรต(integration line) ความสูงของเส้นอินทิเกรตสัมพันธ์กับจำนวนโปรตอนที่ทำให้สัญญาณ โดยเพียงแต่วัดความสูงของเส้นอินทิเกรตของแต่ละสัญญาณก็สามารถทราบจำนวนของไฮโดรเจนที่ให้สัญญาณนั้น ข้อมูลนี้จึงมีประโยชน์มากต่อการหาสูตรโครงสร้างของสาร

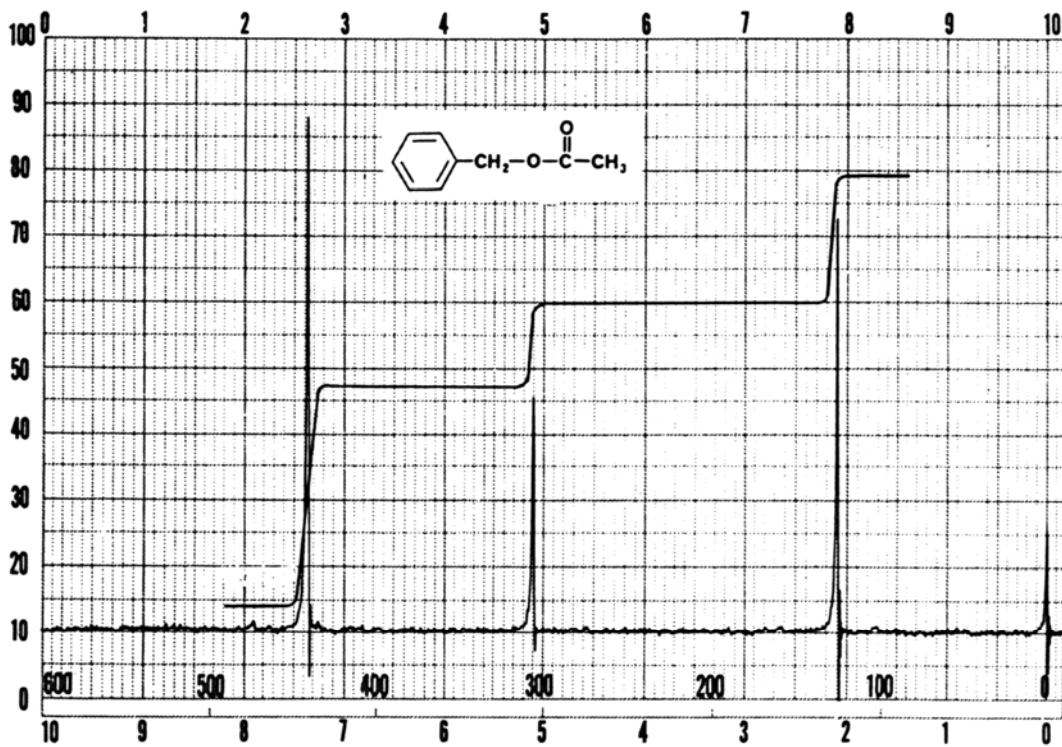
ตัวอย่างสเปกตรัมของ benzyl acetate (รูปที่ 11.3) ซึ่งมี 3 สัญญาณเรียงจากซ้ายไปขวา เนื่องจากกระดาษบันทึกสเปกตรัมมีลักษณะเป็นช่องสี่เหลี่ยมเล็กๆ ความสูงของเส้นอินทิเกรตเมื่อวัดเป็นจำนวนช่องเล็กๆ ในแนวตั้งจะได้ 6.6, 2.7 และ 3.9 ช่องตามลำดับจากซ้ายไปขวา ความสูงเหล่านี้จะเป็นสัดส่วนกับจำนวนไฮโดรเจนที่ทำให้กำเนิดสัญญาณ เราสามารถหาจำนวนไฮโดรเจนของแต่ละสัญญาณ โดยนับจำนวนช่องในแนวตั้งที่อยู่ภายในความสูงของเส้นอินทิเกรตทั้งหมดรวมกันแล้วหารด้วยจำนวนไฮโดรเจนทั้งหมด (benzyl acetate มีจำนวนไฮโดรเจนทั้งหมดในโมเลกุล 10 ตัว)

$$\begin{aligned} \frac{6.6 \text{ ช่อง} + 2.7 \text{ ช่อง} + 3.9 \text{ ช่อง}}{10 \text{ ไฮโดรเจน}} &= \frac{13.2 \text{ ช่อง}}{10} \\ &= \sim 1.3 \text{ ช่องต่อหนึ่งไฮโดรเจน} \end{aligned}$$

เมื่อทราบจำนวนช่องต่อหนึ่งไฮโดรเจน เอาไปหารจำนวนช่องทั้งหมดในแนวตั้งที่อยู่ภายในเส้นอินทิเกรตก็จะทราบจำนวนไฮโดรเจนของแต่ละสัญญาณ

สัญญาณที่ 1	$\frac{6.6 \text{ ช่อง}}{1.3 \text{ ช่อง/ไฮโดรเจน}}$	= 5 ไฮโดรเจน
สัญญาณที่ 2	$\frac{2.7 \text{ ช่อง}}{1.3 \text{ ช่อง/ไฮโดรเจน}}$	= 2 ไฮโดรเจน
สัญญาณที่ 3	$\frac{3.9 \text{ ช่อง}}{1.3 \text{ ช่อง/ไฮโดรเจน}}$	= 5 ไฮโดรเจน

เนื่องจากความสูงของเส้นอินทิเกรทที่วัดได้มักมีความคลาดเคลื่อน ~5 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น จำนวนไฮโดรเจนที่คำนวณได้จึงอาจไม่เป็นเลขจำนวนเต็ม จึงจำเป็นต้องปรับตัวเลขที่มีจุดทศนิยมไปเป็นจำนวนเต็ม เพราะจำนวนไฮโดรเจนจะเป็นเศษส่วนไม่ได้



รูปที่ 11.3  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ Benzyl acetate (ใน  $\text{CCl}_4$ )

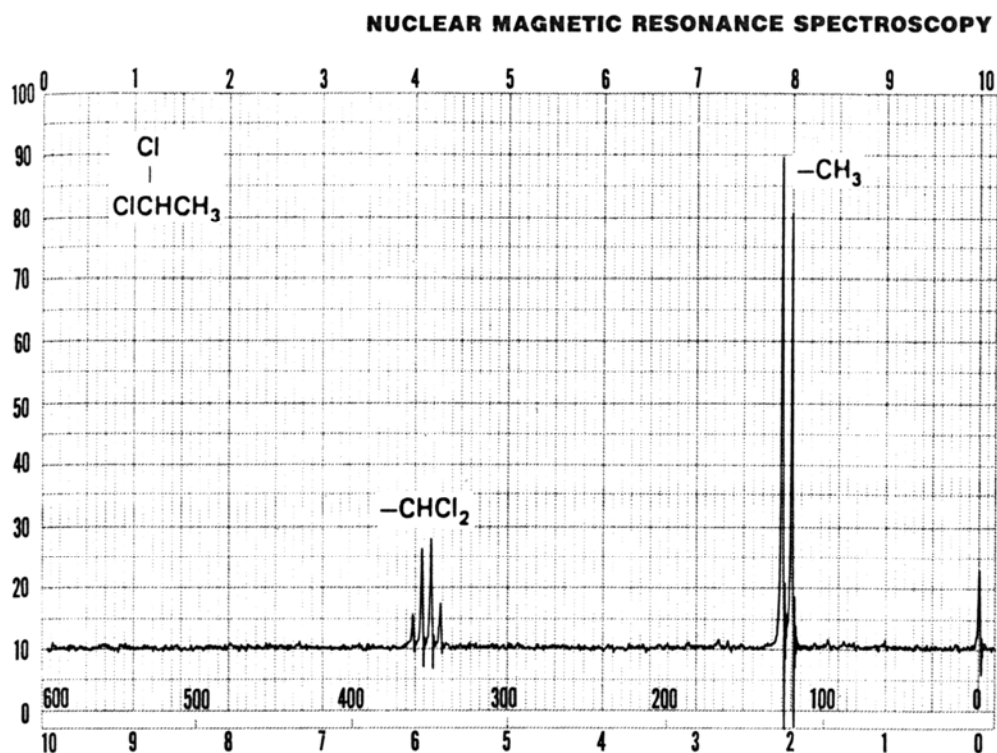
### 11.5.3 Spin-spin coupling

Coupling ระหว่างสปินของโปรตอนที่จับกับคาร์บอนที่อยู่ข้างเคียง ทำให้สัญญาณแยกออกเป็นหลายๆ พีค จำนวนพีคของสัญญาณก็เป็นข้อมูลสำคัญที่นำไปสู่การหาสูตรโครงสร้างของสารได้

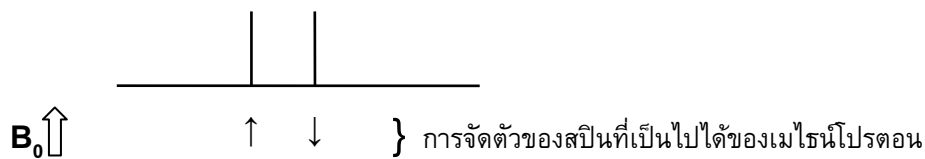
เนื่องจากโปรตอนไม่เพียงแต่ได้รับอิทธิพลสนามแม่เหล็กภายนอก แต่ยังได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กเล็กๆ ที่เกิดจากโปรตอนทั้งหมดที่จับกับคาร์บอนที่อยู่ข้างเคียง

ให้เราพิจารณา NMR สเปกตรัมของสารประกอบ 1, 1-dichloroethane ในรูปที่ 11.4 โปรตอนสามตัว(หมู่  $\text{CH}_3$ )บน C-2 ได้รับอิทธิพลจากสปินของโปรตอนหนึ่งตัว(หมู่  $\text{CH}$ )บน C-1 ซึ่งสามารถวางตัวได้ 2 แบบ คือ ในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอกและต้านกับทิศของสนาม

แม่เหล็กภายนอก ถ้าสปินของโปรตอนของ C-1 วางตัวตามทิศของสนามแม่เหล็กภายนอก โปรตอนที่อยู่ข้างเคียง( บน C-2 ) จะรู้สึกหรือได้รับความเข้มสนามแม่เหล็กเพิ่มมากขึ้นเล็กน้อย (ถูกบดบังน้อยลง) มันจึงเกิดสัญญาณที่ความเข้มสนามแม่เหล็กต่ำลง และเมื่อโปรตอนวางตัวในทิศต้านกับทิศของสนามแม่เหล็กภายนอก โปรตอนบนC-2ก็จะได้รับความเข้มสนามแม่เหล็กลดลงเล็กน้อย(ถูกบดบังมากขึ้น) ผลก็คือ โปรตอนบน C-2 เกิดสัญญาณที่ความเข้มสนามแม่เหล็กสูงขึ้น ดังนั้น สัญญาณของโปรตอนบน C-2(หมู่ CH<sub>3</sub>) จึงแยกออกเป็น 2 พีค (doublet) ที่มีความเข้มเท่ากัน (รูปที่ 11.5)



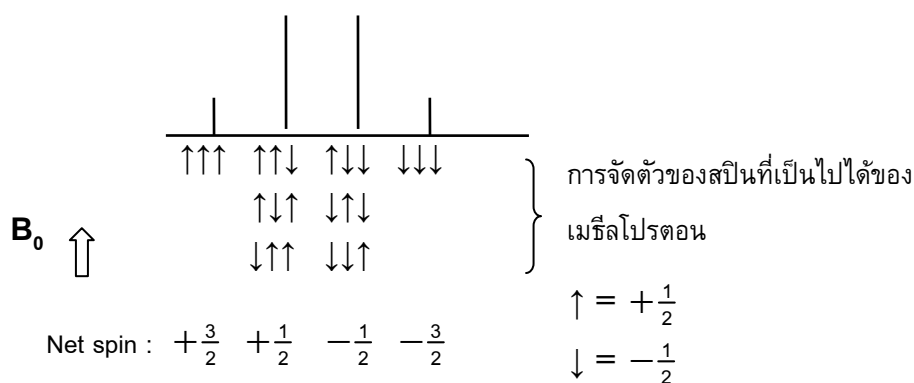
รูปที่ 11.4 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของ Dichloroethane



Net spin :  $+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}$

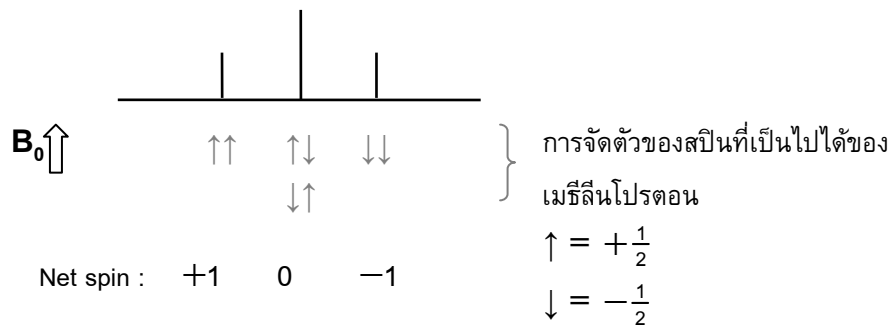
**รูปที่ 11.5** รูปแบบสัญญาณของหมู่เมธิล (methyl group) ที่แยกออกเป็น doublet เนื่องจากหมู่เมไธเน่ (methine group) ที่อยู่ข้างเคียง

ในทำนองเดียวกัน โปรตอนบน C-1(หมู่ CH) ก็ได้รับอิทธิพลจากสปินของโปรตอนสามตัวบน C-2 (หมู่ CH<sub>3</sub>) การจัดตัวของสปินของโปรตอนสามตัวเป็นไปได้อีก 8 รูปแบบ รูปแบบแรกคือโปรตอนทั้งสามตัวสปินในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอก รูปแบบที่สองคือโปรตอนทั้งสามตัวสปินต้านกับทิศของสนามแม่เหล็กภายนอกทั้งหมด มีอีก 3 รูปแบบที่มีสองโปรตอนสปินในทิศของสนามแม่เหล็ก ส่วนอีกหนึ่งโปรตอนสปินต้าน และอีก 3 รูปแบบที่มีหนึ่งโปรตอนสปินในทิศของสนามแม่เหล็กและอีกสองโปรตอนสปินต้าน ผลสุดท้ายทำให้สัญญาณของหมู่เมไธเน่ (CH) ถูกแยกออกเป็น 4 พีค (quartet) ที่มีอัตราส่วนความเข้มเป็น 1 : 3 : 3 : 1 (รูปที่ 11.6)



**รูปที่ 11.6** รูปแบบสัญญาณของหมู่เมไธเน่ที่แยกออกเป็น quartet เนื่องจากหมู่เมธิลที่อยู่ข้างเคียง

สำหรับสัญญาณของโปรตอนที่มีหมู่เมธีลีนอยู่ข้างเคียง ดังเช่นในสเปคตรัมของ Ethyl iodide ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ ) หมู่เมธีล ( $\text{CH}_3$ ) ได้รับอิทธิพลจากการจัดตัวของสปินของโปรตอนในหมู่เมธีลีน( $\text{CH}_2$ ) สัญญาณจะแยกออกเป็น 3 พีค (triplet) ดังนี้ :



**รูปที่ 11.7** รูปแบบสัญญาณของหมู่เมธีล (methyl group) ที่แยกออกเป็น triplet เนื่องจากหมู่เมธีลีน (methylene group) ที่อยู่ข้างเคียงในNMRสเปคตรัมของ Ethyl iodide

ดังนั้น สัญญาณของโปรตอนใน Ethyl iodide จึงเป็นดังนี้ :



อย่างไรก็ตาม สัญญาณ NMR ที่ปรากฏจริงมักไม่สมมาตรดังที่ทำนายไว้ ตัวอย่างเช่น



ใน  $^1\text{H}$ -NMR สเปคตรัมของ 1,1-dichloroethane doublet ของหมู่  $\text{CH}_3$  และ quartet ของหมู่  $-\text{CHCl}_2$  ก็ได้สมมาตรและมีอัตราส่วนเป็นไปตามที่ได้วิเคราะห์ไว้ โดยพีคที่อยู่ด้านนอก

### กฎ $N + 1$ ใน spin-spin splitting

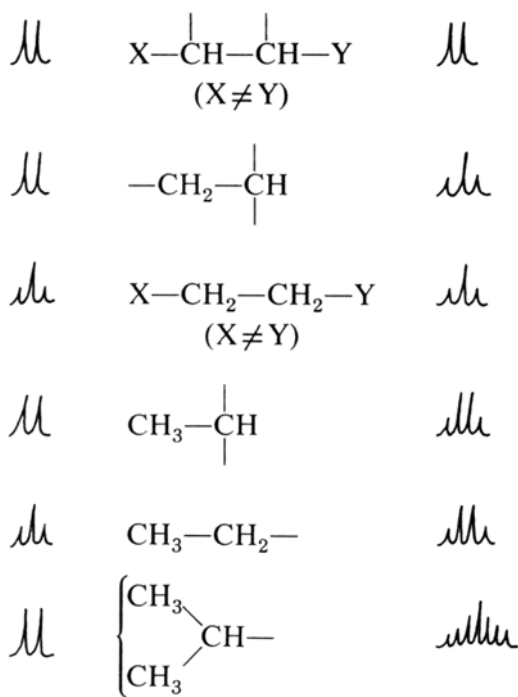
จากการวิเคราะห์กลุ่มพีคที่เกิดจากโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง ทำให้มีการค้นพบว่า เมื่อโปรตอน 2 กลุ่มจับกับคาร์บอนอะตอมที่อยู่ข้างเคียงกันและมีchemical shifts แตกต่างกัน สัญญาณของโปรตอนแต่ละกลุ่มจะถูกแยกเป็นกลุ่มพีคที่มีจำนวนพีคเท่ากับ  $N + 1$  โดย  $N$  เป็นจำนวนโปรตอนที่จับกับคาร์บอนที่อยู่ข้างเคียง ตารางที่ 11.2 แสดงรูปแบบของกลุ่มพีคที่ปรากฏเมื่อมีโปรตอนข้างเคียงที่เท่าเทียมกันอยู่  $N$  ตัวซึ่งเป็นไปตามกฎ  $N + 1$  และในตารางนี้ยังแสดงอัตราส่วนความเข้มของพีคด้วย ส่วนตารางที่ 11.3 แสดงรูปแบบของกลุ่มพีคที่แยกออกเมื่อมีโปรตอนอยู่ข้างเคียง

ตารางที่ 11.2 รูปแบบของกลุ่มพีคที่เกิดจากโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง

*N	กลุ่มพีคที่ปรากฏ	อัตราส่วนความเข้มสัมพัทธ์
0	singlet	1
2	doublet	1 : 1
3	triplet	1 : 2 : 1
4	quartet	1 : 3 : 3 : 1
5	quintet	1 : 4 : 6 : 4 : 1
6	sextet	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
7	septet	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

\*N = จำนวนโปรตอนที่จับกับคาร์บอนที่อยู่ข้างเคียง

ตารางที่ 11.3 รูปแบบของ spin-spin splitting ที่พบทั่วไปใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม



#### 11.5.4 Coupling constants (J)

Coupling constant เป็นระยะระหว่างพีคภายในกลุ่มพีคของสัญญาณ วัดเป็น Hz และแทนด้วยสัญลักษณ์ J เป็นการวัดความแข็งแกร่งของอันตรกิริยาเชิงแม่เหล็กระหว่างโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงหรือระหว่างอะตอมที่คอนจูเกต ถ้าอันตรกิริยานั้นแข็งแรง ค่าของ coupling constant ก็จะมีค่าสูงและระยะห่างระหว่างพีคก็กว้างขึ้นด้วย เนื่องจากแรงกระทำนี้ไม่ขึ้นกับความเข้มสนามแม่เหล็ก ค่าของ coupling constant จึงไม่เปลี่ยนแปลงไม่ว่าจะวัดด้วย NMR สเปกโตรมิเตอร์ที่มีความถี่ใด


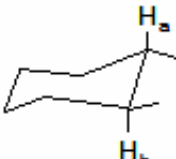
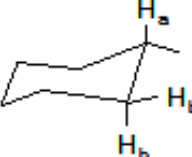
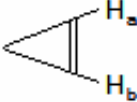
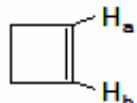
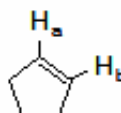
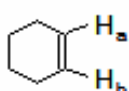
ค่า Coupling constants ของโปรตอนทั่วไปแสดงอยู่ในตารางที่ 11.4 ค่า coupling constants มีประโยชน์สำหรับการวิเคราะห์ไอโซเมอร์ของอัลคีนและสารประกอบอะโรเมติก ระบบวงที่มีขนาดต่างๆ รวมถึงสเตอริโอเคมีของระบบวงด้วย ในสเปกตรัมที่มีโปรตอนหลายประเภทที่มีความซับซ้อน Coupling constants ช่วยให้สามารถวิเคราะห์ว่า โปรตอนกลุ่มใดอยู่ข้างเคียงกัน สัญญาณของโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนข้างเคียงจะถูกแยกออกเป็นกลุ่มพีคที่มีช่วงห่างระหว่างพีคเท่ากัน



Coupling constants อาจมีค่าเป็นบวกหรือลบ การกำหนดเครื่องหมายบวกและลบได้จากการแจกแจงข้อมูลจากสเปกตรัมโดยใช้วิธีทางคณิตศาสตร์ ค่าตัวเลขของcoupling constants เท่านั้นที่หาอ่านได้จาก NMR สเปกตรัม

ตารางที่ 11.4 Coupling constants

โครงสร้างบางส่วน	Coupling constant, $J_{ab}$ (Hz) →
	12–15
	6–8
	0–3.5
	11–18
	6–14
	4–10
	1–3
	7–10
	1–4

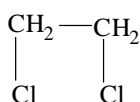
โครงสร้างบางส่วน	Coupling constant, $J_{ab}$ (Hz) →
	0–2
	10–13
	e, e: 3–5 a, e: 3–5
	0–2
	2–4
	5–7
	8–11

### 11.6 โปรตอนที่จับกับออกซิเจนและไนโตรเจน

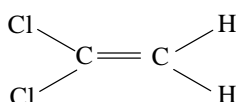
โปรตอนที่จับกับออกซิเจนและไนโตรเจนมักจะ ไม่เกิดการควบ (coupling) กับโปรตอน ที่จับกับคาร์บอนที่อยู่ข้างเคียง นอกจากนี้ปริมาณการเกิดพันธะไฮโดรเจนมีผลกระทบต่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบๆ โปรตอน พิศของโปรตอนที่จับกับออกซิเจนและไนโตรเจนจึงมี chemical shifts ที่เปลี่ยนแปลงได้ในช่วงกว้าง พันธะไฮโดรเจน การแลกเปลี่ยนโปรตอนและยังมีปัจจัยอื่นที่มักทำให้พิศมีลักษณะกว้างต่างจาก singlet ทั่วไป ในบางครั้งอาจพบพิศของโปรตอน ที่จับกับไนโตรเจนเป็นพิศที่กว้างมากและแบนราบมีความสูงจากเส้นฐาน (baseline) เพียงเล็กน้อย

### 11.7 กรณีอื่น ๆ ของ spin-spin splitting

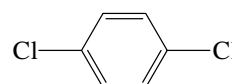
กลุ่มโปรตอนที่เท่าเทียมกันเชิงเคมี (chemically equivalent protons) กล่าวคือ อยู่ในสถานะแวดล้อมทางเคมีเหมือนกัน จะเกิดสัญญาณที่ chemical shifts เดียวกัน ส่วนกลุ่มโปรตอนที่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็ก (magnetically equivalent protons) คือกลุ่มโปรตอนที่ไมเกิด spin-spin splitting กับโปรตอนอื่นและสัญญาณไม่แยกออกเป็นกลุ่มพีค ตัวอย่างเช่น



1,2-dichloroethane  
ไม่มี splitting



1,1-dichloroethene  
ไม่มี splitting



1,4-dichlorobenzene  
ไม่มี splitting

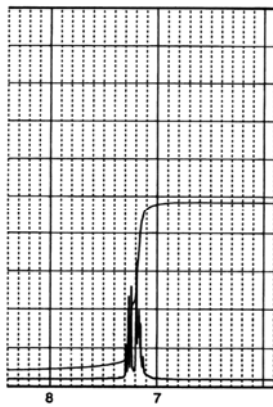
โปรตอนของหมู่  $\text{CH}_2$  ใน 1,2-dichloroethane, โปรตอนของหมู่  $-\text{CH}$  ใน 1,1-dichloroethene และโปรตอนของวงเบนซีนใน 1,4-dichlorobenzene ต่างก็ให้สัญญาณเดี่ยวและเป็น singlet

### 11.8 โปรตอนในสารประกอบอะโรเมติก

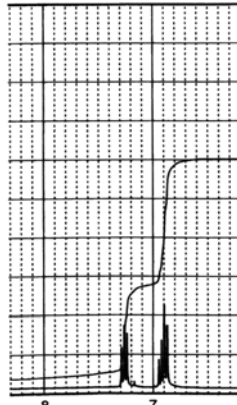
#### วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่หนึ่งหมู่ (Monosubstituted benzene)

1. ถ้าหมู่แทนที่เป็นหมู่ alkyl ซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนที่อ่อน โปรตอนทั้ง 5 ตัวจะให้สัญญาณเป็น singlet ใน 60 MHz NMR สเปกตรัม แต่ใน 300 MHz NMR สเปกตรัม จะเกิดกลุ่มพีคแยกเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มพีคที่อยู่ upfield เป็นของ ออโท- และพารา-โปรตอน ส่วนกลุ่มพีคที่อยู่ down field เป็นของเมตา-โปรตอน ตัวอย่างเช่น สัญญาณของโปรตอนในวงอะโรเมติกของ Ethylbenzene (รูปที่ 11.8 ก)
2. ถ้าหมู่แทนที่เป็นหมู่ให้อิเล็กตรอนแรง เช่น หมู่  $-\text{OCH}_3$  และหมู่  $-\text{NH}_2$  จะไปเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่งออโท- และพารา- ทำให้โปรตอน 2 ตำแหน่งนี้ถูกบดบังมากกว่า จึงเกิดสัญญาณที่ Upfield มากกว่าโปรตอนที่ตำแหน่งเมตา ตัวอย่างเช่น สัญญาณของโปรตอนในวงอะโรเมติกของ Anisole (รูปที่ 11.8 ข)
3. ถ้าหมู่แทนที่เป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนแรง เช่น หมู่  $-\text{CHO}$  และหมู่  $-\text{NO}_2$  ผลของการเกิดสนามแอนไอโซโทรปี (anisotropic field) ทำให้โปรตอนที่ตำแหน่งออโท-ถูกบดบังน้อย (deshielded) จึงเกิดสัญญาณที่ downfield มากกว่าโปรตอนที่ตำแหน่งเมตา- และพารา- ตัวอย่างเช่น สัญญาณของโปรตอนในวงอะโรเมติกของ Benzaldehyde (รูปที่ 11.8 ค)

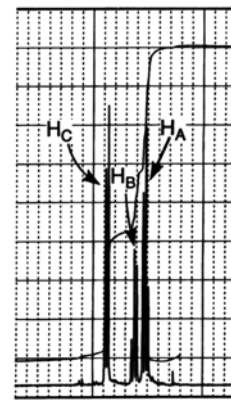
300 MHz



(ก)

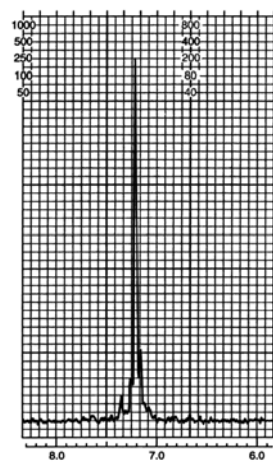


(ข)

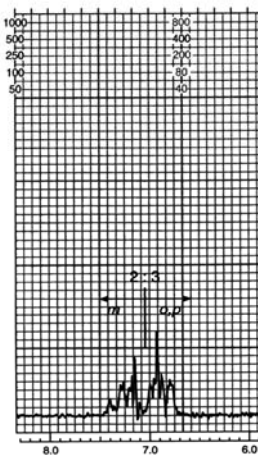


(ค)

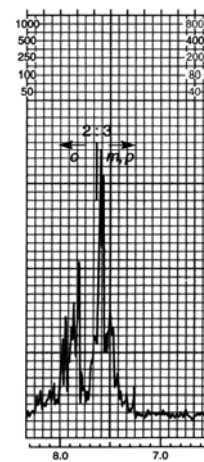
60 MHz



(ก)



(ข)

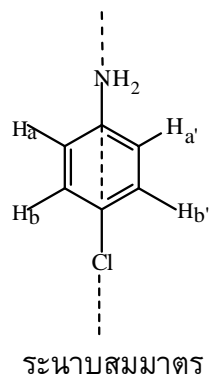


(ค)

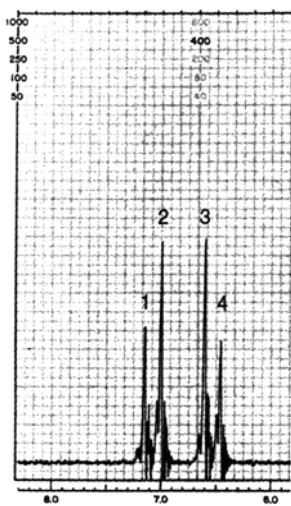
รูปที่ 11.8  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม [300 MHz และ 60 MHz] ของ (ก) Ethylbenzene  
(ข) Anisole และ (ค) Benzaldehyde (เฉพาะโปรตอนของวงอะโรมาติก)

วงเบนซีนที่มีหมู่แทนที่สองหมู่แบบพารา (Para-disubstituted benzene)

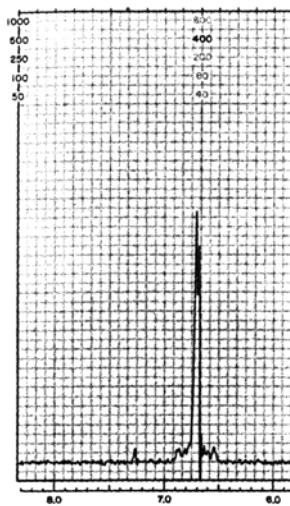
ถ้ามีหมู่แทนที่ที่แตกต่างกันมาก (หมายถึงหมู่แทนที่ที่ให้ inductive effect และ meso-meric effect แตกต่างกัน) สองหมู่มาจับกับวงเบนซีนที่ตำแหน่งพารา เช่น p-chloroaniline สัญญาณของโปรตอนของวงเบนซีนจะมีลักษณะคล้ายเป็น doublet 2 อันหรือคล้าย quartet (รูปที่ 11.9 ก)



ถ้าวิเคราะห์โครงสร้างของ p-chloroaniline จะเห็นว่าเป็นโมเลกุลที่มีความสมมาตร แม้ว่า  $H_a$  และ  $H_{a'}$  จะเท่าเทียมกันเชิงเคมี (มี chemical shifts เหมือนกัน) แต่  $H_a$  และ  $H_{a'}$  ไม่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็ก เพราะ  $H_a$  couple กับ  $H_b$  ไม่เท่ากับ  $H_{a'}$  couple กับ  $H_b$  ( $J_{HaHb} \neq J_{Ha'Hb}$ ) แสดงว่า  $H_a$  และ  $H_{a'}$  ไม่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็ก  $H_b$  และ  $H_{b'}$  ก็ไม่เท่าเทียมกันเชิงแม่เหล็กเช่นกัน ดังนั้น  $H_a$  จึง couple กับ  $H_b$  และ couple กับ  $H_{a'}$  ด้วย ในทำนองเดียวกัน  $H_b$  ก็ couple กับ  $H_a$  และยัง couple กับ  $H_{b'}$  ด้วย สัญญาณที่เป็น doublet 2 อันนั้น ถ้าขยายให้ใหญ่ขึ้น จะเห็นเป็น triplet 4 อัน (รูปที่ 11.10)



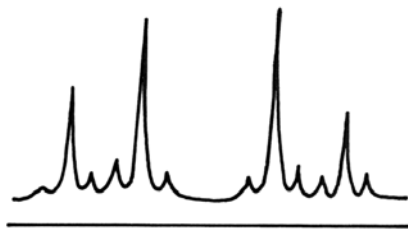
(ก)



(ข)

รูปที่ 11.9  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม(60Mz) (เฉพาะโปรตอนของวงเบนซีน) ของ

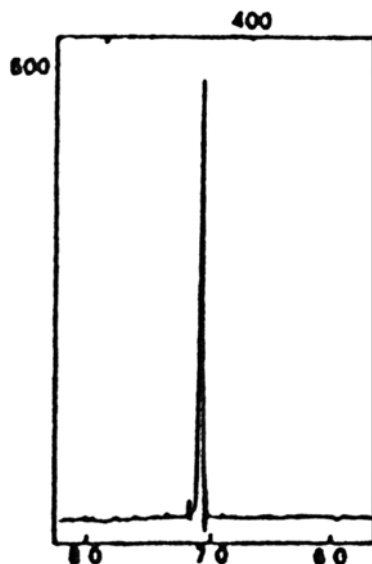
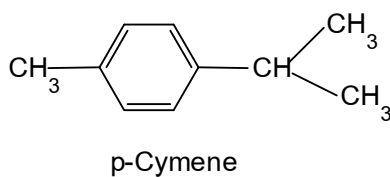
(ก) p-Chloroaniline และ (ข) p-Methoxyaniline



รูปที่ 11.10 ภาพขยายของ  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ p-Chloroaniline (แสดงเฉพาะโปรตอนของวงเบนซีน)

แต่ถ้าหมู่แทนที่ 2 หมู่ที่ตำแหน่งพารามีความคล้ายคลึงกันมากขึ้น เช่น ในกรณีของ p-methoxyaniline โปรตอนทั้งหมดจะมีสภาวะแวดล้อมทางเคมีที่คล้ายคลึงกันมากขึ้น ทำให้  $\text{H}_a$  และ  $\text{H}_a'$  มี chemical shifts ที่ใกล้เคียงกับของ  $\text{H}_b$  และ  $\text{H}_b'$  มาก สัญญาณของโปรตอนทั้ง 2 กลุ่มนี้จึงเข้ามาเกยกัน (รูปที่ 11.9 ข)

ถ้าเป็นกรณีของ p-Cymene ซึ่งมีหมู่แทนที่ที่มาจับที่ตำแหน่งพาราเป็นหมู่อัลกิลทั้งสองหมู่ สัญญาณจะกลายเป็น singlet (รูปที่ 11.11)



รูปที่ 11.13  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม (60 MHz) ของ p-Cymene (เฉพาะโปรตอนของวงเบนซีน)

## การทดลองที่ 11

### โปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์

ในกรณีที่มี NMR สเปกโตรมิเตอร์ นักศึกษาจะได้เรียนรู้การเตรียมสารตัวอย่าง การเลือกตัวทำละลาย การบรรจุสารในหลอด NMR และได้เรียนรู้วิธีการใช้ NMR สเปกโตรมิเตอร์เพื่อบันทึก NMR สเปกตรัม(จากการสาธิตของผู้ควบคุมปฏิบัติการหรือได้รับอนุญาตให้บันทึกสเปกตรัมเอง)

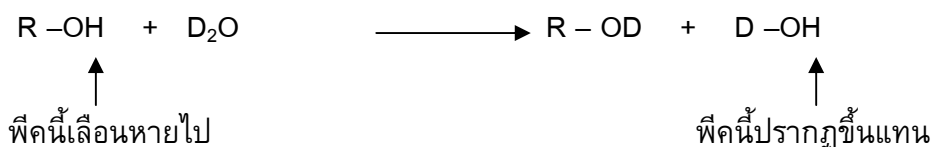
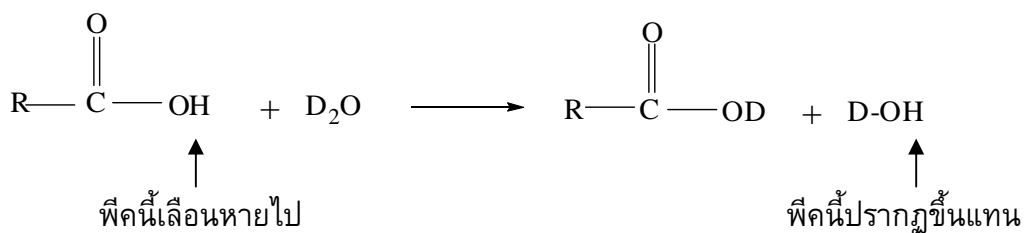
#### การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อบันทึก NMR สเปกตรัม

สารตัวอย่างที่เตรียมสำหรับบันทึก NMR สเปกตรัมต้องอยู่ในรูปของเหลวและบรรจุในหลอดแก้วขนาด 17.5 ซม. X 5 มม. (7 นิ้ว X  $\frac{3}{8}$  นิ้ว) ที่มีจุกพลาสติกที่ปิดได้อย่างแน่นหนา ระดับของสารตัวอย่างในหลอดแก้วควรสูง 3-4 ซม. หรือ 1.2-1.6 นิ้ว (รูปที่ 11.13) เพื่อให้มั่นใจว่ามีสารตัวอย่างอยู่เต็มระหว่างขั้วแม่เหล็กขณะที่ใส่หลอดเข้าไปในสเปกโตรมิเตอร์ นั่นคือ ปริมาณของเหลวที่ต้องการคือ 0.6-0.8 มล. สารตัวอย่างที่ไม่ข้นสามารถใช้ในรูปของเหลวบริสุทธิ์โดยปราศจากตัวทำละลาย อย่างไรก็ตาม อาจเป็นไปได้ที่จะได้ฟีดกว้างและไม่ได้สเปกตรัมที่ดีเท่ากับของเหลวที่เตรียมในรูปสารละลาย ของเหลวชั้นและของแข็งควรเตรียมเป็นสารละลาย โดยทั่วไปมักเตรียมสารตัวอย่างให้มีความเข้มข้นประมาณ 10-30% โดยน้ำหนักหรือโดยปริมาตร ดังนั้น ปริมาณสารตัวอย่างที่ต้องการคือของเหลว 0.2 มิลลิลิตรหรือของแข็ง 150 มิลลิกรัม สารตัวอย่างของแข็งควรชั่งน้ำหนักเพื่อให้ได้ความเข้มข้นที่เหมาะสม

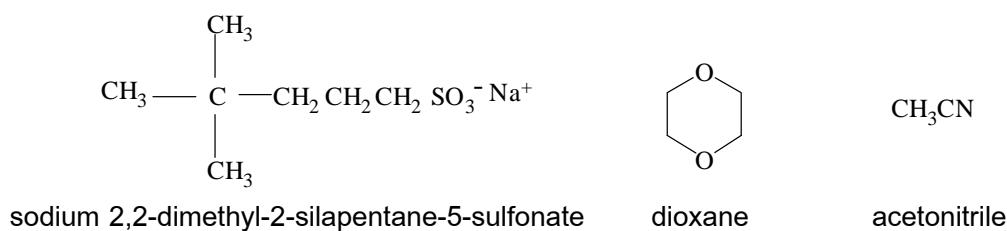
เป็นสิ่งจำเป็นมากที่จะเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม คุณสมบัติของตัวทำละลายที่เหมาะสมมี 3 ข้อ คือ

1. ต้องละลายสารตัวอย่างได้ดีมาก
2. ในโครงสร้างของตัวทำละลายจะต้องไม่มีโปรตอนเลย
3. ตัวทำละลายต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ต้องไม่มีการแลกเปลี่ยนโปรตอนระหว่างตัวทำละลายกับสารตัวอย่าง

คาร์บอนเตตระคลอไรด์ ( $\text{CCl}_4$ ) มีคุณสมบัติที่เหมาะสม 2 ประการ แต่น่าเสียดายที่สารประกอบหลายชนิดไม่สามารถละลายใน  $\text{CCl}_4$  ดังนั้น จึงจำเป็นต้องเลือกตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วสูงขึ้น เช่น คลอโรฟอร์ม ( $\text{CHCl}_3$ ) แต่ให้แทนไฮโดรเจนใน  $\text{CHCl}_3$  ด้วยดิวเทอเรียมได้แก่ deuterated chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ใช้กันมาก ตัวทำละลายอื่นๆ ที่มี

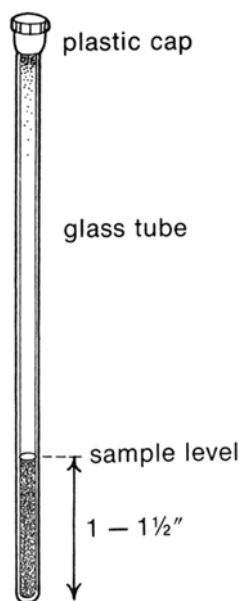


ในกรณีที่ใช้ D<sub>2</sub>O เป็นตัวทำละลาย เราไม่อาจใช้ TMS เป็นสารอ้างอิงเพราะ TMS ไม่ละลายใน D<sub>2</sub>O เราต้องใช้ sodium 2,2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate (DSS), dioxane หรือ acetonitrile แทน



ตัวทำละลายหลายชนิดที่ใช้กับ NMR เป็นสารพิษและอาจเป็นสารก่อมะเร็ง เช่น CCl<sub>4</sub>, deuterated chloroform และ deuterated benzene ใช้กันน้อย แต่ CCl<sub>4</sub> และ deuterated chloroform ใช้กันแพร่หลาย จึงควรระมัดระวังเพื่อมิให้เป็นอันตรายโดยเตรียมสารตัวอย่างในตู้ควันและตัวทำละลายควรเก็บไว้ในตู้ควันและมีฝาปิดแน่น





รูปที่ 11.13 หลอด NMR และระดับของสารตัวอย่างที่เหมาะสม

### การบันทึก NMR สเปกตรัม

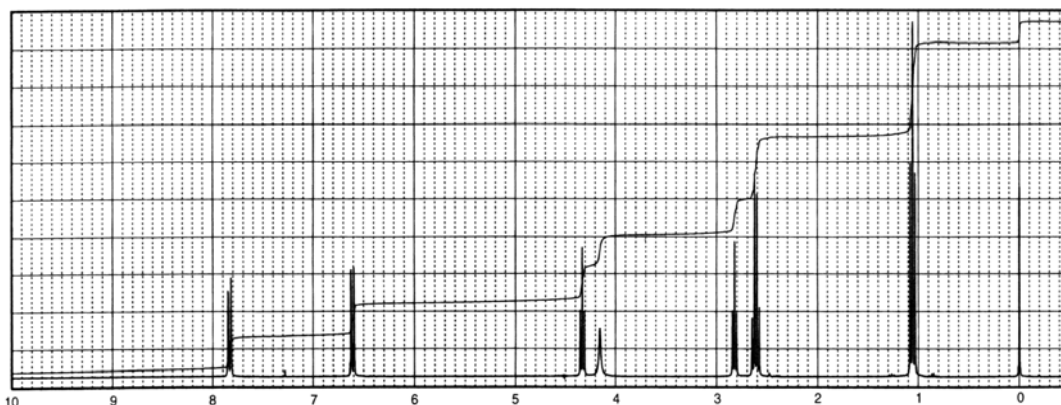
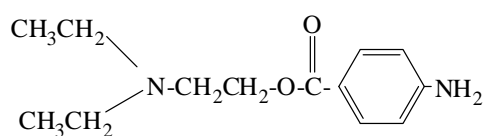
โดยทั่วไป ผู้ควบคุมปฏิบัติการมักจะเป็นผู้บันทึกสเปกตรัมของสารตัวอย่างแทนนักศึกษา แต่ถ้านักศึกษาได้รับอนุญาตให้บันทึกสเปกตรัมเอง สิ่งที่ต้องระวังคือ หลอด NMR แดงง่าย และ deuterated chloroform ก็มีราคาแพง จึงต้องมีการสาธิตการบรรจุสารตัวอย่างในหลอด NMR และการหยด TMS ลงในสารละลายที่อยู่ในหลอด NMR ให้หยดเพียงหนึ่งหยด ผู้ควบคุมปฏิบัติการจะต้องสาธิตการใช้เครื่อง NMR สเปกโตรมิเตอร์ก่อน เนื่องจาก NMR สเปกโตรมิเตอร์แต่ละเครื่องจะมีวิธีการดำเนินการที่แตกต่างกันบ้างขึ้นกับแต่ละโมเดล เราจึงไม่พยายามอธิบายวิธีการใช้ อย่างไรก็ตาม นักศึกษาไม่ควรทำการบันทึกสเปกตรัมด้วยตัวเองโดยไม่ได้รับคำแนะนำที่ถูกต้องเสียก่อน

การได้  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของสารที่ทราบสูตรโครงสร้างแล้ว ให้นักศึกษาวิเคราะห์ดูว่า NMR สเปกตรัมนั้นสอดคล้องกับสูตรโครงสร้างของสารหรือไม่ นอกจากนี้ ผู้ควบคุมปฏิบัติการจะแจก NMR สเปกตรัมของสาร unknown เพื่อให้นักศึกษาฝึกแปลความหมายโดยอาศัยข้อมูลจาก NMR สเปกตรัมและสูตรโมเลกุลของสาร

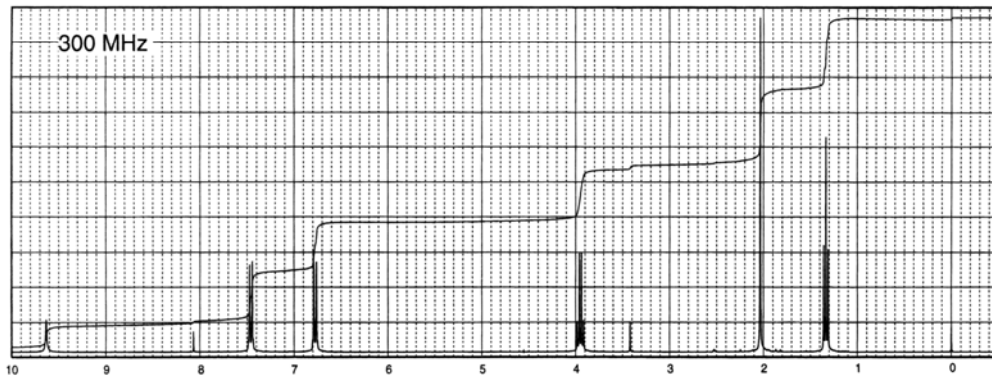
ในกรณีที่ไม่มี NMR สเปกโตรมิเตอร์ ให้นักศึกษาฝึกทำโจทย์แบบฝึกหัดท้ายบท และอาจมีการแจกแบบฝึกหัดเพิ่มเติม เพื่อเพิ่มทักษะความสามารถในการแปลความหมายสเปกตรัมซึ่งเป็นสิ่งสำคัญที่สุดในการเรียนวิชาสเปกโตรสโคปี

## แบบฝึกหัด

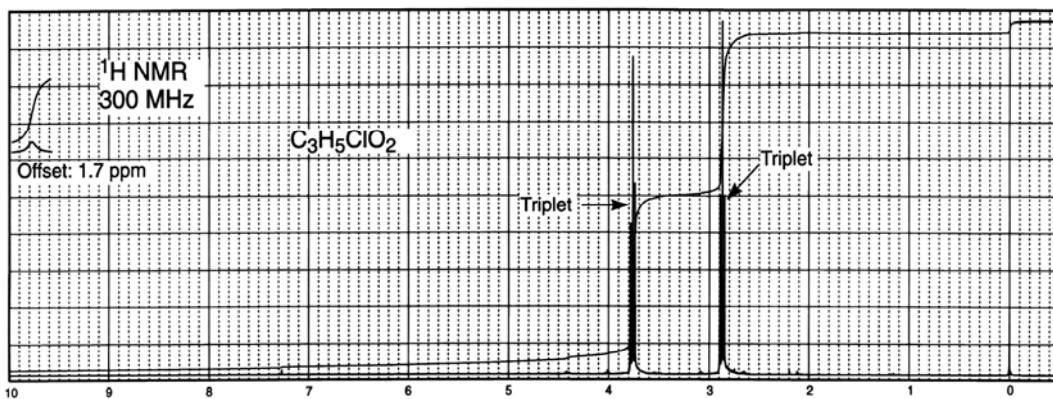
1. ใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม(300 MHz) ของ Procaine: ซึ่งมีสูตรโมเลกุล  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$  Triplet คู่ที่  $\delta$  2.8 และ 4.3 ppm มี coupling constant 6 Hz , Triplet ที่  $\delta$  1.1 และที่ 2.6 ppm มี coupling constant 7 Hz จงวิเคราะห์โดยบอกตำแหน่ง (Chemical shift,  $\delta$  ppm), จำนวนโปรตอน (Integrals) และ Splitting pattern (doublet, triplet, ...) ของหมู่โปรตอนใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ Procaine



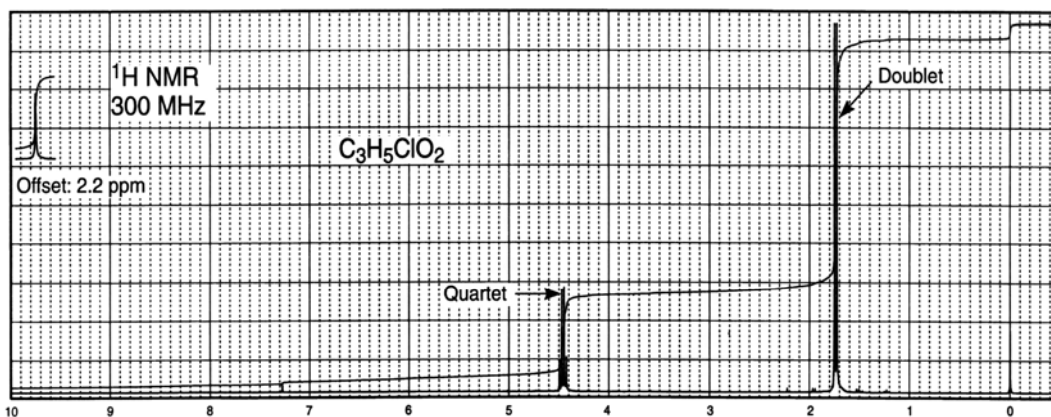
2. ยาแก้ปวด Phenacetin มี  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม(300 MHz) ดังแสดงข้างล่างนี้ สัญญาณที่  $\delta$  1.35 ppm เป็น Triplet , ที่  $\delta$  3.95 ppm เป็น quartet สัญญาณเล็กๆ ใกล้  $\delta$  3.4 และ 8.1 ppm เป็นของสารปนเปื้อน Phenacetin ยังประกอบด้วยหมู่เอมีด (amide functional group) จงหาสูตรโครงสร้างของสารนี้ และแจกแจงรายละเอียดเกี่ยวกับข้อมูลในสเปกตรัมด้วย



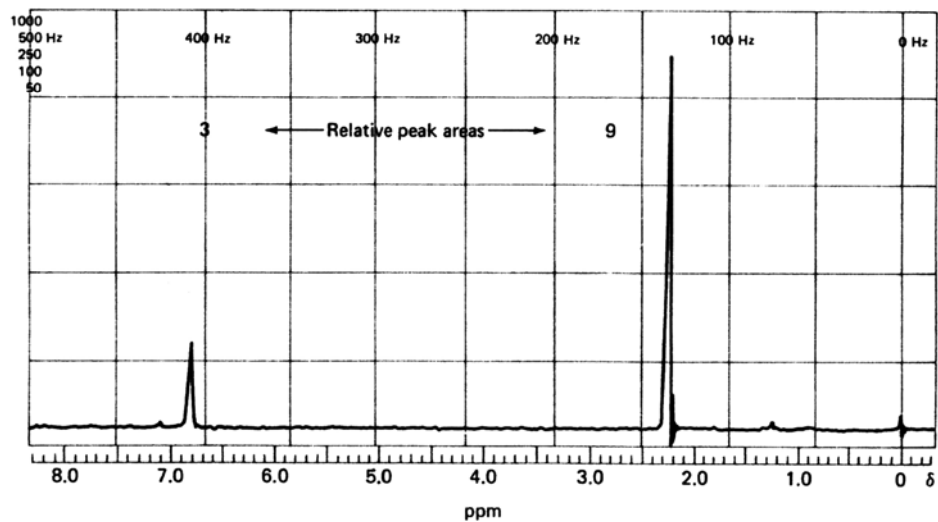
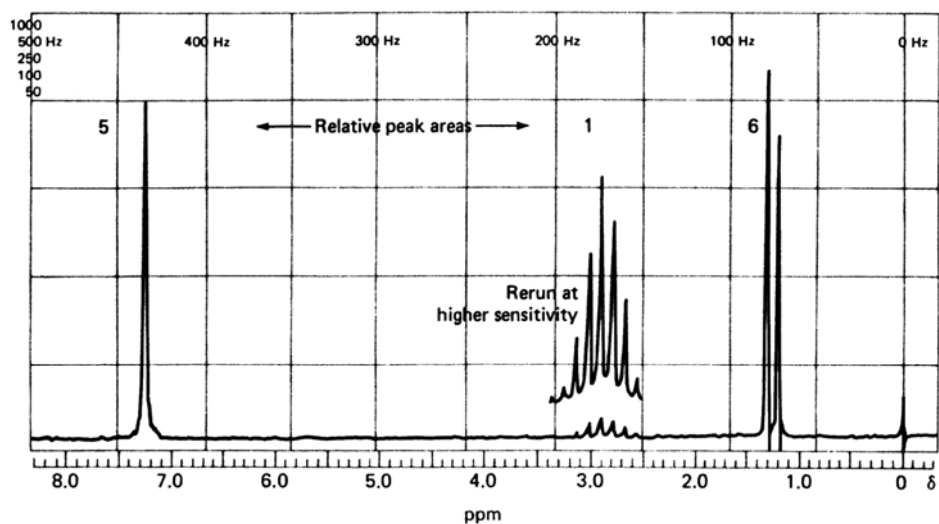
3. สองไอโซเมอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกต่างก็มีสูตร  $C_3H_5ClO_2$  และมี  $^1H$ -NMR สเปกตรัม (300 MHz) ดังแสดงข้างล่างนี้ จงหาสูตรโครงสร้างของไอโซเมอร์ทั้งสอง (ก)



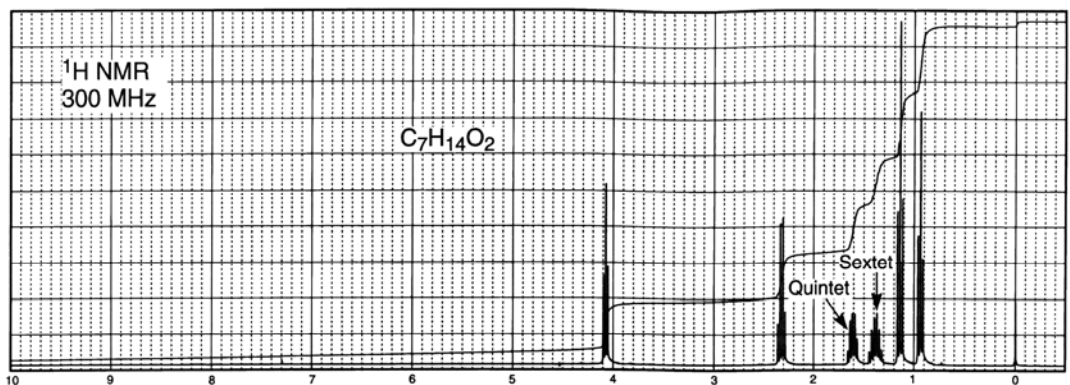
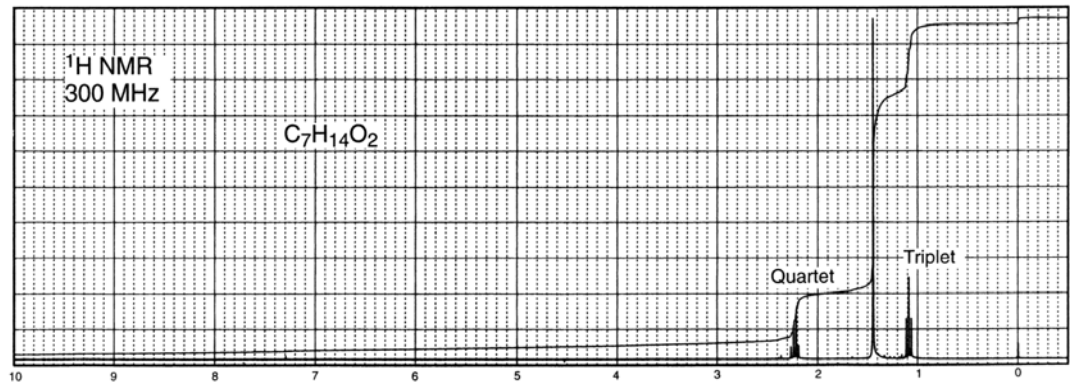
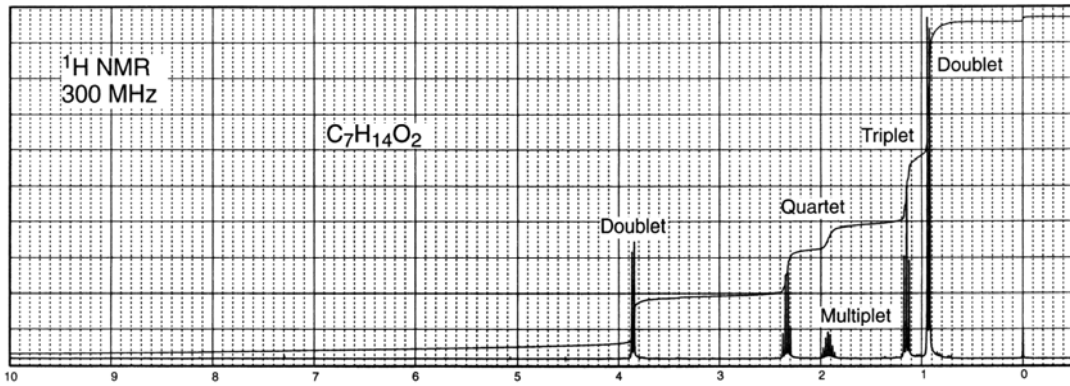
(ข)



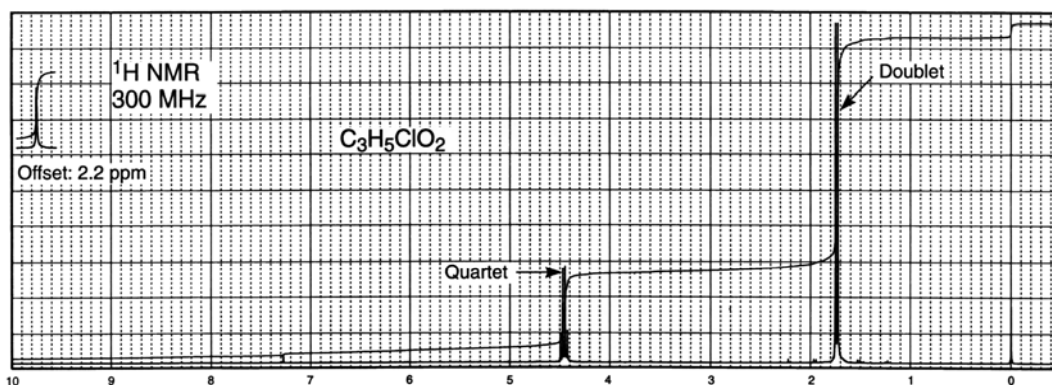
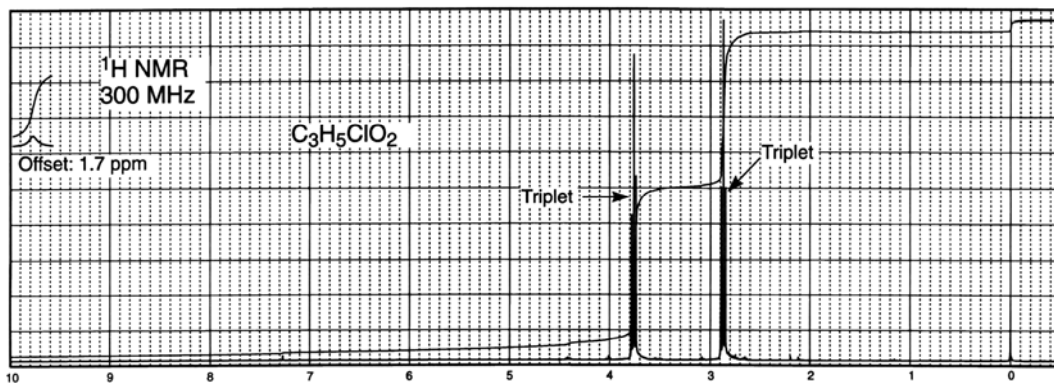
4.  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม(60 MHz)ต่อไปนี้เป็นของสารประกอบอินทรีย์สองตัวในสารละลาย  $\text{CDCl}_3$  สารสองตัวนี้ต่างก็มีสูตรโมเลกุลคือ  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  จงหาสูตรโครงสร้างของไอโซเมอร์ทั้งสอง



5.  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม (300 MHz) ต่อไปนี้เป็นของเอสเทอร์ไอโซเมอร์ 3 ตัวซึ่งต่างก็มีสูตร  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$  จงหาสูตรโครงสร้างของไอโซเมอร์ทั้งสาม



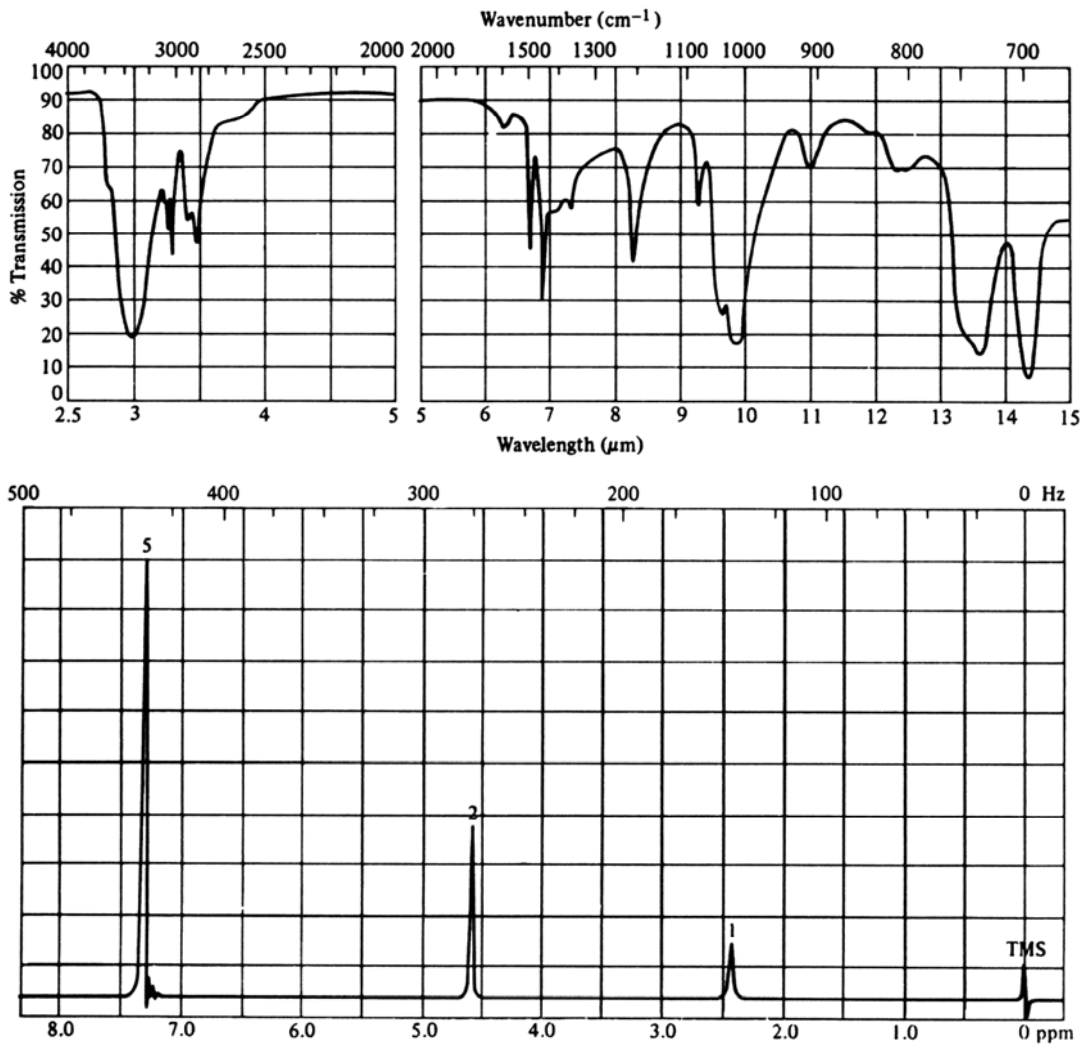
6. สองไอโซเมอร์ของกรดคาร์บอกซิลิกต่างก็มีสูตร  $C_3H_5ClO_2$  และมี  $^1H$ -NMR สเปกตรัม (300 MHz) ดังแสดงข้างล่างนี้ จงหาสูตรโครงสร้างของไอโซเมอร์ทั้งสอง



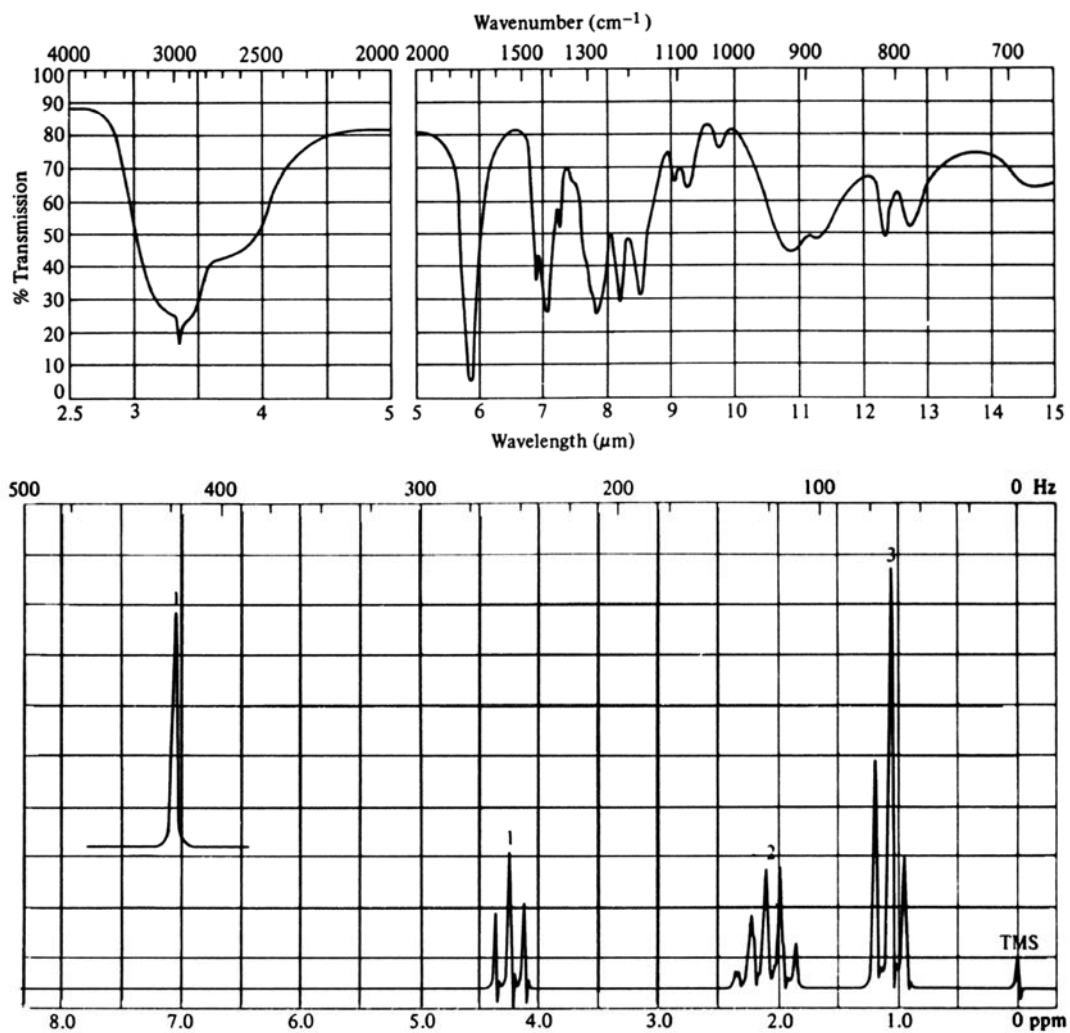
## คำถามท้ายบท

1. จงหาสูตรโครงสร้างของสารที่สอดคล้องกับ IR และ  $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz) ต่อไปนี้

ก.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$



21.  $C_4H_7BrO_2$





Q.  $C_3H_6O$

