

## บทที่ 6

# นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี หรือที่ทราบกันในชื่อย่อว่า NMR นั้น เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก

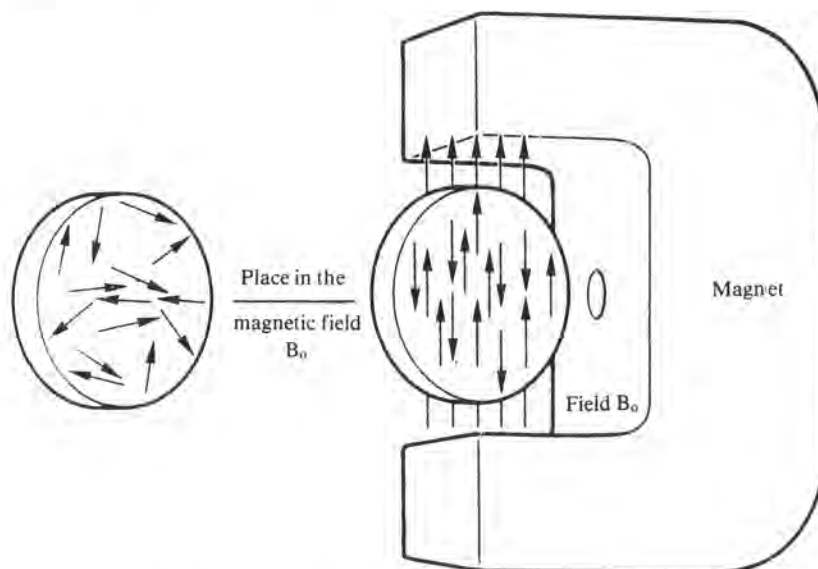
เทคนิคทางด้าน NMR เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสาร ไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจาก NMR เป็นเทคนิคที่ศึกษาเกี่ยวกับนิวเคลียส ตลอดจนสถานะข้างเคียงรอบนิวเคลียสนั้น ๆ ด้วย นอกจากนี้จะใช้ NMR ในการศึกษาสูตรโครงสร้างของสารแล้ว ยังสามารถนำมาใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์ได้ด้วย เช่น การหาปริมาณของไขมันแข็งในอาหาร เป็นต้น นอกจากนี้ยังพบว่า ในช่วงสิบปีที่ผ่านมา เทคนิคทางด้าน NMR ได้รับการพัฒนาอย่างรวดเร็วจนมีการประยุกต์นำไปใช้ทางการแพทย์อย่างกว้างขวางเพื่อการตรวจวินิจฉัย เช่น การตรวจสมองโดยใช้เทคนิคที่เรียกว่า แมกเนติกเรโซแนนซ์อิมเมจ (MRI) ซึ่งจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับเนื้อเยื่อ ตลอดจนความผิดปกติต่าง ๆ ของเนื้อเยื่อในสมองโดยไม่ต้องทำการผ่าตัด เทคนิคทาง NMR เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถนำสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์แล้วกลับมาใช้ใหม่ได้ สารตัวอย่างดังกล่าวนี้อาจเป็นของแข็งของเหลว หรือแก๊สก็ได้ แต่ที่นิยมศึกษามากที่สุดคือ สารตัวอย่างอยู่ในลักษณะของสารละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสม ถ้าเป็นของแข็ง ต้องใช้เทคนิค NMR ของแข็งที่เรียกว่า เทคนิค MAS (Magic Angle Spinning) ซึ่งมีประโยชน์มากในการศึกษาสูตรโครงสร้างของสารประกอบจำพวกพอลิเมอร์ ถ่านหิน และหินน้ำมัน เป็นต้น

เทคนิคทาง NMR เริ่มต้นเมื่อปี ค.ศ. 1946 โดยนักฟิสิกส์สองกลุ่มคือ Purcell, Torrey และ Pound ที่มหาวิทยาลัย Harvard กับ Bloch, Hansen และ Packard ที่มหาวิทยาลัย Stanford ซึ่งทั้ง Purcell และ Bloch ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์เมื่อปี ค.ศ. 1952 การประยุกต์ใช้ NMR ทางด้านเคมีเริ่มต้นในปี ค.ศ. 1949 โดย Knight และการศึกษาอย่างเป็นระบบเริ่มในปี ค.ศ. 1953 โดย Meyer, Saika และ Gutowsky หลังจากนั้น ปี ค.ศ. 1956 NMR เครื่องแรกก็เริ่มมีจำหน่ายในทางการค้า จากนั้นเป็นต้นมา เทคนิคทางด้าน NMR ก็ได้รับการพัฒนาอย่างไม่หยุดยั้งจนกลายเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ที่สำคัญอันหนึ่งในทางเคมี

### 6.1 หลักการของนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

นิวคลีไอ (nuclei) ของธาตุบางชนิดมีสมบัติของแม่เหล็ก เนื่องจากมันมีประจุและมันประพฤติตัวเหมือนกับมันหมุนอยู่ตลอดเวลา เราสามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กของนิวคลีไอเหล่านี้

ได้เมื่อนำนิวคลีไอไปวางในสนามแม่เหล็ก ( $B_0$ ) ตัวอย่างนิวคลีไอที่มีสมบัติแม่เหล็ก ได้แก่ นิวคลีไอของ  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  เป็นต้น



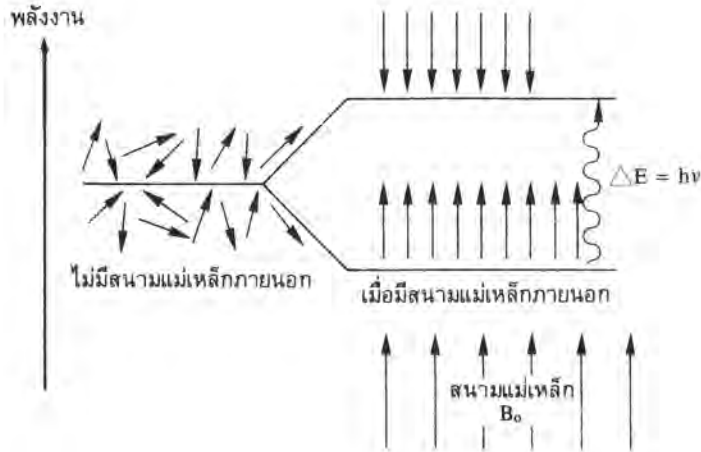
รูปที่ 6.1 แสดงการจัดตัวของนิวคลีไอที่เป็นแม่เหล็กในสารตัวอย่างเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก  $B_0$  จะมีการจัดตัวอยู่ 2 แบบ คือ หันหัวไปในแนวเส้นแรงแม่เหล็ก (พลังงานต่ำ) และหันหัวไปตรงข้ามกับเส้นแรงแม่เหล็ก (พลังงานสูง)

ตัวอย่างที่เห็นได้ชัดเจนที่สุด คือ นิวคลีไอ  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$  ซึ่งนิวคลีไอเหล่านี้จะประพฤติตัวเหมือนกับเป็นแม่เหล็กอันเล็ก ๆ ในสนามแม่เหล็ก และจะจัดตัวอยู่ในแนวของเส้นแรงแม่เหล็ก แต่เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านควอนตัมของนิวคลีไอทำให้การจัดตัวนิวคลีไอ  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$  อยู่ในลักษณะที่เป็นไปได้ 2 แบบ คือ จัดตัวตามทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก (พวกที่มีพลังงานต่ำ) หรือจัดตัวทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก (พวกที่มีพลังงานสูง) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 6.1

ความแตกต่างของพลังงาน ( $\Delta E$ ) ระหว่างการจัดตัวทั้งสองแบบของนิวคลีไอจะเป็นไปตามสมการ

$$\Delta E = h\nu$$

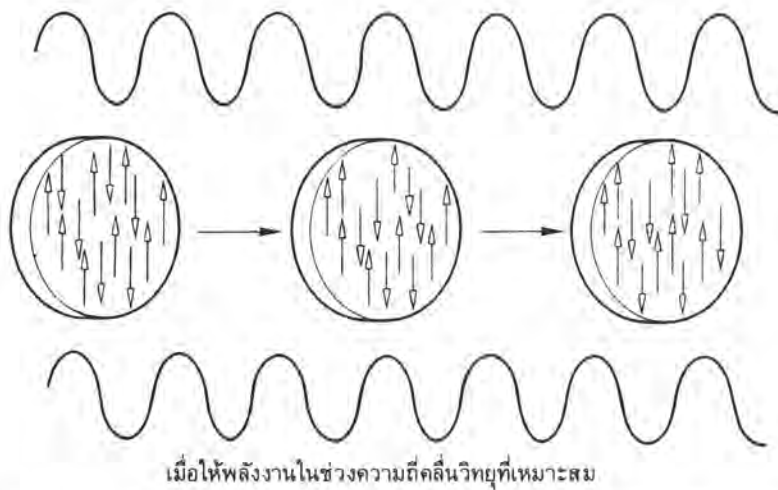
ความสัมพันธ์ของพลังงานอันนี้แสดงไว้ในรูปที่ 6.2



รูปที่ 6.2 แสดงถึงพลังงานที่แตกต่างกัน ( $\Delta E$ ) ระหว่างการจัดตัวของนิวคลีไอทั้งสองแบบ เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก

ยกตัวอย่างเช่น ถ้าหากสนามแม่เหล็กข้างนอกที่ใช้ ( $B_0$ ) มีความแรง 2.35 เทสลา (T) ดังนั้น  $\Delta E$  สำหรับนิวคลีไอของ  $^1\text{H}$  จะมีค่าประมาณ  $6.6 \times 10^{-26}$  J และสอดคล้องกับความถี่ ( $\nu$ ) ประมาณ 100 เมกะเฮิร์ตซ์ (MHz) ซึ่งความถี่นี้อยู่ในช่วงความถี่ของคลื่นวิทยุสำหรับนิวคลีไอ  $^{13}\text{C}$  นั้น สนามแม่เหล็กขนาด 2.35 เทสลา ความแตกต่างของระดับพลังงาน ( $\Delta E$ ) จะเท่ากับ  $1.7 \times 10^{-26}$  J ซึ่งสอดคล้องกับความถี่ 25 MHz

หากนำตัวอย่างที่มีนิวคลีไอ  $^1\text{H}$  ไปวางในสนามแม่เหล็ก (ดังรูปที่ 6.3) แล้วให้พลังงานในช่วงความถี่ของคลื่นวิทยุที่เหมาะสม จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของนิวคลีไอ นิวคลีไอในระดับพลังงานต่ำจะดูดกลืนพลังงานแล้วขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานสูง (จัดตัวในทิศทางตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็ก) นิวคลีไอในระดับพลังงานสูง



เมื่อให้พลังงานในช่วงความถี่คลื่นวิทยุที่เหมาะสม

รูปที่ 6.3 แสดงถึงนิวคลีไอที่อยู่ในสนามแม่เหล็กเกิดแตรนซิชันจากพลังงานต่ำไปยังพลังงานสูงเมื่อผ่านความถี่คลื่นวิทยุที่เหมาะสมเข้าไป

บางตัวจะถูกกระตุ้นให้คายพลังงานออกมาแล้วลงไปอยู่ในระดับพลังงานที่ต่ำ (จัดตัวในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก) การเปลี่ยนแปลงเหล่านี้จะเกิดขึ้นได้เมื่อ  $\Delta E = h\nu$  เรียกว่าเกิด "เรโซแนนซ์" ความถี่ของคลื่นวิทยุที่เหมาะสมในการทำให้นิวคลีโอไอต่าง ๆ เกิดเรโซแนนซ์ในสนามแม่เหล็กขนาด 2.35 เทสลา ดังแสดงในตารางที่ 6.1

ตารางที่ 6.1 แสดงความถี่ของคลื่นวิทยุที่จะเหมาะสมในการทำให้นิวคลีโอไอเกิดเรโซแนนซ์ที่ความเข้มสนามแม่เหล็ก 2.35 เทสลา

Isotope	Spin	Natural abundance (%)	$\gamma$ ( $10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Sensitivity*		Frequency at 2.35 T (MHz)
				Relative to proton	Absolute (at natural abundance)	
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	99.98	26.75	1.00	1.00	100.000
$^2\text{H}$	1	$1.5 \times 10^{-2}$	4.1	$9.65 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-6}$	15.351
$^3\text{H}$	$\frac{1}{2}$	0	28.5	1.21	0	106.663
$^7\text{Li}$	$\frac{3}{2}$	92.58	10.4	0.29	0.27	38.863
$^9\text{Be}$	$\frac{3}{2}$	100	-3.8	$1.39 \times 10^{-2}$	$1.39 \times 10^{-2}$	14.053
$^{11}\text{B}$	$\frac{3}{2}$	80.42	8.6	0.17	0.13	32.084
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	1.108	6.73	$1.59 \times 10^{-2}$	$1.76 \times 10^{-4}$	25.144
$^{14}\text{N}$	1	99.63	1.9	$1.01 \times 10^{-3}$	$1.01 \times 10^{-3}$	7.224
$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	0.37	-2.7	$1.04 \times 10^{-3}$	$3.85 \times 10^{-6}$	10.133
$^{17}\text{O}$	$\frac{5}{2}$	$3.7 \times 10^{-2}$	-3.6	$2.91 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-5}$	13.557
$^{19}\text{F}$	$\frac{1}{2}$	100	25.2	0.83	0.83	94.077
$^{23}\text{Na}$	$\frac{3}{2}$	100	7.1	$9.25 \times 10^{-2}$	$9.25 \times 10^{-2}$	26.451
$^{27}\text{Al}$	$\frac{5}{2}$	100	7.0	0.21	0.21	26.057
$^{29}\text{Si}$	$\frac{1}{2}$	4.7	-5.3	$7.84 \times 10^{-3}$	$3.69 \times 10^{-4}$	19.865
$^{31}\text{P}$	$\frac{1}{2}$	100	10.8	$6.63 \times 10^{-2}$	$6.63 \times 10^{-2}$	40.481
$^{33}\text{S}$	$\frac{3}{2}$	0.76	2.1	$2.26 \times 10^{-3}$	$1.72 \times 10^{-5}$	7.670
$^{35}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$	75.53	2.6	$4.70 \times 10^{-3}$	$3.55 \times 10^{-3}$	9.798
$^{37}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$	24.47	2.2	$2.71 \times 10^{-3}$	$6.63 \times 10^{-4}$	8.156
$^{39}\text{K}$	$\frac{3}{2}$	93.1	1.2	$5.08 \times 10^{-4}$	$4.73 \times 10^{-4}$	4.667
$^{51}\text{V}$	$\frac{7}{2}$	99.76	7.0	0.38	0.38	26.289
$^{55}\text{Mn}$	$\frac{5}{2}$	100	6.6	0.18	0.18	24.664
$^{57}\text{Fe}$	$\frac{1}{2}$	2.19	0.86	$3.37 \times 10^{-5}$	$7.38 \times 10^{-7}$	3.231
$^{59}\text{Co}$	$\frac{7}{2}$	100	6.3	0.28	0.28	23.614
$^{63}\text{Cu}$	$\frac{3}{2}$	69.09	7.1	$9.31 \times 10^{-2}$	$6.43 \times 10^{-2}$	26.505
$^{65}\text{Cu}$	$\frac{3}{2}$	30.91	7.6	0.11	$3.52 \times 10^{-2}$	28.394
$^{75}\text{As}$	$\frac{3}{2}$	100	4.6	$2.51 \times 10^{-2}$	$2.51 \times 10^{-2}$	17.126
$^{77}\text{Se}$	$\frac{1}{2}$	7.58	5.1	$6.93 \times 10^{-3}$	$5.25 \times 10^{-4}$	19.067
$^{79}\text{Br}$	$\frac{3}{2}$	50.54	6.7	$7.86 \times 10^{-2}$	$3.97 \times 10^{-2}$	25.053
$^{81}\text{Br}$	$\frac{3}{2}$	49.46	7.2	$9.85 \times 10^{-2}$	$4.87 \times 10^{-2}$	27.006
$^{89}\text{Y}$	$\frac{1}{2}$	100	-1.3	$1.18 \times 10^{-4}$	$1.18 \times 10^{-4}$	4.899
$^{95}\text{Mo}$	$\frac{5}{2}$	15.72	1.7	$3.23 \times 10^{-3}$	$5.07 \times 10^{-4}$	6.514
$^{97}\text{Mo}$	$\frac{5}{2}$	9.46	-1.8	$3.43 \times 10^{-3}$	$3.24 \times 10^{-4}$	6.652

ตารางที่ 6.1 (ต่อ)

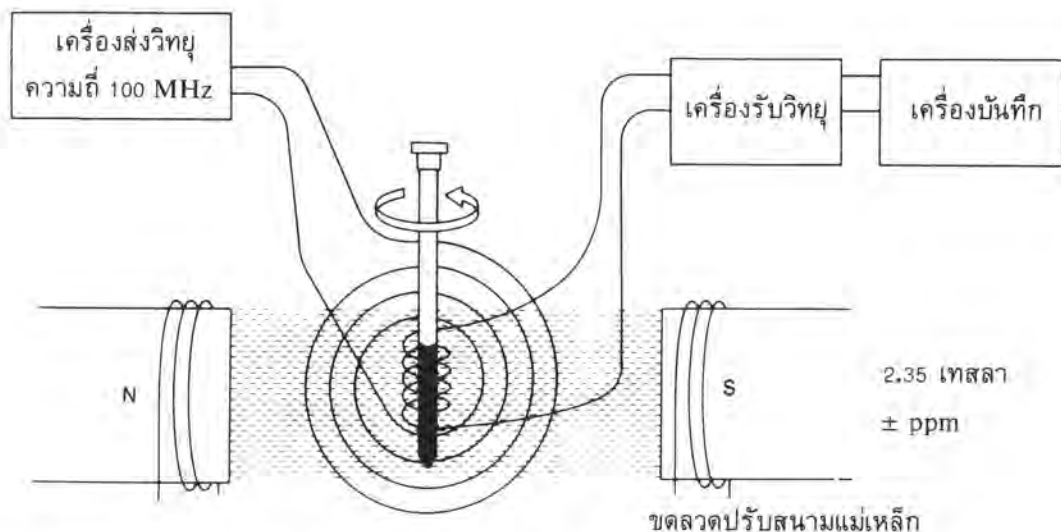
Isotope	Spin	Natural abundance (%)	$\gamma$ ( $10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Sensitivity*		Frequency at 2.35 T (MHz)
				Relative to proton	Absolute (at natural abundance)	
$^{103}\text{Rh}$	$\frac{1}{2}$	100	-0.84	$3.11 \times 10^{-5}$	$3.11 \times 10^{-5}$	3.147
$^{109}\text{Ag}$	$\frac{1}{2}$	48.18	-1.3	$1.01 \times 10^{-4}$	$4.86 \times 10^{-5}$	4.652
$^{113}\text{Cd}$	$\frac{1}{2}$	12.26	-5.9	$1.09 \times 10^{-2}$	$1.33 \times 10^{-3}$	22.182
$^{115}\text{Sn}$	$\frac{1}{2}$	0.35	-10	$3.5 \times 10^{-2}$	$1.22 \times 10^{-4}$	32.699
$^{117}\text{Sn}$	$\frac{1}{2}$	7.61	-10	$4.52 \times 10^{-2}$	$3.44 \times 10^{-3}$	35.625
$^{119}\text{Sn}$	$\frac{1}{2}$	8.58	-10	$5.18 \times 10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-3}$	37.272
$^{125}\text{Te}$	$\frac{1}{2}$	6.99	-8.4	$3.15 \times 10^{-2}$	$2.20 \times 10^{-3}$	31.596
$^{127}\text{I}$	$\frac{5}{2}$	100	5.4	$9.34 \times 10^{-2}$	$9.34 \times 10^{-2}$	20.007
$^{129}\text{Xe}$	$\frac{1}{2}$	26.44	-7.4	$2.12 \times 10^{-2}$	$5.60 \times 10^{-3}$	27.660
$^{135}\text{Ba}$	$\frac{3}{2}$	6.59	2.7	$4.90 \times 10^{-3}$	$3.22 \times 10^{-4}$	9.934
$^{137}\text{Ba}$	$\frac{3}{2}$	11.32	3.0	$6.86 \times 10^{-3}$	$7.76 \times 10^{-4}$	11.113
$^{169}\text{Tm}$	$\frac{1}{2}$	100	-2.2	$5.66 \times 10^{-4}$	$5.66 \times 10^{-4}$	8.271
$^{171}\text{Yb}$	$\frac{1}{2}$	14.31	4.7	$5.46 \times 10^{-3}$	$7.81 \times 10^{-4}$	17.613
$^{183}\text{W}$	$\frac{1}{2}$	14.4	1.1	$7.20 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-5}$	4.161
$^{187}\text{Os}$	$\frac{1}{2}$	1.64	0.6	$1.22 \times 10^{-5}$	$2.00 \times 10^{-7}$	2.303
$^{195}\text{Pt}$	$\frac{1}{2}$	33.8	5.8	$9.94 \times 10^{-3}$	$3.36 \times 10^{-3}$	21.499
$^{199}\text{Hg}$	$\frac{1}{2}$	16.84	4.8	$5.67 \times 10^{-3}$	$9.54 \times 10^{-4}$	17.827
$^{205}\text{Tl}$	$\frac{1}{2}$	70.5	15.4	0.19	0.13	57.708
$^{207}\text{Pb}$	$\frac{1}{2}$	22.6	5.6	$9.16 \times 10^{-3}$	$2.07 \times 10^{-3}$	20.921

\*Sensitivity relative to proton varies with the cube of the ratio of magnetogyric ratios. Absolute sensitivity is found by multiplying relative sensitivity by the natural abundance.

## 6.2 NMR สเปกโทรมิเตอร์อย่างง่าย

แผนภาพเครื่อง NMR สเปกโทรมิเตอร์อย่างง่ายแสดงไว้ในรูปที่ 6.4 สมมติว่าตัวอย่างมีทั้งนิวคลีไอของ  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$  วางอยู่ในเครื่อง NMR สเปกโทรมิเตอร์ที่มีสนามแม่เหล็กขนาด 2.35 เทสลา ดังนั้น  $^{13}\text{C}$  นิวคลีไอก็จะจัดตัวอยู่ในพลังงาน 2 ระดับที่มีความแตกต่างของระดับพลังงาน  $1.7 \times 10^{-26} \text{ J}$  และ  $^1\text{H}$  นิวคลีไอก็จะจัดตัวอยู่ในระดับพลังงานสองระดับที่แตกต่างกัน  $6.6 \times 10^{-26} \text{ J}$

เมื่อปรับเครื่องส่งและเครื่องรับความถี่วิทยุไปเป็น 25 MHz ดูตารางที่ 6.1 นิวคลีไอของ  $^{13}\text{C}$  จะเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับของพลังงาน เกิดเรโซแนนซ์ขึ้น ซึ่งสภาวะนี้สามารถตรวจได้จากการดูคลื่นพลังงานจากความถี่คลื่นวิทยุ



รูปที่ 6.4 แสดงส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง NMR สเปกโตรมิเตอร์อย่างง่าย

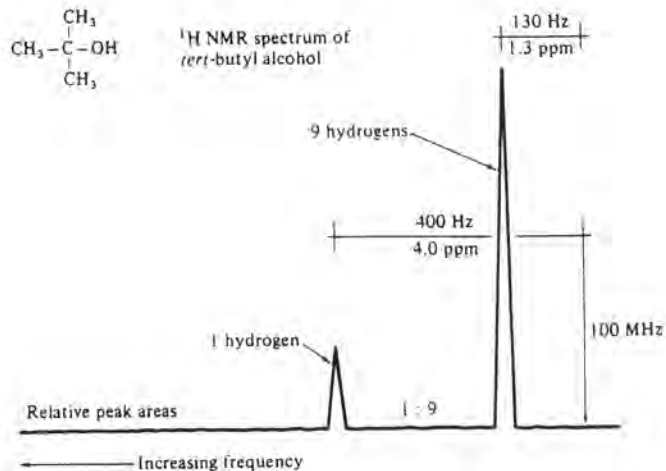
เมื่อปรับเครื่องส่งและเครื่องรับความถี่วิทยุไปเป็น 100 MHz เครื่องมือก็สามารถตรวจบันทึกการดูดกลืนพลังงานของช่วงความถี่วิทยุของนิวคลีโอ  $^1\text{H}$  ได้ ทำนองเดียวกัน เครื่องมือนี้จะตรวจนิวคลีโอ  $^{19}\text{F}$  ที่ 94 MHz และ  $^{31}\text{P}$  ที่ 40.5 MHz ได้ เป็นต้น

โดยทั่วไปมักกำหนดให้สนามแม่เหล็กของเครื่องมือเป็น  $B_0$  และสนามแม่เหล็กของความถี่คลื่นวิทยุเป็น  $B_1$

### 6.3 Chemical Shift

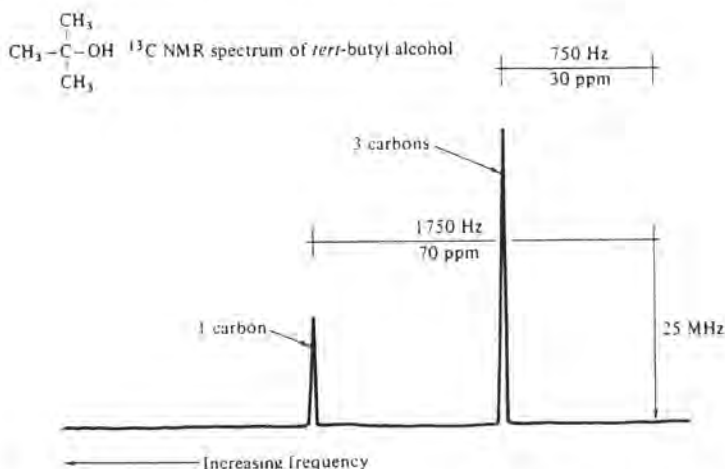
เนื่องจากนิวคลีโอไอของ  $^1\text{H}$  แต่ละตัวในสารตัวอย่างอยู่ในสภาวะแวดล้อมแตกต่างกัน จึงทำให้มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแตกต่างกัน ดังนั้น  $^1\text{H}$  เหล่านั้นจะไม่เกิดเรโซแนนซ์ที่ 100 MHz เท่ากันทุกตัว แต่จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่คลื่นวิทยุแตกต่างจาก 100 MHz เล็กน้อย ( $100 \text{ MHz} \pm \text{ppm}$ ) ซึ่งสิ่งนี้ทำให้เกิดผลคืออย่างมาก เพราะถ้าโปรตอนทุกตัวในโมเลกุลเกิดเรโซแนนซ์ที่เดียวกัน NMR เทคนิคก็คงจะไม่มีประโยชน์มากมายดังที่เป็นอยู่ทุกวันนี้

การเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอนแต่ละตัวจะแตกต่างออกไปจาก 100 MHz นี้ เราเรียกปรากฏการณ์เช่นนี้ว่า **chemical shift** ยกตัวอย่างเช่น ในกรณีของเทอร์ท-บิวทิล แอลกอฮอล์ ดังแสดงในรูปที่ 6.5 จะมีโปรตอน 2 ชนิดอยู่ในสภาวะแวดล้อมที่แตกต่างกัน โปรตอน 9 ตัวอยู่ในหมู่เมทิลที่เหมือนกัน ( $3\text{CH}_3-$ ) โปรตอนอีกตัวหนึ่งอยู่บนหมู่ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$ ) โปรตอนในหมู่เมทิลจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ 130 Hz สูงกว่า 100 MHz (หรือความถี่สูงกว่า 1.3 ส่วนในล้านส่วน (ppm)) และโปรตอนใน  $-\text{OH}$  เกิดเรโซแนนซ์ที่ 400 Hz (ประมาณ 4 ppm) สูงกว่า 100 MHz (ขอให้สังเกตว่าพื้นที่ของพีคใหญ่ (เมทิล โปรตอน) จะมากเป็นประมาณเก้าเท่าของพีคเล็ก (ไฮดรอกซิลโปรตอน))



รูปที่ 6.5 แสดง chemical shift ที่เกิดจาก  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัม

ในทำนองเดียวกัน  $^{13}\text{C}$  NMR สเปกตรัมของเทอร์ท-บิวทิล แอลกอฮอล์ ดังแสดงในรูปที่ 6.6 ซึ่งแสดงพีคของ  $^{13}\text{C}$  เพียง 2 ชนิดเท่านั้น คือ หมู่  $\text{CH}_3$  และหมู่  $\text{C}-\text{OH}$  คาร์บอนในแต่ละหมู่ไม่ได้เกิดเรโซแนนซ์ที่ 25 MHz หมู่  $\text{CH}_3$  เกิดเรโซแนนซ์ที่ 750 Hz (30 ppm) สูงกว่า 25 MHz และคาร์บอนของหมู่  $\text{C}-\text{OH}$  เกิดเรโซแนนซ์ที่ 1,750 Hz (70 ppm) สูงกว่า 25 MHz (ขอให้สังเกตว่าความสูงของพีคทั้งสองไม่เท่ากัน)



รูปที่ 6.6 แสดง chemical shift ที่เกิดจากเทอร์ท-บิวทิล แอลกอฮอล์ โดยใช้ carbon - 13 NMR

สำหรับ  $^{12}\text{C}$  ไอโซโทปที่อยู่ในโมเลกุลของเทอร์ท-บิวทิล แอลกอฮอล์นั้น ไม่มีสมบัติแม่เหล็ก จึงไม่มีผลต่อสเปกตรัม แต่เนื่องจากในธรรมชาติมี  $^{13}\text{C}$  เพียง 1.1% เท่านั้น จึงทำให้  $^{13}\text{C}$ -NMR ตรวจวัดได้ยากกว่า  $^1\text{H}$ -NMR ในทำนองเดียวกัน  $^{15}\text{N}$ -NMR ก็ยิ่งยากในการตรวจวัดเนื่องจากมันมีปริมาณในธรรมชาติ

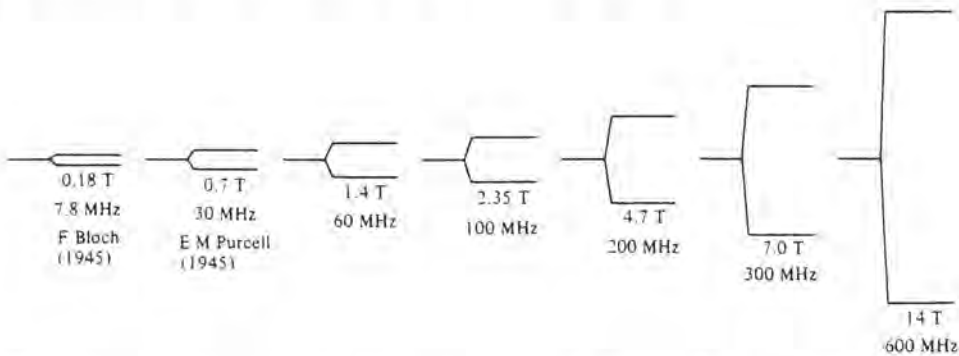
เพียง 0.37% เท่านั้น ตรงกันข้าม  $^{19}\text{F-NMR}$  และ  $^{31}\text{F-NMR}$  จะตรวจวัดได้ค่อนข้างง่ายกว่า เพราะในธรรมชาติมี 100% (ดูตารางที่ 6.1)

## 6.4 สนามแม่เหล็กและความถี่

เนื่องจากความถี่ในการทำให้เกิดเรโซแนนซ์ของนิวคลีไอต่าง ๆ เป็นปฏิภาคโดยตรงกับสนามแม่เหล็กที่ใช้ ดังความสัมพันธ์

$$\nu \propto B_0$$

ดังนั้น สนามแม่เหล็กยิ่งสูง ความถี่ที่ใช้ก็ต้องยิ่งสูงตามไปด้วย ดังรูปที่ 6.7



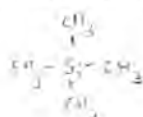
รูปที่ 6.7 แสดงแผนภาพความสัมพันธ์ของสนามแม่เหล็กกับความถี่ความแตกต่างของพลังงาน ( $\Delta E = h\nu$ ) เมื่อใช้ความเข้มของสนามแม่เหล็กต่าง ๆ กันสำหรับโปรตอน ( $^1\text{H}$ )

### หน่วยของ Chemical Shift

ใน  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของเทอร์ท-บิวทิล แอลกอฮอล์ ดังแสดงในรูปที่ 6.5 เมซิลโปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ที่ 130 Hz (1.3 ppm) สูงกว่า 100 MHz ในสนามแม่เหล็กขนาด 2.35 เทสลา หากวัด  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของเทอร์ท-บิวทิล แอลกอฮอล์ ที่ 4.7 เทสลา (ความถี่ของคลื่นวิทยุเป็น 200 MHz) เมซิลโปรตอนจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ 260 Hz (ยังคงเป็น 1.3 ppm สูงกว่า 200 MHz) จะเห็นได้ว่าการบอก chemical shift เป็นหน่วย Hz เปลี่ยนแปลงไปตามขนาดของสนามแม่เหล็ก อันทำให้เกิดความสับสนได้ ดังนั้น เพื่อให้ chemical shift เป็นหน่วยที่ไม่ขึ้นกับสนามแม่เหล็ก จึงบอก chemical shift เป็นหน่วย ppm จากความถี่ของสารมาตรฐานที่ใช้อ้างอิง โดยใช้สัญลักษณ์ของ chemical shift เป็น  $\delta$  ดังนั้น chemical shift 1.3 ppm คือ  $\delta = 1.3$  หรือ  $\delta$  1.3

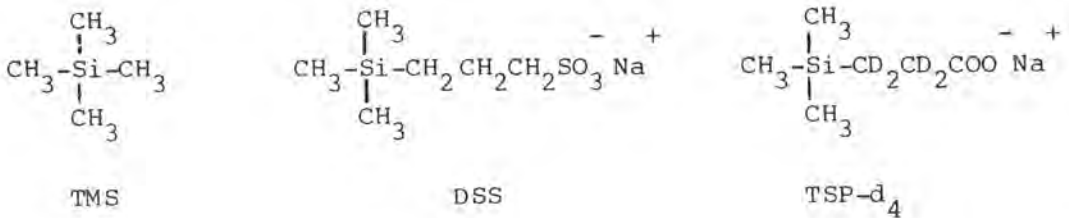
### ความถี่จากสารมาตรฐานเพื่อใช้เทียบ

โดยทั่วไปการบอก chemical shift ใน NMR นั้นมักบอกโดยการเทียบกับความถี่ของสารมาตรฐาน เช่น เทตระเมซิลไซเลน (tetramethyl silane,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) ใช้ตัวย่อว่า TMS หรือเกลือไซเดียมของ 4,4-ไดเมทิล-4-





ซิลลาเพนแทนซัลโฟนิก แอซิด (4,4-dimethyl-4-silapentane sulphonic acid) ใช้ตัวย่อว่า DSS หรือเกลือโซเดียมของ 2,2,3,3-เททระดีวเทอริโอ-4,4-ไดเมธิล-4-ซิลาเพนตะโนอิก แอซิด (2,2,3,3-tetradeutereo-4,4-dimethyl-4-sila pentanoic acid) ใช้ตัวย่อว่า TSP-d<sub>4</sub>



TMS นิยมใช้ในตัวทำละลายที่ไม่ใช้น้ำ และสามารถใช้เป็นสารมาตรฐานได้ทั้ง <sup>1</sup>H และ <sup>13</sup>C หมู่เมธิลทั้งหมดจะเกิดเรโซแนนซ์ที่เดียวกัน แม้จะใช้ในปริมาณเพียงเล็กน้อย (1–5% โดยปริมาตร) ก็สามารถเห็นสัญญาณได้อย่างชัดเจนแล้ว นอกจากนี้ พีคของ TMS ยังอยู่ห่างจากพีคของโปรตอนส่วนใหญ่ และเกิดเรโซแนนซ์ที่สนามแม่เหล็กมีค่าสูงกว่าโปรตอนในสารประกอบอินทรีย์ส่วนมาก นอกจากนี้ TMS ยังเป็นสารเฉื่อยไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับสารอินทรีย์อื่น ๆ และ TMS มีจุดเดือดต่ำ สามารถกำจัดออกจากสารตัวอย่างได้โดยง่าย จึงทำให้ TMS เป็นที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป และกำหนดให้พีคของ TMS เป็น 0 ppm

เนื่องจาก TMS ไม่ละลายน้ำ ดังนั้น สารมาตรฐานที่ใช้ในสารละลายน้ำจึงได้แก่ DSS และ TSP-d<sub>4</sub> ซึ่งละลายน้ำได้ดี

สำหรับนิวคลีไอดอื่น ๆ สารมาตรฐานก็จะต้องเลือกใช้ตามความเหมาะสม เช่น <sup>14</sup>N และ <sup>15</sup>N ใช้แอมโมเนียเหลว, <sup>31</sup>P เทียบกับ H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> มาตรฐาน, <sup>19</sup>F เทียบกับ CFCl<sub>3</sub> และ <sup>119</sup>Sn เทียบกับ (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn เป็นต้น

นอกจากนี้ พีคของตัวทำละลายบางชนิดก็สามารถใช้เป็นพีคอ้างอิงได้ เช่น พีคของ CHCl<sub>3</sub> ที่แปลกปลอมอยู่ใน CDCl<sub>3</sub> ที่ใช้เป็นตัวทำละลาย จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ 7.24 ppm จาก TMS พีคของโปรตอนที่อาจปนอยู่เล็กน้อยใน CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub> เกิดเรโซแนนซ์ที่ 2.49 ppm จาก TMS ดังนั้น ในการกำหนดพีคอ้างอิงอาจใช้พีคของตัวทำละลายเหล่านี้แทน TMS ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ไม่ต้องการเติม TMS ลงไปในสารตัวอย่าง เช่น ในการศึกษา NMR ของสารที่มีซิลิกอนอยู่ด้วย (ดูตารางที่ 6 ภาคผนวก) แสดงค่า chemical shift ของตัวทำละลายต่าง ๆ ที่นิยมใช้ใน NMR สเปกโทรสโกปี

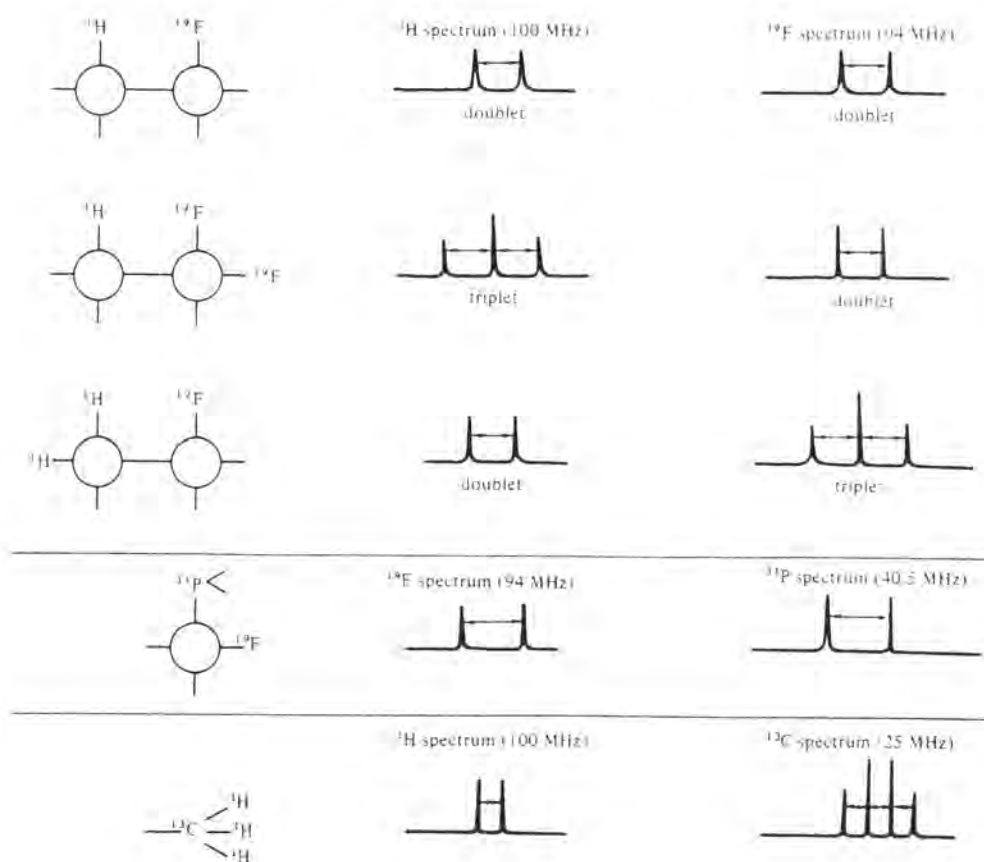
### การหาค่า δ

$$\delta = \frac{\text{chemical shift in Hertz (Hz) from TMS}}{\text{Spectrometer Frequency in Hertz}} \times 10^6$$

สำหรับโปรตอนส่วนใหญ่ ค่า δ จะอยู่ในช่วงจาก 0 ถึงประมาณ 20 ppm

## Coupling และ Decoupling ของนิวคลีไอที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็ก

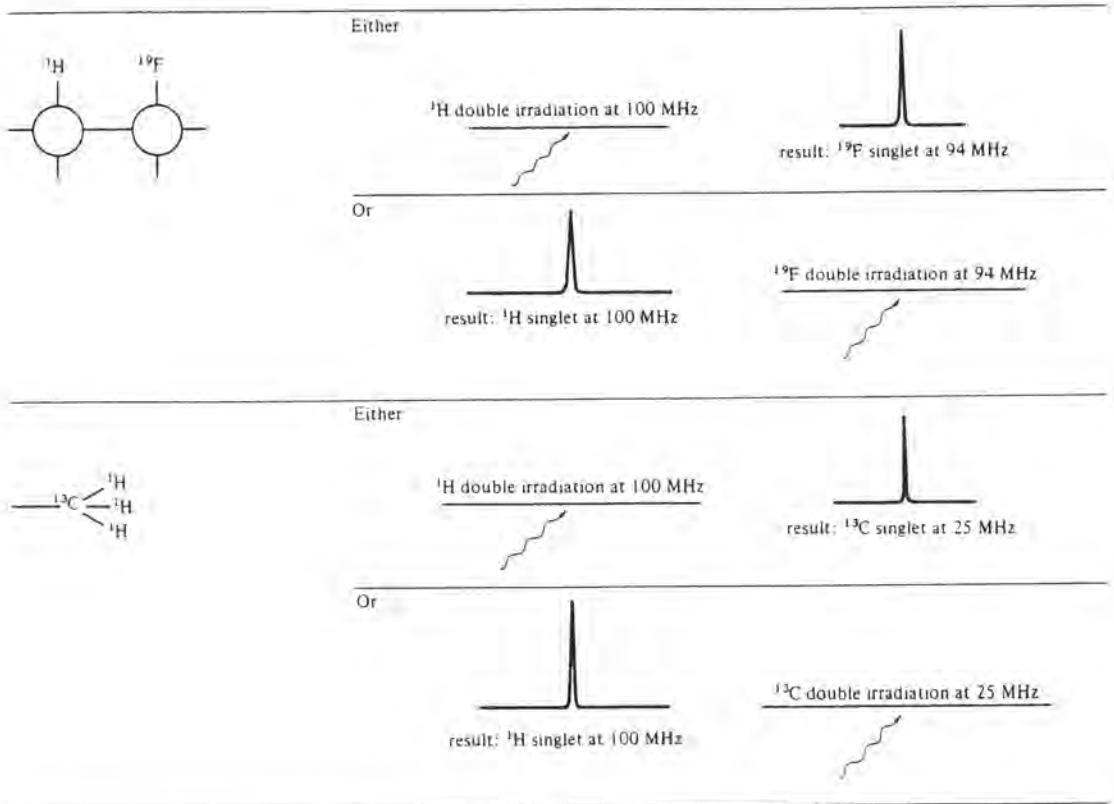
โดยทั่วไปสเปกตรัมของสารต่างๆ มักไม่เป็นเส้นเดี่ยว ดังแสดงในรูปที่ 6.5 และ 6.6 สเปกตรัมมักเกิดการแยก (splitting) ของพีก ทำให้สเปกตรัมมีลักษณะซับซ้อนขึ้น การแยกของพีกเกิดขึ้นเนื่องมาจากสปิน (spin) ของนิวคลีไอข้างเคียงเกิดอันตรกิริยากัน เมื่อเกิดการแยกของพีก จำนวนของการแยกของพีก (multiplicity) ขึ้นกับจำนวนของนิวคลีไอข้างเคียง ดังแสดงในรูปที่ 6.8 ข้อสังเกตก็คือ การแยกของพีกเกิดขึ้นได้ไม่ว่านิวคลีไอข้างเคียงจะเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกัน และระยะห่างระหว่างเส้นสเปกตรัมเหล่านั้น เรียกว่า ค่าคงที่การคู่ควบ (coupling constant, J) ซึ่งมีหน่วยเป็น Hertz



รูปที่ 6.8 แสดงการ splitting ของสัญญาณ NMR ที่เกิดจากนิวคลีไอที่มีสมบัติแม่เหล็กซึ่งอยู่ข้างเคียง

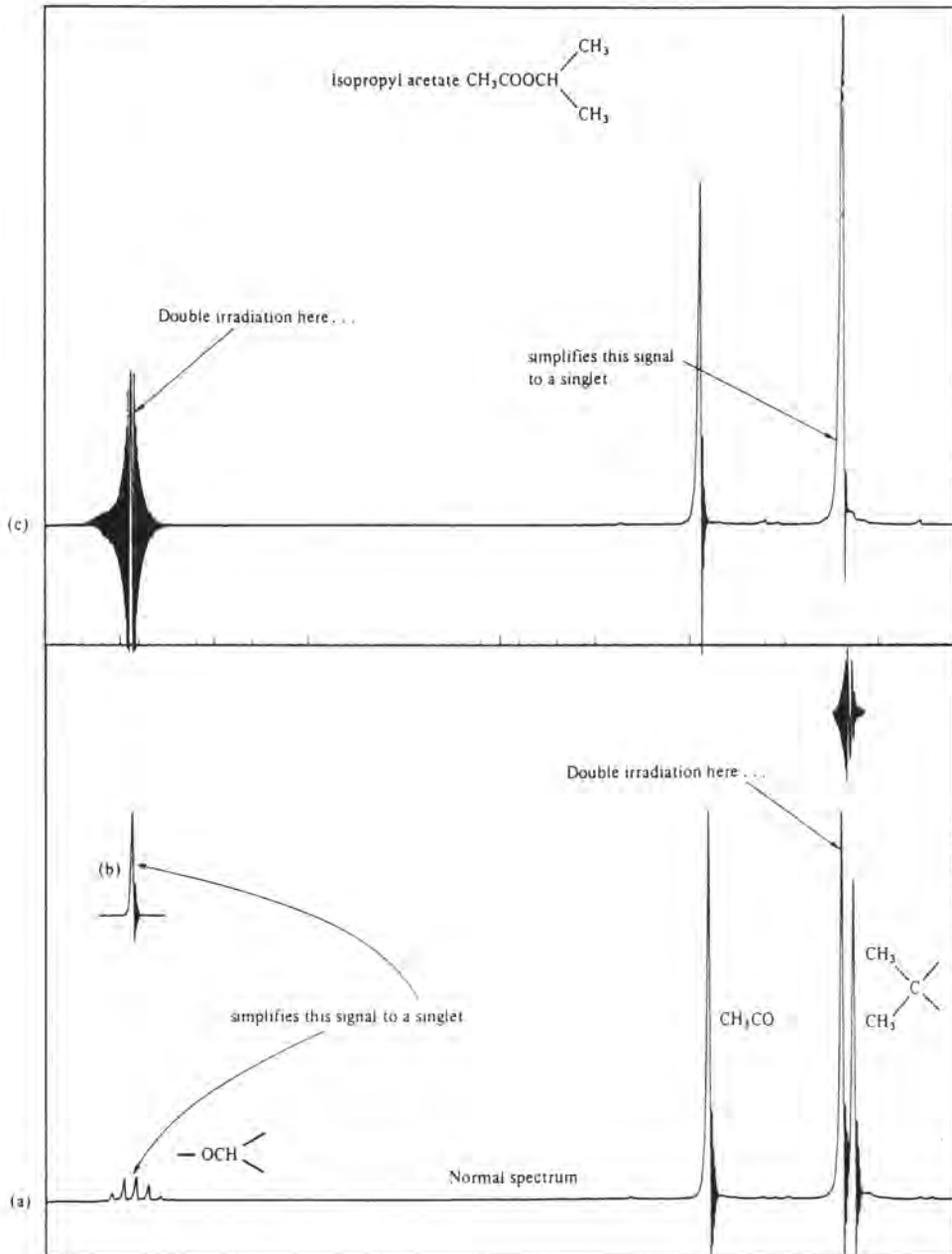
การเกิดการคู่ควบ (coupling) ทำให้ NMR สเปกตรัมซับซ้อน จึงจำเป็นต้องทำให้ NMR สเปกตรัมง่ายขึ้น โดยการทำให้ decoupling นิวเคลียส A จากนิวเคลียส B นั่นก็คือ การบันทึกความถี่ที่เกิดเรโซแนนซ์ของ A (ด้วยความถี่คลื่นวิทยุปกติ B<sub>1</sub>) และให้ความถี่ของคลื่นวิทยุอันที่สอง (B<sub>2</sub>) เพื่อทำให้นิวเคลียส B เกิด

เรโซแนนซ์อีกครั้งหนึ่งแบบอิมพัลส์ เรียกเทคนิคนี้ว่า **double irradiation** พิกอินเนื่องมาจากนิวเคลียส A ที่ได้ก็จะง่ายเข้า ดังแสดงในรูปที่ 6.9 และรูปที่ 6.10



รูปที่ 6.9 แสดงการทำ double irradiation ที่เกิดเรโซแนนซ์กับนิวเคลียส B ทำให้สเปกตรัม A ง่าย ในทางตรงข้าม การทำ decoupling B จาก A จะทำให้สเปกตรัม B ง่ายขึ้น

ในกรณีของ  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัม มักบันทึกโดยการทำให้โปรตอน เป็น การกำจัด การคู่ควบของโปรตอนกับ  $^{13}\text{C}$  นิวคลีโอ ทำให้  $^{13}\text{C}$ -NMR ที่ได้ง่ายขึ้น สเปกตรัมเช่นนี้เรียกว่า โปรตอน decoupled  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัม



รูปที่ 6.10 แสดง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ isopropyl acetate จากการทดลอง double irradiation (Spin decoupling) โปรตอนใน isopropyl group สามารถเกิด decoupled ซึ่งกันและกัน จากการทำ double irradiation ที่  $\text{CH}_3-$  หรือ CH frequency สเปกตรัมวัดที่ 100 MHz (a) สเปกตรัมปกติ (b) เมื่อทำ double irradiation ที่  $(\text{CH}_3)_2$  frequency และ (c) เมื่อทำ double irradiation ที่ CH frequency

## 6.5 ทฤษฎี (Theory)

นิวคลีไอที่เกิดปรากฏการณ์ทาง NMR ได้ต้องเป็นนิวคลีไอที่มีสปินควอนตัมัมเบอร์  $I$  มากกว่า 0 ซึ่งสปินควอนตัมัมเบอร์  $I$  นี้มีความสัมพันธ์กับเลขมวล (mass number) และเลขอะตอม (atomic number) ของนิวคลีไอดังต่อไปนี้

เลขมวล	เลขอะตอม	สปินควอนตัมัมเบอร์
เลขคู่	เลขคู่ หรือเลขคู่	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$
เลขคู่	เลขคู่	0
เลขคู่	เลขคี่	1, 2, 3, ...

ในกรณีของ  $^1\text{H}$  และ  $^{13}\text{C}$  มี  $I = \frac{1}{2}$  ความเป็นแม่เหล็ก แต่  $^{12}\text{C}$  และ  $^{16}\text{O}$  มี  $I = 0$  ไม่มีความเป็นแม่เหล็ก ซึ่งเป็นสิ่งที่โชคดี เพราะมิฉะนั้นแล้ว NMR สเปกตรัมคงมีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น สำหรับนิวคลีไออื่น เช่น ดิวทีเรียม ( $^2\text{H}$ ) และ  $^{14}\text{N}$  มี  $I = 1$  ก็มีความเป็นแม่เหล็ก ดังนั้น นิวคลีไอเหล่านี้จึงแสดงปรากฏการณ์ทาง NMR ด้วยเช่นกัน

ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก นิวคลีไอที่มีสมบัติแม่เหล็กสามารถจัดตัวเป็นแบบต่างๆ ในสนามแม่เหล็ก จำนวนการจัดตัวที่เป็นไปได้ คือ  $(2I + 1)$  ดังนั้น นิวคลีไอที่มีสปิน  $\frac{1}{2}$  (เช่น  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) จึงมีการจัดตัวในสนามแม่เหล็กเพียง 2 แบบเท่านั้น ดังแสดงในตารางที่ 6.2 ดิวทีเรียม ( $^2\text{H}$ ) และ  $^{14}\text{N}$  มี  $I = 1$  จึงมีการจัดตัวในสนามแม่เหล็กได้ 3 แบบ แต่นิวคลีไอเหล่านี้ไม่เพียงแต่มีโมเมนต์ขั้วคู่เท่านั้น มันยังมีควอดรูโพลไฟฟ้าอีกด้วย นิวคลีไอที่มีควอดรูโพลไฟฟ้านี้สามารถเกิดอันตรกิริยากับทั้งสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ซึ่งผลอันนี้จะมีความสำคัญต่อโมเมนต์แม่เหล็กและโมเมนต์ควอดรูโพลไฟฟ้า

ตารางที่ 6.2 แสดงสปินควอนตัมัมเบอร์และค่าต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง

Spin quantum number $I$	Examples	Angular momentum, $I$ $\sqrt{I(I+1)}$ in units of $h/2\pi$	Number of spin states (allowed orientations) $2I + 1$	Magnetic quantum number – the z-axis components of $I$ (allowed values of spin) $m_I$					
0	$^4\text{He}$ $^{12}\text{C}$ $^{16}\text{O}$	0	0	0					
1/2	$^1\text{H}$ $^{13}\text{C}$ $^{14}\text{N}$ $^{19}\text{F}$ $^{29}\text{Si}$ $^{31}\text{P}$	$\sqrt{\frac{3}{4}} = 0.87$	2	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$				
1	$^2\text{H}$ $^{14}\text{N}$	$\sqrt{2} = 1.41$	3	1	0	-1			
3/2	$^{11}\text{B}$ $^{23}\text{Na}$ $^{35}\text{Cl}$ $^{37}\text{Cl}$	$\sqrt{\frac{15}{4}} = 1.94$	4	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$		
2	$^6\text{Li}^*$ $^{20}\text{F}^*$	$\sqrt{6} = 2.45$	5	2	1	0	-1	-2	
5/2	$^{17}\text{O}$ $^{27}\text{Al}$	$\sqrt{\frac{35}{4}} = 2.96$	6	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	$-\frac{5}{2}$

\*Radioactive.

ในสนามแม่เหล็ก นิวคลีโอที่เป็นแม่เหล็ก เช่น  $^1\text{H}$  จะมีความถี่  $\nu$  ซึ่งเป็นปฏิภาคกับความแรงของสนามแม่เหล็กที่ใช้  $B_0$  ดังสมการ

$$\nu = \frac{\mu\beta_N B_0}{hI}$$

- เมื่อ  $B_0$  = ความแรงของสนามแม่เหล็กภายนอกที่ใช้  
 $I$  = สปินควอนตัมนิวเคลียส  
 $h$  = ค่าคงที่ Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  จูล วินาที)  
 $\mu$  = โมเมนต์แม่เหล็กของนิวเคลียส  
 $\beta_N$  = ค่าคงที่นิวเคลียส แมกเนตอน

ความแรงของสัญญาณ หรือความไวของสัญญาณ NMR ของแต่ละนิวคลีโอไม่มีความสัมพันธ์อยู่กับโมเมนต์แม่เหล็ก ( $\mu$ ) โมเมนต์แม่เหล็กของ  $^1\text{H}$  และ  $^{19}\text{F}$  มีค่าค่อนข้างมาก จึงทำให้ NMR ของ  $^1\text{H}$  และ  $^{19}\text{F}$  ตรวจวัดได้ง่าย โมเมนต์แม่เหล็กของ  $^{13}\text{C}$  มีค่าเพียงเศษหนึ่งส่วนสี่ของ  $^1\text{H}$  เท่านั้น ดังนั้น นิวคลีโอนี้จึงตรวจสอบได้ยากกว่า

แม้ว่าสนามแม่เหล็กภายนอกจะมีค่าถึง 11.7 เทสลา ซึ่งสอดคล้องกับความถี่ 500 MHz ค่าความแตกต่างของพลังงาน  $\Delta E = h\nu$  ก็ยังมีค่าน้อยมาก (ประมาณ  $10^{-4}$  กิโลจูล/โมล) ทำให้จำนวนนิวคลีโอของ  $^1\text{H}$  ในสถานะพลังงานทั้งสองมีค่าเกือบเท่ากัน เมื่อคำนวณการกระจายตัวแบบ Boltzmann สำหรับ  $^1\text{H}$  ที่ 1.4 เทสลา ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าจำนวนนิวคลีโอ  $^1\text{H}$  ที่อยู่ในสถานะพลังงานต่ำมีค่ามากกว่าจำนวนนิวคลีโอ  $^1\text{H}$  ที่อยู่ในสถานะพลังงานสูงเพียง 0.001 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น จำนวนนิวคลีโอของสถานะพลังงานทั้งสองจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อให้ความถี่ที่เหมาะสมในการเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน

สมมติว่า  $^1\text{H}$  ดูดกลืนพลังงานความถี่วิทยุ 60 MHz นิวคลีโอในสถานะพลังงานต่ำกว่าจะขึ้นไปยังระดับพลังงานที่สูงกว่า นิวคลีโอในระดับพลังงานทั้งสองอาจเท่ากัน ซึ่งจะทำให้ไม่มีการดูดกลืนพลังงานต่อไปอีก สัญญาณของเรโซแนนซ์ที่เกิดขึ้นจะค่อย ๆ หายไปจนหมด ลักษณะเช่นนี้เราเรียกว่า เกิดการอิ่มตัว (saturation) ของสัญญาณ อย่างไรก็ตาม ในการบันทึกสัญญาณ NMR ตามปกติ ประชากรของสถานะพลังงานทั้งสองจะไม่เท่ากัน เพราะนิวคลีโอที่มีพลังงานสูงจะสูญเสียพลังงานกลับลงมายังสถานะพลังงานระดับที่ต่ำกว่าตลอดเวลา

นิวคลีโอที่มีพลังงานสูงเกิดการสูญเสียพลังงาน ซึ่งมักนิยมเรียกว่า เกิด relaxation โดยการให้พลังงานแก่สภาพแวดล้อม เช่น โมเลกุลของตัวทำละลาย และนิวคลีโออื่น ๆ ที่อยู่ในโมเลกุลเดียวกันก็ได้ การเกิด relaxation แบบนี้เรียกว่า spin-lattice relaxation ซึ่งคำว่าแลตทิซ (lattice) หมายถึงโครงสร้างทั้งหมด หรือนิวคลีโอข้างเคียงที่เข้ามาล้อมรอบ

กรรมวิธีการสูญเสียพลังงานอีกวิธีหนึ่ง คือ การส่งผ่านพลังงานไปยังนิวเคลียสข้างเคียงที่มีค่า  $\Delta E$  เท่ากัน การแลกเปลี่ยนพลังงานแบบนี้เรียกว่า spin-spin relaxation ในขณะที่นิวเคลียสหนึ่งสูญเสียพลังงานอีกนิวเคลียสหนึ่งจะได้รับพลังงาน จึงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของประชากรในสถานะของสปินทั้งสองที่เกี่ยวข้อง

ค่าเฉลี่ย half-life ของกระบวนการ spin-lattice relaxation เรียกว่า  $T_1$  และของ spin-spin relaxation เรียกว่า  $T_2$  ถ้า  $T_1$  และ  $T_2$  มีค่าน้อย ช่วงชีวิตของนิวเคลียสที่ถูกกระตุ้นก็จะสั้น และพบว่ามันทำให้เกิด NMR สเปกตรัมที่มีพีคของการดูดกลืนพลังงานที่กว้าง ถ้า  $T_1$  และ  $T_2$  มีค่ามาก เช่น อยู่ในช่วงของ 1 วินาที พีคการดูดกลืนพลังงานก็จะคมชัด

สำหรับของเหลวที่ไม่หนืด รวมทั้งสารละลายของของแข็งในตัวทำละลายที่ไม่หนืด การจัดตัวของโมเลกุลจะเป็นไปอย่างค่อนข้างอิสระ ทำให้การส่งผ่านพลังงานด้วยกระบวนการ spin-lattice relaxation ไม่มีประสิทธิภาพ ดังนั้น  $T_1$  จะมีค่ามาก และด้วยเหตุนี้เอง การศึกษา NMR ในของเหลวที่ไม่หนืดจึงให้พีคที่คมชัดดี

ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการเกิด relaxation และความกว้างของพีคจะสามารถเข้าใจได้ง่ายจากกฎของ uncertainty principle

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx \frac{h}{2\pi}$$

แต่เนื่องจาก  $E = h\nu$

ดังนั้น  $\Delta \nu \cdot \Delta t \approx \frac{1}{2\pi}$

นั่นคือ  $\Delta \nu \cdot \Delta t$  มีค่าคงที่ และถ้า  $\Delta t$  มีค่ามาก (นั่นคือช่วงชีวิตของนิวเคลียสไอในสถานะพลังงานหนึ่งจะยาว) ดังนั้น  $\Delta \nu$  ต้องมีค่าน้อย (นั่นคือความไม่แน่นอนของการวัดความถี่จะต้องมีค่าน้อย เพื่อที่ว่าการกระจายของความถี่มีค่าน้อย ผลที่ได้คือความกว้างของพีคแคบ) ในทางตรงกันข้าม ถ้า  $\Delta t$  มีค่าน้อย (เกิด relaxation เร็ว) ดังนั้น  $\Delta \nu$  ต้องมาก และพีคจะกว้าง

ในกรณีของ  $^{14}\text{N}$  นิวเคลียสซึ่งมีทั้งโมเมนต์ขั้วคู่และควอดรูโพลไฟฟ้า จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับทั้งสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ทำให้นิวเคลียสพลังงานสูงกลับลงสู่ระดับพลังงานต่ำอย่างรวดเร็ว นั่นคือ spin-lattice relaxation มีประสิทธิภาพสูง ดังนั้น  $T_1$  จึงมีค่าน้อย เนื่องจาก  $T_1$  มีค่าน้อย สัญญาณ NMR สำหรับ  $^{14}\text{N}$  นิวเคลียสจึงกว้างมาก และด้วยเหตุผลเดียวกัน สัญญาณ NMR ของโปรตอนที่เกาะอยู่กับ  $^{14}\text{N}$  ก็มีความกว้างเช่นเดียวกัน

## 6.6 องค์ประกอบของเครื่อง NMR สเปกโตรมิเตอร์

แผนภาพอย่างง่าย ๆ ของเครื่อง NMR ดังแสดงไว้ในรูปที่ 6.4 ซึ่งประกอบด้วยหน่วยหลักดังนี้ คือ

1. แม่เหล็ก (Magnets)
2. แหล่งกำเนิดความถี่คลื่นวิทยุ (Radio Frequency Transmitter)
3. แหล่งรับความถี่คลื่นวิทยุ (Radio Frequency Receiver)
4. แหล่งเก็บและบันทึกข้อมูล (Data Processor)

## แม่เหล็ก (Magnets)

สมบัติของแม่เหล็กเป็นตัวกำหนดความถี่ของนิวเคลียสไอในการเกิดการหมุนควง (precession) ในเครื่อง NMR สเปกโทรมิเตอร์ ซึ่งกำหนดในหน่วย SI ว่าเป็นสนามเหนี่ยวนำแม่เหล็ก (magnetic induction field) หรือความหนาแน่นฟลักซ์แม่เหล็ก (magnetic flux density) โดยให้สัญลักษณ์เป็น B และมีหน่วยเป็น เทสลา ( $10^{-4} \text{ T} = 1 \text{ gauss (G)}$ )

โดยทั่วไปแม่เหล็กที่ใช้ในเครื่อง NMR จะมีอยู่ 3 แบบ คือ

### (1) แม่เหล็กถาวร (Permanent Magnets)

แม่เหล็กถาวรเป็นแม่เหล็กที่ใช้ใน NMR ขนาดเล็ก คือ ขนาด 60 MHz ถึง 100 MHz (แต่ไม่สู้ดีนัก) ตัวแม่เหล็กมีความแรงของสนามแม่เหล็กสูงได้ถึง 2.1 เทสลา แม่เหล็กถาวรมีข้อดีอยู่ที่แทบไม่มีค่าใช้จ่ายในการใช้งาน การติดตั้งก็ง่าย และมีความเสถียรของสนามแม่เหล็กดี เครื่อง NMR ขนาด 60 MHz มีแม่เหล็กถาวรขนาด 1.4 เทสลา หนักประมาณ 350 กก.

ขนาดของเครื่อง NMR สเปกโทรมิเตอร์จะบอกในรูปของความสัมพันธ์กับความถี่ของโปรตอน ที่วัดด้วยเครื่องมือชิ้นนั้น เช่น เครื่อง 100 MHz NMR สเปกโทรมิเตอร์จะมีแม่เหล็กที่มีกำลังแรง 2.35 เทสลา เครื่องมือขนาด 300 MHz มีแม่เหล็กขนาด 7.0 เทสลา เป็นต้น

### (2) แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnets)

แม่เหล็กไฟฟ้านิยมใช้กันในเครื่อง NMR ขนาด 60 MHz จนถึง 100 MHz พลังงานที่ใช้สำหรับแม่เหล็กไฟฟ้าขนาด 1.4 เทสลา (60 MHz โปรตอน) ประมาณ 3.5 กิโลวัตต์ แม่เหล็กไฟฟ้านี้ต้องใช้น้ำเย็นในการระบายความร้อนเพื่อทำให้อุณหภูมิต่ำและสนามแม่เหล็กคงที่ พลังงานทั้งหมดที่ใช้ในการทำงานของ NMR ขนาด 100 MHz ซึ่งประกอบด้วยแม่เหล็กไฟฟ้า (น้ำหนักประมาณ 1,000 กก.) น้ำหล่อเย็น เครื่องอัดอากาศ และแผงควบคุมจะมากกว่า 10 กิโลวัตต์ แม่เหล็กไฟฟ้านี้มีสนามแม่เหล็กสูงสุดที่ใช้ในเครื่อง NMR คือ 2.35 เทสลา และแม่เหล็กไฟฟ้านี้จะให้ resolution ดีกว่าแม่เหล็กถาวร

### (3) แม่เหล็กชนิด Superconducting (Superconducting Magnets)

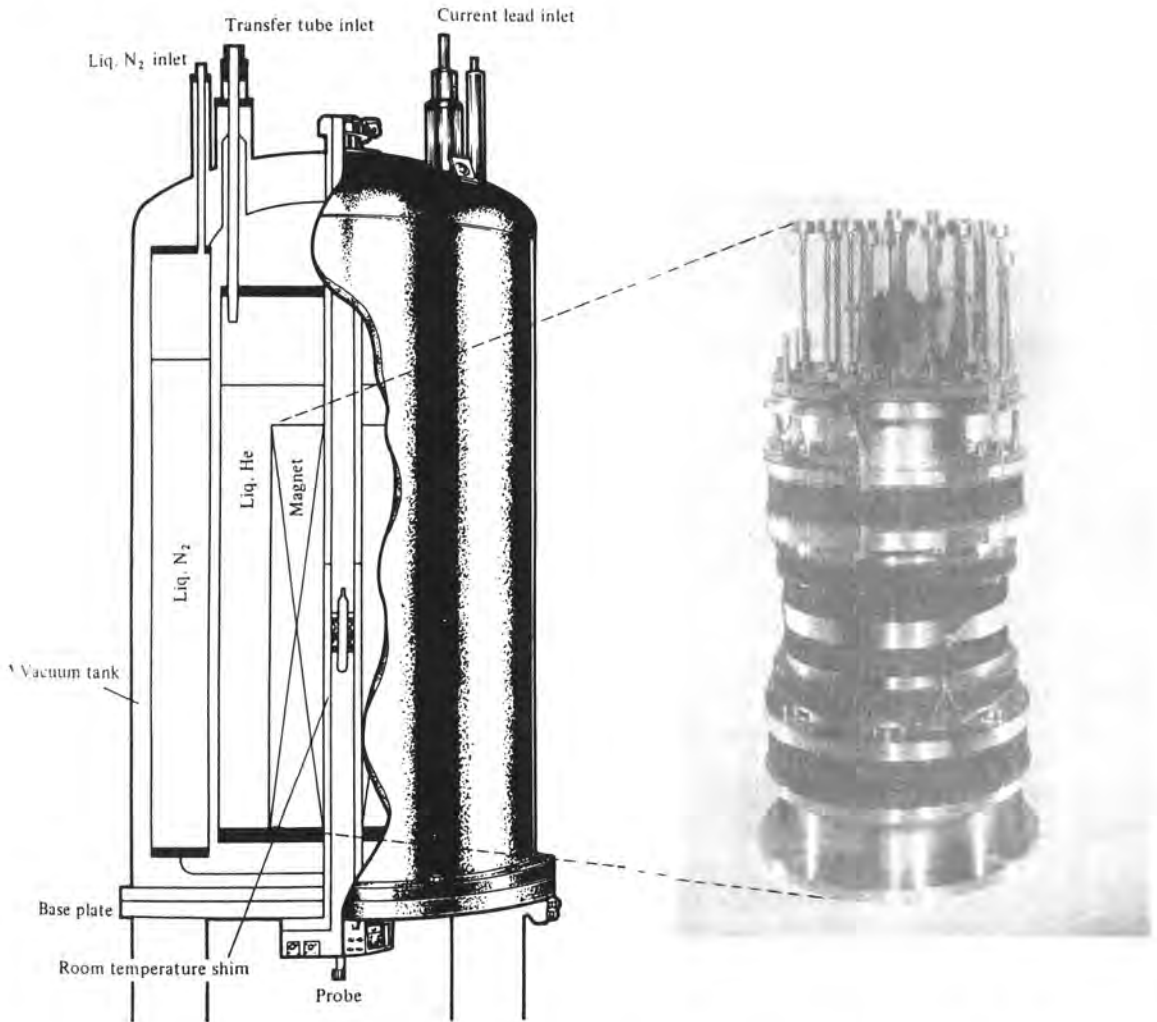
แม่เหล็กชนิด superconducting ที่ใช้กันในเครื่อง NMR สามารถทำให้เกิดสนามแม่เหล็กที่มีความแรงได้สูงถึง 14 เทสลา (600 MHz) แม่เหล็กชนิดนี้เป็นแม่เหล็กโซเลนอยด์ที่แช่อยู่ในฮีเลียมเหลวที่อุณหภูมิ 4 เคลวิน ( $-269^{\circ}\text{C}$ ) ซึ่งที่อุณหภูมินี้โลหะผสมไนโอเบียมที่ใช้ในการทำแม่เหล็กจะสูญเสียความต้านทานไฟฟ้าทั้งหมด กลายเป็น “superconducting” เมื่อกระแสไฟฟ้าที่ผ่านขดโซเลนอยด์ถูกตัดออกไป และนำปลายของโซเลนอยด์มาต่อกัน จะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กถาวรภายในขดโซเลนอยด์ และคงอยู่อย่างนี้ไปตราบนานเท่าที่ยังแช่อยู่ในฮีเลียมเหลวและไม่ถูกกระทบกระเทือน การกระทบกระเทือนทำให้เกิด “ความต้านทาน” ซึ่งพลังงานไฟฟ้าที่เก็บอยู่ในขดโซเลนอยด์จะสูญเสียไปเป็นพลังงานความร้อนให้แก่สภาวะแวดล้อม ทำให้ฮีเลียมเหลวระเหยไปอย่างรวดเร็ว และเกิดการสูญเสียสภาพความเป็นแม่เหล็กไป หากต้องการให้สภาพแม่เหล็กกลับคืนมาใหม่ต้องแช่โซเลนอยด์ในฮีเลียมเหลวและให้พลังงานใหม่

แม่เหล็กแบบ superconducting นี้มีน้ำหนักเบา คือ หนักประมาณ 250 กก. และพลังงานที่ใช้ในการทำงานของแม่เหล็กเป็นศูนย์ (แม้ว่าอุปกรณ์อื่น เช่น เครื่องอัดอากาศ คอมพิวเตอร์ แอมพลิฟายเออร์ ฯลฯ



อาจใช้พลังงานสัก 2–3 กิโลวัตต์) ค่าใช้จ่ายหลักของแม่เหล็ก คือ ฮีเลียมเหลวและไนโตรเจนเหลว ภาพของแม่เหล็กแบบ superconducting ดังแสดงในรูปที่ 6.11

ในการลดการระเหยของฮีเลียมให้เหลือประมาณ 0.5 ลิตรต่อวัน ต้องใช้ระบบ cryogenic ซึ่งประกอบด้วยภาชนะ dewar ที่เคลือบด้วยเงิน และภายนอกหล่อด้วยไนโตรเจนเหลวรอบแม่เหล็ก โดยทั่วไปการเติมฮีเลียมเหลวอาจเป็นสามเดือนต่อครั้ง จนกระทั่งถึงปีละครั้งขึ้นกับขนาดของแม่เหล็ก ส่วนไนโตรเจนเหลวเติมสัปดาห์ละครั้ง

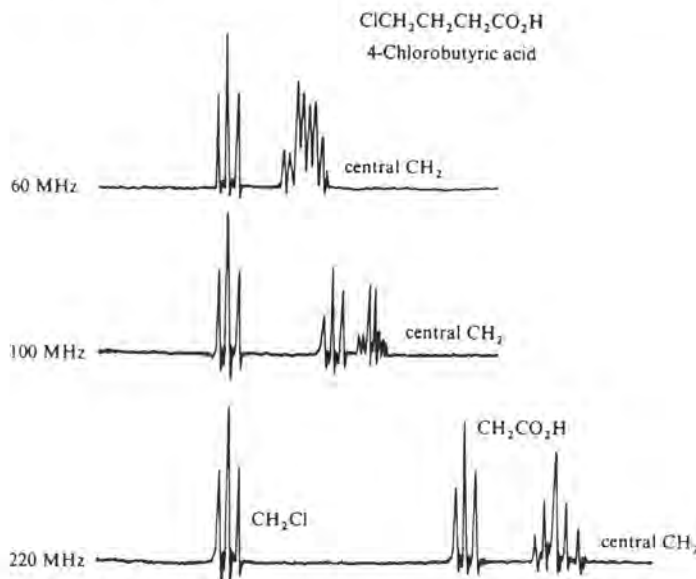


รูปที่ 6.11 แสดง superconducting magnet ที่ให้ความเข้มสนามแม่เหล็กสูง (11T) สำหรับ NMR สเปกโทรสโกปี (470 MHz สำหรับโปรตอน) สำหรับโซเลนอยด์แม่เหล็ก (รูปทางด้านขวา) จะจุ่มแช่อยู่ในฮีเลียมเหลว ( $-269^{\circ}\text{C}$ , 4K)

ตัวแม่เหล็กประกอบด้วยลวดโลหะยานับแสนเมตร ถ้าเป็นโลหะผสมไนโอเบียม-ไทเทเนียม มักให้สนามแม่เหล็กที่มีความแรงสูงถึง 9.4 เทสลา แต่ถ้าต้องการสนามแม่เหล็กที่มีความแรงมากกว่านี้ โลหะผสมไนโอเบียม-ไทเทเนียมก็ใช้ไม่ได้ ต้องใช้วัสดุที่ทำด้วย Nb<sub>3</sub>Sn ซึ่งเป็นสารประกอบอินเทอร์เมทัลลิก ระหว่าง Nb และ Sn สารประกอบนี้ไม่สามารถดึงเป็นลวดโซเลนอยด์ได้ จึงต้องทำโดยการอบลวดไนโอเบียม ในทองเหลืองที่ 700°C เป็นเวลาหลายวัน เมื่อตีบุกแพร่กระจายจากทองเหลืองก็จะทำปฏิกิริยากับไนโอเบียม เกิดเป็น Nb<sub>3</sub>Sn

ในเครื่อง NMR ที่มีแม่เหล็กซึ่งมีกำลังแรงมาก ๆ จะมีข้อดีทางด้าน การแยกพีกและสภาพไว จากการคำนวณตามทฤษฎีของ Boltzmann distribution พบว่า ที่ 100 MHz ความแตกต่างของจำนวนโปรตอนที่มีพลังงานต่ำกับโปรตอนที่มีพลังงานสูงมีเพียง 17 ตัว ในหนึ่งล้านตัว หรือ 17 ppm ที่ 200 MHz มี 33 ppm และที่ 300 MHz มี 50 ppm ตามลำดับ การดูคลื่นเคลื่อนที่ของตัวอย่างเกี่ยวข้องกับโอกาสการเปลี่ยนสถานะจากพลังงานต่ำไปสู่พลังงานสูง ซึ่งเกี่ยวข้องกับ ความแตกต่างของจำนวนประชากรระหว่างระดับพลังงาน การเพิ่มความแรงของสนามแม่เหล็กเป็นการเพิ่มความแตกต่างระหว่างจำนวนประชากรอันทำให้เกิดการดูคลื่นพลังงานอย่างแรง (นั่นคือมีสภาพไวสูง) ปัจจัยอื่นที่เกี่ยวกับสภาพไวจะได้อธิบายภายหลัง

ค่า chemical shift แสดงไว้ในหน่วย  $\delta$  ซึ่งไม่ขึ้นต่อความแรงของสนามแม่เหล็ก แต่ถ้าหากเราวัดค่า chemical shift เป็นเฮิรตซ์ ค่าที่ได้จะเป็นสัดส่วนระหว่างค่าของตำแหน่งและความแรงสนามแม่เหล็ก ผลก็คือการเพิ่มความแรงของสนามแม่เหล็กจะเป็นการกระจายความแตกต่างของ chemical shift ดังนั้นจึงทำให้ความสามารถในการแยกพีกของเครื่องมือดีขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 6.12



รูปที่ 6.12 แสดงลักษณะของ NMR สเปกตรัมของกรด 4-คลอโรบิวทริก เมื่อใช้ radio frequency 60, 100 และ 220 MHz

ในระหว่างสภาพไวและความสามารถในการแยกพิกนั้น สภาพไวจะมีความสำคัญในการตรวจวัดนิวคลีโอทีมน้อย เช่น  $^{13}\text{C}$  และ  $^{15}\text{N}$  ส่วนความสามารถในการแยกพิกนั้นจะทำให้สามารถแยกขยายสเปกตรัมของโมเลกุลที่ซับซ้อนมาก อันเป็นผลให้สามารถแปลความหมายของสเปกตรัมเหล่านั้นได้อย่างละเอียด

## 6.7 ทิศทางของสนามแม่เหล็ก ( $B_0$ )

ทิศทางของ  $B_0$  กำหนดให้อยู่ในแกน  $z$  ( $z$ -axis) ที่สภาวะการเกิดเรโซแนนซ์นิวคลีโอจะได้รับผลรวมของสนามแม่เหล็ก 2 สนาม คือ

1. สนามแม่เหล็กที่ใช้ ( $B_0$ )
2. สนามแม่เหล็กไฟฟ้าอันเนื่องมาจากความถี่คลื่นวิทยุ ( $B_1$ )

โดยทั่วไปสนามแม่เหล็กของแม่เหล็กถาวรและแม่เหล็กไฟฟ้าอยู่ในแนวนอน ในขณะที่สนามแม่เหล็กแบบ superconducting อยู่ในแนวตั้ง (ยกเว้นเครื่องมือ NMR ที่ออกแบบพิเศษสำหรับใช้ในทางการแพทย์ ชีววิทยา ฟิสิกส์ หรือการทดลองอื่น) ในทางทฤษฎี นิยมให้ทิศทางของ  $B_0$  อยู่ในแกน  $z$  และมักกำหนดให้แกน  $z$  อยู่ในแนวตั้งเสมอ โดยทิศทางของเครื่องหมายบวกชี้ขึ้นด้านบน ซึ่งจะเป็นทิศทางของ  $B_0$  ที่ใช้ตลอดบทนี้

## 6.8 ความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กและกำลังแยกขยาย

กำลังแยกขยายของเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี คือ การวัดความสามารถของการแยกสัญญาณที่อยู่ใกล้กันในสเปกตรัมออกจากกัน และสามารถนิยามได้หลายอย่าง ใน NMR สเปกโทรสโกปีนิยามกำลังแยกขยายโดยความกว้างของพีกจากพีกที่กำหนด โดยทั่วไปมักเป็นพีกใดพีกหนึ่งของ  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของ ออร์โธ-ไดคลอโรเบนซีน หรือแอสิตัลดีไฮด์ ปัจจัยสำคัญในการหาความกว้างของพีก คือ ความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กที่มีผลต่อส่วนต่าง ๆ ของโมเลกุลในตัวอย่างที่ศึกษา ปัจจุบันนี้ ความสม่ำเสมอ (homogeneity) ของสนามแม่เหล็กมีค่าดีกว่า 1 ส่วนใน  $10^8$  ส่วน ซึ่งทำให้มีกำลังแยกขยายสำหรับคาร์บอน 0.5 เฮิรท์ ในขณะที่เครื่องมือที่มีประสิทธิภาพสูงอาจมีความกว้างของพีกของโปรตอนเพียง 0.1 เฮิรท์ เท่านั้น

## 6.9 Shim Coils

แม้ว่าการผลิตแม่เหล็กจะทำด้วยความระมัดระวังอย่างไร การจะทำให้แม่เหล็กมีความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กสูงเป็นสิ่งที่เป็นไปได้ยาก ดังนั้นจึงต้องมีวิธีการปรับที่เหมาะสมเพื่อให้สนามแม่เหล็กมีความสม่ำเสมอตลอดเวลา ตามปกติระหว่างขั้วแม่เหล็กจะมีเกรเดียนท์ของสนามแม่เหล็ก ซึ่งเกรเดียนท์สนามแม่เหล็กนี้อาจเป็นเส้นตรงหรือเป็นเส้นโค้งก็ได้ ในการปรับเกรเดียนท์นี้ (ไม่ว่าจะเป็นแม่เหล็กถาวร หรือแม่เหล็กไฟฟ้า) จะใช้แม่เหล็กไฟฟ้าอันเล็ก ๆ เมื่อปรับกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่าน “shim coil” เหล่านี้ ฟลักซ์แม่เหล็กทั้งหมดระหว่างขั้วแม่เหล็กก็จะถูกปรับให้มีความสม่ำเสมอโดยตลอด กรรมวิธีเหล่านี้เป็นสิ่งจำเป็นแม้ว่าจะใช้เวลานาน ทั้งนี้เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่ผ่านเข้าไปยัง “shim coil” อันหนึ่งอาจมีผลกับ “shim coil” อันอื่น ถ้าแม่เหล็กมีความเสถียรสูง “shim coil” เหล่านี้ก็มีเพียง 2–3 อัน

ในแม่เหล็กชนิด superconducting solenoid ไม่มีขั้วแม่เหล็ก แต่การปรับความสม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กก็ยังคงเป็นสิ่งจำเป็น จึงต้องมี “shim coil” พิเศษซึ่งอยู่ติดกับโซเลนอยด์ และทำงานได้ดีที่ 4 องศาเคลวินด้วย (low temperature shim coil)

## 6.10 การหมุนสารตัวอย่าง และแบนด์ข้างเคียงที่เกิดจากการหมุน

แม้ว่าแม่เหล็กจะถูกปรับให้มีสนามแม่เหล็กสม่ำเสมอแล้วก็ตาม ความไม่สม่ำเสมอในสารตัวอย่าง ก็ต้องมีการปรับให้สม่ำเสมอ โดยการหมุนหลอดบรรจุสารตัวอย่าง (ด้วยความเร็วที่อาจสูงถึง 25 เฮิรตซ์) โดยใช้กึ่งหันลม ดังนั้น แต่ละส่วนของสารตัวอย่างก็จะได้รับอิทธิพลของสนามแม่เหล็กเฉลี่ยเท่ากัน ในเครื่อง NMR สเปกโทรมิเตอร์ทุกเครื่อง หลอดตัวอย่างจะอยู่ในแนวตั้งจึงหมุนรอบแกนแนวตั้ง ดังนั้นจึงเป็นการแก้ไขได้เพียงความไม่สม่ำเสมอของสนามแม่เหล็กในแนวระนาบเท่านั้น แต่จะไม่มีผลต่อสนามแม่เหล็กในแนวตั้งเลย ในแม่เหล็กชนิด superconducting solenoid สารตัวอย่างที่หมุนจะได้รับอิทธิพลเฉลี่ยของสนามแม่เหล็กตามแกน X และแกน Y แต่สนามแม่เหล็กตามแกน Z ไม่มีผลแต่อย่างใด ดังนั้นจึงต้องปรับ “shim coil” ที่ควบคุมแกน Z บ่อย ๆ เพื่อให้ได้สนามแม่เหล็กที่มีค่าสม่ำเสมอในแม่เหล็กถาวร และแม่เหล็กไฟฟ้า “shim coil” ที่ควบคุมแกน Y เป็นตัวที่ต้องคอยปรับอยู่เสมอ ถ้าหลอดบรรจุสารตัวอย่างมีความหนาไม่เท่ากัน สารตัวอย่างก็จะไม่อยู่ในรูปทรงกระบอกที่แท้จริง เมื่อหมุนหลอดใส่สารตัวอย่างจะมีส่วนต่อการเกิดสเปกตรัม คือ ทำให้เกิดแบนด์ข้างเคียงกับแบนด์หลัก แยกจากแบนด์หลักเท่ากับ บวก/ลบ ความถี่ของการหมุน ซึ่งสังเกตได้ง่ายเนื่องจากตำแหน่งของแบนด์ทั้งสองเปลี่ยนแปลงตามความถี่ของการหมุน การเกิดแบนด์ข้างเคียงนี้สามารถทำให้ลดลงได้โดยเลือกใช้หลอดที่มีคุณภาพดี มีความหนาคงที่ และหมุนหลอดอย่างสม่ำเสมอ

## 6.11 ความเสถียรของแม่เหล็ก และ Field-Frequency Lock

ในการวัดตำแหน่งของสัญญาณให้ถูกต้อง เราต้องแน่ใจว่าความแรงสนามแม่เหล็กและสัญญาณความถี่คลื่นวิทยุต้องไม่เปลี่ยนแปลงตลอดช่วงของการบันทึกสเปกตรัม เนื่องจากสนามแม่เหล็กและความถี่คลื่นวิทยุมีความสัมพันธ์กัน ดังนั้นวิธีการที่ดีที่สุดก็คือ การมีวงจร feedback ซึ่งวัดความแรงของสนามแม่เหล็กเทียบกับสัญญาณความถี่คลื่นวิทยุมาตรฐาน เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของสนามแม่เหล็ก วงจรไฟฟ้านี้จะทำหน้าที่ปรับสนามแม่เหล็กตลอดเวลา ดังนั้น ความถี่คลื่นวิทยุมาตรฐานก็จะทำหน้าที่ “Lock” สนามแม่เหล็กและความถี่เข้าด้วยกัน ตัวอย่างความถี่คลื่นวิทยุมาตรฐาน ได้แก่ สัญญาณของ TMS ในสเปกตรัมของโปรตอน สิ่งนี้เรียกว่า internal homonuclear lock เนื่องจาก TMS อยู่ภายในสารละลายเดียวกับสารตัวอย่าง และ “Lock” โปรตอนกับโปรตอน อีกกรณีหนึ่ง อาจใช้น้ำบรรจุในหลอดขนาดเล็กปิดสนิทวางอยู่ในวงจรส่งความถี่วิทยุแยกต่างหาก ซึ่งจะวางไว้อย่างถาวรใกล้สารตัวอย่าง ใช้สัญญาณจากโปรตอนนี้เป็นสัญญาณในการ “Lock” สิ่งนี้เรียกว่า external homonuclear lock

สำหรับ  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกโทรมิเตอร์ส่วนใหญ่จะสร้างให้ใช้สัญญาณ “Lock” จากดิวทีเรียมที่อยู่ในตัวทำละลาย ดังนั้น เครื่องสเปกโทรมิเตอร์จะตรวจวัดสัญญาณของ  $^{13}\text{C}$  ในขณะที่เดียวกับที่วัดเรโซแนนซ์

ของดิวที่เรียมในตัวทำละลายด้วย และสเปกโทรมิเตอร์นี้จะใช้สัญญาณของดิวที่เรียมในการควบคุมความถูกต้องของสัญญาณ  $^{13}\text{C}$  สิ่งนี้เรียกว่า internal heteronuclear lock เครื่องมือดี ๆ จะมีการเปลี่ยนแปลงของสนามแม่เหล็กน้อยมาก อาจจะเป็นเพียงหนึ่งใน  $10^9$  ส่วนต่อชั่วโมง แม่เหล็กแบบ superconducting มีความเสถียรสูง จึงใช้แต่เพียง internal lock เท่านั้น

เนื่องจากระบบ external lock มีวงจรแยกต่างหากจากสารตัวอย่าง ดังนั้น แม้ในขณะที่เอาตัวอย่างออกจากเครื่องมือ วงจร external lock ก็ยังคงทำงานอยู่ อย่างไรก็ตาม เนื่องจาก internal lock ตรวจสอบความเสถียรของสนามแม่เหล็กภายในสารตัวอย่างที่กำลังศึกษาอยู่ ดังนั้นจึงทำให้สามารถควบคุมความสัมพันธ์ระหว่างสนามแม่เหล็กและความถี่ได้ดีกว่า

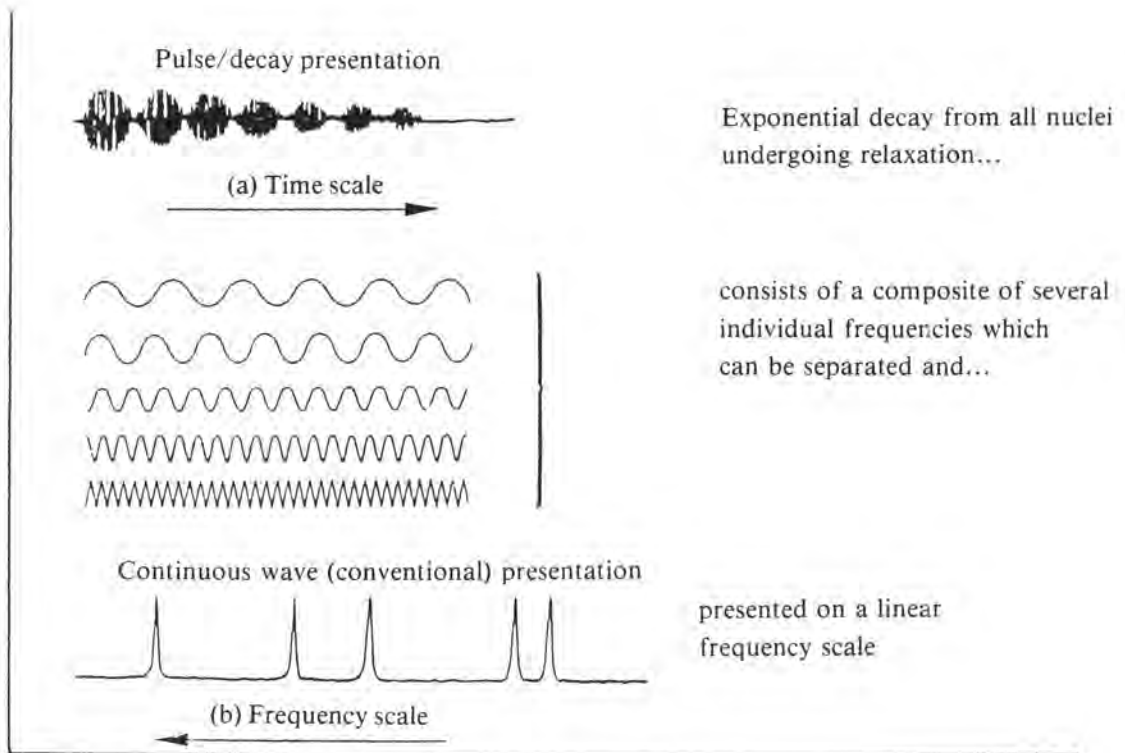
## 6.12 Field Sweep และ Frequency Sweep-Continuous Wave NMR สเปกโทรมิเตอร์

ในเครื่อง NMR สเปกโทรมิเตอร์แบบง่าย ๆ (ดังรูปที่ 6.4) สภาวะการเกิดเรโซแนนซ์ ( $\Delta E = h\nu$ ) ทำได้โดยการให้สนามแม่เหล็กคงที่ ที่ 2.35 เทสลา และปรับเครื่องส่งความถี่คลื่นวิทยุในช่วงที่โปรตอนจะเกิดเรโซแนนซ์ ตัวอย่างเช่น ในกรณีของโปรตอน เครื่องส่งความถี่วิทยุจะต้องปรับรอบใกล้ ๆ บริเวณ 100 MHz จึงจะเห็นเรโซแนนซ์ของโปรตอน วิธีนี้เรียกว่า frequency sweep อีกวิธีหนึ่ง คือ การให้ความถี่คลื่นวิทยุคงที่ที่ 100 MHz แล้วปรับความแรงของสนามแม่เหล็กประมาณค่า 2.35 เทสลา จนกระทั่งได้สัญญาณเรโซแนนซ์ในเครื่องรับความถี่คลื่นวิทยุ เทคนิคอันนี้เรียกว่า field sweep

ในเครื่อง NMR ที่มีแม่เหล็กถาวรและแม่เหล็กไฟฟ้า field sweep ทำได้ง่าย โดยการปรับไฟฟ้ากระแสตรงที่จะผ่านเข้าไปยังแม่เหล็กไฟฟ้าอันเล็ก ๆ ที่ติดตั้งอยู่ตรงขั้วแม่เหล็กซึ่งเรียกว่า sweep coils อาจเป็นการลดหรือเพิ่มสนามแม่เหล็กเพียงเล็กน้อยก็จะเกิดเรโซแนนซ์ ส่วน frequency sweep ทำได้โดยใช้เครื่องทำความถี่ (frequency synthesiser) แต่ก็ไม่นิยมกัน เพราะการควบคุมความถี่ให้ถูกต้องทำได้ยาก ดังนั้น ในทางปฏิบัติจึงนิยมทำเครื่อง NMR ชนิด field sweep มากกว่า อย่างไรก็ตาม เทคนิคทั้งสองอันนี้เรียกว่า กรรมวิธี continuous wave (CW) เวลาที่ใช้ในการบันทึก NMR สเปกตรัมอาจเป็นเพียง 2-3 นาที หรืออาจนานถึงครึ่งชั่วโมง NMR สเปกตรัมที่ได้มักนิยมบันทึกโดยการเพิ่มความถี่จากขวาไปซ้าย ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มความเข้มของสนามแม่เหล็กจากซ้ายไปขวา อย่างไรก็ตาม ตำแหน่งของ chemical shift (ในหน่วย  $\delta$ ) ยังคงเหมือนเดิม ไม่ว่าจะใช้วิธีไหนในการบันทึก NMR สเปกตรัม

## 6.13 ความถี่คลื่นวิทยุแบบ Pulsed-Fourier Transform NMR สเปกโทรสโกปี

ปัจจุบันนี้ วิธีการของ continuous wave ไม่เป็นที่นิยมใช้กันแล้วเนื่องจากทำงานได้ช้า วิธีการใหม่ที่นำมาใช้คือ Pulsed Fourier Transform NMR สเปกโทรสโกปี ในเทคนิคอันนี้ สารตัวอย่างจะได้รับความถี่คลื่นวิทยุกำลังส่งแรงในลักษณะของพัลส์ (pulse) ในเวลาเพียง 2-3 วินาที เมื่อสิ้นสุดการพัลส์ เครื่องบันทึกความถี่คลื่นวิทยุก็จะจับสัญญาณที่เกิดจากสารตัวอย่าง สัญญาณนี้จะสลายไปแบบ exponential (free induction decay หรือ FID) ดังแสดงในรูปที่ 6.13 และประกอบไปด้วยสัญญาณของนิวคลีไอต่าง ๆ



รูปที่ 6.13 แสดงลักษณะของสัญญาณที่เกิดจากสารตัวอย่างถูกกระตุ้นด้วย radio-frequency pulse สัญญาณ NMR จะถูกวัดออกมาเป็น interferogram ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ว่าเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างความถี่ของแต่ละชนิด

รวมกันในทุกความถี่ แต่เนื่องจากสัญญาณเหล่านี้มาถึงเครื่องบันทึกในเวลาเดียวกัน ดังนั้นสัญญาณจึงถูกบันทึกพร้อมกัน (interferogram) แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการทางคณิตศาสตร์ที่เรียกว่า Fourier transform ออกมาเป็นพีคแต่ละพีคที่เป็นส่วนประกอบของ interferogram นั้น ทั้ง interferogram และการบันทึก NMR ด้วยวิธีการธรรมดาจะให้ข้อมูลเหมือนกัน วิธีการของ Fourier transformation ทำให้สามารถบันทึกสัญญาณ NMR ได้ทั้งใน time domain (interferogram หน่วยเป็นวินาที) หรือ frequency domain (พีค หน่วยเป็น เฮิรตซ์)

อย่างไรก็ตาม ก่อนที่สัญญาณคลื่นความถี่วิทยุจะผ่านกระบวนการ fourier transform มันจะต้องถูกเปลี่ยนเป็นสัญญาณ digital โดยใช้ตัวเปลี่ยน analogue-to-digital จากนั้นเครื่องคอมพิวเตอร์จึงทำหน้าที่ fourier transform

### 6.14 ข้อดีของ Pulsed FT-NMR

Pulsed FT-NMR สามารถวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างได้เร็วกว่าวิธี continuous wave NMR (CW NMR) มาก ในการทำ Pulsed FT-NMR นั้น ช่วงเวลาของ pulse จะสั้นมากเป็น  $10^{-6}$  วินาที และ

การคำนวณ FT จะใช้เวลาเพียง 2–3 วินาที ในปัจจุบัน การคำนวณทาง FT ยิ่งรวดเร็วขึ้นเมื่อใช้คอมพิวเตอร์ที่มี array processor

ปัจจุบันนี้เครื่อง FT-NMR จะมีคอมพิวเตอร์ติดอยู่ในตัวเครื่องเลย ซึ่งคอมพิวเตอร์นั้นนอกจากจะทำหน้าที่คำนวณ FT แล้ว ยังทำหน้าที่ควบคุมเวลาของการให้ pulse ความถี่คลื่นวิทยุการแสดงผลข้อมูลทางจอภาพ ตลอดจนการทำงานต่าง ๆ ของเครื่องมืออีกด้วย

### 6.15 เวลาและอัตราเร็วสม่ำเสมอของการให้ pulse

เวลาในการให้ pulse อยู่ในช่วง  $10^{-9}$  วินาที ช่วงเวลาของ pulse อยู่ในช่วง  $10^{-6}$  วินาที ใน pulse แต่ละ pulse จะมีพลังงาน (RF) ออกมามากมาย นิวคลีโอไอดต่าง ๆ ก็จะถูกרבวนให้ออกจากสมดุล และต้องมีเวลาช่วงหนึ่งเพื่อให้นิวคลีโอไอดเกิด relaxation ก่อนที่จะให้ pulse อันใหม่ เวลาช่วงนี้เรียกว่า delay time ถ้า delay time น้อยเกินไป (นั่นคือให้ pulse ตีเกินไป) จะทำให้เกิดการอิมพัลส์ และทำให้ความเข้มของสัญญาณหายไป ดังนั้น ในทางปฏิบัติ delay time มักขึ้นกับเวลาในการ relaxation ที่ยาวที่สุดของนิวคลีโอไอดที่กำลังศึกษา และมันอาจนานเพียง 2–3 วินาทีจนถึงหลายนาที

### 6.16 ความแรงของสัญญาณ

ความแรงของสัญญาณที่เกิดขึ้นขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ รวมทั้งปริมาณของนิวคลีโอไอดที่อยู่ในตัวอย่างด้วย ในโปรตอน NMR นั้น โปรตอนมีโมเมนต์แม่เหล็กที่มีความแรงสูง และมีปริมาณในธรรมชาติเกือบ 100% ดังนั้น สัญญาณจึงมีความแรงสูง ทำให้  $^1\text{H-NMR}$  สามารถตรวจหาได้ง่าย ยกเว้นในกรณีตัวอย่างมีปริมาณน้อยมาก และละลายในตัวทำละลายได้ไม่ดี สำหรับนิวคลีโอไอดที่มีปริมาณในธรรมชาติน้อย เช่น คาร์บอน-13 การวัด NMR สเปกตรัมก็ทำได้ยาก จึงต้องใช้วิธีการวัดหลายครั้ง และเอาสัญญาณทั้งหมดมารวมกัน ในกรณีนี้ สัญญาณรบกวน (noise) ก็จะถูกหักล้างออกไป ส่วนสัญญาณจริงของสเปกตรัมจะรวมกันเป็นสัญญาณที่สูงขึ้น

### 6.17 การเฉลี่ยสัญญาณ

การเฉลี่ยสัญญาณจะกระทำได้โดยการทำสเปกตรัมในรูปของ digital แล้วเอามารวมกันโดยใช้คอมพิวเตอร์ โปรตอน NMR อาจวัดสเปกตรัมเพียงไม่กี่ครั้ง (น้อยกว่า 1 นาที) แล้วเอาสัญญาณมารวมกันก็ได้  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัม แต่สำหรับ  $^{13}\text{C-NMR}$  นั้น ต้องใช้จำนวนครั้งในการวัดหลายครั้ง ขึ้นอยู่กับปริมาณของสารตัวอย่าง

### 6.18 การปรับปรุงความแรงของสัญญาณให้ดีขึ้น

การปรับปรุงความแรงของสัญญาณดูจากอัตราส่วนของ signal-to-noise และเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับรากที่สองของจำนวนครั้งในการวัด ดังนั้น การวัดรวมกัน 100 ครั้ง จะทำให้มีการเพิ่มขึ้นของสัญญาณ

10 เท่า สิ่งนี้เป็นข้อได้เปรียบของ pulsed FT-NMR ที่ดีกว่า CW-NMR ดังนั้น นิวคลีโอที่หายากต่าง ๆ ก็ สามารถตรวจวัดได้

## 6.19 สภาพไวในการวัดของ Multinuclear NMR

ในเครื่อง NMR สเปกโทรมิเตอร์นั้น ยิ่งแม่เหล็กมีขนาดใหญ่ ค่าอัตราส่วน signal-to-noise ก็จะได้ ยิ่งขึ้น ทำให้สามารถวัด NMR ของนิวคลีโอที่มีปริมาณน้อยในธรรมชาติได้ นอกจากนี้ ปริมาณของสาร ตัวอย่างที่ใช้ก็มีความสำคัญ โดยทั่วไปมักใช้หลอดแก้ว NMR ขนาด 5 มม. แต่เมื่อเพิ่มขนาดเป็น 10 มม. สภาพไว ในการวัดก็จะดีขึ้น ทั้งนี้เพราะในหลอดแก้วขนาด 10 มม. บรรจุสารตัวอย่างได้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม การใช้ หลอดแก้วขนาด 5 มม. ใน NMR probe ขนาด 10 มม. เป็นผลให้สภาพไวในการวัดลดลง เนื่องจากเกิดช่องว่าง ระหว่างขดลวดรับสัญญาณกับหลอดแก้วบรรจุสารตัวอย่าง

นอกจากขีดจำกัดต่าง ๆ ของเครื่อง NMR สเปกโทรมิเตอร์แล้ว สภาพไวในการวัดยังขึ้นอยู่กับปัจจัย ต่าง ๆ ดังนี้

### (1) ปริมาณที่มีในธรรมชาติ (Relative Abundance)

เนื่องจากนิวคลีโอบางชนิดเท่านั้นที่มีสมบัติทาง NMR ดังนั้น การวัด NMR สเปกตรัมของแต่ละ นิวคลีโอจึงต้องขึ้นกับปริมาณที่มีอยู่ในธรรมชาติ เช่น  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมวัดได้ยากกว่า  $^1\text{H}$ -NMR สเปกตรัม ถึง 100 เท่า ทำนองเดียวกัน  $^{17}\text{O}$ -NMR สเปกตรัมวัดยากกว่า  $^1\text{H}$ -NMR ถึง 3,000 เท่า

### (2) สภาพไวในการวัดและนิวเคลียร์แมกเนติกโมเมนต์

ความแรงของสัญญาณที่ทำให้เกิดขึ้นในขดลวดรับสัญญาณขึ้นอยู่กับความแรงของสนามแม่เหล็ก ที่นิวคลีโอทำให้เกิดขึ้น มักวัดเปรียบเทียบกับโปรตอน ดังสมการ

$$\text{สภาพไวในการวัดของนิวเคลียส A} = \left[ \frac{\mu \text{ of A}}{\mu \text{ of H}} \right]^3 \times \frac{(I + 1)/I^2 \text{ ของ A}}{(I + 1)/I^2 \text{ ของ H}}$$

ดังนั้น เมื่อกล่าวถึงสภาพไวในการวัดของคาร์บอน  $-^{13}\text{C}$  เป็น  $1.59 \times 10^{-2}$  เท่าของโปรตอน หมายความว่า การเปรียบเทียบนั้นกระทำที่ความแรงของสนามแม่เหล็กเท่ากัน อุณหภูมิเท่ากัน และจำนวนนิวคลีโอใน ตัวอย่างนั้นเท่ากัน นั่นคือ เปรียบเทียบโปรตอน 1 ตัวกับคาร์บอน  $-^{13}\text{C}$  1 ตัว และเมื่อคูณค่าสภาพไวใน การวัดของนิวเคลียส A ด้วยค่าปริมาณที่มีในธรรมชาติ (natural abundance) จะได้ค่าสภาพไวสัมบูรณ์ (absolute sensitivity)

## 6.20 วงจรความถี่คลื่นวิทยุ

### (1) แหล่งความถี่ของคลื่นวิทยุใน Multinuclear NMR

ใช้ crystal oscillator ซึ่งทำให้เกิดความถี่ที่ถูกต้องและสม่ำเสมอ (คล้ายผลึกควอทซ์ในนาฬิกา) ความถี่เบื้องต้นนั้นจะถูกขยายด้วยอิเล็กทรอนิกส์ ทำให้เกิดโอเวอร์โทน (overtones) ซึ่งสิ่งเหล่านี้จะถูก



เปลี่ยนแปลงอีกด้วย oscillator อื่นที่ให้ความถี่คลื่นวิทยุที่รับฟังได้ (audio-frequency) ดังนั้น ผลที่ได้สุดท้าย จึงเป็น side-bands 1 คู่ ที่อยู่ห่างจากความถี่คลื่นวิทยุอันเดิม หรือโอเวอร์โทนของมัน เป็นระยะทางบวกและลบ เท่ากับความถี่ของคลื่นวิทยุที่รับฟังได้ เนื่องจาก oscillator ที่ทำให้เกิดความถี่ของคลื่นวิทยุที่รับฟังได้สามารถควบคุมได้อย่างดี ดังนั้น จึงสามารถทำให้ side-band ทั้งคู่เคลื่อนออกจากกึ่งกลางได้อย่างถูกต้องแน่นอน การขยายด้วยอิเล็กทรอนิกส์ร่วมกับการผสม side-band ทำให้เกิดความถี่ต่าง ๆ อย่างมากมาย ซึ่งจำเป็น สำหรับ multinuclear NMR (จาก 7 ถึง 100 MHz ที่ 2.35 เทสลา) นอกจากนี้แล้ว ความถี่ยังสามารถสร้างขึ้นมาจาก digital synthesiser โดยเริ่มต้นจาก 10 MHz และใช้เทคนิคทาง digital ในการขยายและการผสมให้ได้ความถี่ที่ต้องการ

## (2) การตรวจวัดด้วยขดลวดเดี่ยวและขดลวดไขว้

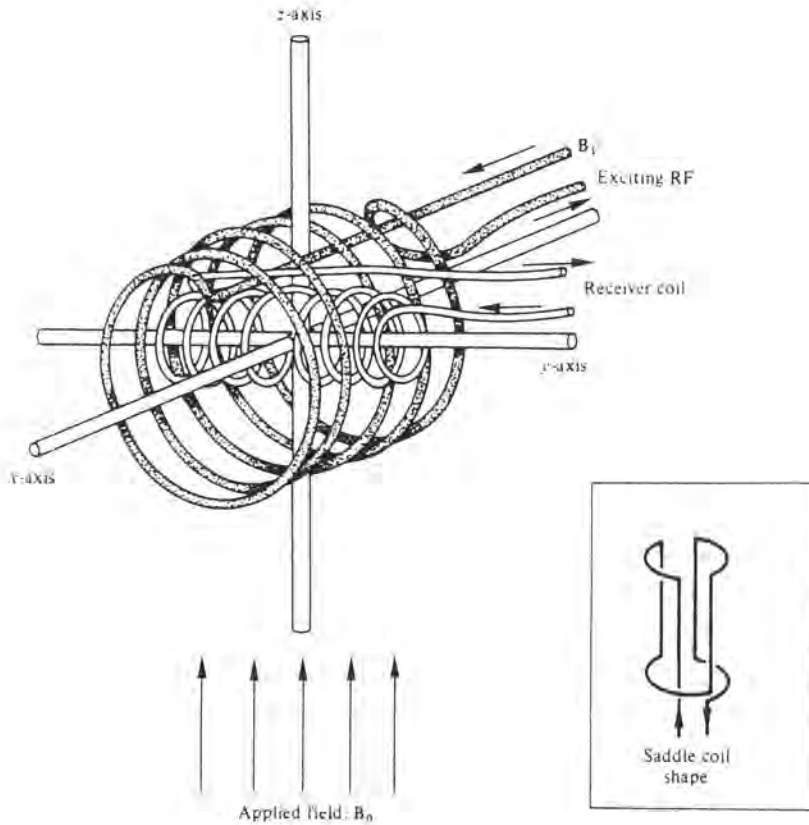
ในการตรวจวัดปรากฏการณ์ทาง NMR นั้นมี 2 วิธี ซึ่งพัฒนามาจากการทดลองของ Purcell และ Bloch

### 2.1 Radio-frequency Bridge

เป็นวงจรที่ทำงานโดยใช้ขดลวดจาก radio frequency เพียงอันเดียวขดอยู่รอบตัวอย่าง เมื่อเกิดเรโซแนนซ์จะทำให้เกิดความไม่สมดุลขึ้นในขดลวดนั้นอันเนื่องมาจากการเกิดสนามแม่เหล็กขึ้นในตัวอย่าง และความไม่สมดุลนี้สามารถตรวจวัดได้ด้วยวงจรของ radio-frequency detector ซึ่งหลักการอันนี้เป็นแบบเดียวกันกับวงจรใน Wheatstone Bridge ที่ใช้ในการวัดความต้านทาน ซึ่งเป็นการทดลองของ Purcell และเป็นที่ยอมรับกันใช้ใน NMR สเปกโทรมิเตอร์ในสมัยปัจจุบันนี้

### 2.2 Nuclear Induction

Bloch ใช้เทคนิคอันนี้ในการตรวจวัดปรากฏการณ์ทาง NMR เป็นครั้งแรกของเขา ซึ่งอาศัยหลักการที่ว่า การเหนี่ยวนำทางแม่เหล็กไฟฟ้ามีการส่งผ่านพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าจากกระแสลัดที่วิ่งผ่านเข้าไปในเส้นลวดไปยังขดลวดที่อยู่ใกล้กัน ซึ่งวางตั้งฉากกับขดลวดอันแรก Bloch ได้แสดงให้เห็นว่า พลังงานที่ส่งผ่านนี้ได้รับผลกระทบจากสนามแม่เหล็กในนิวคลีไอของสารตัวอย่างที่วางอยู่ระหว่างขดลวดทั้งสอง เมื่อกระแสที่เกิดขึ้นในขดลวดอันแรกตรงกับการเกิดเรโซแนนซ์ของนิวคลีไอจากรูปที่ 6.14 นิวคลีไอจะถูกกระตุ้นด้วย RF ในขดลวดอันแรกที่พันรอบแกน X และตรวจวัด nuclear induction ในขดลวดอันที่สองที่พันอยู่รอบแกน Y โดยที่ทิศทางของสนามแม่เหล็ก ( $B_0$ ) อยู่ในแนวแกน Z ขอให้สังเกตว่าสนามแม่เหล็กที่เกิดจาก RF คือ  $B_1$  ดังนั้น การออกแบบขดลวดเพื่อให้ได้ความถี่ที่ต้องการและอยู่ใกล้สารตัวอย่างที่สุดจึงทำได้ค่อนข้างยาก ความถี่ของคลื่นวิทยุที่ต้องการจะขึ้นอยู่กับจำนวนรอบของขดลวด และลักษณะของขดลวดจะเป็นตัวกำหนดว่าขดลวดอยู่ใกล้สารตัวอย่างมากน้อยแค่ไหน ลักษณะของขดลวดยังขึ้นอยู่กับลักษณะการวางแม่เหล็ก ถ้าขดลวดอยู่ในแกนเดียวกันกับหลอดตัวอย่างและตั้งฉากกับแนวแกนของขดลวดจะใช้ขดลวดที่มีรูปร่างแบบอานม้า (saddle coil shape) ดังแสดงในรูปที่ 6.14



รูปที่ 6.14 ลักษณะของ coil ที่ตัดกันใน NMR probe  $B_0$  แสดงตามแกน Z การกระตุ้น ( $B_1$ ) จะส่งผ่านตามแกน x สัญญาณ NMR ตรวจวัดได้ตามแกน Y

นอกจากนี้แล้วรอบหลอดตัวอย่างยังต้องมีขดลวด decoupler ซึ่งการทำงานที่ดีที่สุดจะต้องมีการออกแบบจำนวนรอบและมีลักษณะที่เหมาะสม ดังนั้นจะเห็นได้ว่ารอบหลอดตัวอย่างขนาด 5 มม. แทบจะไม่มีที่ว่างอยู่เลย การออกแบบ probe เพื่อจะให้วัดได้ทุกนิวคลีไอใน probe เดียวกันจึงเป็นไปได้ยาก เนื่องจากปัญหาเรื่องการออกแบบและขีดจำกัดของสภาพไวในการวัด

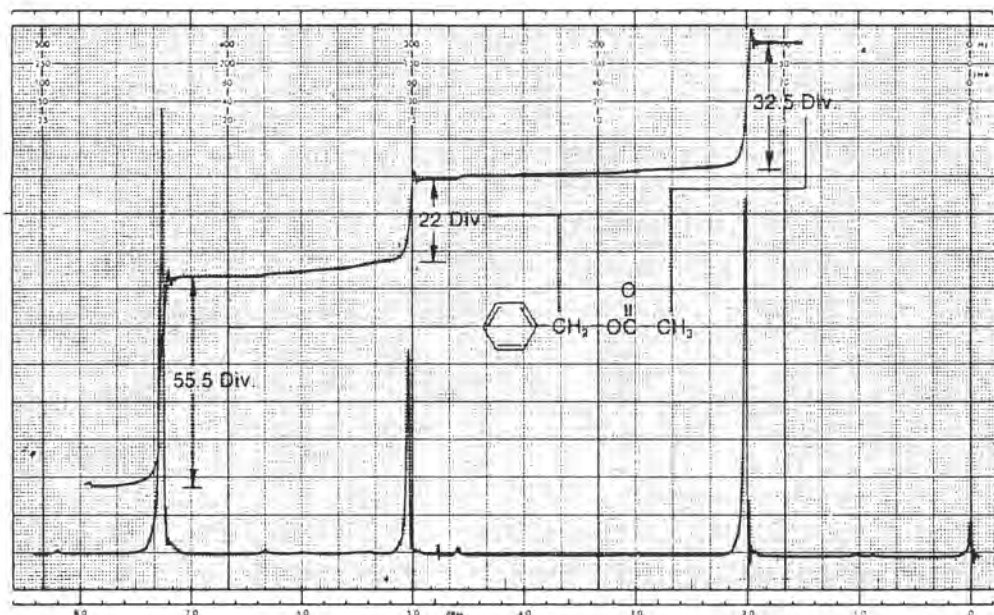
### (3) Forced Induction และ Free Induction

เมื่อมีกระแส RF ผ่านไปตามขดลวดในแกน X อย่างต่อเนื่อง จะทำให้เกิดนิวเคลียสรีอินดักชันเป็นสัญญาณที่เกิดอย่างต่อเนื่องในแกน Y เรียกว่าเกิด forced induction

ถ้า RF นั้นอยู่ในลักษณะเป็น pulse เมื่อ pulse สิ้นสุดลง นิวเคลียสรีอินดักชันก็ยังคงเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องอีกช่วงเวลาหนึ่ง ถึงแม้จะไม่มีอิทธิพลของ RF อีกต่อไป อย่างนี้เรียกว่า free induction ซึ่งจะสลายตัวแบบ exponential เมื่อบันทึกสัญญาณแบบนี้เรียก interferogram นี้ว่า free induction decay (FID)

## 6.21 โปรตอน NMR สเปกตรัม

โปรตอนทุกตัวในโมเลกุลที่มีความเท่าเทียมกันทางเคมีจะมี chemical shift ที่เดียวกัน เช่น โปรตอนทุกตัวของ TMS จะเกิดเรโซแนนซ์ที่เดียวกัน ในทำนองเดียวกัน โปรตอนทุกตัวในเบนซีนก็จะเกิดเรโซแนนซ์ที่เดียวกัน ดังนั้น ใน NMR สเปกตรัม สารแต่ละตัวจะมีเพียงพีกเดียว โปรตอนทุกตัวเรียกว่ามี chemically equivalent ในทางตรงกันข้าม ถ้าโมเลกุลมีโปรตอนมากกว่า 1 ชนิดที่ไม่เท่าเทียมกันทางเคมี NMR สเปกตรัมจะมีหลายพีก ดังรูปที่ 6.15



รูปที่ 6.15 แสดงการหา integral ratios ของเบนซิลอะซิเตต benzyl acetate

ในรูปที่ 6.15 นี้แสดง <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของเบนซิลอะซิเตต ซึ่งมีโปรตอนแตกต่างกันอยู่ 3 กลุ่ม คือ โปรตอนในวงแหวนเบนซีน (5 H), โปรตอนในหมู่ -CH<sub>2</sub> (2 H) และโปรตอนในหมู่ -CH<sub>3</sub> (3 H)

จากรูปนี้จะเห็นได้ว่า NMR มีประโยชน์อย่างมากมาใช้ในการให้ข้อมูลเกี่ยวกับชนิดของโปรตอนที่มีความแตกต่างกันทางเคมีในโมเลกุลของสาร ใน NMR สเปกตรัม พื้นที่ใต้พีกจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนของไฮโดรเจนที่ทำให้เกิดพีกนั้น ๆ เช่น NMR ของเบนซิลอะซิเตตจะมีสัดส่วนของพีกทั้งสามเป็น 5:2:3 ซึ่งสอดคล้องกับจำนวนโปรตอนของแต่ละพีกนั้น ดังนั้น <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัม นอกจากจะบอกถึงชนิดของโปรตอนต่าง ๆ ที่มีอยู่ในโมเลกุลนั้นแล้ว ยังบอกอีกว่าสัดส่วนของโปรตอนเหล่านั้นเทียบกันเป็นอย่างไร หากทราบสูตรโมเลกุลก็สามารถบอกได้ทันทีว่าแต่ละพีกมีกี่โปรตอน

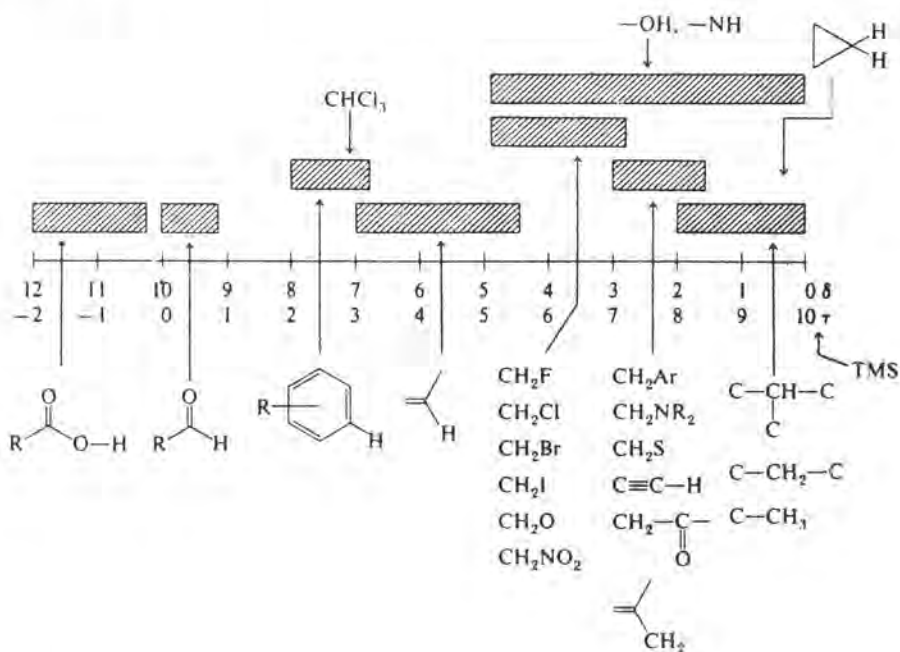
เครื่อง NMR มีความสามารถในการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีกแต่ละพีกและเปรียบเทียบกับความสูงของค่าอินทิกรัลเป็นเพียงค่าเปรียบเทียบเท่านั้น ตัวอย่างเช่น ในสเปกตรัมของเบนซิลอะซิเตต สัดส่วนของโปรตอนต่าง ๆ เป็นดังนี้ คือ

$$\frac{55.5 \text{ ช่อง}}{22.0 \text{ ช่อง}} = 2.52, \quad \frac{22.0 \text{ ช่อง}}{22.0 \text{ ช่อง}} = 1.00, \quad \frac{32.5 \text{ ช่อง}}{22.0 \text{ ช่อง}} = 1.48$$

ดังนั้น สัดส่วนของโปรตอนแต่ละชนิด คือ 2.52, 1.00, 1.48 ถ้าเราสมมติว่าพีคที่ 5.1 ppm มี 2 โปรตอน เมื่อนำ 2 ไปคูณสัดส่วนแล้วตัดเศษค่าที่ได้ ก็จะได้ผลว่าสัดส่วนโปรตอนในโมเลกุลของสารนี้คือ 5 : 2 : 3 เพราะฉะนั้น พีคที่ 7.3 ppm มี 5 โปรตอน จึงมาจากส่วนของแอมโรมาติก พีคที่ 2.0 ppm มี 3 โปรตอน เป็นของหมู่เมทิล และพีคที่ 5.1 ppm มี 2 โปรตอน มาจากหมู่เบนซิลโปรตอน ขอให้สังเกตว่าค่าอินทิเกรตเป็นเพียงสัดส่วนเปรียบเทียบเท่านั้น ไม่ใช่จำนวนที่แท้จริงของโปรตอนในแต่ละพีค

## 6.22 สภาพแวดล้อมทางเคมี และ Chemical Shift

ถ้าหากโปรตอนทุกตัวเกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งเดียวกัน NMR ก็คงจะมีประโยชน์น้อย อย่างไรก็ตาม โปรตอนแต่ละชนิดนอกจากจะมี chemical shift ต่างกันแล้ว ค่า chemical shift ยังเป็นลักษณะเฉพาะตัวของโปรตอนแต่ละชนิดอีกด้วย ดังนั้น ค่า chemical shift จึงเป็นสิ่งที่บอกที่สำคัญถึงชนิดของโปรตอนที่อยู่ในโมเลกุลนั้น เช่น หมู่เมทิลที่ต่ออยู่กับหมู่คาร์บอนิลจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ประมาณ 2.1 ppm แอมโรมาติกโปรตอนจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ประมาณ 7-8 ppm เป็นต้น รูปที่ 6.16 แสดงค่า chemical shift ของโปรตอนชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 6.16 แสดงแผนภาพความสัมพันธ์ง่าย ๆ ของโปรตอน chemical shift values

## 6.23 ไโดอะแมกเนติกชิลด์ดิ้งเฉพาะที่ (Local Diamagnetic Shielding)

### ผลของอิเล็กโทรเนกาติวิตี (Electronegativity Effects)

แนวโน้มของค่า chemical shift สามารถอธิบายได้ง่าย เมื่อพิจารณาหมู่แทนที่บนคาร์บอน ซึ่งโปรตอนที่สนใจเกาะอยู่ ค่า chemical shift เพิ่มขึ้นเมื่ออิเล็กโทรเนกาติวิตีของธาตุที่ต่ออยู่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 6.3 และ 6.4 จำนวนหมู่ที่เข้าแทนที่ และระยะห่างของหมู่แทนที่ก็มีผลต่อค่า chemical shift เช่นเดียวกัน (ดูตารางที่ 6.4) ซึ่งจะเห็นว่าอิทธิพลของหมู่แทนที่มีผลน้อยมากต่อโปรตอนที่ห่างออกไปมากกว่า 3 คาร์บอน

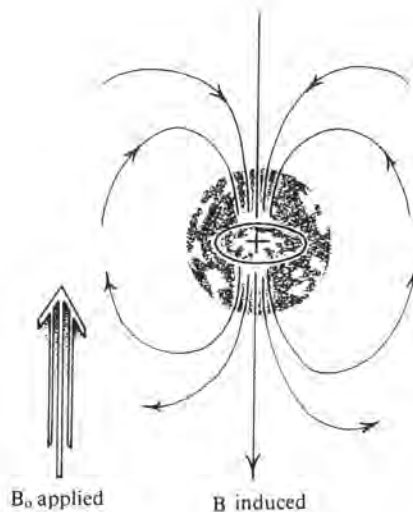
ตารางที่ 6.3 แสดง dependence ของ chemical shift ของ  $\text{CH}_3\text{X}$  ต่อ element X

Compound $\text{CH}_3\text{X}$	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_4$	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
Element X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Electronegativity of X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Chemical shift	$\delta$ 4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0
	$\tau$ 5.74	6.60	6.95	7.32	7.84	9.77	10

ตารางที่ 6.4 แสดงผลของการแทนที่ (substitution effects)

	$\text{CHCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$-\text{CH}_2\text{Br}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
$\delta$	2.27	5.30	3.05	3.30	1.69	1.25
$\tau$	2.73	4.70	6.95	6.70	8.31	8.75

ผลของอิเล็กโทรเนกาติวิตีอธิบายได้ดังนี้ คือ เมื่อคาร์บอนอะตอมมีหมู่แทนที่ที่ดึงอิเล็กตรอนจะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบโปรตอนที่ต่ออยู่กับคาร์บอนลดลง ซึ่งอิเล็กตรอนเหล่านี้จะเป็นตัวที่ทำหน้าที่ห้อมล้อมโปรตอนเอาไว้ เรียกว่า “ชิลด์ (shield)” โปรตอนจากสนามแม่เหล็กที่ใช้ ผลนี้เรียกว่า ไโดอะแมกเนติกชิลด์ดิ้งเฉพาะที่ ดังแสดงในรูปที่ 6.17



รูปที่ 6.17 แสดง local diamagnetic shielding ของโปรตอน  
เนื่องจาก valence electrons ของมัน

โปรตอนที่ถูกบังน้อยที่สุด คือ โปรตอนที่อยู่กับหมู่คาร์บอกซิลิก โปรตอนเหล่านี้จะเกิดเรโซแนนซ์ในช่วง 10–12 ppm ทั้งนี้เป็นเพราะผลเนื่องจากเรโซแนนซ์และผลจากอิเล็กโตรเนกาติวิตีดึงอิเล็กตรอนของออกซิเจน



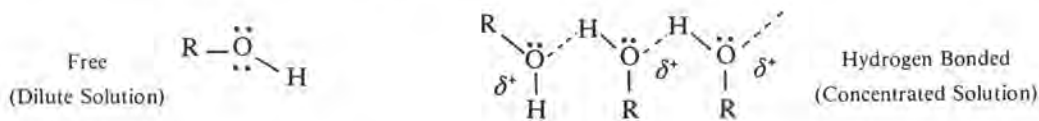
### 6.24 การเกิดพันธะไฮโดรเจนและไฮโดรเจนที่แลกเปลี่ยนได้

โปรตอนที่เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ (เช่น โปรตอนในหมู่ไฮดรอกซิล หรือโปรตอนในหมู่อะมิโน) จะเกิดเรโซแนนซ์ได้หลายตำแหน่ง ดังแสดงในตารางที่ 6.5

ตารางที่ 6.5 แสดงช่วงที่สำคัญเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลง chemical shift ของโปรตอน

Acids	RCOOH	10.5 – 12.0 ppm
Phenols	ArOH	4.0 – 7.0
Alcohols	ROH	0.5 – 5.0
Amines	RNH <sub>2</sub>	0.5 – 5.0
Amides	RCONH <sub>2</sub>	5.0 – 8.0
Enols	CH=CH-OH	≥ 15

จะพบว่ามีพันธะไฮโดรเจนมาก โปรตอนก็จะถูกปิดบังน้อยลง ทำให้เกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งสูงขึ้น เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและอุณหภูมิ ยิ่งสารละลายมีความเข้มข้นมากยิ่งมีพันธะไฮโดรเจนมาก ดังนั้น ในสารละลายเข้มข้นโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ 4–5 ppm แต่ในสารละลายเจือจาง (อาจไม่มีพันธะไฮโดรเจนเลย) โปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ 0.5–1.0 ppm

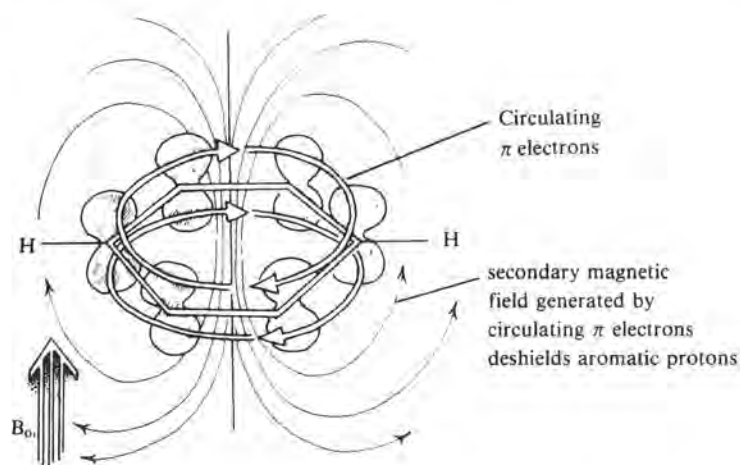


นอกจากนี้ ไฮโดรเจนซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนกับตัวทำละลายได้ หรือแลกเปลี่ยนในระหว่างกันเอง จะเกิดเรโซแนนซ์ได้ในที่ต่าง ๆ เช่นเดียวกับโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิล

### 6.25 แมกเนติกแอนไอโซโทรปี (Magnetic Anisotropy)

ผลกระทบที่สำคัญของแอนไอโซโทรปีในโมเลกุลของสารอินทรีย์เกิดขึ้นจากการที่  $\pi$  อิเล็กตรอน เกิดอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กที่ใช้ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง  $\pi$  อิเล็กตรอนของพันธะคาร์บอน-คาร์บอน และคาร์บอน-ออกซิเจน

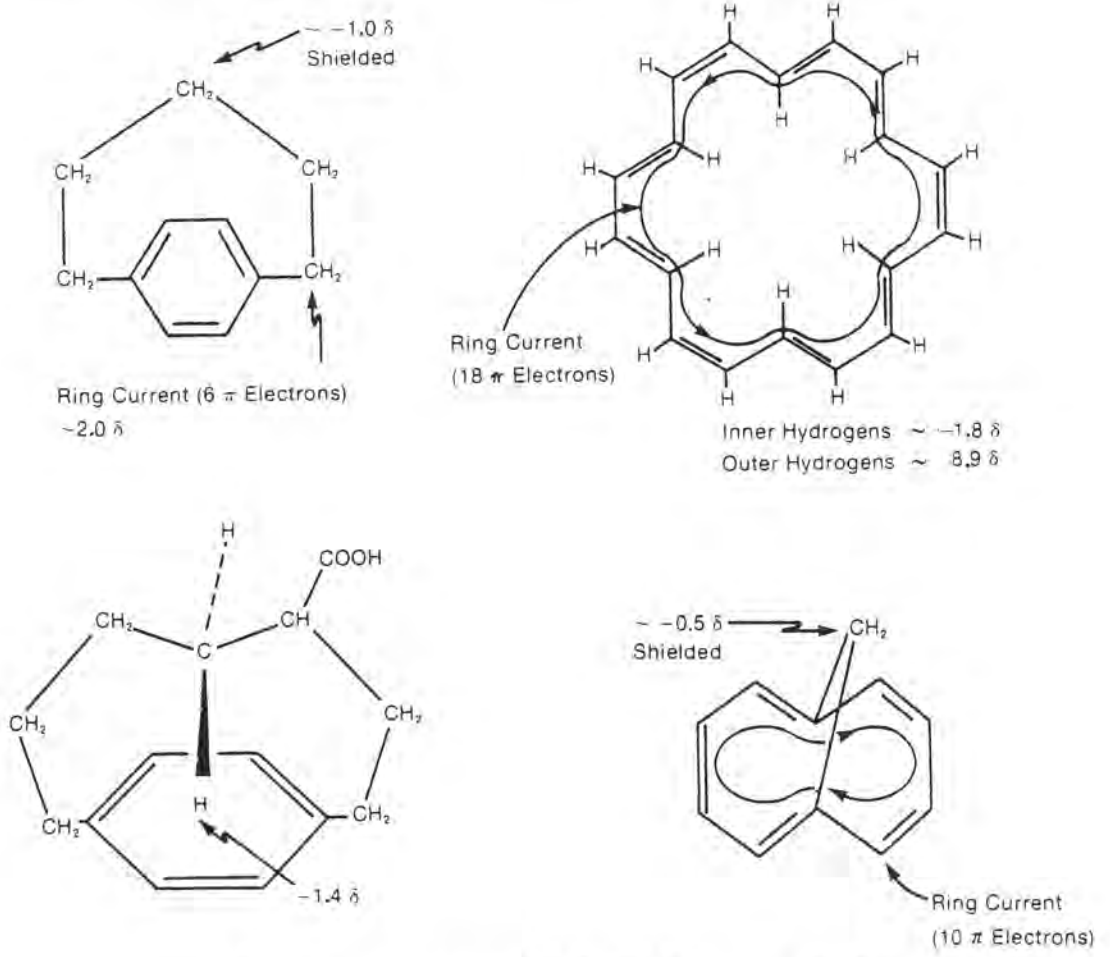
เมื่อนำเบนซีนไปวางในสนามแม่เหล็ก  $\pi$  อิเล็กตรอนของเบนซีนจะถูกเหนี่ยวนำให้เคลื่อนที่รอบวงแหวนเบนซีน การหมุนวนแบบนี้เรียกว่า ring current ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นวง ก็จะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กครอบคลุมพื้นที่มากพอที่จะทำให้มีผลต่อการปิดบังของไฮโดรเจนในวงแหวนเบนซีนดังรูปที่ 6.18



รูปที่ 6.18 แสดงไดอะแมกเนติกแอนไอโซโทรปีในเบนซีน

ส่วนบริเวณรอบนอกสนามแม่เหล็กอยู่ในทิศทางเดียวกับ  $B_0$  ดังนั้น โปรตอนในบริเวณนี้ได้รับสนามแม่เหล็กอีกเพียงเล็กน้อยก็เกิดเรโซแนนซ์ได้เรียกว่าเกิด deshielding ส่วนบริเวณในวงแหวนเส้นสนามแม่เหล็กอยู่ในทิศทางตรงข้ามกับ  $B_0$  ทำให้ต้องใช้สนามแม่เหล็ก  $B_0$  มากขึ้น ในการทำให้โปรตอนที่อยู่ในบริเวณนี้เกิดเรโซแนนซ์ เรียกว่าเกิด shielding

ไฮโดรเจนในวงแหวนเบนซีนจะถูก deshield ด้วย diamagnetic anisotropy คำว่า isotropic effect ในเรื่องของแม่เหล็กไฟฟ้าหมายถึงผลที่เกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ หรือมีการกระจายตัวเป็นรูปทรงกลม คำว่า anisotropic จึงหมายถึงผลที่เกิดขึ้นอย่างไม่สม่ำเสมอ สนามแม่เหล็กที่เกิดขึ้นแกว่งเบนซีนจะเกิดความไม่สม่ำเสมอขึ้นในบริเวณใกล้โมเลกุลของเบนซีน ทั้งนี้เนื่องจากอิเล็กตรอนในวงแหวนเบนซีนเกิดอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กที่ใช้ ดังนั้น โปรตอนที่ต่ออยู่กับวงแหวนเบนซีนจึงได้รับอิทธิพลของสนามแม่เหล็ก 3 แหล่ง คือ จากสนามแม่เหล็กที่ได้รับจากเครื่อง NMR แหล่งที่ 2 จากสนามแม่เหล็กกำลังอ่อนที่เกิดจากวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่อยู่รอบโปรตอน และแหล่งที่ 3 จากสนามแม่เหล็กที่เกิดจากอิเล็กตรอนในวงแหวนเบนซีน ซึ่ง



รูปที่ 8.19 แสดงผลของแอนไอโซโทรปีในโมเลกุลบางชนิดจริง ๆ

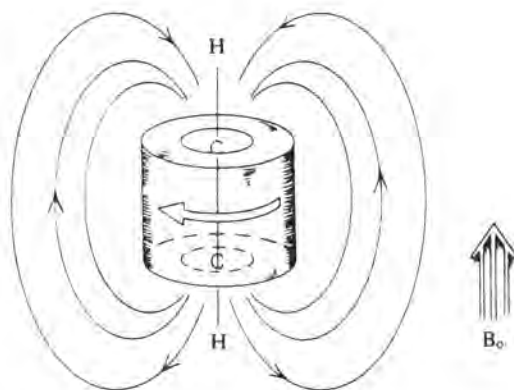


เป็นสนามแม่เหล็กที่ไม่สม่ำเสมอ และโปรตอนของวงแหวนเบนซีนบังเอิญอยู่ในบริเวณ deshield ของสนามแม่เหล็กนี้ จึงทำให้โปรตอนของเบนซีนเกิดเรโซแนนซ์ที่ประมาณ 7.27 ppm ซึ่งนับได้ว่าสูงกว่าของโปรตอนส่วนใหญ่

เนื่องจากโปรตอนของหมู่เมทิลที่ต่ออยู่กับวงแหวนเบนซีนก็จะได้รับอิทธิพลจาก ring current เช่นเดียวกัน ดังนั้นหมู่เมทิลของทอลูอีนจึงเกิดเรโซแนนซ์ที่ 2.3 ppm (ในขณะที่หมู่  $\text{CH}_3-$  ของอะไซคลิก (acyclic) พอลิอินเกิดเรโซแนนซ์ที่ 2.0 ppm)

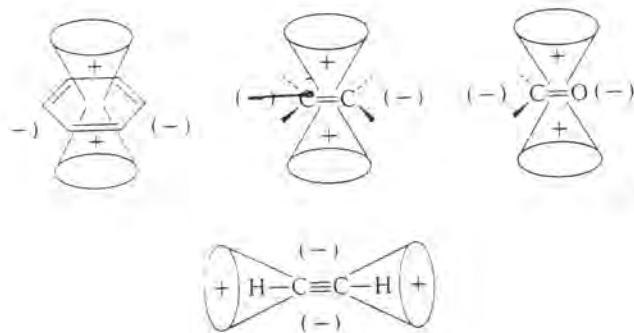
แต่ถ้าโปรตอนอยู่ที่ตรงกลางของวงแหวนเบนซีน จะพบว่าโปรตอนนี้จะถูก shield เนื่องจากทิศทางของสนามแม่เหล็กอื่นเนื่องมาจาก ring current อยู่ในทิศทางตรงกันข้ามกับทิศทางของสนามแม่เหล็กที่ใช้ ( $B_0$ ) ดังแสดงในรูปที่ 6.19

ทุก ๆ โมเลกุลที่มี  $\pi$  อิเล็กตรอนจะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กแบบ anisotropic ในโมเลกุลของอะเซทีลีน สนามแม่เหล็ก  $B_0$  ทำให้การหมุนของ  $\pi$  อิเล็กตรอนรอบแกนโมเลกุลเกิดเป็นสนามแม่เหล็กแบบ anisotropic ที่มีเส้นแรงอยู่ในแนวแกน ดังนั้น อะเซทีลีนโปรตอนจึงถูก shield และเกิดเรโซแนนซ์ที่ 2–3 ppm ดังแสดงในรูปที่ 6.20



รูปที่ 6.20 แสดงไดอะแมกเนติกแอนไอโซโทรปีในอะเซทีลีน

โปรตอนที่ต่ออยู่กับพันธะคู่และโปรตอนที่ต่ออยู่กับหมู่คาร์บอนิลก็ได้รับผลจากสนามแม่เหล็กแบบแอนไอโซโทรปีเช่นเดียวกัน ขนาดและทิศทางของการ shield หรือ deshield ขึ้นกับโครงสร้างของโมเลกุล ซึ่งสรุปออกมาได้ดังแสดงในรูปที่ 6.21



รูปที่ 6.21 แสดงสาเหตุจากการมี  $\pi$ -electrons ในโมเลกุลที่มี multiple bond ทำให้เกิดแอนไอโซโทรปี

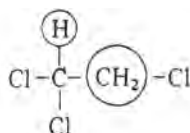
### 6.26 กฎ Spin-Spin Splitting ( $N + 1$ )

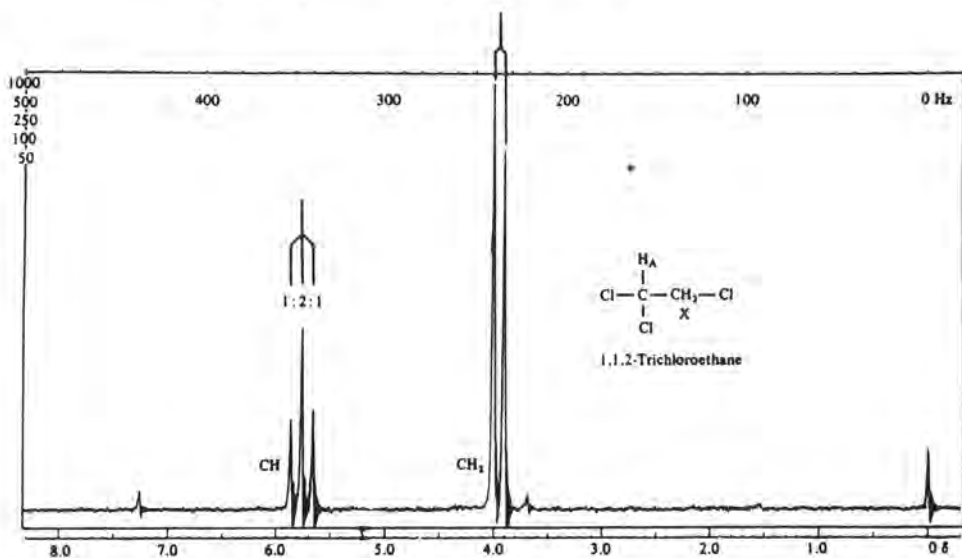
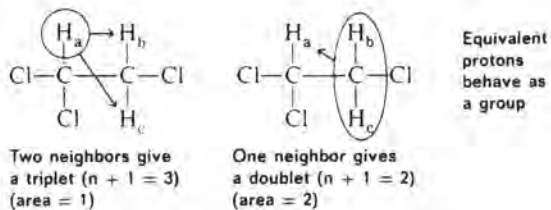
ในการแปลความหมายของ NMR สเปกตรัม นอกจากจะพิจารณาจากตำแหน่งของ chemical shift และค่าอินทิเกรชันแล้ว ยังต้องพิจารณาจากลักษณะการแยก (splitting) ของพีคด้วย โดยทั่วไปพบว่าโปรตอนจะเกิดการ coupling กับโปรตอนข้างเคียง เกิดเป็นปรากฏการณ์ที่เรียกว่า spin-spin coupling หรือ spin-spin splitting ปรากฏการณ์เช่นนี้ไม่จำเป็นต้องเกิดกับโปรตอนเท่านั้น อาจเกิดกับนิวคลีโออื่นก็ได้ เช่น กับ  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  เป็นต้น ถ้าเป็นการเกิดการ coupling ระหว่างนิวคลีโอชนิดเดียวกัน เช่น  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  หรือ  $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$  เรียกว่า homonuclear coupling แต่ถ้าเกิดขึ้นระหว่างนิวคลีโอต่างชนิดกัน เช่น  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C} - ^{19}\text{F}$ ,  $^{19}\text{F} - ^{31}\text{P}$  เรียกว่า heteronuclear coupling

จำนวนพีคที่เกิดจาก spin-spin splitting หรือเรียกว่า multiplicity ของพีค สามารถคาดคะเนได้จากกฎ  $n + 1$  เมื่อ  $n$  คือจำนวนโปรตอนข้างเคียง อย่างไรก็ตาม กฎนี้ใช้ได้กับนิวคลีโอที่มีค่า  $I = \frac{1}{2}$  เท่านั้น ถ้า  $I$  มากกว่า  $\frac{1}{2}$  ต้องใช้สูตรทั่วไป คือ  $2nI + 1$

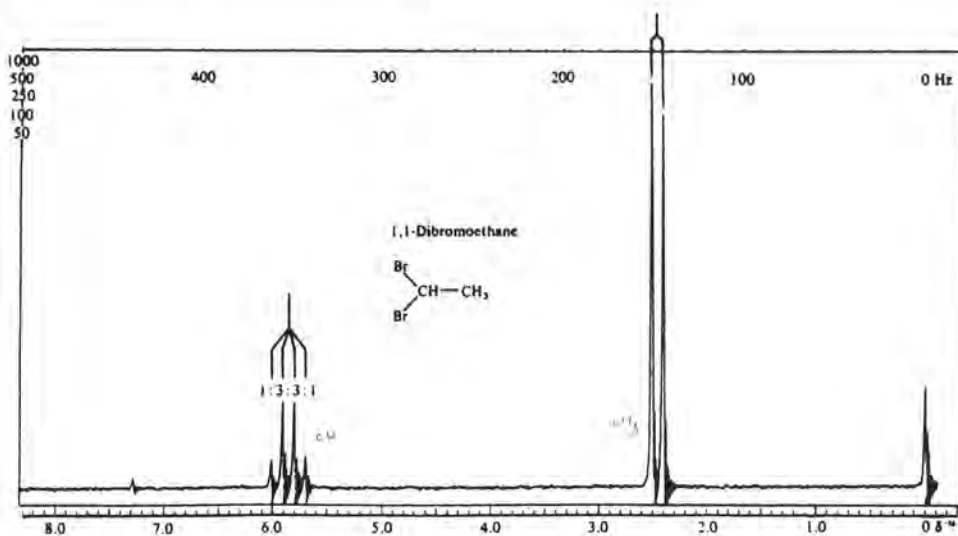
ดังนั้น ในโปรตอน NMR สเปกตรัมของ 1,1,2-ไตรคลอโรอีเทน (ดังรูปที่ 6.22) โปรตอนในหมู่  $\text{CH}_2$  - มีโปรตอนข้างเคียง 1 โปรตอน ดังนั้นจึงแยกออกเป็น 2 พีค (doublet) นั่นคือ  $(n + 1) = 2$  สำหรับโปรตอนในหมู่  $\text{CH}$  นั้น เห็นโปรตอนข้างเคียงมี 2 โปรตอน จึงแยกออกเป็น 3 พีค (triplet) คือ  $(n + 1) = 3$  ขอให้สังเกตว่าอินทิเกรชันของหมู่พีคทั้งสองยังเป็น 2 : 1 ตรงกับสัดส่วนโปรตอนของหมู่

ทำนองเดียวกัน กฎ  $n + 1$  ก็ยังคงเป็นจริงในสเปกตรัมของสารอื่นด้วย (ดังรูปที่ 6.23-6.25) การแยกของพีคในตัวอย่างเหล่านี้เรียกว่าเป็น first order spectra แต่ในบางกรณี NMR สเปกตรัมอาจซับซ้อนเนื่องจากปัจจัยอื่น และกฎนี้ไม่อาจใช้ได้ สเปกตรัมเหล่านั้นเรียกว่า second order spectra

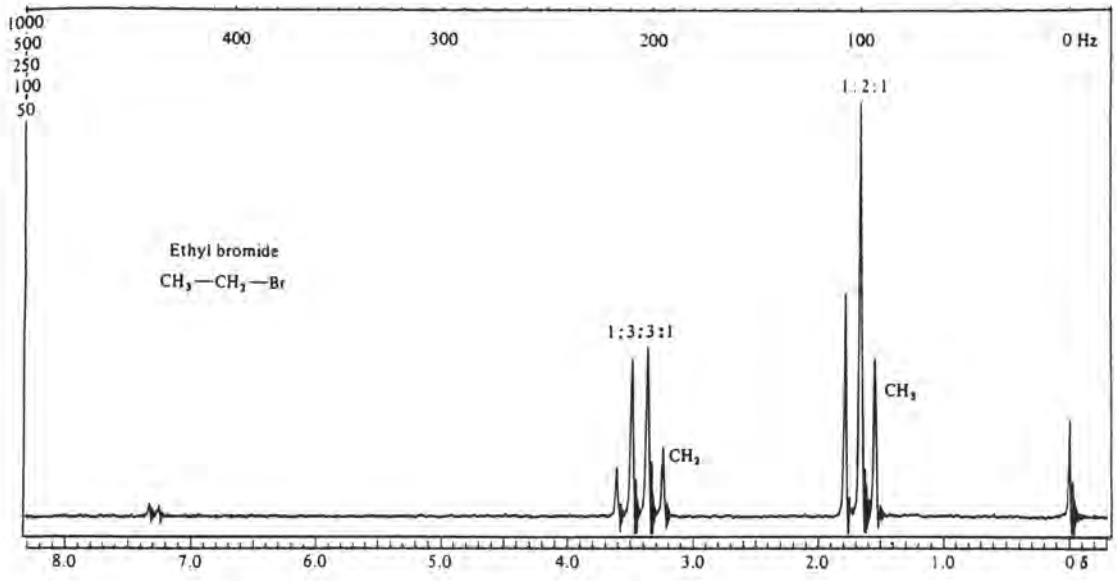




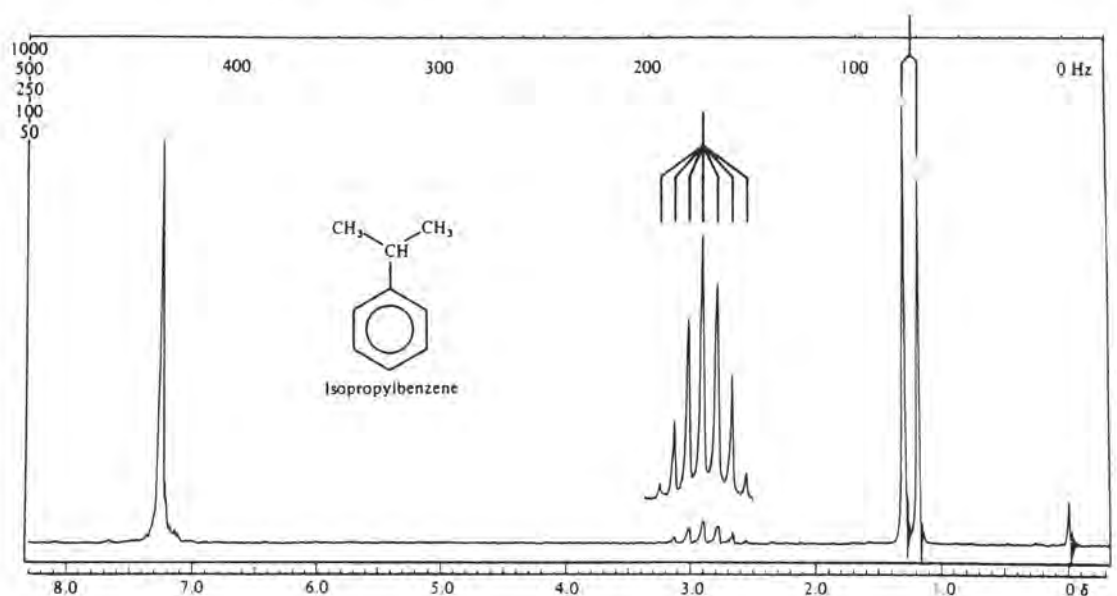
รูปที่ 6.22 แสดง  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของ 1,1,2-ไตรคลอโรอีเทน (60 MHz ในฟลักเล็ก ๆ ที่ 7.3 ppm เป็น  $\text{CHCl}_3$  ที่เจือปนอยู่เล็กน้อย)



รูปที่ 6.23 แสดง  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของ 1,1 ไดโบรมออีเทน (60 MHz in  $\text{CDCl}_3$ )



รูปที่ 8.24 แสดง  $^1\text{H}$  NMR ของเอทิลโบรไมด์ (60 MHz ใน  $\text{CDCl}_3$ )



รูปที่ 8.25 แสดง  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของไอโซโพรพิลเบนซีน (60 MHz ใน  $\text{CDCl}_3$ )

หมู่แทนที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงกว่าคาร์บอนจะช่วยลดความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบโปรตอน ผลเช่นนี้เรียกว่า "ดีชีลด์ (deshield)" โปรตอน ยังมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีมากก็จะดึงอิเล็กตรอนได้มาก ดังนั้น โปรตอน จะมี chemical shift สูง

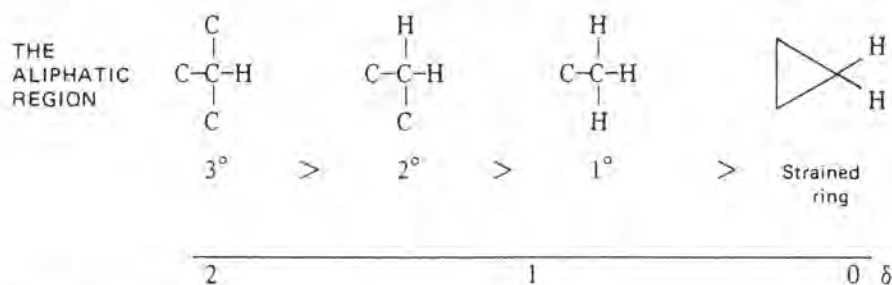
## ผลของการไฮบริไดเซชัน (Hybridization effect)

### “sp<sup>3</sup>” ไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนที่ต่ออยู่กับ sp<sup>3</sup> คาร์บอน ไม่ว่าจะเป็น C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>2</sub>-C, C-CH-C หรือ

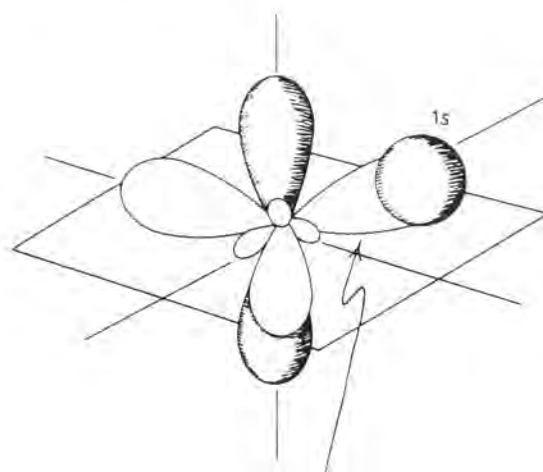
cycloalkane ไฮโดรเจนทุกตัวจะมีเรโซแนนซ์อยู่ในช่วงจาก 0 ถึง 2 ppm หมู่เมทิล (-CH<sub>3</sub>) ที่ต่ออยู่กับ sp<sup>3</sup> คาร์บอนจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ 1 ppm หมู่เมทิลีน (-CH<sub>2</sub>) ที่ต่ออยู่กับ sp<sup>3</sup> คาร์บอน จะเกิดเรโซแนนซ์ในช่วง 1.2-1.4 ppm เมธิน (=CH-) ไฮโดรเจนเกิดเรโซแนนซ์ที่ประมาณ 2 ppm แต่ถ้าไฮโดรเจนที่อยู่บน sp<sup>3</sup> คาร์บอน ต่ออยู่กับเอเทอร์อะตอม (-O-CH<sub>2</sub>- เป็นต้น) หรือกับ sp<sup>2</sup> คาร์บอน (เช่น  $\text{C}=\text{C}-\text{CH}-$ ) หมู่ -CH+ - จะมีค่า chemical shift สูงกว่านี้ ในทำนองเดียวกัน ถ้าหมู่เมทิลีนนั้นอยู่ในวงแหวนที่มีความเค้น (strained) เช่น ในหมู่ไซโคลโพรเพน จะเกิดเรโซแนนซ์ในช่วง 0-1 ppm

แผนภาพข้างล่างนี้แสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์ดังกล่าว

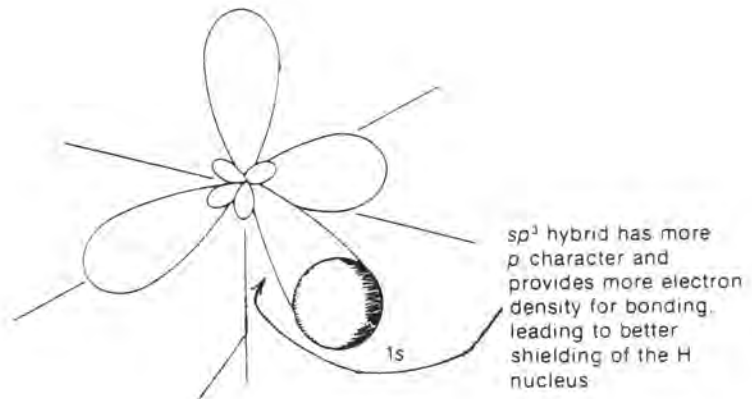


### “sp<sup>2</sup>” ไฮโดรเจน

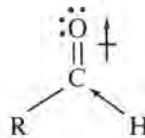
ไวเนลไฮโดรเจนธรรมชาติ (= / H) มีเรโซแนนซ์อยู่ในช่วงจาก 4.5 ถึง 7 ppm



sp<sup>2</sup> hybrid (more s character than sp<sup>3</sup>) holds electrons closer to carbon and provides less electron density for shielding the H nucleus



ในพันธะ C-H ที่เกิดจาก  $sp^2 - 1s$  ออร์บิทัล คาร์บอนจะมีลักษณะของ  $s$  ออร์บิทัลมากกว่าใน  $sp^3$  คาร์บอน จึงดึงดูดอิเล็กตรอนเข้ามาใกล้นิวเคลียสได้มากกว่า ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนบริเวณ H อะตอมมีน้อย จึงทำให้เกิด deshielding ที่ H อะตอม ดังนั้น ไลน์ไฮโดรเจนจึงมีค่า chemical shift มากกว่าไฮโดรเจนที่ต่ออยู่กับ  $sp^3$  คาร์บอน อะโรมาติก ไฮโดรเจนเกิดเรโซแนนซ์ในช่วง 7-8 ppm โปรตอนของอัลดีไฮด์ซึ่งต่ออยู่กับ  $sp^2$  คาร์บอนเช่นเดียวกันจะเกิดเรโซแนนซ์ที่ 9-10 ppm ทั้งนี้เนื่องจากผลของการดึงดูดอิเล็กตรอนของออกซิเจนซึ่งทำให้ยังลดความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบไฮโดรเจนลงไปอีก



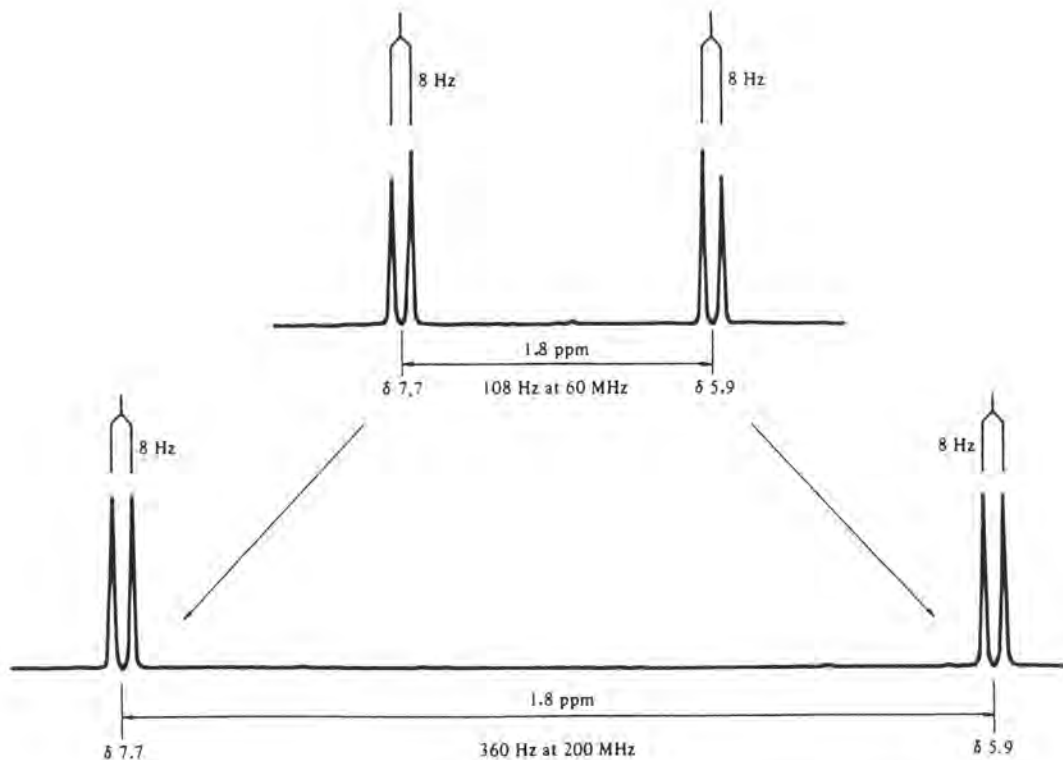
### "sp" ไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนของอะเซทิลีน (C-H,  $sp - s$ ) เกิดเรโซแนนซ์ที่ 2-3 ppm อันเนื่องมาจากปรากฏการณ์ anisotropy ทั้ง ๆ ที่ไฮโดรเจนที่ต่ออยู่กับ  $sp$  คาร์บอนควรมีค่า chemical shift สูงกว่าของไฮโดรเจนที่ต่ออยู่กับ  $sp^2$  และ  $sp^3$  คาร์บอน ดังที่ได้อธิบายไว้แล้ว

## 6.27 ค่าคงที่ Coupling (J)

ระยะห่างระหว่างเส้นใน doublet หรือ triplet คือการวัดระดับการ coupling ของโปรตอน  $H_A$  และ  $H_B$  สิ่งที่น่าสนใจ คือ การเกิด coupling นี้ไม่ขึ้นกับค่าของสนามแม่เหล็ก  $B_0$  ที่ใช้ และมักเรียกว่าค่าคงที่ coupling (J) ซึ่งมีหน่วยเป็น เฮิรตซ์ (Hz)

ตัวอย่างเช่น ในสเปกตรัมของไซโทซีน วัดที่ 60 MHz (1.4 T) ค่าคงที่ coupling ของโปรตอนทั้งสองคือ  $J = 8 \text{ Hz}$  แต่เมื่อวัดที่ 200 MHz (4.7 T) ค่าคงที่ coupling ก็ยังคงเท่าเดิม คือ  $J = 8 \text{ Hz}$  ดังแสดงในรูปที่ 6.26



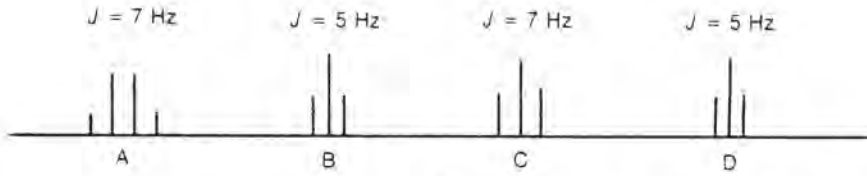
รูปที่ 6.26 แสดง  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัมของไซโทซีน (cytosine) ที่ 60 MHz (1.4T รูปบน) 200 MHz (4.7T รูปล่าง) coupling constant  $J$  ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนความเข้มของสนาม

ค่าคงที่ coupling บางอย่างแสดงไว้ในตารางที่ 1 ของภาคผนวก ท้ายบท ซึ่งค่าเหล่านี้แม้จะถูกต้องเป็นส่วนใหญ่ แต่ค่าคงที่ coupling ก็ยังไม่สามารถคาดคะเนได้อย่างง่ายดายสำหรับระบบใหม่ ๆ ส่วนใหญ่แล้วค่า  $J$  มักได้จากการทดลอง อย่างไรก็ตาม ค่าคงที่ coupling ของหมู่  $\text{CH}_2$  ที่ไม่อยู่ในสภาวะเครียด (unstrain) มีค่า  $^2J_{\text{HH}}$  ประมาณ 12 Hz เช่น gem โปรตอนในสไตรีนออกไซด์ (สัญลักษณ์  $^2J$  หรือ  $^3J$  หมายถึงการเกิด coupling ของนิวคลีไอที่ห่างกัน 2 พันระ หรือ 3 พันระ ตามลำดับ)

ในไซอัลเคนที่มีการหมุนได้อย่างอิสระ ค่า  $^3J_{\text{HH}}$  มีค่า 6–8 Hz แต่ในโมเลกุลที่ไม่สามารถหมุนได้ (เช่น ในไซโคลอัลเคน) ค่า  $J$  ขึ้นอยู่กับมุมไดเอดรัล (dihedral angle) ดังแสดงในตารางที่ 1 ของภาคผนวก ท้ายบท ซึ่งได้จากการคำนวณแบบเซมิ-เอมไพริคัล โดย Karplus แต่ค่าที่แท้จริงอาจผิดพลาดได้เมื่อมีหมู่แทนที่เป็นชนิดอิเล็กโตรเนกาตีฟ ดังนั้น กราฟที่ได้นี้จึงมีความถูกต้องในช่วงหนึ่งเท่านั้น

ในเบนซีนที่ถูกแทนที่ ค่าคงที่ coupling ที่ตำแหน่ง ortho, meta และ para สามารถใช้เป็นตัวบอกตำแหน่งของหมู่แทนที่ได้อย่างดี ดังแสดงในตารางที่ 1 ของภาคผนวกท้ายบท

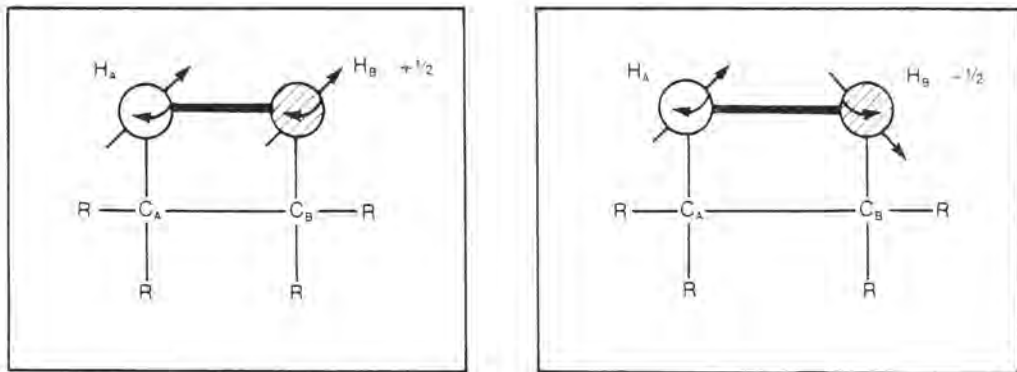
**ข้อสังเกต** ในการจะทราบได้ว่าโปรตอนใดเกิดการ coupling กับโปรตอนใดนั้น ดูจากค่า  $J$  ซึ่งต้องเท่ากัน ดังแสดงในรูปที่ 6.27 ซึ่งจะเห็นได้ว่า quartet A ( $J = 7$  Hz) เกิดการ coupling กับ triplet C ( $J = 7$  Hz) ไม่ใช่ triplet B หรือ D ซึ่งมีค่า  $J$  เพียง 5 Hz ดังนั้น B และ D ต้องเกิดการ coupling กันเอง



รูปที่ 6.27 แสดงการเกิด coupling ของโปรตอนที่มี coupling constant ต่าง ๆ กัน

### 3.28 ทฤษฎีของ Spin-Spin Splitting

การเกิด spin-spin splitting เนื่องมาจากโปรตอนบนคาร์บอนที่อยู่ติดกันมีความรู้สึกถึงการมีโปรตอนข้างเคียง ทั้งนี้เนื่องจาก  $H_A$  บนคาร์บอน A นอกจากจะได้รับอิทธิพลของสนามแม่เหล็ก  $B_0$  ที่ใช้แล้ว  $H_A$  ยังได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กของ  $H_B$  ที่อยู่ติดไปด้วย แต่เนื่องจากในสารละลาย  $H_B$  อาจอยู่ได้ทั้งตามแนวเดียวกับสนามแม่เหล็ก  $B_0$  คือ  $+\frac{1}{2}$  (โมเลกุลแบบ X) หรืออยู่ในทิศทางตรงกันข้ามกับ  $B_0$  คือ  $-\frac{1}{2}$  (โมเลกุลแบบ Y) ดังนั้น อิทธิพลของสนามแม่เหล็กที่  $H_A$  ได้รับ คือ  $B_0 + \frac{1}{2}$  และ  $B_0 - \frac{1}{2}$  แต่เนื่องจากโอกาสที่  $H_B$  จะอยู่ในแบบ  $+\frac{1}{2}$  มีเท่ากับที่  $H_B$  อยู่ในแบบ  $-\frac{1}{2}$  ดังนั้น  $H_A$  จึงเกิดเรโซแนนซ์ที่ 2 ตำแหน่ง ซึ่งเรียกว่าพีคของ  $H_A$  ถูกแยกออกมาเนื่องจาก  $H_B$  และ  $H_A$  ได้รับอิทธิพลจาก  $H_B$  เป็น 2 แบบ คือ เป็นแบบขึ้นหรือลงโดยมีโอกาสเท่ากัน

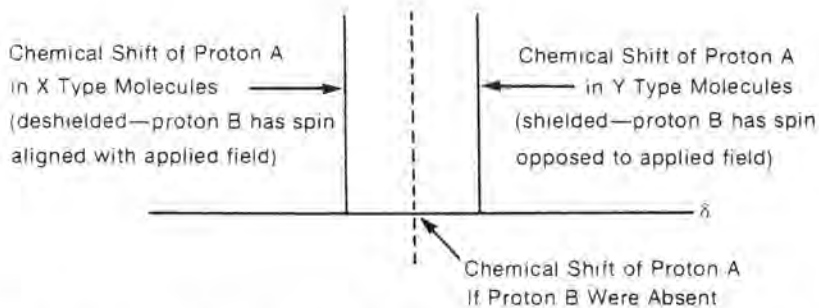


X Type Molecule

Y Type Molecule

รูปที่ 6.28 แสดงโมเลกุลที่ต่างกัน 2 ชนิด อยู่ในสารละลายซึ่งมี spin ต่างกันระหว่างโปรตอน  $H_A$  และ  $H_B$





รูปที่ 6.29 แสดงจุดกำเนิดของ spin-spin splitting ใน NMR สเปกตรัมของโปรตอน A

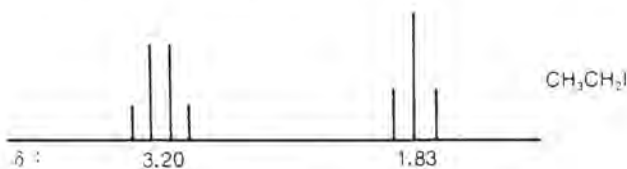
ในทำนองเดียวกัน พีกของ  $H_B$  ก็จะถูกแยกออกเนื่องจาก  $H_A$  ซึ่งอยู่ในสถานะของ  $spin + \frac{1}{2}$  และ  $-\frac{1}{2}$  เช่นเดียวกับ  $H_B$  ดังนั้น ใน NMR สเปกตรัมของสารนี้ก็จะเห็น doublet สองคู่ตั้งรูปข้างล่างนี้



การเกิด splitting เราถือเอาจุดกึ่งกลางเป็นค่า chemical shift ยกเว้นบางกรณี (unsymmetry ต้องคำนวณ) อย่างไรก็ตาม doublet สองคู่นี้จะเห็นได้ในกรณีที่  $H_A$  แตกต่างกับ  $H_B$  เท่านั้น แต่ถ้า  $H_A$  เหมือนกับ  $H_B$  ทุกประการ ดังเช่นในโมเลกุลของ 1,2-ไดโบรมี 1,2-ไดคลอโรอีเทน ซึ่ง NMR สเปกตรัมจะมีเพียงพีกเดียว

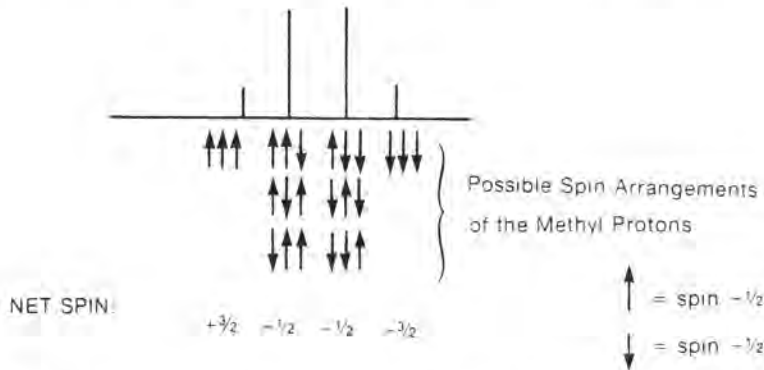
โดยทั่วไปแล้ว การเกิด coupling จะเกิดขึ้นกับโปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนติดกันไปเท่านั้น โปรตอนที่อยู่บนคาร์บอนที่ไกลออกไป ถึงแม้จะเกิดการ coupling แต่ก็อาจมองไม่เห็นการแยกของพีก ยกเว้นในบางกรณีซึ่งจะกล่าวถึงในภายหลัง

ถ้าพิจารณา NMR สเปกตรัมของ  $CH_3CH_2I$  หมู่เมทิลจะเป็น triplet มีพีกตรงกลางที่ 1.83 ppm และหมู่  $-CH_2-$  จะเป็น quartet มีพีกกึ่งกลางที่ 3.20 ppm ดังรูปที่ 6.30



รูปที่ 6.30 แสดงรูปแบบ (pattern) ของ ethyl splitting

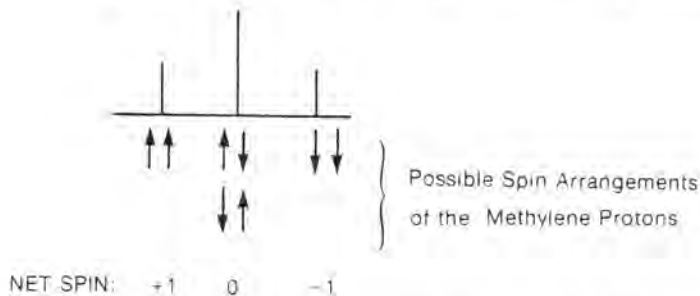
ความสูงสัมพัทธ์ของแต่ละพีคสามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้ หมู่  $-CH_2-$  แยกออกเป็น 4 พีค อันเนื่องมาจากอิทธิพลของโปรตอนสามตัวในหมู่  $-CH_3$  ซึ่งมีการจัดตัวของ spin ที่เป็นไปได้ดังแสดงในรูปที่ 6.31



รูปที่ 6.31 แสดง splitting pattern ของเมธีลีนโปรตอนเมื่อมีเมธีลกรุ๊ปอยู่ใกล้

ในหมู่  $-CH_3$  มีการจัดตัวของ spin ในโปรตอนทั้งสามตัวที่เป็นไปได้มี 8 แบบ บางแบบอาจซ้ำกัน ดังนั้นสรุปได้ว่าการจัดตัวของ spin ในหมู่  $-CH_3$  มีเพียง 4 แบบเท่านั้น ตามวิธีการทางสถิติ คือ  $+\frac{3}{2}$ ,  $+\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$  และ  $-\frac{3}{2}$  โดยมีสัดส่วน 1 : 3 : 3 : 1 ซึ่งแต่ละแบบของการจัดตัวของ spin ทำให้โปรตอนในหมู่  $-CH_2-$  ได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กเล็ก ๆ เหล่านี้ 4 แบบ จึงเกิดเรโซแนนซ์เป็น 4 พีค

ทำนองเดียวกัน ในหมู่  $-CH_2-$  มีการจัดตัวของ spin ที่เป็นไปได้อยู่ 3 แบบ ดังรูปที่ 6.32



รูปที่ 6.32 แสดง splitting pattern ของเมธีลโปรตอนเมื่อมีเมธีลีนกรุ๊ปอยู่ใกล้

การจัดตัวของ spin ทั้งสามแบบทำให้เกิดผลลัพธ์ของ spin คือ +1, 0 และ -1 ด้วยสัดส่วนทางสถิติเป็น 1:2:1 ดังนั้น หมู่  $-CH_3$  ก็จะได้รับอิทธิพลจากการจัดตัวของ spin ของหมู่  $-CH_2-$  สามแบบ และเกิดเรโซแนนซ์เป็น 3 พีค โดยมีความสูงสัมพัทธ์เป็น 1:2:1

ดังนั้น จะเห็นได้ว่าการเกิด spin-spin splitting มีประโยชน์อย่างยิ่งต่อการวิเคราะห์สูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์ ทั้งนี้เพราะ spin-spin splitting จะบอกถึงจำนวนโปรตอนข้างเคียงของโปรตอนแต่ละชนิดในโมเลกุล เมื่อพิจารณาพร้อมกับค่า chemical shift และค่าอินทิกรัล ก็จะได้ข้อมูลเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสารอินทรีย์ และมีประโยชน์อย่างยิ่งในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสาร

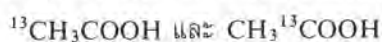
## 6.29 คาร์บอน-13 NMR (CMR)

สารประกอบอินทรีย์ในธรรมชาติส่วนใหญ่แล้วประกอบด้วยคาร์บอน-12 ซึ่งเป็นไอโซโทปที่มีมากที่สุด คาร์บอน-12 มี  $I = 0$  ดังนั้น จึงไม่มีสมบัติทาง NMR แต่นับว่าโชคดีที่คาร์บอน-13 ซึ่งเป็นไอโซโทปที่มีปริมาณรองลงมา มีค่า  $I = \frac{1}{2}$  จึงมีสมบัติทาง NMR แม้กระนั้น การศึกษา  $^{13}\text{C}$ -NMR ก็เป็นสิ่งที่ยาก โดยเฉพาะในสมัยก่อน ทั้งนี้เนื่องจากเหตุผล 2 ประการ คือ ประการแรก ปริมาณของ  $^{13}\text{C}$  ที่มีอยู่ในธรรมชาติเพียง 1.1% ของคาร์บอนทั้งหมดเท่านั้น ประการที่สอง ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก ( $\mu$ ) ของ  $^{13}\text{C}$  ก็มีค่าน้อย ด้วยเหตุผล 2 ประการนี้จึงทำให้สัญญาณของ  $^{13}\text{C}$ -NMR อ่อนกว่าของ  $^1\text{H}$ -NMR ประมาณ 6,000 เท่า อย่างไรก็ตาม ด้วยเทคนิคและใช้เครื่องมือสมัยใหม่ การวัด  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมกลายเป็นสิ่งที่ทำได้ง่ายตายตัวเช่นเดียวกับ  $^1\text{H}$ -NMR จากเครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการวัด  $^{13}\text{C}$ -NMR ค่าพารามิเตอร์ที่มีประโยชน์ คือ chemical shift ส่วนค่าอินทิกรัลนั้นไม่ได้แสดงถึงจำนวนคาร์บอนในแต่ละพีค นอกจากนี้แล้ว การเกิดอันตรกิริยาระหว่าง  $^{13}\text{C}$  กับ  $^{13}\text{C}$  ที่อยู่ติดกันยังพบเห็นได้ยาก นอกจากจะใช้เทคนิคการวัดพิเศษ เช่น ใน 2D-NMR หรือการติดป้าย (label) โมเลกุลด้วย  $^{13}\text{C}$  ไอโซโทป

### (1) การวัด $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัม

เป็นที่ทราบกันแล้วว่าในธรรมชาติมี  $^{13}\text{C}$  นิวคลีโอไอเพียง 1.1% เท่านั้น ดังนั้น โอกาสที่จะพบ  $^{13}\text{C}$  นิวคลีโอไอในแต่ละคาร์บอนโมเลกุลมีเพียง 1.1% เท่านั้น (นอกเสียจากว่าจะทำให้มี  $^{13}\text{C}$  มากขึ้นโดยการสังเคราะห์)

ดังนั้น ในกรดอะซิติก จะมีไอโซโทปเมอร์ (isotopomer) 2 อย่างที่สำคัญ คือ



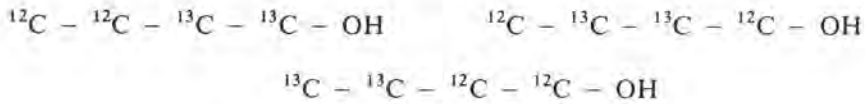
และสัญญาณของแต่ละตัวจะมีความเข้มประมาณ 1.1% ของตัวอย่างทั้งหมด คาร์บอน-13 ทั้งสองอะตอมในโมเลกุลจะปรากฏในสเปกตรัมเป็น 2 พีค

ในกรณีที่สารประกอบมีคาร์บอน 4 อะตอม เช่น 1-บิวทานอล พีคแต่ละพีคใน  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมมาจากไอโซโทปเมอร์ทั้งสิ้นตัวนั้น ไอโซโทปเมอร์แต่ละตัวมีคาร์บอน-13 อยู่ที่ตำแหน่งต่างกัน (ดังข้างล่างนี้) ความแรงของสัญญาณสอดคล้องกับ  $^{13}\text{C}$  1.1%



ดังนั้น สำหรับโมเลกุลที่มีคาร์บอน 100 อะตอม จึงต้องมี 100 ไอโซโทปเมอร์ที่มีคาร์บอน-13 หนึ่งอะตอม และการบันทึกสเปกตรัมของสารประกอบนี้ก็ต่อต้องใช้ปริมาณของสารอย่างน้อย 50 เท่าของกรดอะซิติกจึงจะได้สเปกตรัมที่มีความแรงของสัญญาณเท่ากัน

แม้ว่าโอกาสที่จะพบคาร์บอน-13 สองนิวคลีโอไออยู่ติดกันในโมเลกุล (ดังแสดงข้างล่างนี้) จะมีน้อยมาก



แม้กระนั้นเรายังสามารถศึกษาถึงอันตรกิริยาของคาร์บอนทั้งสองได้ การมีอะตอมของคาร์บอน-13 ไม่อยู่ติดกันในโมเลกุล จะไม่ให้ประโยชน์ใน NMR นอกจากนี้ โมเลกุลที่มีคาร์บอน-13 นิวคลีโอไอมากกว่า 2 อะตอม ก็เป็นสิ่งที่พบเห็นได้น้อย

**(2) โมเมนต์แม่เหล็กและสัดส่วนแมกเนโตไจริก (Magnetic moment and Magnetogyric Ratio)**

นิวเคลียสของคาร์บอน-13 มีโมเมนต์แม่เหล็กเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังนั้น สัดส่วนแมกเนโตไจริก จึงมีค่าน้อยด้วย เนื่องจากความไวในการวัดของปรากฏการณ์ทาง NMR นิวคลีโอไอของคาร์บอน-13 จึงให้สัญญาณที่อ่อนมากเมื่อเทียบกับสัญญาณจากนิวคลีโอไอของโปรตอน ดังจะเห็นได้จากค่า  $(\gamma_{\text{C}}/\gamma_{\text{H}})^2$  ประมาณ 1/64 และเมื่อคำนึงถึงปริมาณของคาร์บอน-13 ในธรรมชาติ สภาพไวในการวัด NMR ของโปรตอนจะมีค่ามากกว่าสภาพไวในการวัด NMR ของคาร์บอน-13 ถึง 6,000 เท่า และการวัด NMR ของคาร์บอน-13 ทำได้ด้วยเทคนิคของการให้พลังงานแบบ pulse, การรวมสัญญาณ และการทำ Fourier transform ในที่สุด

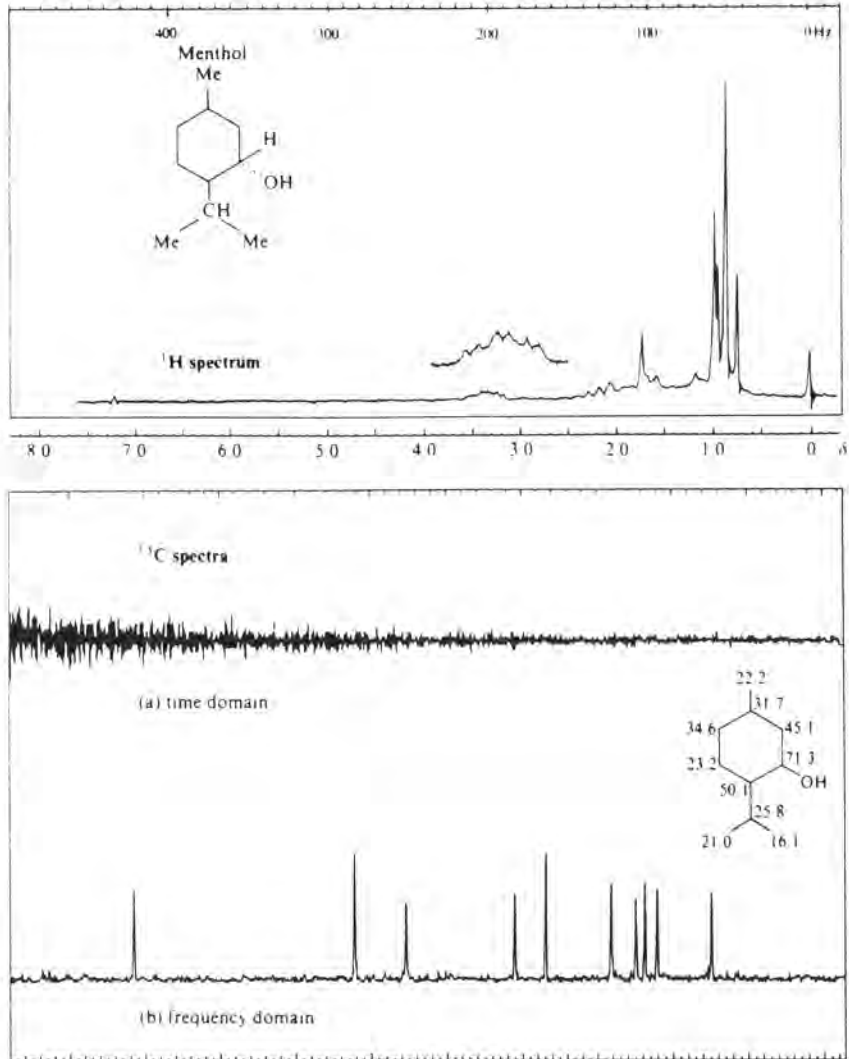
**(3) Broad Band Decoupling  $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$  NMR สเปกตรัม**

เนื่องจากนิวคลีโอไอของคาร์บอน-13 สามารถเกิดการคัปปลิงกับโปรตอนได้ ดังนั้นคาร์บอน-13 ของหมู่  $\text{CH}_3$  จึงปรากฏให้เห็นเป็น 4 พีกด้วยสัดส่วน 1 : 3 : 3 : 1 สำหรับหมู่  $\text{CH}_2$  จะปรากฏให้เห็นเป็น 3 พีก และหมู่  $\text{CH}$  จะปรากฏให้เห็น 2 พีก ส่วนหมู่ควอเตอร์นารีคาร์บอนยังคงเห็นเป็นพีกเดียว

ด้วยเหตุดังกล่าวข้างต้น สเปกตรัมของ  $^{13}\text{C}$ -NMR จึงซับซ้อนมากในกรณีที่สารประกอบนั้นมีหลายคาร์บอน นอกจากนี้แล้วการเกิดการคัปปลิงกับโปรตอนยังทำให้สัญญาณของคาร์บอน-13 ยิ่งอ่อนลงไปอีกเนื่องจากต้องแตกออกไปเป็นหลายพีก

เพื่อจัดการเกิดการคัปปลิงของคาร์บอน-13 กับโปรตอนในสเปกตรัมของ  $^{13}\text{C}$ -NMR การวัด NMR ของคาร์บอน-13 จึงต้องทำไปพร้อมกับการผ่านคลื่นวิทยุ (irradiate) เข้าในตัวอย่างด้วยความถี่ของโปรตอนที่ครอบคลุมตลอดช่วงการเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอน ซึ่งการทำดังนี้ต้องอาศัยแหล่งความถี่เพื่อทำให้เกิด broad band decoupling ซึ่งโดยทั่วไปมักใช้เทคนิคการปรับแต่งความถี่ของคลื่นวิทยุที่เรียกว่า “white noise” (ลักษณะเดียวกับเสียงหึ่งในเทปนั้นเอง) สเปกตรัมของ  $^{13}\text{C}$ -NMR ที่ได้เรียกว่า proton noise decoupled สเปกตรัม แต่เนื่องจากยังมีเทคนิคอื่นอีกที่สามารถปรับแต่งความถี่ของคลื่นวิทยุให้แผ่กว้างออกไปได้นอกเหนือจาก “white noise” ดังนั้น สเปกตรัม  $^{13}\text{C}$ -NMR ลักษณะนี้จึงเรียกรวมว่า broad band proton decoupled สเปกตรัม ซึ่งมักเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์  $^{13}\text{C} - \{^1\text{H}\}$

การทำ broad band proton decoupled สเปกตรัม ทำให้คาร์บอนแต่ละตัวปรากฏในสเปกตรัมเป็น singlet เพื่อลดความซับซ้อน เช่น ในสเปกตรัมของเมนทอล ดังแสดงในรูปที่ 6.33 ซึ่งมี 10 คาร์บอน จะมี 10 พีก

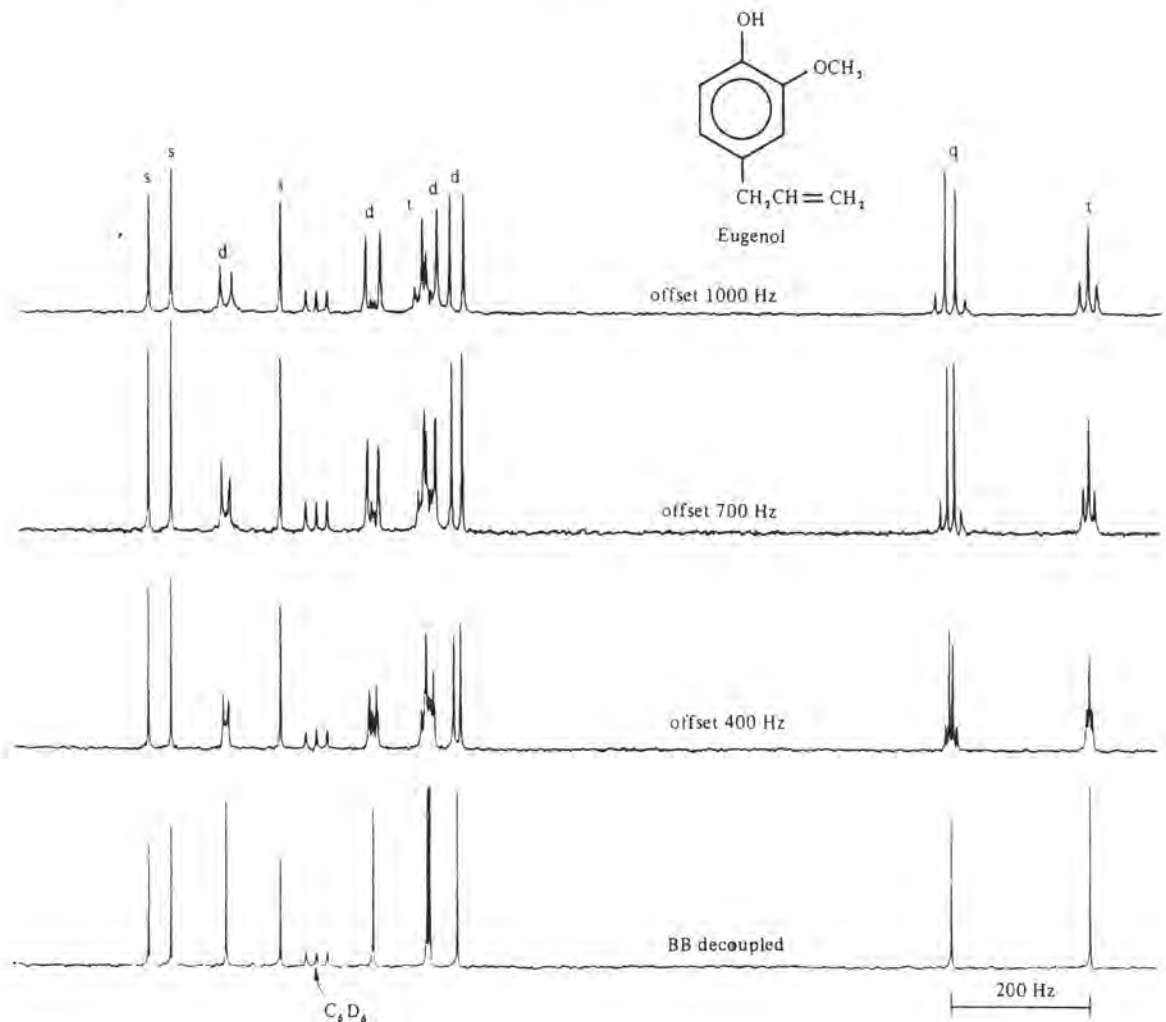


รูปที่ 8.33 แสดงการเปรียบเทียบ <sup>1</sup>H และ <sup>13</sup>C-NMR สเปกตรัมของเมนทอล (menthol) ซึ่งจะเห็นว่า <sup>13</sup>C-NMR สเปกตรัมดูง่าย เพราะให้ chemical shift ช่วงกว้างกว่า

#### (4) Off-Resonance Decoupling

ในขณะที่การทำ broad band decoupled ของ <sup>13</sup>C-NMR จะทำให้เห็นพีกของ <sup>13</sup>C ชัดเจนขึ้น แต่ก็มีผลเสียที่ทำให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนโปรตอนที่เกี่ยวข้องกับคาร์บอนแต่ละตัวหายไป ด้วยเหตุนี้จึงต้องใช้เทคนิคที่เรียกว่า Off-Resonance Decoupling มาช่วยเสริมให้ <sup>13</sup>C-NMR มีประโยชน์มากขึ้น หลักใหญ่ของเทคนิคอันนี้คือการให้พลังงานในการทำ double irradiation ของความถี่ของโปรตอนน้อยลง นั่นคือตั้ง decoupler offset จากจุดกึ่งกลาง (เช่น 100 MHz) จำนวนเล็กน้อย (เช่น 200–300 Hz) ดังนั้น ในการศึกษา <sup>13</sup>C-NMR ที่ 25 MHz จึงเห็นเฉพาะ C–H coupling |<sup>1</sup>J(CH)| เท่านั้น ส่วน <sup>2</sup>J(CCH) และ <sup>3</sup>J(CCCH) จะถูกกำจัดออกไปหมด

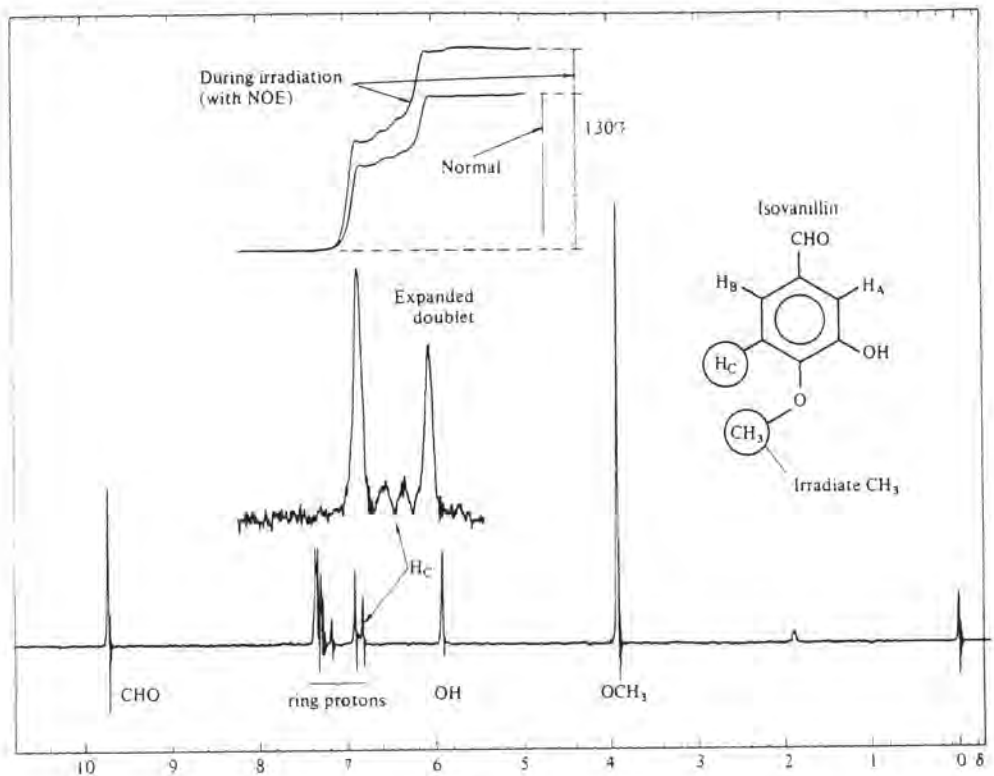
ดังนั้น  $^{13}\text{C-NMR}$  ที่ได้ก็ยังคงแสดง multiplicity ของมันอยู่ นั่นคือ  $\text{CH}_3$  จะเป็น quartet  $\text{CH}_2$  จะเป็น triplet ส่วน  $\text{CH}$  จะเป็น doublet ส่วนควอเตอร์นารียังคงเป็น singlet ดังแสดงในรูปที่ 6.34 รูปที่ 6.34 เป็น off-resonance  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกตรัมของ eugenol แต่ละสเปกตรัมบันทึกด้วยการตั้ง offset แตกต่างกันเล็กน้อย เพื่อหาการตั้ง offset ที่ดีที่สุด จะสังเกตเห็นว่ารูปร่างของ doublet และ triplet แม้จะไม่ใช่ first order แต่ multiplicity ที่ได้ก็เพียงพอที่จะบอกได้อย่างชัดเจนว่าเป็น  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  หรือ  $\text{CH}_3$  นอกจากนี้ จะเห็นว่าค่า  $^1J(\text{CH})$  ที่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงตามค่า offset ที่ใช้ ดังนั้น ค่า  $^1J(\text{CH})$  ที่เห็นใน off-resonance สเปกตรัมจึงไม่ใช่ค่า  $^1J(\text{CH})$  ที่แท้จริง



รูปที่ 6.34 แสดง  $^{13}\text{C-NMR}$  สเปกตรัมของ eugenol

(5) Nuclear Overhauser Effect (NOE)

เมื่อนิวเคลียสของคาร์บอน-13 coupled กับโปรตอน ดังเช่นหมู่  $^{13}\text{C}-\text{H}$  แต่ละนิวเคลียสก็จะมีผลต่อระดับพลังงานแม่เหล็กของมันและกัน และการเกิด decoupling ของโปรตอนจะทำให้เกิดการแปรปรวนของจำนวนนิวคลีโอในระดับพลังงานของคาร์บอน ผลที่ได้ก็คือโอกาสที่นิวคลีโอจากระดับพลังงานต่ำจะขึ้นไปสู่ระดับพลังงานที่สูงกว่าเพิ่มขึ้น ทำให้สัญญาณที่ได้มีความเข้มสูงกว่าเมื่อไม่มีการเกิด decoupling ผลอันนี้สังเกตพบโดย Albert W. Overhauser เมื่อปี ค.ศ. 1953 ดังนั้น ใน NMR สเปกโทรสโกปี การเปลี่ยนแปลงที่เกี่ยวกับจำนวนนิวคลีโอในระดับพลังงานหนึ่งโดยการ decoupling กับนิวเคลียสข้างเคียง เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Nuclear Overhauser Effect หรือ NOE ซึ่งปรากฏการณ์นี้เองที่เป็นผลให้มีการเพิ่มขึ้นของสัญญาณ  $^{13}\text{C}$  ในการบันทึก broad band decoupled สเปกตรัม สภาวะที่เกิด NOE ได้ คือ ประการแรกมันเกิดขึ้นมาในระหว่างการทำ double irradiation ของนิวเคลียสหนึ่ง และมีผลต่ออีกนิวเคลียสหนึ่งโดยไม่จำเป็นต้อง coupled กับนิวเคลียสที่ถูก irradiate ประการที่สอง NOE เกี่ยวข้องกับกลไกการคลายตัวแบบไดโพลาร์ ดังแสดงในรูปที่ 6.35

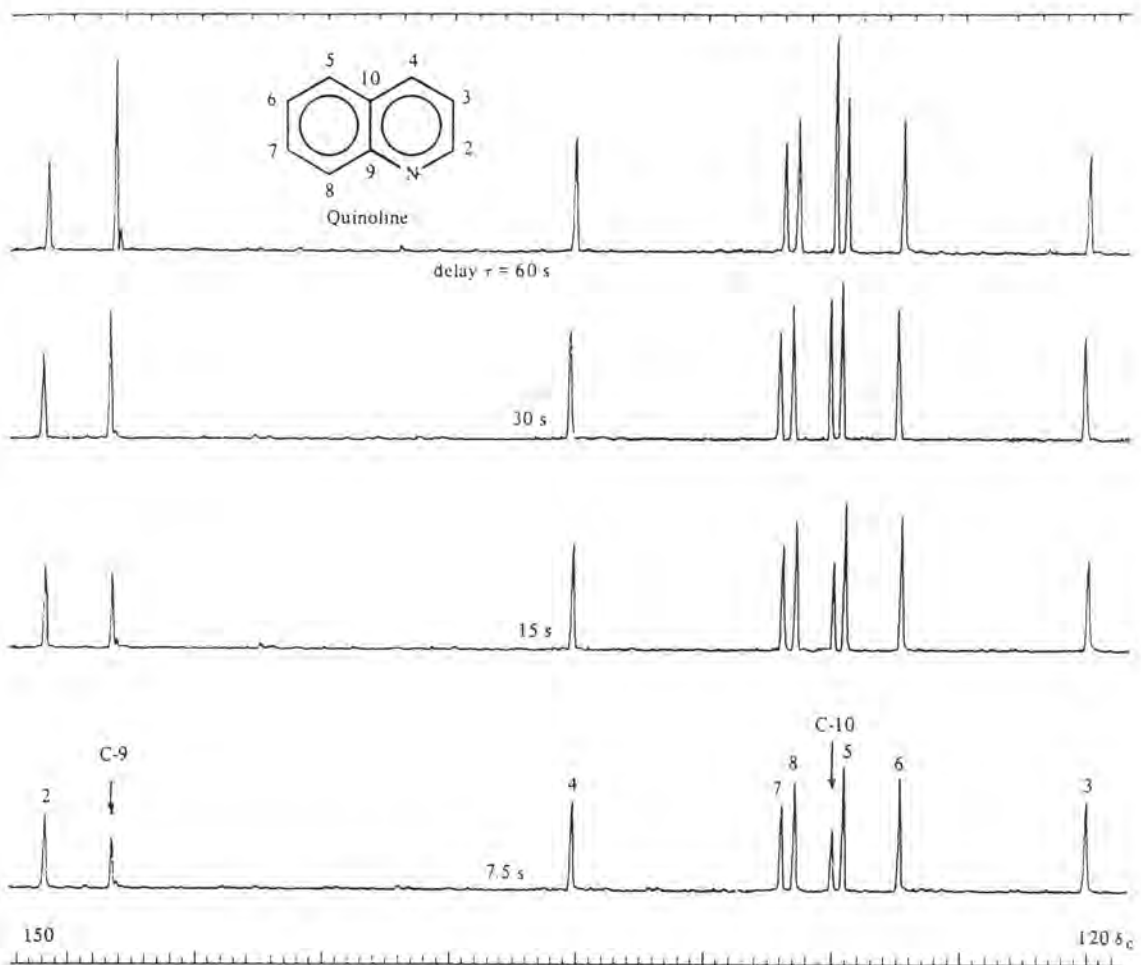


รูปที่ 6.35 แสดง Nuclear Overhauser Effect ใน isovanillin สัญญาณของ doublet อยู่ที่ 6.9 ppm ( $\delta$  6.9) เป็น  $\text{H}_c$  เนื่องจาก double irradiation ที่  $\text{CH}_3$  ทำให้ความเข้มของ doublet เพิ่มขึ้นประมาณ 30% (100 MHz ใน  $\text{CDCl}_3$ )

### (6) ผลการคลายตัวใน $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัม

ใน NMR สเปกตรัม มีปัจจัยหลายประการที่มีผลต่อความสูงของแต่ละพีค ปัจจัยอันหนึ่งคือการดูดกลืนพลังงานของนิวคลีไอที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำ แล้วขึ้นไปอยู่ยังระดับพลังงานที่สูงกว่า การดูดกลืนพลังงานจะหยุดลงเมื่อมีนิวคลีไอในระดับพลังงานทั้งสองเท่ากัน (อิ่มตัว) และไม่มีการเกิดการคลายตัว (relaxation) ของนิวคลีไอจากระดับพลังงานสูงกลับลงมายังระดับพลังงานต่ำ พบว่าการคลายตัวของโปรตอนเร็วมากจึงทำให้พีคของโปรตอนมีความเข้มสูง ในขณะที่การคลายตัวของคาร์บอน-13 ช้า ดังนั้น ในการวัด NMR แบบ pulse FT. จึงต้องมีการรอให้นิวคลีไอของคาร์บอน-13 เกิดการคลายตัวเสียก่อนจึงจะทำ pulse ถัดไป เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการอิ่มตัว

ในสารประกอบอินทรีย์โดยทั่วไป การคลายตัวของคาร์บอน-13 นิวคลีไอเกิดจากอันตรกิริยากับแรงไดโพลที่เกิดจากโปรตอนที่เกาะอยู่ ดังนั้น คาร์บอนในหมู่  $\text{CH}_3$  และ  $\text{CH}_2$  จึงคลายตัวได้เร็วกว่า



รูปที่ 8.38 แสดง  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมของควิโนลีน (quinoline) ที่ fast pulse repetition rates (short delay times) ควอเทอร์นารีคาร์บอนให้ความเข้มต่ำกว่า (25 MHz ใน  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )



ควอเตอร์นารีคาร์บอน ซึ่งไม่มีอันตรกิริยากับโปรตอน ดังนั้น ควอเตอร์นารีคาร์บอนจึงเกิดการอิมตัวได้เร็วกว่าคาร์บอนของหมู่  $\text{CH}_3$  และ  $\text{CH}_2$  ยิ่งเวลาในการรอ (delay time) น้อยลง สัญญาณของควอเตอร์นารีคาร์บอนก็จะยิ่งอ่อนลง ดังแสดงในรูปที่ 6.36

อย่างไรก็ตาม ปัญหาเกี่ยวกับเวลาในการคลายตัวที่ยาวนานของคาร์บอน-13 นิวคลีโอ (โดยเฉพาะอย่างยิ่งควอเตอร์นารีคาร์บอน และคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล) สามารถแก้ไขได้โดยใช้สารช่วยให้คลายตัว (relaxation agent) เช่น สารประกอบเชิงซ้อนของโครเมียม (III) กับอะซีทิลอะซีโตน ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ , ACAC) ซึ่งมักเรียกสั้น ๆ ว่า  $\text{Cr}(\text{ACAC})_3$

### (7) Chemical Shift ใน $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัม

โดยทั่วไป ช่วง chemical shift ของ  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมจะอยู่ในช่วง 0–220 ppm จาก TMS ยกเว้นในกรณีที่คาร์บอนนั้นมีลักษณะพิเศษทางด้านอิเล็กทรอนิกส์หรือสเตอริก ก็อาจทำให้ค่า chemical shift อยู่นอกช่วง 0–220 ppm ได้ เช่น  $\text{Cl}_4$  มีค่า  $\delta = -300$  ppm หมายความว่าสัญญาณของคาร์บอนนี้อยู่ห่างจาก TMS ไปทางขวา (ความถี่ต่ำ) 300 ppm

#### การคำนวณค่า chemical shift ใน $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัม

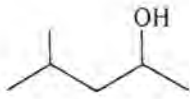
วิธีการกำหนดตำแหน่งของคาร์บอนใน  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมวิธีหนึ่งคือ ได้จากการคำนวณโดยใช้ตารางที่ 7–16 ในภาคผนวก เพื่อประเมินค่า chemical shift ตามตำแหน่งต่าง ๆ ในสูตรโครงสร้าง ซึ่งวิธีการนี้หากทราบสูตรโครงสร้างก็สามารถทำได้ง่าย แต่ถ้าสูตรโครงสร้างนั้นยังไม่ทราบ ก็อาจจำเป็นต้องทำการคำนวณจากสูตรโครงสร้างต่าง ๆ ที่เสนอไว้หลายอย่าง เพื่อหาสูตรโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุด

สรุปกรรมวิธีการใช้ตารางที่ 7–16 ในภาคผนวกดังนี้

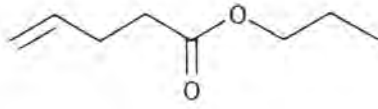
1. นับจำนวนคาร์บอนในสเปกตรัม จำนวนคาร์บอนที่ได้คือจำนวนคาร์บอนที่ non-equivalent กันทางเคมี
2. ใช้ตารางที่ 7 ในการกำหนดสภาพแวดล้อมโดยประมาณของสารตัวอย่าง เช่น เป็นสารประกอบแอลกอฮอล์ เอสเทอร์ คาร์บอนิล อัลเคน สเตียรอยด์ เป็นต้น
3. ประเมินค่า chemical shift จากโครงสร้างของคาร์บอนที่เป็นต้นกำเนิด โดยใช้รูปแบบที่ใกล้เคียงที่สุดจากตารางที่ 8–11 ในภาคผนวก โดยยังไม่ต้องคำนึงถึงหมู่แทนที่ใด ๆ แม้ว่าจะเป็น  $\text{C} = \text{O}$  หรือ  $\text{C} = \text{N}$
4. พิจารณาผลจากคอนฟอร์เมชัน การหมุนที่จำกัด ทอโทเมอร์ซิม หรือกระบวนการแลกเปลี่ยนต่าง ๆ ที่เป็นไปได้ ซึ่งสิ่งเหล่านี้อาจให้สัญญาณมากกว่าที่ควรจะเป็นหรือน้อยกว่า
5. คำนวณอิทธิพลของหมู่แทนที่มีต่อค่า chemical shift ของโครงสร้างต้นตอเหล่านี้ โดยใช้ตารางที่ 12 และตารางที่ 13 กำหนดคาร์บอนที่เป็นหมู่คาร์บอนิลดังตารางที่ 14, คาร์บอนที่มีพันธะแบบ multiple ดังตารางที่ 15 และหมู่เมทิลดังตารางที่ 16

## 6.30 การหาโครงสร้างต้นแบบ

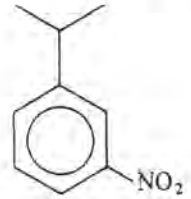
สมมติว่าเราต้องการคาดคะเนว่า  $^{13}\text{C}$ -chemical shift ของคาร์บอนตำแหน่งต่าง ๆ ในโมเลกุลต่อไปนี้



(I)



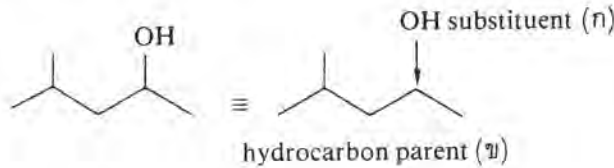
(II)



(III)

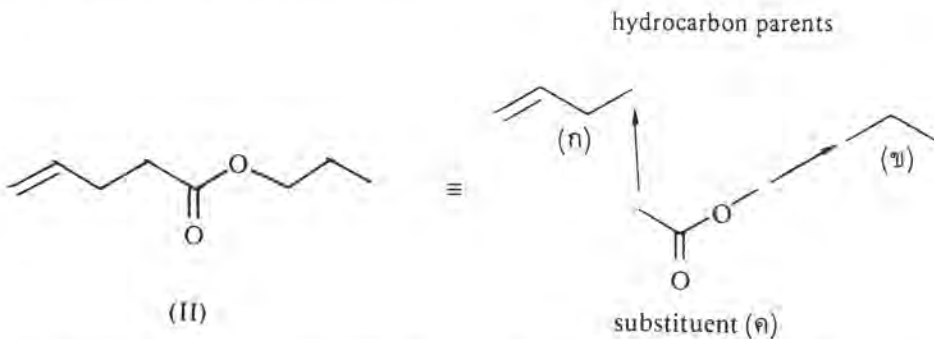
ขั้นแรกเราต้องตัดโมเลกุลออกเป็นส่วน ๆ เสียก่อน

สำหรับโครงสร้าง (I) ถือว่าประกอบด้วย 2 ส่วน คือ (ก) ส่วนโครงสร้างต้นแบบ และ (ข) หมู่แทนที่ จากนั้นคำนวณส่วนไฮโดรคาร์บอนที่เป็นโครงสร้างต้นแบบ (ก) และคำนวณอิทธิพลของหมู่แทนที่ (ข) ที่มีต่อ (ก) ดังนั้น เราจึงตัดโมเลกุลของ (I) ออกได้ดังนี้

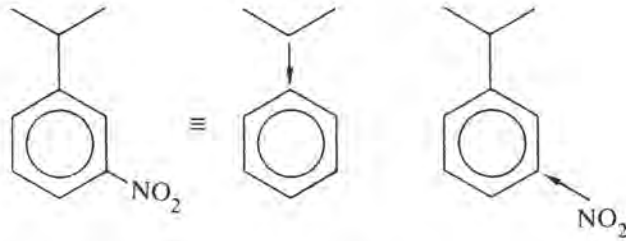


ค่า chemical shift ของ (ก) ได้จากตารางที่ 8

สำหรับโครงสร้าง (II) ถือว่าประกอบด้วยไฮโดรคาร์บอน 2 ส่วน ส่วนแรก คือ อัลคีน (ก) ดังตารางที่ 9 ส่วนที่สอง คือ อัลเคน (ข) ดังตารางที่ 8 ทั้งสองส่วนต่ออยู่กับหมู่เอสเทอร์ (ค) ดังตารางที่ 12



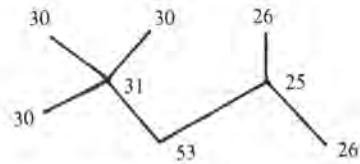
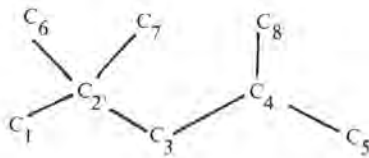
สำหรับโครงสร้าง (III) โครงสร้างต้นแบบ คือ ไอโซโพรพิลเบนซีน (คิวมีน) และหมู่แทนที่คือ  $\text{NO}_2$  เนื่องจากไอโซโพรพิลเบนซีนไม่มีอยู่ในตารางที่แสดงไว้ เราจึงต้องตัดโมเลกุลต่อไปอีกจนได้ส่วนที่มีอยู่ในรายการ จากนั้นเราจึงนำส่วนทั้งหมดมาคำนวณเป็นสูตรโครงสร้างใหม่ คือ



ในกรณีนี้โพรเพนมีอยู่ในตารางที่ 8 และเบนซีนมีอยู่ในตารางที่ 11 ดังนั้น การคำนวณนี้จึงต้องมี 2 ส่วน คือ อิทธิพลของหมู่ฟีนิลต่อค่า chemical shift ของโพรเพน และอีกส่วนคืออิทธิพลของหมู่อัลคิล (โพรพิล) ต่อค่า chemical shift ของเบนซีน

### 6.31 ค่า Chemical Shift ของอัลเคน

การคำนวณค่า chemical shift สำหรับคาร์บอนในโมเลกุลของอัลเคนมักมีความถูกต้องมาก (อาจผิดพลาดเพียง 2–3 ppm) ทั้งนี้เนื่องจากการคำนวณค่า chemical shift ใน  $^{13}\text{C-NMR}$  มีพื้นฐานมาจากค่า chemical shift ของอัลเคนต่าง ๆ นั้นเอง ตัวอย่างเช่น การคำนวณค่า chemical shift ของคาร์บอนต่าง ๆ ใน 2,2,4-ไตรเมทิลเพนเทน



ค่า  $\delta$  ที่วัดได้

#### การคำนวณ

- ค่า  $\delta$  ของอัลเคนอยู่ในช่วง 0–80 ppm
- คาร์บอนในโมเลกุลนี้มีค่า  $\delta$  ที่แตกต่างกันอยู่ 5 ชนิด คือ (C-1  $\equiv$  C-6  $\equiv$  C-7), C-2, C-3, C-4 และ (C-5  $\equiv$  C-8)

- สำหรับ C-1, C-6 และ C-7 แต่ละตัวต่ออยู่กับ 1  $\alpha$ -คาร์บอน, 1  $\gamma$ -คาร์บอน และ 2  $\delta$ -คาร์บอน ดังนั้น ค่า chemical shift =  $6.80 + 25.48 + (-2.99) + 2(0.49)$   
= 30.27 ppm

ค่าที่วัดได้ คือ 30 ppm

- คาร์บอน C-2 ซึ่งเป็นหมู่  $-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-$  คำนวณโดยใช้  $\alpha$ -คาร์บอน  $-\text{CH}_2-$  และ 2  $\gamma$ -คาร์บอน ไม่มี  $\delta$ -คาร์บอน (ไม่ใช่  $-\text{CH}_3$  ในการคำนวณ)

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ค่า chemical shift} &= 27.77 + 2.26 + 0.68 \\ &= 30.71 \text{ ppm} \end{aligned}$$

ค่าที่วัดได้ คือ 31 ppm

5. คาร์บอน C-3 คือ หมู่  $-\text{CH}_2-$  มี  $1-\overset{|}{\text{C}}-\alpha$ -คาร์บอน และ  $1-\overset{|}{\text{CH}}-\alpha$ -คาร์บอน ไม่มี  $\gamma$ -หรือ  $\delta$ -คาร์บอน

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ค่า chemical shift} &= 15.34 + 21.43 + 16.70 \\ &= 53.47 \text{ ppm} \end{aligned}$$

ค่าที่วัดได้ คือ 53 ppm

6. คาร์บอน C-4 คือ หมู่  $-\overset{|}{\text{CH}}-$  พิจารณาว่ามีเพียง  $1-\text{CH}_2-\alpha$ -คาร์บอน (ไม่คิด  $-\text{CH}_3$   $\alpha$ -คาร์บอน สองหมู่) มี 3  $\gamma$ -คาร์บอน และไม่มี  $\delta$ -คาร์บอน

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ค่า chemical shift} &= 23.46 + 6.60 + 3(-2.07) \\ &= 23.85 \text{ ppm} \end{aligned}$$

ค่าที่วัดได้ คือ 25 ppm

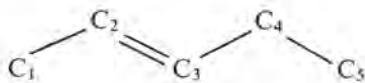
7. คาร์บอน C-5 และ C-8 คือ  $-\text{CH}_3$  คาร์บอน  $\alpha$ -คาร์บอน คือ หมู่  $-\overset{|}{\text{CH}}-$ , มี 1  $\gamma$ -คาร์บอน และมี 3  $\delta$ -คาร์บอน

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ค่า chemical shift} &= 6.8 + 17.83 - 2.99 + 3(0.49) \\ &= 23.11 \text{ ppm} \end{aligned}$$

ค่าที่วัดได้ คือ 26 ppm

### 8.32 ค่า Chemical Shift ของอัลคีน

คาร์บอนในหมู่อัลคีนไฮโดรคาร์บอนจะมีค่า chemical shift อยู่ในช่วง 80–145 ppm ดังแสดงในตารางที่ 9 ซึ่งแสดงเพียงผลของหมู่แทนที่ต่อค่า chemical shift ของคาร์บอนเท่านั้น ตัวอย่างการคำนวณค่า chemical shift ในโมเลกุลของ 2-เพนทีน



2-เพนทีน

#### การคำนวณ

1. ค่า  $\delta$  ที่คาดคะเนไว้สำหรับ  $\text{C}=\text{C}$  คือ 80–145 ppm

2. คาร์บอน C-2 มีค่าพื้นฐาน  $\delta$  123 ppm ซึ่งต้องบวกด้วย +10 (สำหรับ C-1  $\alpha$ -คาร์บอน), -8 (สำหรับ C-4  $\alpha'$ -คาร์บอน) และ -2 (สำหรับ C-5,  $\beta'$ -คาร์บอน)

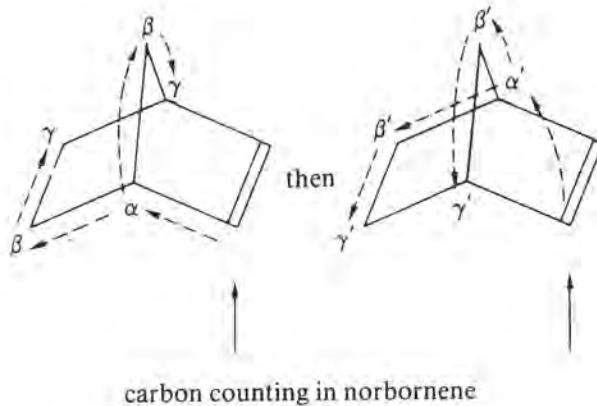
$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น ค่า } \alpha \text{ ของ C-2} &= 123 + 10 - 8 - 2 \\ &= 123 \text{ ppm} \end{aligned}$$

ค่าที่วัดได้ คือ 124 ppm

3. คาร์บอน C-3 มี 1  $\alpha$ -คาร์บอน (C-4) 1  $\beta$ -คาร์บอน (C-5) และ 1  $\alpha'$ -คาร์บอน (C-1)  
 ดังนั้น ค่า  $\delta$  ของ C-3 =  $123 + 10 + 7 - 8$   
 = 132 ppm

ค่าที่วัดได้ คือ 133 ppm

สำหรับการนับตำแหน่งคาร์บอนในไซคลิกแอลคีนให้นับดังแสดงในรูปข้างล่างนี้ซึ่งเป็นสาร norbornene



### 6.33 ค่า Chemical Shift ของอัลคายน์

การคำนวณค่า  $\delta$  ของอัลคายน์ทำได้เช่นเดียวกับของอัลคีน แต่ใช้ข้อมูลในตารางที่ 10

### 6.34 ค่า Chemical Shift ของอะโรมาติกและเฮเทอโรไซคลิก

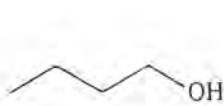
ค่า  $\delta$  ของอะโรมาติกและเฮเทอโรไซคลิกมักอยู่ในช่วงแคบ และแยกออกจากช่วง  $\delta$  ของอัลคีนอย่างชัดเจน จึงง่ายในการบอกว่าสารประกอบนี้มีหมู่อะโรมาติกหรือเฮเทอโรไซคลิกหรือไม่ อย่างไรก็ตาม สิ่งนี้ต้องทำด้วยความรอบคอบ เพราะค่า  $\delta$  ของอะโรมาติกอาจซ้อนทับกับค่า  $\delta$  ของอัลคีนก็ได้

### 6.35 อิทธิพลของหมู่แทนที่ต่อค่า $\delta$ ของอัลเคน

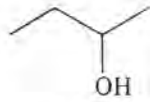
จากค่า chemical shift พื้นฐานของไฮโดรคาร์บอนเราสามารถคำนวณต่อไปได้ถึงอิทธิพลของหมู่แทนที่ต่อค่า  $\delta$  ของคาร์บอนเหล่านั้น

อิทธิพลของ steric และอิเล็กทรอนิกส์ หรือพันธะไฮโดรเจนอาจทำให้การคำนวณผิดพลาดได้ นอกจากนี้ การแทนที่อย่างง่าย ๆ ด้วย Br หรือ I ก็อาจทำให้ค่า  $\delta$  ไม่เป็นไปตามที่คาดไว้ก็ได้

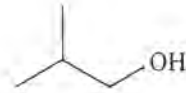
ตัวอย่างการคำนวณค่า  $\delta$  ของคาร์บอนต่าง ๆ ในบิวทิลแอลกอฮอล์



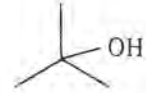
1-butanol  
(*n*-butyl)



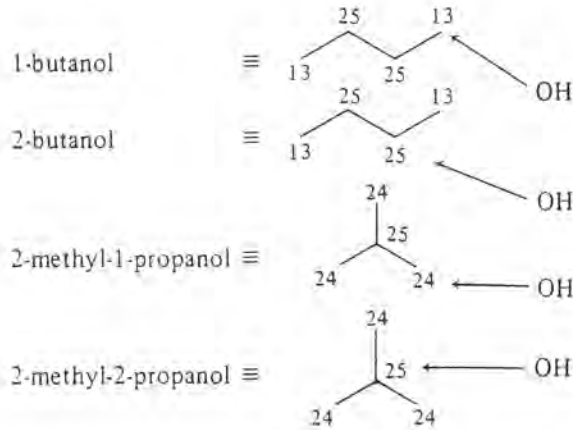
2-butanol  
(*sec*-butyl)



2-methyl-1-propanol  
(isobutyl)



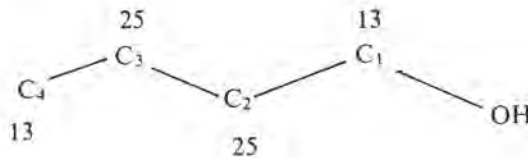
2-methyl-2-propanol  
(*tert*-butyl)



### การคำนวณ

- คาร์บอนที่ต่ออยู่กับออกซิเจน (C-O) มักมีค่า  $\delta$  อยู่ในช่วง 40–80 ppm และอัลคิลที่ไม่มีหมู่แทนที่มีค่า  $\delta$  อยู่ในช่วง 0–80 ppm
- ค่า  $\delta$  ของโครงสร้างคาร์บอน (อัลเคน) ได้จากตารางที่ 8
- ใช้อิทธิพลของหมู่แทนที่ในตารางที่ 12

### สำหรับ 1-บิวทานอล



C-1 : อิทธิพลของหมู่ -OH บน  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> มีค่า +50

$$\text{ดังนั้น } \delta = 13 + 50 = 63 \text{ ppm}$$

C-2 : อิทธิพลของหมู่ -OH บน  $\beta$ -คาร์บอน มีค่า +9

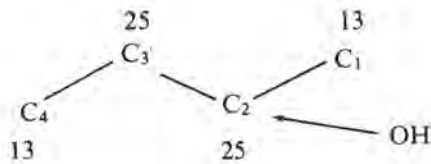
$$\text{ดังนั้น } \delta = 25 + 9 = 34 \text{ ppm}$$

C-3 : อิทธิพลของหมู่ -OH บน  $\gamma$ -คาร์บอน มีค่า -3

$$\text{ดังนั้น } \delta = 25 - 3 = 22 \text{ ppm}$$

C-4 : อิทธิพลของหมู่ -OH บน  $\delta$ -คาร์บอน มีค่า 0  
 ดังนั้น  $\delta = 13$  ppm

ค่า  $\delta$  ที่วัดได้ คือ 60, 37, 22 และ 16 ppm ตามลำดับ  
 สำหรับ 2-บิวทานอล



ค่า  $\delta$  ของ C-1 =  $13 + 9 (\beta-OH) = 22$  ppm

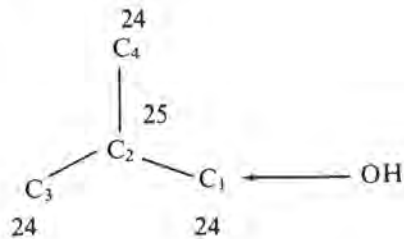
ค่า  $\delta$  ของ C-2 =  $25 + 45 (-OH \text{ บนหมู่ } -CH-) = 70$  ppm

ค่า  $\delta$  ของ C-3 =  $25 + 9 (\beta-OH) = 34$  ppm

ค่า  $\delta$  ของ C-4 =  $13 - 3 (\gamma-OH) = 10$  ppm

ค่า  $\delta$  ที่วัดได้ คือ 23, 69, 32 และ 10 ppm ตามลำดับ

สำหรับ 2-เมทิล-1-โพรพานอล



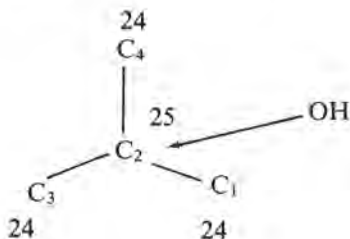
ค่า  $\delta$  ของ C-1 =  $24 + 50 (\alpha-OH \text{ บน } -CH_2-) = 74$  ppm

ค่า  $\delta$  ของ C-2 =  $25 + 9 (\beta-OH) = 34$  ppm

ค่า  $\delta$  ของ C-3, C-4, =  $24 - 3 (\gamma-OH) = 21$  ppm

ค่า  $\delta$  ที่วัดได้ คือ 70, 31 และ 19 ppm ตามลำดับ

สำหรับ 2-เมทิล-2-โพรพานอล



$$\begin{aligned} \text{ค่า } \delta \text{ ของ C-1, C-3 และ C-4} &= 24 + 9 (\beta\text{-OH}) = 33 \text{ ppm} \\ \text{ค่า } \delta \text{ ของ C-2} &= 25 + 40 (\alpha\text{-OH บน } -\text{CH}_2\text{-}) \\ &= 65 \text{ ppm} \end{aligned}$$

แต่ค่า  $\delta$  ที่วัดได้คือ 31 และ 69 ppm ตามลำดับ

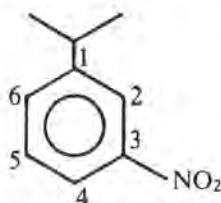
### 8.36 อิทธิพลของหมู่แทนที่ต่อค่า $\delta$ ของอัลคีนและอะโรมาติก

การคำนวณทำได้เช่นเดียวกับของอัลเคน แต่ใช้ตารางที่ 8 และ 13

แม้ว่าค่า  $\delta$  ของอัลคีนจะได้รับอิทธิพลจากหมู่แทนที่ที่ไกลออกไปจากพันธะคู่ (เช่น ใน  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$ ) แต่ยังไม่มีการจัดระบบเอาไว้ ดังนั้น ให้ถือว่าอิทธิพลต่อคาร์บอนของหมู่อัลคีนเป็นอิทธิพลของหมู่ที่ต่ออยู่โดยตรง เช่น ในกรณีของ  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$  ให้ถือว่าอิทธิพลต่อหมู่อัลคีนมาจากหมู่  $-\text{CH}_2-$  แต่เพียงอย่างเดียว สรุปก็คือ หมู่  $-\text{CH}_2\text{X}$  ถือว่าเป็นหมู่  $-\text{CH}_3$

ในกรณีของอะโรมาติกก็ใช้หลักการคำนวณแบบเดียวกัน ค่า  $\delta$  ที่คำนวณได้อาจแตกต่างไปจากค่าที่วัดได้จริงในกรณีที่มีสารประกอบนั้นมี steric หรือมีพันธะไฮโดรเจน เช่น ในกรดซาลิไซลิก

ตัวอย่างการคำนวณค่า  $\delta$  ในสาร 3-ไนโตรไอโซโพรพิลเบนซีน



คาร์บอน	ค่า $\delta$ พื้นฐาน	ไอโซโพรพิล	ไนโตร	ค่า $\delta$ รวม
C-1	128	+21	+1	150
C-2	128	0	-5	123
C-3	128	0	+20	148
C-4	128	-2	-5	121
C-5	128	0	+1	129
C-6	128	0	+6	134

### 8.37 ค่า Chemical Shift ของหมู่คาร์บอนิล

หมู่คาร์บอนิลมักแสดงลักษณะเฉพาะที่เห็นเด่นชัดใน  $^{13}\text{C-NMR}$  ความเข้มของพีกค่อนข้างต่ำ เนื่องจากใช้เวลาในการคลายตัวที่ยาวนาน จึงเกิดการอิ่มตัวได้ง่าย ค่า  $\delta$  อยู่ในช่วง 160–220 ppm โดยที่



หมู่ CO ของอนุพันธ์คาร์บอกซิลมักมีค่า  $\delta$  อยู่ในช่วง 160–180 ppm อัลดีไฮด์ประมาณ 190 ppm (เป็น doublet ใน off-resonance) และคีโตนมักเกิดเรโซแนนซ์ที่สูงกว่า 200 ppm

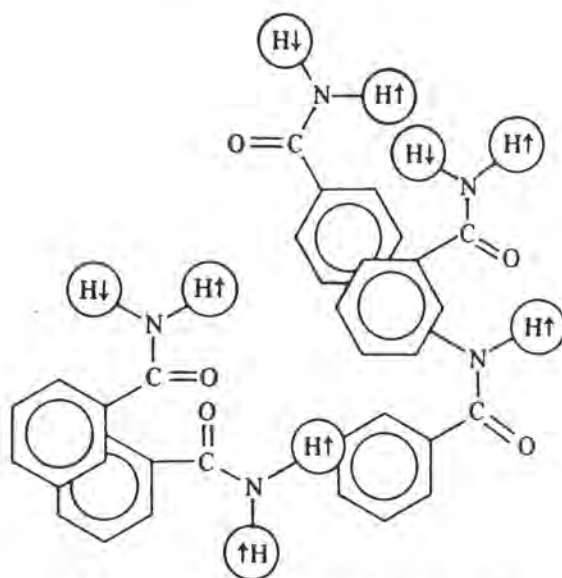
ค่า chemical shift ของหมู่คาร์บอนิลขึ้นอยู่กับความเครียดของวงแหวน เช่น ในไซโคลโพรพานอน หมู่ CO เกิดเรโซแนนซ์ที่ 155 ppm

ในระบบที่หมู่คาร์บอนิลคอนจูเกตอยู่กับอัลคีนหรืออะโรมาติก ก็มีผลทำให้เกิดเรโซแนนซ์ที่  $\delta$  มีค่าน้อยลง

### 6.38 NMR สเปกตรัมในสถานะของแข็ง (Solid State NMR Spectra)

ในสถานะของแข็ง โมเลกุลจะถูกตรึงอยู่กับที่ ไม่มีการเคลื่อนไหวโดยเสรี ดังนั้น การจัดตัวของนิวเคลียสไอที่มีสมบัติของแม่เหล็กและไดโพลของมันก็จะเข้าไปในลักษณะที่อยู่กับที่อย่างไม่เป็นระเบียบ ซึ่งจะมีผลต่อค่า chemical shift และ coupling ใน NMR

ดังตัวอย่างของเบนซามิดในสถานะของแข็ง ทั้งโปรตอนและคาร์บอนจะอยู่ในสภาพแวดล้อมที่มีไดโพลไม่สม่ำเสมอ ค่า chemical shift ขึ้นกับการจัดตัวของโมเลกุลในสนามแม่เหล็ก  $B_0$  ดังนั้นจึงไม่สม่ำเสมอ และยังกระจายออกเป็นช่วงกว้าง สเปกตรัมที่ได้จึงมีฟีกกว้าง



*Chemical shift anisotropy (electrical) and dipolar coupling (magnetic) in a solid sample of benzamide*

เช่นเดียวกับในเบนซีน ring current ทำให้เกิดแอนไอโซโทรปิกซีลติงแบบ intramolecular ในสถานะของแข็ง โมเลกุลที่เกาะกลุ่มกันอยู่ทำให้เกิดแอนไอโซโทรปิกซีลติงแบบ intermolecular เรียกผลอันนี้ว่า chemical shift anisotropy ซึ่งสำหรับโมเลกุลในสถานะของเหลว ผลอันนี้จะถูกเฉลี่ยออกไปเป็นศูนย์เนื่องจากการเคลื่อนไหวได้อย่างเสรีของโมเลกุล

นอกจากนี้ ในสภาวะของแข็ง แมกเนติกไดโพลของโปรตอนและคาร์บอนถูกยึดอยู่กับที่ และอยู่ใกล้กันจึงเกิดการ couple ซึ่งกันและกันผ่าน space dipole โดยตรง อันนี้เรียกว่า dipolar coupling ซึ่งมีค่ามากกว่า dipole-dipole หลายเท่า dipolar coupling ยังขึ้นกับการจัดตัวของโมเลกุล ดังนั้นจึงมีค่าแตกต่างกันมากมายกระจายอยู่ตลอดช่วง NMR เรโซแนนซ์ เช่น เรโซแนนซ์ของคาร์บอนเพียงนิวเคลียสเดียวก็สามารถแผ่กว้างออกไปหลายร้อย ppm

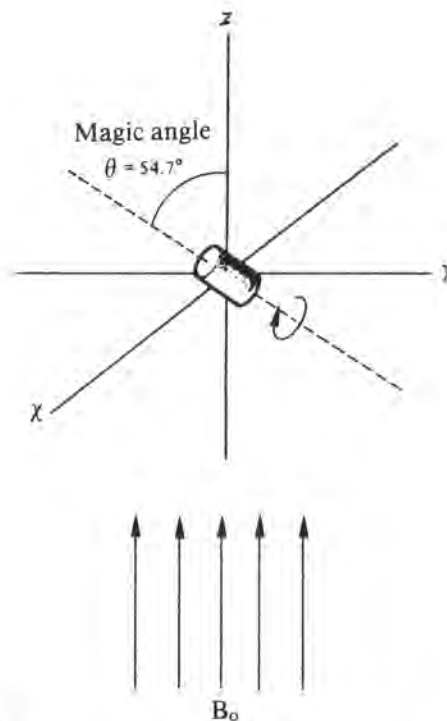
ในของเหลวที่ไม่หนืด ปัญหาดังกล่าวข้างต้นนั้นจะหายไป เนื่องจากโมเลกุลเกิดการกลับตัวไปมาอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะทำให้ค่าเฉลี่ยของแอนไอโซโทรปิกเป็นศูนย์ และเกิดการ decouple ของนิวเคลียสไอที่มีสมบัติแม่เหล็กด้วยการเปลี่ยนแปลงการจัดตัวระหว่างกันอย่างรวดเร็ว

นอกจากปัญหาดังกล่าวข้างต้นแล้ว NMR ในสภาวะของแข็งยังมีปัญหาเนื่องจากความไวในการวัดของนิวเคลียสไอบางชนิดที่มีปริมาณน้อย และปัญหาอันเนื่องมาจากเวลาในการคลายตัว (relaxation time) ซึ่งอาจนานหลายชั่วโมงก็ได้สำหรับคาร์บอนบางตัวในสภาวะของแข็ง

ปัญหาดังกล่าวข้างต้นนั้นสามารถแก้ไขได้ด้วยการใช้เทคนิคต่าง ๆ ร่วมกัน

### 6.39 Magic Angle Spinning (MAS)

เทคนิคอันนี้จะแก้ปัญหาของ chemical shift anisotropy ได้ โดยที่เทคนิคอันนี้มาจากการวิเคราะห์เชิงคณิตศาสตร์ของการซิดดิงภายใต้สนามแม่เหล็ก  $B_0$  ซึ่งจะมีพจน์  $(3 \cos^2\theta - 1)$  เกิดขึ้น โดยที่  $\theta$  คือมุม



รูปที่ 6.37 แสดง Magic Angle Spinning (MAS)

ของการจัดตัวของโมเลกุลเทียบกับทิศทางของ  $B_0$  จากทฤษฎีแสดงให้เห็นว่าค่าชิลดิงแบบแอนไอโซโทรปีใด ๆ (chemical shift anisotropy) จะมีค่าเป็นศูนย์ เมื่อ  $(3 \cos^2\theta - 1)$  มีค่าเป็นศูนย์ ซึ่งสิ่งนี้เกิดขึ้นเมื่อ  $\theta = 54.7^\circ$  จึงเรียกมุมนี้ว่า magic angle ดังแสดงในรูปที่ 6.37

ในรูปที่ 6.37 แสดงให้เห็นถึง MAS โดยที่ตัวอย่างจะถูกทำให้อยู่ในรูปของโรเตอร์หรืออยู่ในพลาสติกหรือเซรามิกโรเตอร์ และโรเตอร์นี้จะถูกปั่นให้หมุนด้วยกังหันลมรอบแกนซึ่งจัดตัวอย่างในแนว magic angle อัตราการหมุนจะถูกปรับให้สอดคล้องกับค่า chemical shift anisotropy มีหน่วยเป็นเฮิร์ตซ์ สำหรับคาร์บอนที่ 1.4 เทสลา อัตราการหมุนจะประมาณ 3 กิโลเฮิร์ตซ์ (นั่นคือ 200 ppm) สำหรับ MAS ที่สนามแม่เหล็ก ( $B_0$ ) มีค่าสูง ๆ พบว่ามีปัญหา มาก ทั้งนี้เนื่องจากการหมุนของโรเตอร์จะต้องเร็วตามไปด้วย เช่น ที่ 7.0 เทสลา (เครื่องมือขนาด 300 MHz) อัตราการหมุนจะต้องเร็วประมาณ 15 กิโลเฮิร์ตซ์ ซึ่งปัญหาที่ตามมาคือปัญหาทางด้านเทคนิค

## 6.40 Dipolar Decoupling และ Cross Polarisation

ปัญหาที่ยังเหลืออยู่ของ NMR ในสภาวะของแข็งคือ dipolar coupling สภาพไวต่ำ และค่า  $T_1$  ที่ยาวนาน ซึ่งปัญหาเหล่านี้แก้ไขได้ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ที่สัมพันธ์กัน

double irradiation ของโปรตอนที่อยู่กับคาร์บอน จะขจัดการ couple ระหว่างโปรตอนกับคาร์บอน ซึ่ง NMR ในสภาวะของแข็ง การทำ double irradiation นี้ต้องใช้พลังงานสูง (100 วัตต์) อันอาจเกิดปัญหาเรื่องความร้อนที่เกิดขึ้น

การดีคัปปลิงของโปรตอนอาจทำได้ด้วยเทคนิคของ multipulse ซึ่งจะมีการส่งผ่าน magnetisation (polarisation) ไปยังคาร์บอน-13 ซึ่งมีปริมาณน้อยในธรรมชาติ และขณะเดียวกันก็จะลดค่า  $T_1$  ของคาร์บอนลงด้วย

## 6.41 การประยุกต์ของ NMR ในสภาวะของแข็ง

NMR ในสภาวะของแข็งสามารถประยุกต์ได้อย่างกว้างขวางในการศึกษาสิ่งซึ่งไม่สามารถทำให้ อยู่ในสภาวะของเหลวได้ เช่น ถ่านหิน แร่ธาตุ พอลิเมอร์ เกลืออินทรีย์ และตัวอย่างทางชีวภาพต่าง ๆ

## 6.42 เทคนิคในการวิเคราะห์สารด้วยเครื่อง NMR สเปกโตรมิเตอร์

ก่อนที่จะนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NMR สเปกโตรมิเตอร์ได้นั้น จำเป็นจะต้องมีการเตรียมตัวอย่างให้เหมาะสมเสียก่อน ดังต่อไปนี้

### การเตรียมสารละลายตัวอย่าง (sample preparation)

ในการเตรียมสารละลายตัวอย่างซึ่งส่วนมากเป็นสารอินทรีย์นั้น เริ่มต้นจะต้องหาตัวทำละลายให้ได้เสียก่อน โดยที่ตัวทำละลายนั้นจะต้องละลายสารตัวอย่างได้อย่างน้อย 20% โดยน้ำหนัก และอาจจะใช้วิธีการละลายสารตัวอย่างในหลอดแก้วที่ใช้ใส่สารตัวอย่าง หรืออาจจะละลายสารตัวอย่างในภาชนะอื่นก่อนแล้วจึงนำไป

ใส่ในหลอดแก้วอีกครั้งหนึ่งเพื่อวิเคราะห์ต่อไป หลอดแก้วที่ใช้ ถ้าเป็นขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มม. ควรใช้ตัวทำละลาย 0.5–0.6 mL แต่ถ้าใช้หลอดแก้วขนาด 10 มม. ควรใช้ตัวทำละลาย 2 mL

เนื่องจากการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่อง NMR สเปกโทรมิเตอร์ทุกครั้ง หลอดแก้วที่ใส่สารตัวอย่างจะต้องหมุนไปรอบ ๆ ประมาณ 25 รอบต่อวินาที จากการหมุนไปรอบ ๆ นี้ ทำให้เกิดหลุมอากาศขึ้น ซึ่งเป็นสาเหตุให้สารละลายตัวอย่างไม่เข้ากันเป็นเนื้อเดียว (heterogeneous) ในขณะทำการวิเคราะห์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้กับหลอดแก้วขนาด 10 มม. หรือ 15 มม. ดังนั้น เพื่อป้องกันมิให้เหตุการณ์นี้เกิดขึ้น จึงต้องใช้จุกพลาสติกปิดปลายหลอดแก้วไว้ แต่เมื่อใช้หลอดแก้วขนาด 5 มม. จะไม่มีผลกระทบจากสาเหตุนี้ จึงไม่จำเป็นต้องปิดปลายหลอดแก้วก็ได้

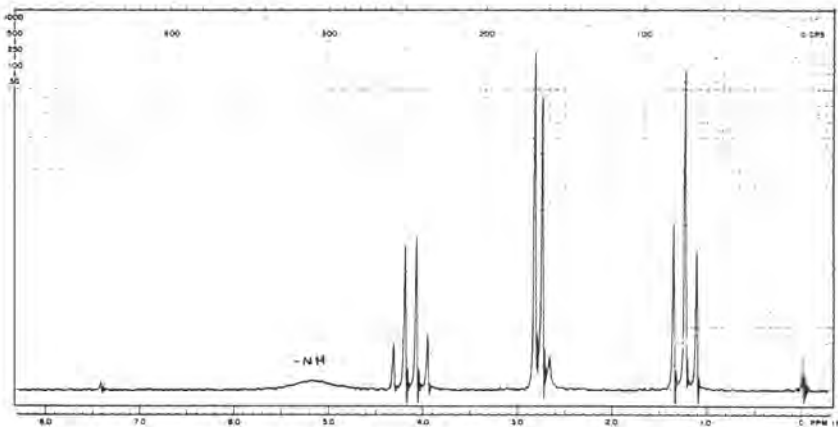
### การวิเคราะห์ NMR สเปกตรัมอย่างง่าย ๆ

เมื่อได้ NMR สเปกตรัมแล้ว มีสิ่งที่สำคัญที่ควรจะต้องพิจารณาก่อน (ในกรณีของ  $^1\text{H}$  NMR) คือ

1. ค่า chemical shift ( $\delta$ , ppm) เพื่อต้องการดูว่าโปรตอนเกาะอยู่กับคาร์บอนหมู่ใดบ้าง เช่น  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
2. ค่า coupling constant (J, Hz) เพื่อต้องการตรวจสอบดูว่าโปรตอนใดบ้างที่เกิดอันตรกิริยาซึ่งกันและกัน โดยจะให้ค่า J เท่ากัน
3. ค่า integration เพื่อต้องการหาจำนวนโปรตอนของพีคแต่ละกลุ่ม
4. peak splitting เพื่อตรวจสอบหาจำนวนโปรตอนข้างเคียง โดยใช้สูตร (ในกรณี first order spectrum)

$$\text{จำนวนพีค} = \text{จำนวนโปรตอนข้างเคียง} + 1$$

5. ลักษณะของพีค เพื่อต้องการตรวจสอบดูว่ามีโปรตอนชนิดใดบ้าง เช่น ในกรณีของ H ที่อยู่บน C พีคส่วนใหญ่จะคมชัด แต่ถ้าเป็น H ที่อยู่บนอะตอมโรอะตอมคือ N หรือ O พีคที่ได้ค่อนข้างจะกว้าง และบางครั้งอาจซ่อนอยู่ใต้ base line เช่น ในกรณีของ H ที่เกาะอยู่บน N ของอะไมด์ (amide) บางชนิด ดังแสดงในรูปที่ 6.38



รูปที่ 6.38 แสดง NMR สเปกตรัมของ ethyl N-methylcarbamate  $\text{CH}_3\text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{OCH}_2 - \text{CH}_3$  ที่ 60 MHz

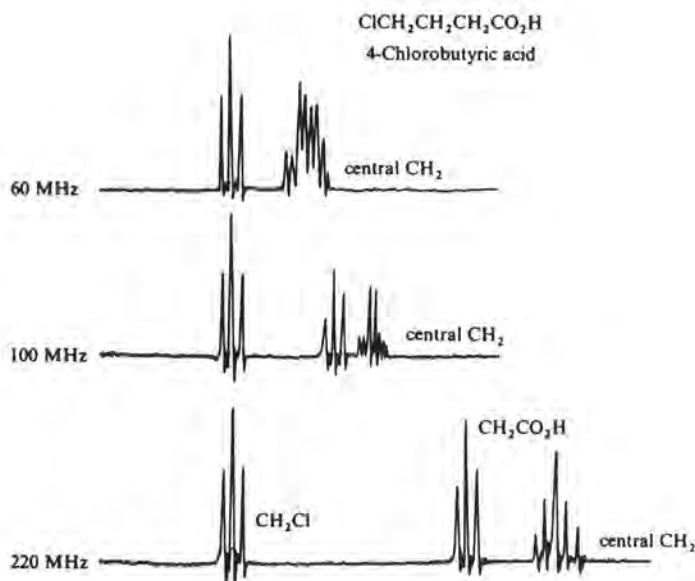
### เทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สเปกตรัมโครงสร้างที่ซับซ้อน

ในการหาสูตรโครงสร้างที่ซับซ้อน เทคนิคทาง NMR จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้ จากการอาศัยความรู้พื้นฐานเพียงอย่างเดียวอาจไม่เพียงพอที่จะหาสูตรโครงสร้างได้ หรือหาตำแหน่งที่ถูกต้องแน่นอนได้ ดังนั้น จึงจำเป็นต้องใช้เทคนิคหลาย ๆ อย่างเข้าช่วยเพื่อให้การวิเคราะห์ถูกต้อง เทคนิคต่าง ๆ ดังกล่าวนี้ได้แก่

1. การเพิ่มความเข้มของสนามแม่เหล็ก
2. การทำ double irradiation
3. การใช้ shift reagent
4. การใช้ deuterium exchange

#### การเพิ่มความเข้มของสนามแม่เหล็ก

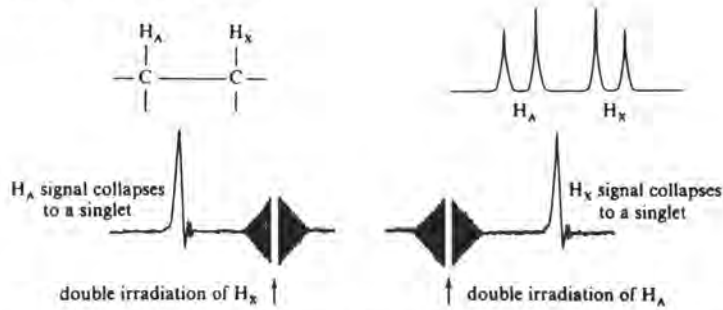
สิ่งที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าการ split ของ first order โดยทั่วไปเกิดขึ้นเมื่อ  $\Delta\delta \geq 6J$  และตำแหน่งของค่า chemical shift นั้นขึ้นอยู่กับสนามแม่เหล็ก เช่น การเกิดเรโซแนนซ์ของหมู่เมทิลในอะซีเตตเกิดที่  $\delta = 2.0$  ppm เมื่อใช้เครื่อง NMR ขนาด 60 MHz 2 ppm สัมพันธ์กับ 120 Hz ในขณะเดียวกัน ถ้าเป็นเครื่อง NMR ขนาด 100 MHz จะสัมพันธ์กับ 200 Hz อย่างไรก็ตาม ค่า coupling constant จะไม่ขึ้นกับความเข้มของสนามแม่เหล็ก ดังนั้น อัตราส่วนของ  $\Delta\delta/J$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น เพราะฉะนั้น ถ้าสเปกตรัมที่เกิดจาก coupling multiplet 2 ชุดซ้อนกันที่ 1.4 T สามารถทำให้สเปกตรัมแยกออกจากกันได้โดยการเพิ่มความเข้มของสนามแม่เหล็ก ซึ่งจะช่วยให้การวิเคราะห์มีความถูกต้องยิ่งขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 6.39



รูปที่ 6.39 แสดงลักษณะที่แตกต่างกันของ NMR สเปกตรัมของกรด 4-คลอโรบิวทิริก เมื่อใช้คลื่นวิทยุที่มีความถี่ 60, 100 และ 220 MHz ตามลำดับ

### การทำ Double Irradiation Technique

เทคนิคนี้ใช้สำหรับตรวจสอบว่าโปรตอนชุดใดเกิดอันตรกิริยาซึ่งกันและกันบ้าง โดยทั่วไปแล้ว multiplicity ของสัญญาณเกิดขึ้นเนื่องจากโปรตอนข้างเคียงซึ่งมี spin orientation มากกว่า 1 spin เช่น การเกิด doublet ของโปรตอน A ดังแสดงในรูปที่ 6.40

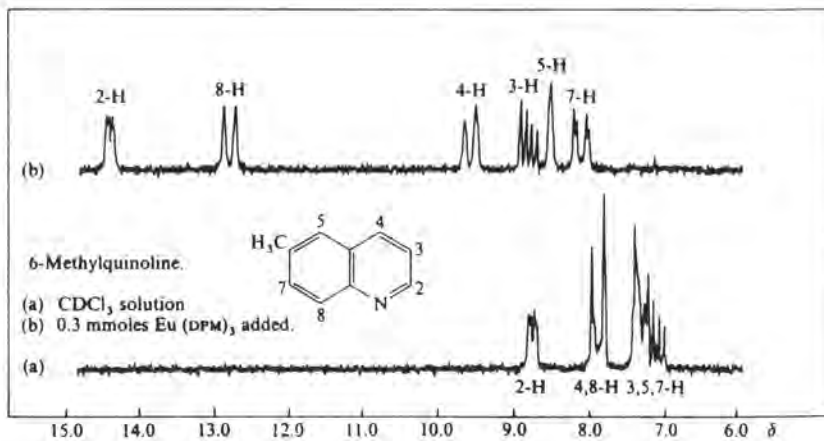


รูปที่ 6.40 แสดง double irradiation (spin decoupling) ของ AX สเปกตรัม

เนื่องจากโปรตอน X มี spin orientation 2 spins ถ้าทำ double irradiation โปรตอน X ด้วยพลังงานจากความถี่คลื่นวิทยุที่ถูกต้อง จะทำให้โปรตอน A ไม่สามารถเกิดอันตรกิริยากับโปรตอน X ได้ สัญญาณของโปรตอน A จะเปลี่ยนจาก doublet เป็น singlet สำหรับเทคนิคนี้ โดยมากจะใช้ในกรณีที่ไม่สามารถตรวจสอบได้ว่า โปรตอนชุดใดเกิดอันตรกิริยาซึ่งกันและกันบ้าง

### การใช้ Contact-Shift Reagent หรือ Chemical Shift Reagent ( $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ )

บางครั้งโมเลกุลของสารอินทรีย์บางชนิดสามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้กับ Europium (III) หรือ Lanthanide ได้ ทำให้ส่วนที่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้เกิดเรโซแนนซ์ได้ที่ low field กว่าปกติ จึงทำให้สามารถแยก multiplicity ที่ซ้อนกันแยกออกจากกันได้ การวิเคราะห์จึงทำได้ง่ายและถูกต้องยิ่งขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 6.41

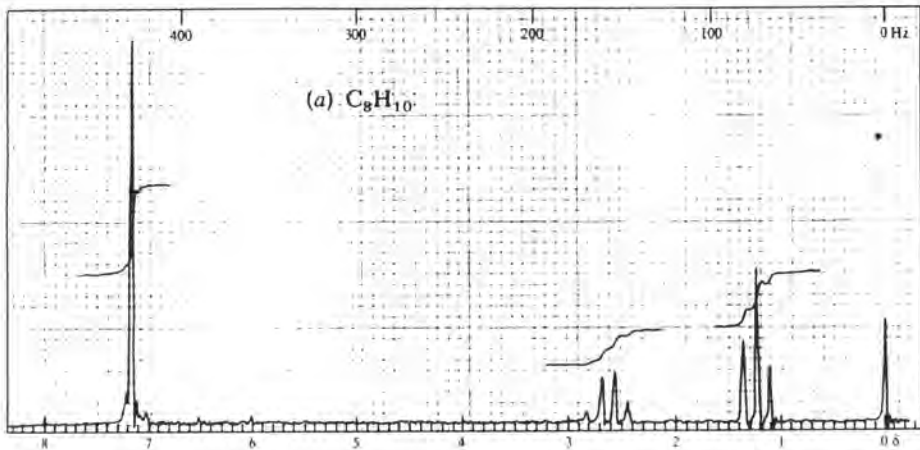


รูปที่ 6.41 แสดงผลของ contact-shift reagent ( $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ) ต่อ NMR สเปกตรัมของ 6-เมทิลควิโนลีน (6-methylquinoline) (ring proton only)

## การใช้เทคนิค Deuterium Exchange

เทคนิคนี้ให้ deuterium ( $^2\text{H}$ ) แลกเปลี่ยนกับโปรตอนที่อยู่บนเฮเทอโรอะตอม เช่น OH NH หรือ SH วิธีการนี้สามารถแก้ปัญหาในกรณีที่ไม่สามารถหาค่าตำแหน่งที่แน่นอนได้ เช่น พิกในสเปกตรัมอาจไปซ้อนทับกับพิกอื่น ๆ

ตัวอย่างการหาสูตรโครงสร้างจาก  $^1\text{H}$  NMR สเปกตรัม



### 1. พิจารณาจากพิกในสเปกตรัม

– พิกที่  $\delta = 1.2$  ppm เป็น triplet โดยใช้สูตร  $n + 1$  แสดงว่าน่าจะมี H ข้างเคียงเท่ากับ 2 และพื้นที่ใต้ curve สูงวัดได้ 7 มม. (โดยวัดจากเส้น integration)

– พิกที่  $\delta = 2.6$  ppm เป็น quartet จึงน่าจะมี H ข้างเคียงเท่ากับ 3 และพื้นที่ใต้พิกสูงเท่ากับ 4.5 มม.

– พิกที่  $\delta = 7.2$  ppm เป็น singlet และมีพื้นที่ใต้ curve สูงเท่ากับ 12 มม. ซึ่งค่า chemical shift ดังกล่าวน่าจะเป็นของวงเบนซีน

### 2. หาค่าความไม่อิ่มตัว (double bond equivalent) ค่าความไม่อิ่มตัว (DBE) สามารถหาได้จากสูตร

$$\text{DBE} = \text{C} + 1 - \frac{\text{H}}{2} + \frac{\text{N}}{2}$$

C = จำนวนอะตอมของคาร์บอน

H = จำนวนอะตอมของไฮโดรเจน

N = จำนวนอะตอมของไนโตรเจน

สูตรที่ใช้ นี้ สามารถใช้ได้กับสารเคมีทั่วไปที่ไม่มีกำมะถันอยู่ด้วย เช่น

$$\text{สาร } \text{C}_8\text{H}_{10} \text{ มีค่า DBE} = 8 + 1 - \frac{10}{2} = 4$$

แสดงว่ามี 3 double bond และวงเบนซีนรวมเป็น DBE = 4

3. หาจำนวนอะตอมของไฮโดรเจนในแต่ละพีค

ก. เมื่อรวมความสูงของพื้นที่ใต้ curve ที่หาได้จากข้อ 1 เข้าด้วยกันเป็น  $7 + 4.5 + 12 = 23.5$  มม.

ข. ให้ผลรวมของความสูงของพื้นที่ใต้ curve มีค่าเท่ากับจำนวนอะตอมของไฮโดรเจนของสูตรที่กำหนดให้ นั่นคือ

ความสูง 23.5 มม. มีจำนวนอะตอมของไฮโดรเจน = 10 ตัว

$$\text{“ 7 “ “ “ “} = \frac{10 \times 7}{23.5} \text{ ตัว}$$

$$= 2.98 \text{ “}$$

$$= 3 \text{ “}$$

ความสูง 4.5 มม. มีอะตอมของไฮโดรเจน =  $\frac{10 \times 4.5}{23.5}$  ตัว

$$= 1.9 \text{ “}$$

$$= 2 \text{ ตัว}$$

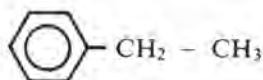
ความสูง 12.0 มม. มีอะตอมของไฮโดรเจน =  $\frac{10 \times 12}{23.5}$  “

$$= 5.1 \text{ “}$$

$$= 5 \text{ ตัว}$$

ดังนั้น จากข้อมูลข้อ 1, 2 และ 3

สูตรของสารตัวอย่างที่น่าจะเป็นไปได้คือ

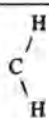

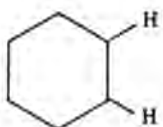
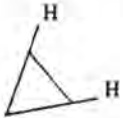




ต่อไปนี้เป็นเครื่อง NMR Spectrometer ขนาดต่าง ๆ ที่ได้รับความนิยมใช้กันทั้งในด้านการเรียนการสอนและการวิจัย



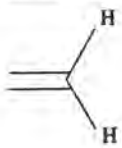
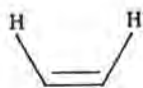
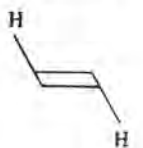
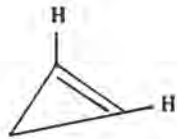
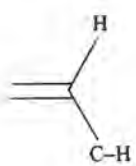
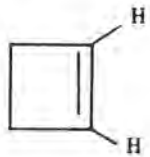
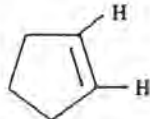
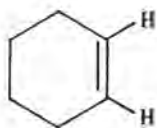

# ภาคผนวก I

ตารางที่ 1 แสดงค่า Proton Coupling Constants

Alkanes				
		Typical Value	Range	
	geminal	12 Hz	12–15 Hz	(depends on HCH angle)
	vicinal	7	6–8	(depends on HCCH dihedral angle)
	a, a	10	8–14	in conformationally rigid systems (in systems undergoing inversion, all $J \approx 7-8$ Hz)
	a, e	5	0–7	
	e, e	3	0–5	
	cis	9	6–12	
	trans	6	4–8	
	cis	3	2–4	
	trans	4	2–5	
		0	0–7	(W config. obligatory – strained systems have the larger values)

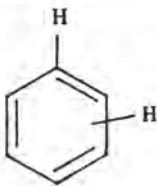
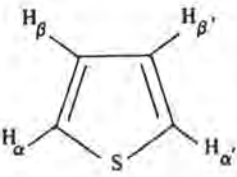
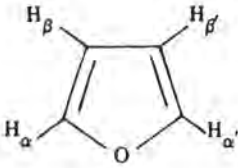
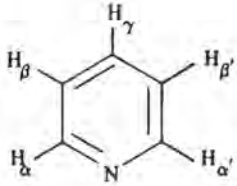
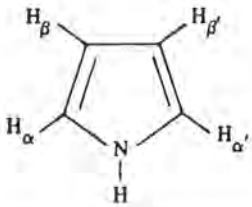
ตารางที่ 1 (ต่อ)

Alkenes/Alkynes

		Typical Value	Range			Typical Value	Range
	gem	0 Hz	0-5 Hz	$H-C\equiv C-CH$ Allylic	2 Hz	2-3 Hz	
	cis	10	6-15	$HC-C\equiv C-CH$ Homoallylic	2	2-3	
	trans	16	11-18		2	0-2	
	vic	5	4-10		4	2-4	
$H-C=C-CH$ Allylic	(cis or trans)	1	0-3		6	5-7	
$HC-C=C-CH$ Homoallylic		0	0-1.5		10	8-11	
		10	9-13				


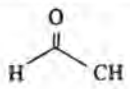
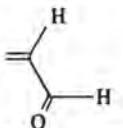
ตารางที่ 1 (ต่อ)

Aromatics/Heterocycles

		Typical Value	Range			Range
	<i>ortho</i>	8 Hz	6-10 Hz		$\alpha\beta$	4.6-5.8 Hz
	<i>meta</i>	3	1-4		$\alpha\beta'$	1.0-1.8
	<i>para</i>	1	0-2		$\alpha\alpha'$	2.1-3.3
	$\alpha\beta$		1.6-2.0		$\alpha\beta$	4.9-5.7
	$\alpha\beta'$		0.6-1.0		$\alpha\gamma$	1.6-2.6
	$\alpha\alpha'$		1.3-1.8		$\alpha\beta'$	0.7-1.1
	$\beta\beta'$		3.2-3.8		$\alpha\alpha'$	0.2-0.5
	$\alpha\beta'$		2.0-2.6		$\beta\gamma$	7.2-8.5
	$\alpha\beta$		1.5-2.2		$\beta\beta'$	1.4-1.9
	$\alpha\alpha'$		1.8-2.3			
	$\beta\beta'$		2.8-4.0			

Alcohols

Aldehydes

		Typical Value	Range			Typical Value	Range
		5 Hz	4-10 Hz			2 Hz	1-3 Hz
	(no exchange occurring)						6

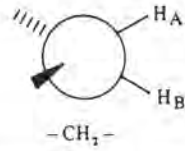
ตารางที่ 1 (ต่อ)

Proton-Other Nucleus Coupling Constants

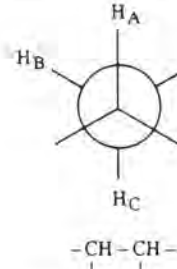
(Typical Values)

$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{F} \end{array}$	~60 Hz	N-H	~52 Hz	$^{13}\text{C-H}$	100-250 Hz
				$sp^3$	~120
				$sp^2$	170
				$sp$	250
				(satellite peaks - $J$ depends on hybridization)	
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{F} \\   &   \\ \text{C} & - & \text{C} \end{array}$	~20 Hz	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{C} & - & \text{N} \end{array}$	0 Hz		
$\begin{array}{c} \text{D} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	~2 Hz	P-H	~34 Hz		
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{D} \\   &   \\ \text{C} & - & \text{C} \end{array}$	<1 Hz (leads only to peak broadening)	$\begin{array}{c} ^{13}\text{C} \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	~34 Hz		

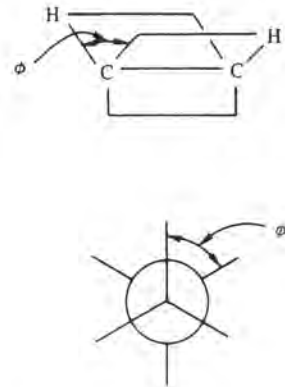
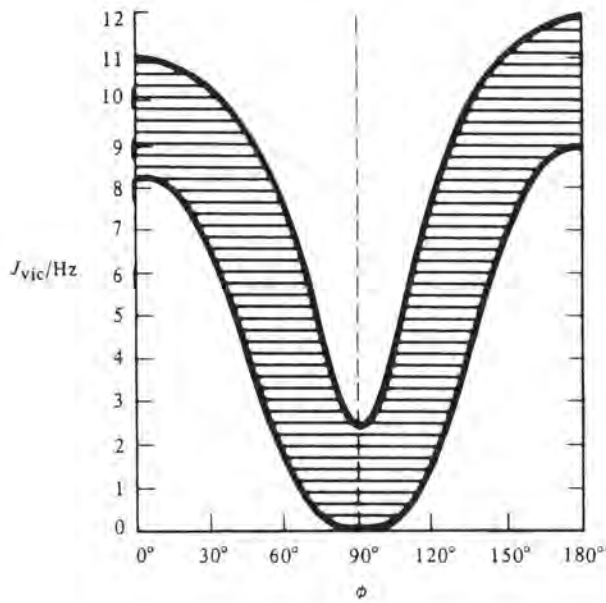
ตารางที่ 1 (ต่อ)



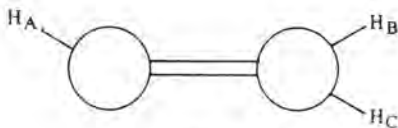
geminal coupling  $^3J_{HH}$   
(through 2 bonds)  
at  $109.5^\circ$ , 12 Hz  
with strain, 6-18 Hz



vicinal coupling  $^3J_{HH}$   
(through 3 bonds)  
at  $60^\circ$ , 2-5 Hz  
at  $180^\circ$ , 9-12 Hz  
with free rotation, 6-8 Hz

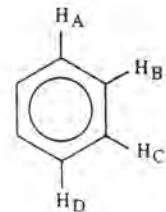


Variation of vicinal coupling constant,  $J_{vic}$ , with dihedral angle  $\phi$ . (graphical presentation of Karplus's equations)



Alkenes

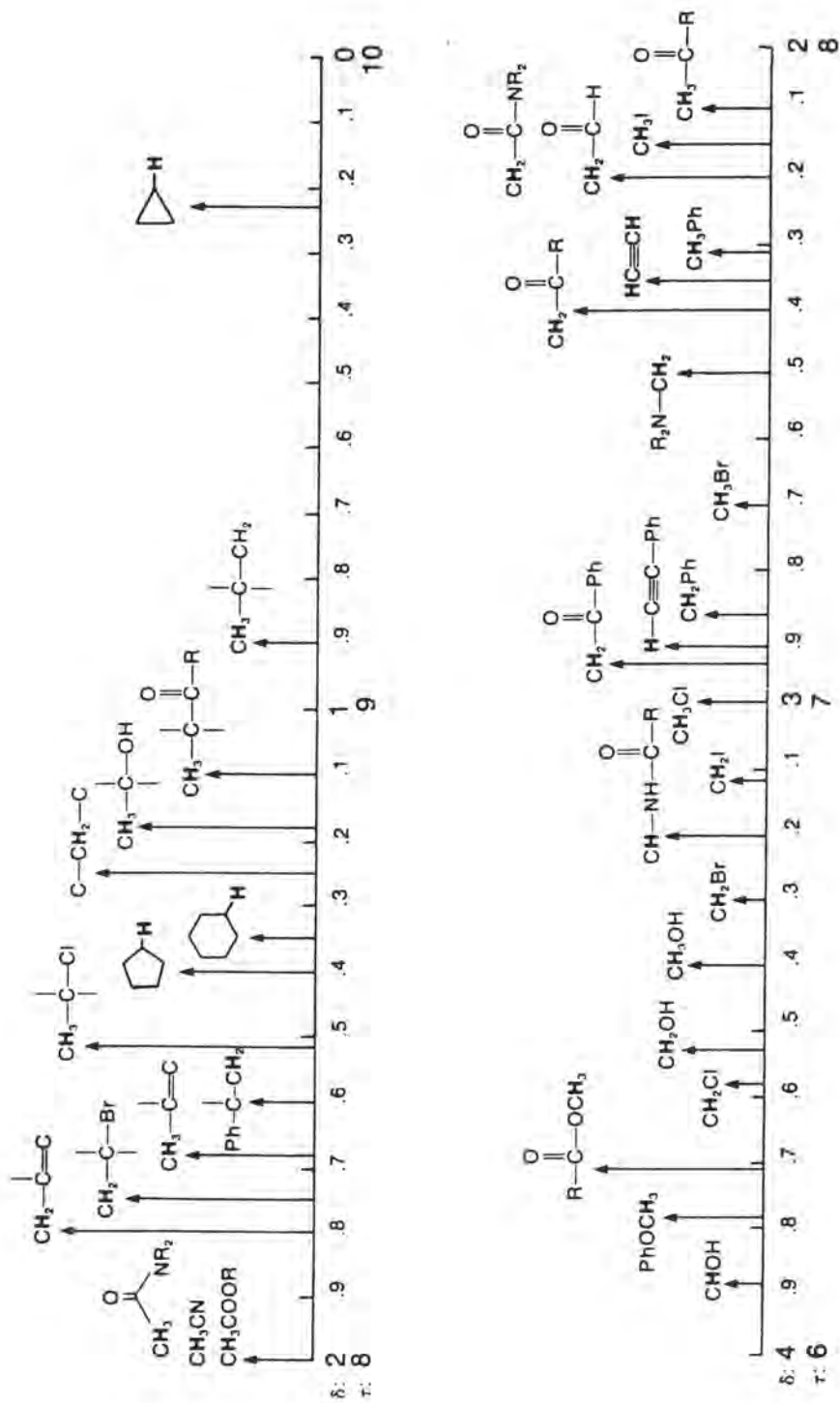
$J_{AB}$  *cis* 5-14 Hz  
 $J_{AC}$  *trans* 11-19 Hz  
 $J_{BC}$  *gem* 0-7 Hz



Benzenes

$J_{AB}$  *ortho* 7-10 Hz  
 $J_{AC}$  *meta* 2-3 Hz  
 $J_{AD}$  *para* 0-1 Hz

ตารางที่ 2 แสดงค่า chemical shift ของโปรตอนแบบต่าง ๆ

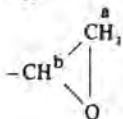













ตารางที่ 3.1 แสดงข้อมูลของ proton chemical shift ของกรุป  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  และ  $\text{CH}$  ซึ่งมีฟังก์ชันนัลกรุป X เกาะติดอยู่ และ  $\text{R} = \text{alkyl}$ ,  $\text{Ar} = \text{aryl}$

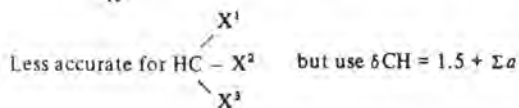
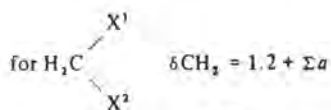
X	$\text{CH}_3\text{X}$	$\text{R}'\text{CH}_2\text{X}$	$\text{R}'\text{R}''\text{CHX}$
-R	0.9	1.3	1.5
	1.3	a 3.5	b 3.0
	1.7	1.9	2.6
 (i.e. end-of-chain)	1.8		
 (i.e. in-chain)	2.0	2.2	2.3
	2.0	-	-
	2.0	2.2	-
-COOR, -COOAr	2.0	2.1	2.2
-CN	2.0	2.5	2.7
-CONH <sub>2</sub> , -CONR <sub>2</sub>	2.0	2.0	2.1
-COOH	2.1	2.3	2.6
-COR	2.1	2.4	2.5
-SH, -SR	2.1	2.4	2.5
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	2.1	2.5	2.9
-I	2.2	3.1	4.2
-CHO	2.2	2.2	2.4
-Ph, Ar	2.3	2.6	2.9
-NHAr	2.5	2.9	-
-Br	2.6	3.3	4.1
-NHCOR, -NRCOR	2.9	3.3	3.5
-Cl	3.0	3.4	4.0
-OR	3.3	3.3	3.8
<sup>+</sup> -NR <sub>3</sub>	3.3	3.4	3.5
-OH	3.4	3.6	3.8
-OCOR	3.6	4.1	5.0
-OAr	3.7	3.9	4.0
-OCOAr	3.9	4.2	5.1
-NO <sub>2</sub>	4.3	4.4	4.6
-F	4.3	-	-

ตารางที่ 3.2 แสดงอิทธิพลของฟังก์ชันนัลกรุป X ต่อตำแหน่งของ chemical shift ( $\delta$ )  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  และ  $\text{CH}$  โปรตอน  $\beta$  ต่อ X

X	For $\beta$ -shifts, add the following to the $\delta$ values given in table 3.1		
	$\text{CH}_3\text{-C-X}$	$\text{CH}_2\text{-C-X}$	$\text{CH-C-X}$
-C=C	0.1	0.1	0.1
-COOH, -COOR	0.2	0.2	0.2
-CN	0.5	0.4	0.4
-CONH <sub>2</sub>	0.25	0.2	0.2
-CO-, -CHO	0.3	0.2	0.2
-SH, -SR	0.45	0.3	0.2
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	0.1	0.1	0.1
-I	1.0	0.5	0.4
-Ph	0.35	0.3	0.3
-Br	0.8	0.6	0.25
-NHCOR	0.1	0.1	0.1
-Cl	0.6	0.4	0
-OH, -OR	0.3	0.2	0.2
-OCOR	0.4	0.3	0.3
-OPh	0.4	0.35	0.3
-F	0.2	0.4	0.1
-NO <sub>2</sub>	0.6	0.8	0.8

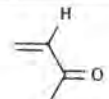
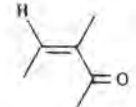
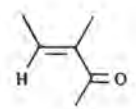
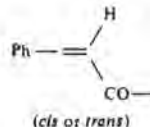
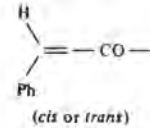
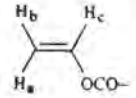

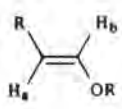

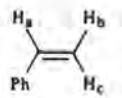
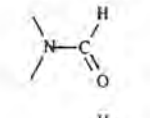
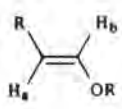
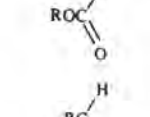
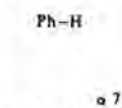
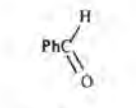
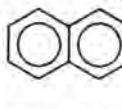
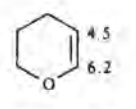
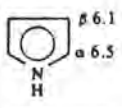
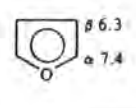
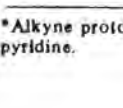
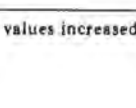

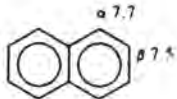
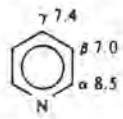
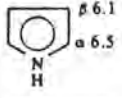
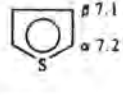
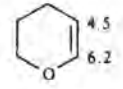
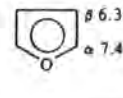
Proton chemical shifts ( $\delta$ ) for  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}$  groups bearing more than one functional substituent. Modified Shooley rules

Note:



X	a	X	a
—=	0.75	-Ph	1.3
—≡	0.9	-Br	1.9
-COOH, -COOR	0.7	-Cl	2.0
-CN, -COR	1.2	-OR, -OH	1.7
-SR	1.0	-OCOR	2.7
-NH <sub>2</sub> , -NR <sub>2</sub>	1.0	-OPh	2.3
-I	1.4		

ตารางที่ 3.3 แสดงค่า chemical shift ( $\delta$ ) สำหรับโปรตอนที่ติดกับ unsaturated และ aromatic groups

$\text{H}-\equiv-\text{R}$	1.8*		5.8
$\text{H}-\equiv-\text{C}(\text{OH})-\text{R}$	2.4*		6.0
$\text{H}-\equiv-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-\text{R}$ , etc.	2.7*		6.2
$\text{H}-\equiv-\text{Ph}$	2.9*		6.6
$\text{H}-\equiv-\text{CO}-$	3.2*		7.8
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{R}'$	4.6		a. 4.9 b. 4.6 c. 7.3
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{R}$ , etc.	4.9		5.6
$\text{R}-\text{CH}=\text{C}(\text{R})-\text{R}$ (in-chain)	6.2		b. 6.5-7.5 a. 4.5-5.0
	5.3		a. 7.0 b. 5.0 c. 5.3
	7.8		a. 4.9 b. 4.6 c. 7.3
	7.8		7.27 (see table 15.5)
	7.8		7.27 (see table 15.5)
	8.0		7.27 (see table 15.5)
	9.6		7.27 (see table 15.5)
	9.9		7.27 (see table 15.5)
	$\alpha$ 7.7 $\beta$ 7.5		$\gamma$ 7.4 $\beta$ 7.0 $\alpha$ 8.5
	$\beta$ 6.1 $\alpha$ 6.5		$\beta$ 7.1 $\alpha$ 7.2
	4.5 6.2		$\beta$ 6.3 $\alpha$ 7.4

\*Alkyne proton signals removed on deuteration, and  $\delta$  values increased by a trace of pyridine.

ตารางที่ 3.4 แสดงอิทธิพลของฟังก์ชันนำกลุ่ม X ต่อ chemical shift ของโปรตอนใน benzene rings (benzene  $\delta = 7.27$ )

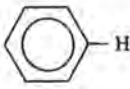

X	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
-CH <sub>3</sub> , R	-0.15	-0.1	-0.1
=	+0.2	+0.2	+0.2
-COOH, -COOR	+0.8	+0.15	+0.2
-CN	+0.3	+0.3	+0.3
-CONH <sub>2</sub>	+0.5	+0.2	+0.2
-COR	+0.6	+0.3	+0.3
-SR	+0.1	-0.1	-0.2
-NH <sub>2</sub> , -NHR	-0.8	-0.15	-0.4
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.5	-0.2	-0.5
-I	+0.3	-0.2	-0.1
-CHO	+0.7	+0.2	+0.4
-Br	0	0	0
-NHCOR	+0.4	-0.2	-0.3
-Cl	0	0	0
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	+0.4	+0.2	+0.2
-OR	-0.2	-0.2	-0.2
-OH	-0.4	-0.4	-0.4
-OCOR	+0.2	-0.1	-0.2
-NO <sub>2</sub>	+1.0	+0.3	+0.4
-SO <sub>3</sub> H, -SO <sub>2</sub> Cl, -SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , etc.	+0.4	+0.1	+0.1

ตารางที่ 3.5 แสดง proton chemical shift ( $\delta$ ) ของกลุ่ม OH, NH และ SH

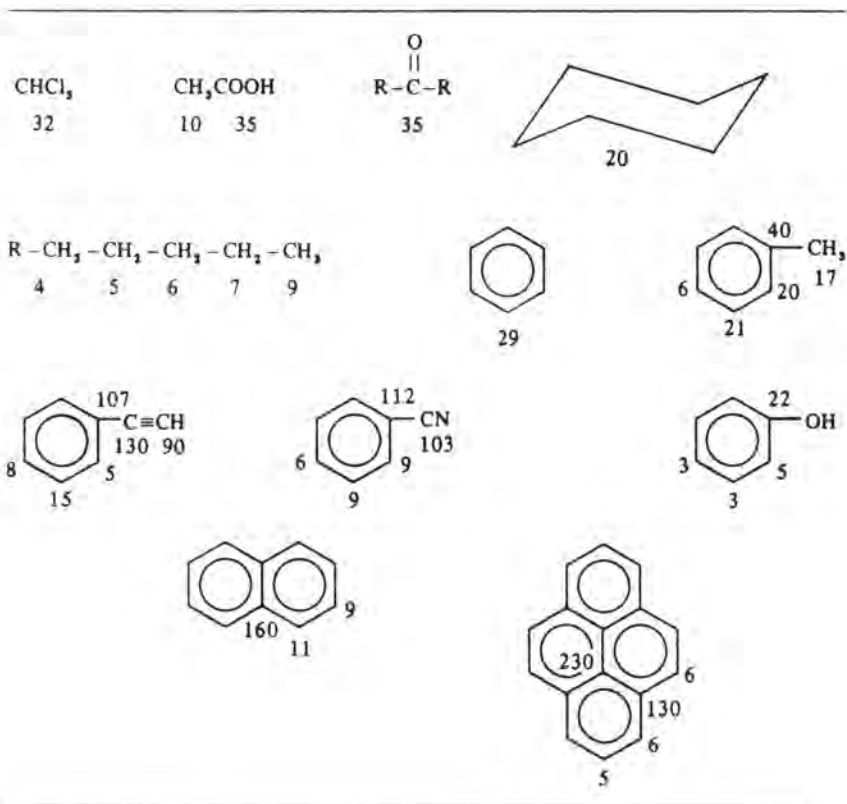
Protons of NH, OH and SH groups show special characteristics. All are removed by deuteration (see page 53) and all are affected by solvent, temperature and concentration (see pages 57 - 59). Signals for ROH protons will appear as a singlet or as a multiplet, depending on whether coupling to neighbour protons is observed (see page 70). Primary amines with concentrated sulphuric acid are completely protonated (to RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>): proton exchange is suppressed and the signal 'disappears' because of coupling to <sup>14</sup>N, with  $J_{NH} \approx 50$  Hz (see page 75). Secondary and tertiary amines with concentrated sulphuric acid give a sharpened line at low field, because <sup>14</sup>N relaxation is so rapid that no N-H coupling is observable.

ROH	0.5 - 5.0	Higher for enols (11.0 - 16.0) Lines often broadened
ArOH	4.5	Raised by hydrogen bonding to $\approx 9.0$ Chelated OH, $\approx 11.0$
RCOOH, ArCOOH	10.0 - 13.0	
RNH <sub>2</sub> , RNHR'	5.0 - 8.0	Lines usually broadened
ArNH <sub>2</sub> , ArNHR'	3.5 - 6.0	Occasionally raised. Lines usually broadened
RCONH <sub>2</sub> , RCONHR'	5.0 - 8.5	Lines frequently very broad, and even unobservable
RCONHCOR'	9.0 - 12.0	Lines broadened
RSH	1.0 - 2.0	
ArSH	3.0 - 4.0	
= NOH	10.0 - 12.0	Often broadened

ตารางที่ 4 แสดง  $^{13}\text{C}-\text{H}$  coupling constants ค่าที่กำหนดให้นี้ใกล้เคียงกับค่าเฉลี่ย electronegative substituents และการเพิ่ม bond angle strain ทำให้ค่า coupling constants เพิ่มขึ้น

System		$J/\text{Hz}$
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$	$\text{}^1J_{\text{CH}}$	125
$\begin{array}{c}   \\ \text{Cl}_3\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$		208
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$		150-80
		160
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$		250
$\begin{array}{c}   \\ -\text{O}-\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$		140
$\begin{array}{c}   \\ \text{N}-\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$		133
$\begin{array}{c}   \\ \text{O}=\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$		170-220
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$		270
<hr/>		
$\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \end{array}$	$\text{}^2J_{\text{CH}}$	10
$\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \end{array}$		0-30
<hr/>		
$\begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	$\text{}^1J_{\text{CC}}$	35
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \diagdown \end{array}$		80
$-\text{C}\equiv\text{C}-$		55 (170 in $\text{HC}\equiv\text{CH}$ )
$\begin{array}{c}   \\ \text{O}=\text{C}-\text{C}- \\   \end{array}$		50-60
		55-60

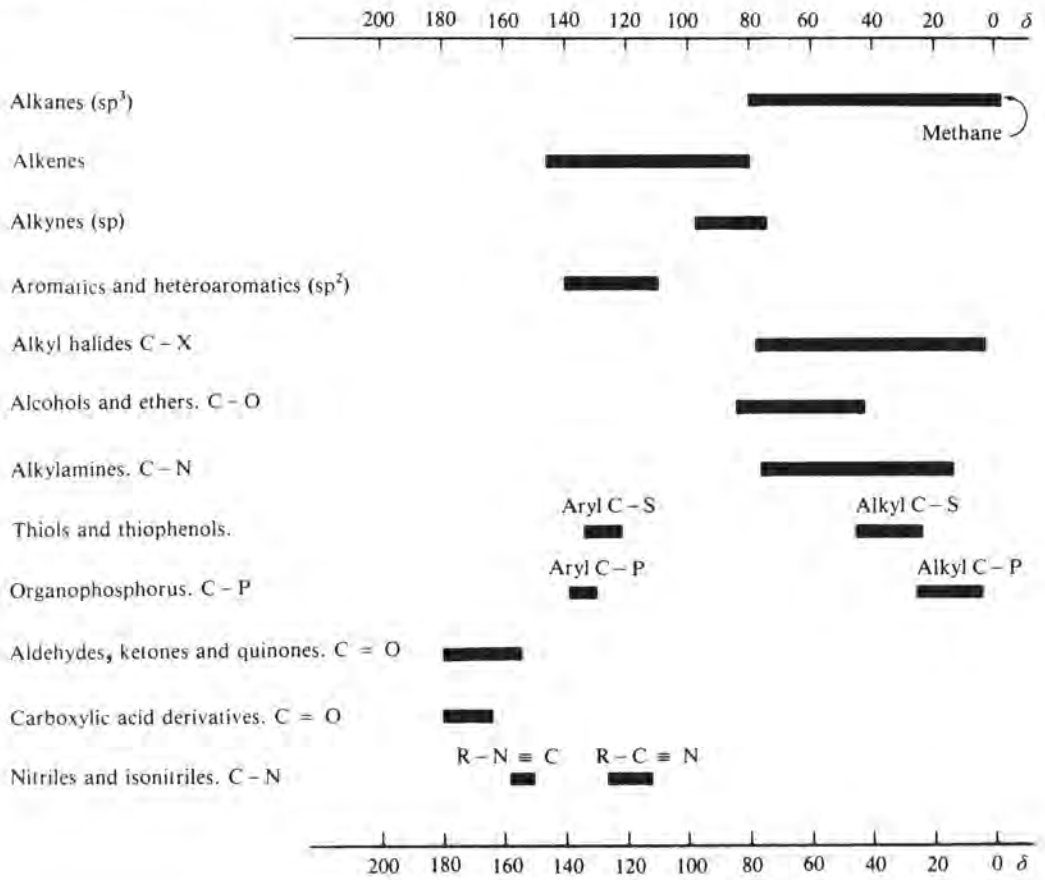
ตารางที่ 5 แสดง  $^{13}\text{C}$  relaxation times- $T_1$  (in seconds) ค่าที่กำหนดให้นี้เป็นค่าโดยประมาณ  $T_1$  ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิ อุณหภูมิที่ใช้วัดส่วนมากที่  $30^\circ\text{C}$



ตารางที่ 6 แสดงตัวทำละลายที่ใช้ในงานทาง NMR สเปกโทรสโกปี

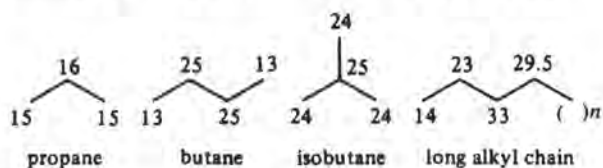
Solvent	Approximate $\delta$ for $^1\text{H}$ equivalent (as contaminant)	$^{13}\text{C}$ $\delta$ value(s)	b.p./ $^\circ\text{C}$	f.p./ $^\circ\text{C}$
acetic acid- $\text{d}_4$	13 and 2	21, 177	118	16.6
acetone- $\text{d}_6$	2	30, 205	56	-95
acetonitrile- $\text{d}_3$	2	0.3, 117	82	-44
benzene- $\text{d}_6$	7.3	128	80	5.5
carbon disulphide	-	193	46	-108.5
carbon tetrachloride	-	97	77	-23
chloroform- $\text{d}$	7.3	77	61	-63
deuterium oxide	4.7-5	-	101.5	3.8
dimethylsulphoxide- $\text{d}_6$	2	43	189	18
methanol- $\text{d}_4$ ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )	3.4	49	65	-98
hexachloroacetone	-	124, 126	203	-2
pyridine- $\text{d}_5$	7.5	124 to 150	115	-42
toluene- $\text{d}_8$	7.3 and 2.4	21, 125 to 138	110	-95
trifluoroacetic acid- $\text{d}$	13	115, 163 (quartets)	72	-15
dioxane	3.7	67	101	11.8

ตารางที่ 7 แสดงผลสรุปของ  $^{13}\text{C}$  chemical shift (ค่า  $\delta$ )



ตารางที่ 8 แสดง  $^{13}\text{C}$  chemical shifts ( $\delta$ ) ในอัลเคนกรุปของอัลเคนและไซโคลอัลเคน

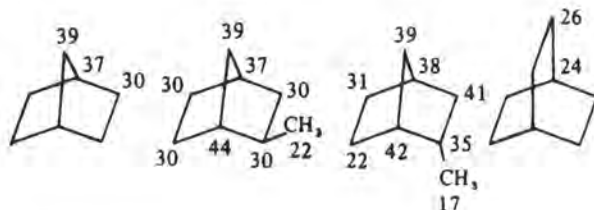
Methane  $\text{CH}_4$   $\delta$  -2.3 ethane  $\text{CH}_3\text{CH}_3$   $\delta$  5.7



Cycloalkanes

Ring size	3	4	5	6	7	8	9	10
Shift ( $\delta$ )	-2.9	23.3	26.5	27.3	29	28	27	26

Bicycloalkanes



Empirical predictions for other alkane carbons

$$\text{Chemical Shift } (\delta) = \text{Constant} + \Sigma\alpha + \Sigma\gamma + \Sigma\delta$$

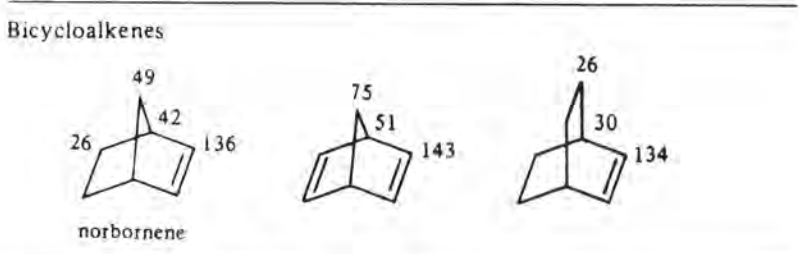
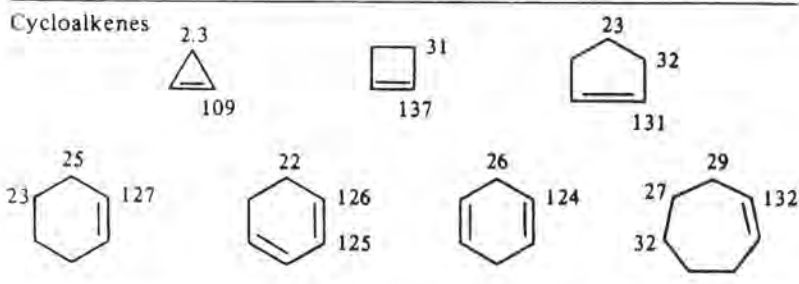
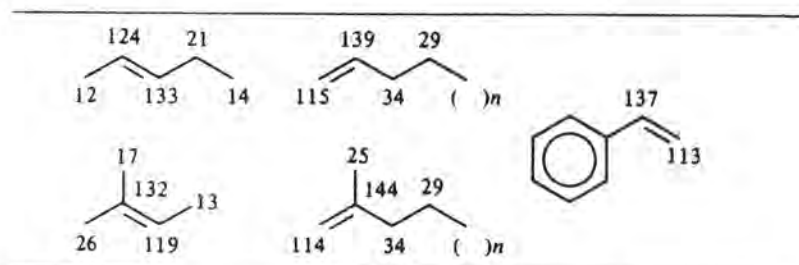
$\alpha$ -carbons – the increment varies for  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$  and  $\text{C}$  carbons

$\alpha\text{-CH}_3$  groups } do not count these (the constant includes them)  
 $\beta$ -carbons }

	Constant	Increment for each carbon substituent				
		$\alpha$ -carbons			$\gamma$ -carbons	$\delta$ -carbons
		$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}-$	$-\text{C}-$		
$-\text{CH}_3$ carbons	6.80	9.56	17.83	25.48	-2.99	0.49
$-\text{CH}_2-$ carbons	15.34	9.75	16.70	21.43	-2.69	0.25
$-\text{CH}-$ carbons	23.46	6.60	11.14	14.70	-2.07	0
$-\text{C}-$ carbons	27.77	2.26	3.96	7.35	0.68	0



ตารางที่ 9 แสดง  $^{13}\text{C}$  chemical shift ( $\delta$ ) ในอัลคีน ได้แก่ อัลคีน และไซโคลอัลคีน เอทีลีน (เอทีน)  
 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \quad \delta = 123$

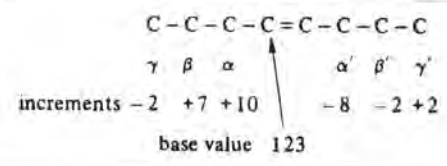


Empirical predictions for other alkene carbons

---

Chemical shift ( $\delta$ ) = 123 =  $\Sigma$  (increments for carbon atoms)

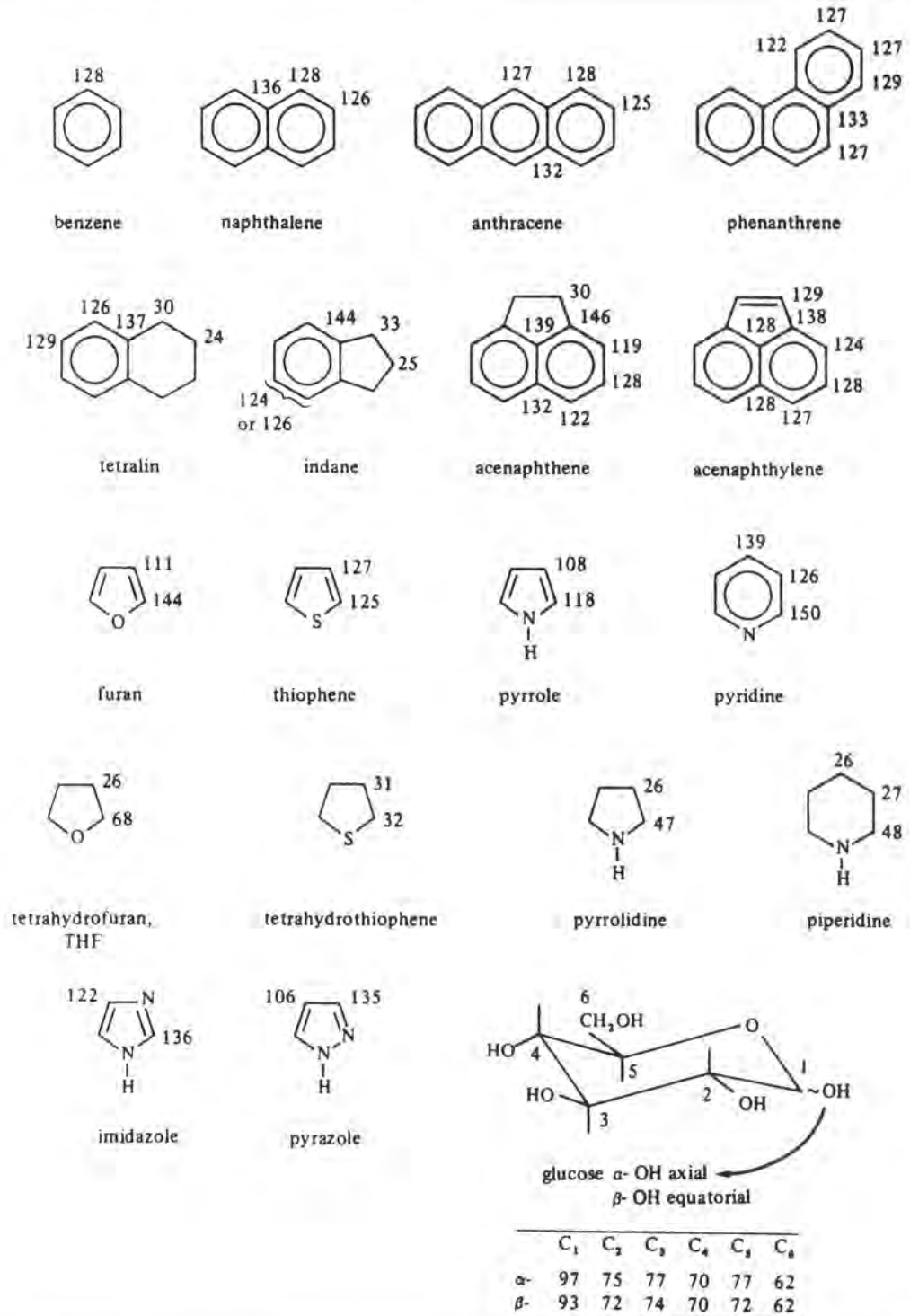
---



ตารางที่ 10 แสดง  $^{13}\text{C}$  chemical shifts ( $\delta$ ) ในอัลคายน์ (alkynes)

acetylene (ethyne)		CH $\equiv$ CH $\delta$ 72						
R-C $\equiv$ CH		R-C $\equiv$ C-R'	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C $\equiv$ CH					
83	66	82	83 78					
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C $\equiv$ C-R			C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C $\equiv$ C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>					
86			90					
Empirical predictions for other alkyne carbons								
Chemical shift ( $\delta$ ) = 72 + $\Sigma$ (increments for carbon atoms)								
	$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$							
	$\delta$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha$	$\alpha'$	$\beta'$	$\gamma'$	$\delta'$
increments	+0.5	0	+5	+7	-6	+2	-1	+0.5
	$\uparrow$ base value 72							

ตารางที่ 11 แสดง  $^{13}\text{C}$  chemical shifts ( $\delta$ ) ในโมเลกุลของอะโรมาติกและเฮเทอโรไซคลิก (Heterocyclic)

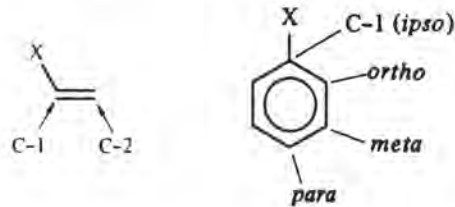


ตารางที่ 12 แสดง influence of functional group X on the chemical shift of nearby carbons in alkane chains ( $X-C-C-C-C$ )  
 $\alpha \quad \beta \quad \gamma$

X	α-shift			β-shift	γ-shift
	X-CH <sub>2</sub> -	X-CH-	X-C-		
	1°	or 2°	3°		
-CH <sub>3</sub>	9	6	3	9	-3
-R see table 15.8					
axial -CH <sub>3</sub>	1	-	-	5	-6
equatorial -CH <sub>3</sub> (in cyclohexanes)	6	-	-	9	0
-CH=CH <sub>2</sub>	22	16	12	7	-2
-C≡CH	4	-	-	3	-3
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , -Ar	23	17	11	10	-3
-F	70	-	-	8	-7
-Cl	31	35	42	10	-5
-Br	19	28	37	11	-4
-I	-7 to -20	-	-	11	-2
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	29	24	18	11	-4
-NO <sub>2</sub>	62	-	-	3	-5
-NHCOR, -NRCOR	10	-	-	6	0
-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	25	-	-	7	-3
-CN	3	4	-	2	-3
-SH	2	-	-	2	-2
-OH	50	45	40	9	-3
-OR	50	24	17	10	-6
-OCOR	52	50	45	7	-6
-COOH, -COOR, -CON<	20	16	13	2	-3
-COR, -CHO	30	24	17	2	-3
-SO <sub>3</sub> H, -SO <sub>2</sub> N<	50	-	-	3	0


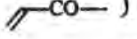



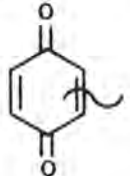
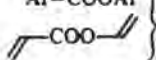

13 **ผลของ influence of functional group X on the chemical shift of nearby carbons in alkene groups and benzene rings**

Base values: for alkenes,  $\delta$  123 (ethylene)  
for benzenes,  $\delta$  128 (benzene)



X	Alkenes		Benzenes			
	C-1	C-2	C-1 (ipso)	ortho	meta	para
-CH <sub>3</sub>	10	-8	9	0	0	-2
R,	16	-8	15	0	0	-2
R,	23	-8	21	0	0	-2
-CH=CH <sub>2</sub>	15	-6	9	0	0	-2
-CH≡CH	-	-	-6	4	0	0
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , -Ar	13	-11	13	-1	1	-1
-F	25	-34	35	-14	1	-5
-Cl	3	-6	6	0	1	-2
-Br	-8	-1	-5	3	2	-2
-I	-38	7	-32	10	3	-1
-NH <sub>2</sub>	-	-	18	-13	1	-10
-NHR	-	-	20	-14	1	-10
-NR <sub>2</sub>	-	-	22	-16	1	-10
-NO <sub>2</sub>	22	-1	20	-5	1	6
-NHCOR, -NRCOR	-	-	10	-7	1	-4
-CN	-15	15	-16	4	1	6
-SH	-	-	4	1	1	-3
-OH	-	-	27	-13	1	-7
-OR	29	-39	30	-15	1	-8
-OCOR	18	-27	23	-6	1	-2
-COOH, -COOR, -CON<	4	9	2	2	0	5
-COR, -CHO	14	13	9	1	1	6
-SO <sub>2</sub> H, -SO <sub>2</sub> N<	-	-	16	0	0	4
-PMe <sub>2</sub>	-	-	14	1.6	0	-1
-PAr <sub>2</sub>	-	-	9	5	0	0

ตารางที่ 14 แสดง  $^{13}\text{C}$  chemical shifts ( $\delta$ ) ใน carbonyl groups solvent shifts  $\pm 2 \delta$  มักจะปรากฏเสมอ


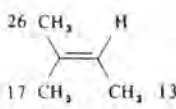
R-CHO	aliphatic aldehydes*	200-205
Ar-CHO	aryl and conjugated aldehydes*	190-194
 CHO		
R-CO-R'	dialkyl ketones	205-218
Ar-CO-R	aryl and conjugated ketones	196-199
Ar-CO-Ar		
 CO-		
	cyclohexanone derivatives	209-213
	cyclopentanone derivatives	214-220
	bicyclic ketones	215-219
	simple quinones	180-187
R-COOH	carboxylic acids and salts	166-181
R-COO <sup>e</sup>		
R-COO-R'	aliphatic esters	169-176
Ar-COOAr	esters with conjugation in the acid or alcohol moiety	164-169
		
	lactones	170-178
-CO-O-CO-	anhydrides, all classes	163-175
-CON<	amides, all classes including lactams	162-184
-CO-NH-CO-	imides	168-179
-COCl	acyl chlorides, all classes	167-172
-NH-CO-NH-	ureas	153-163
-O-CO-O-	carbonates	152-156

\* Aldehyde CO shows a doublet in off-resonance decoupled spectra  
 Note: furan-2-aldehyde,  $\delta$  CO, 177.

ตารางที่ 15 แสดง  $^{13}\text{C}$  chemical shifts ( $\delta$ ) ของคาร์บอนใน multiple-bonded environments ต่าง ๆ

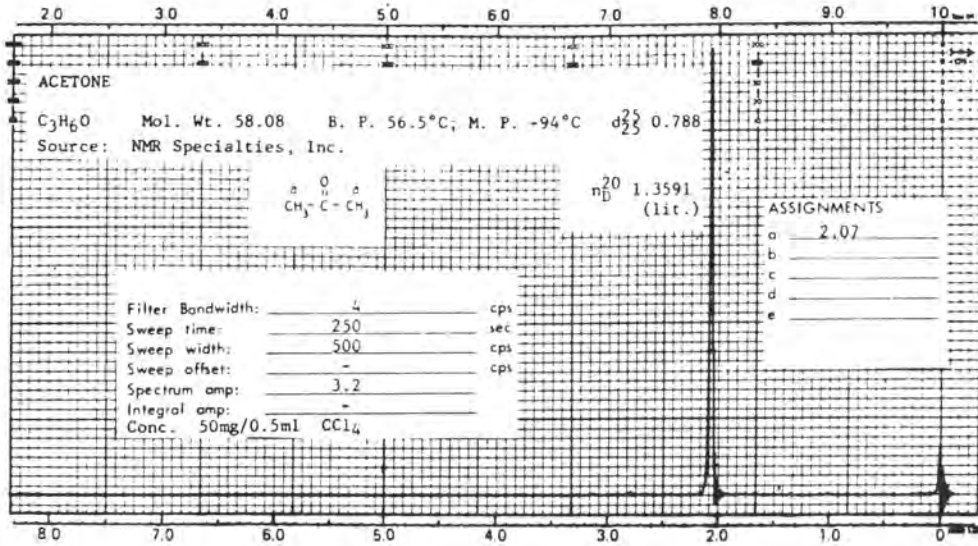
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	nitriles	114-124
$\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$	isonitriles	156-158
$\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	isocyanates	120-130
$\text{>C}=\text{NOH}$	oximes	148-158
$\text{>C}=\text{NNHCONH}_2$	semicarbazones	158-160
$\text{>C}=\text{NNH-}$	hydrazones	145-149
$\text{CH}_2$ 2.7 $\parallel$ $\text{C}$ 195 $\parallel$ $\text{O}$	ketene	
$\text{CH}_2$ 75 $\parallel$ $\text{C}$ 214 $\parallel$ $\text{CH}_2$ 75	allene	$\text{C}_1$ and $\text{C}_3$ show $\alpha$ -substituent effects similar to alkenes
		Ranges: $\text{C}_1$ and $\text{C}_3$ , 80-125 $\text{C}_2$ , 200-220
$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$	carbodiimides	140
$\text{M}(\text{CO})_n$	metal carbonyls	190-230
$\text{C}_3\text{O}_2$	carbon suboxide	-14.6

ตารางที่ 16 แสดง  $^{13}\text{C}$  chemical shifts ( $\delta$ ) ของเมทิลกรุปใน common environments

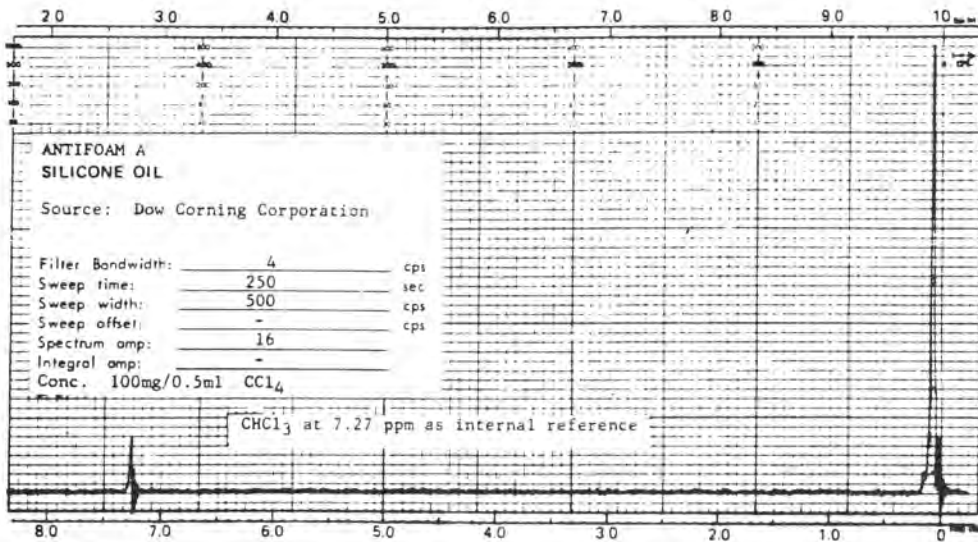
$\text{CH}_3-\text{Ar}$	side-chain	20-21
$\text{CH}_3-\text{OAr}$	aryl ethers	56
$\text{CH}_3-\text{OR}$	alkyl ethers	59
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	Me ketones	26-31
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$	acetates	20-22
$\text{CH}_3-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	Me esters	51-52
$\text{CH}_3-\text{N}'$	2° and 3° amines	30-45
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}'$	acetamides	24
$\text{CH}_3-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ (Note: $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{COOEt}$ )	2° and 3° amides	31-39 15)
$\text{CH}_3$ 	where X is halogen, CN, CO	13-19
Note:		
	steric effects difficult to predict	

## ภาคผนวก II

# แสดง $^1\text{H}$ NMR สเปกตรัมของตัวทำละลายต่าง ๆ และสิ่งเจือปน

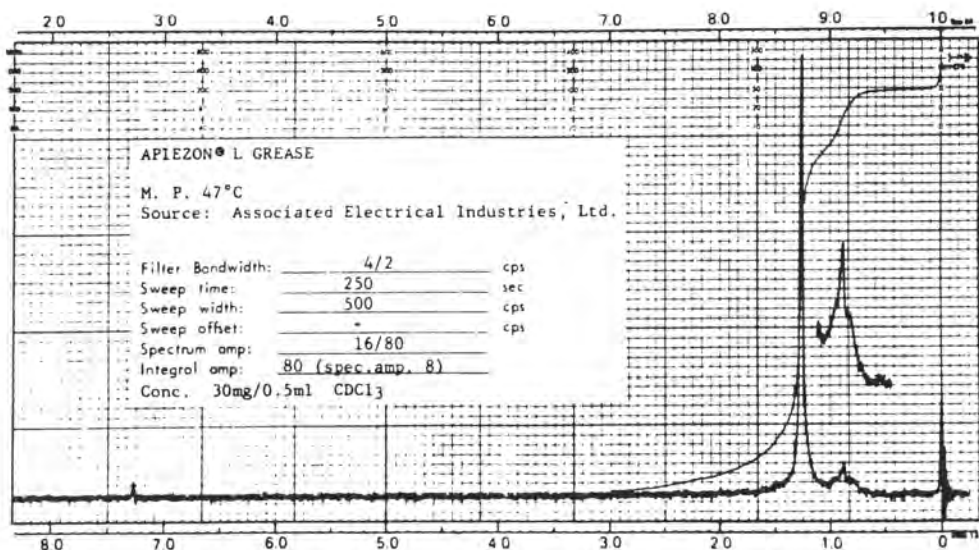


รูปที่ 1 NMR สเปกตรัมของ acetone

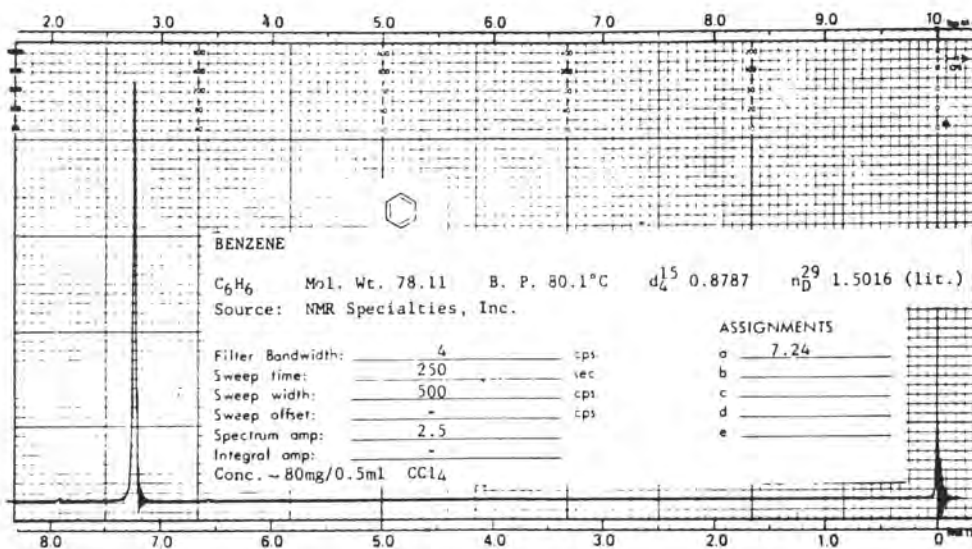


รูปที่ 2 NMR สเปกตรัมของ antifoam A

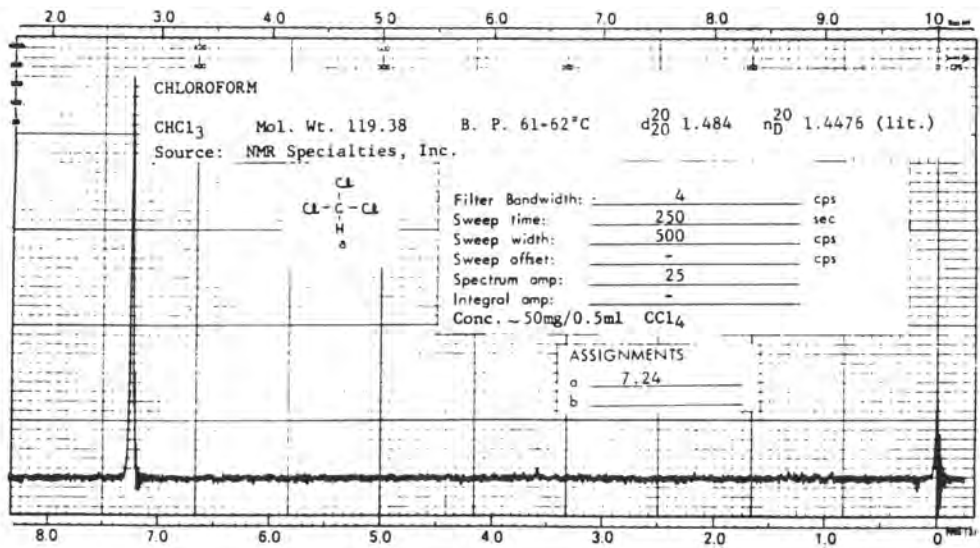




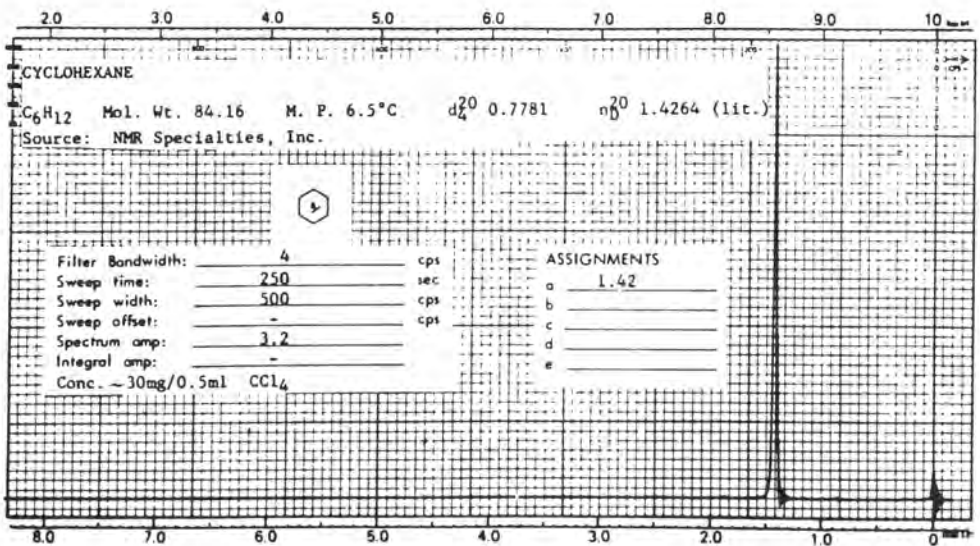
รูปที่ 3 NMR สเปกตรัมของ apiezon L grease



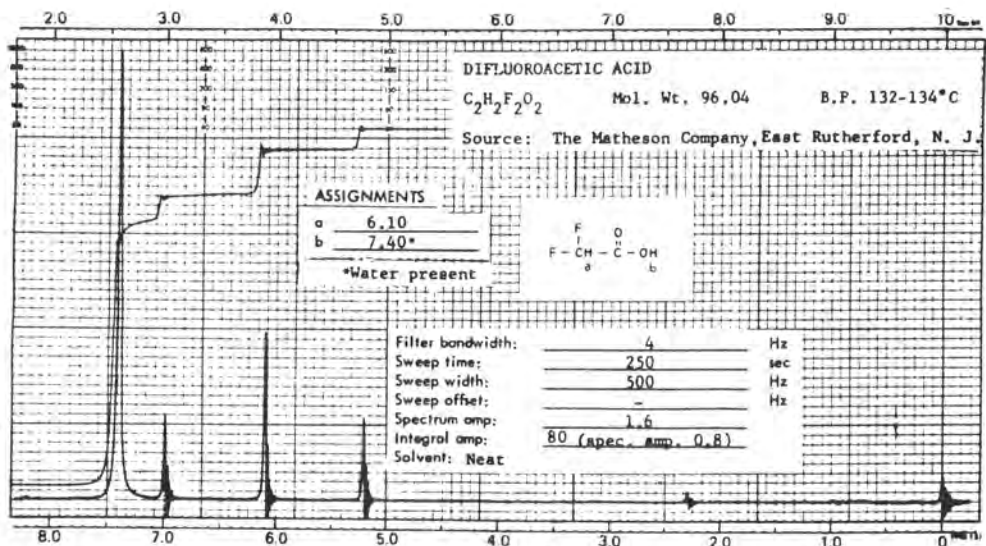
รูปที่ 4 NMR สเปกตรัมของ benzene



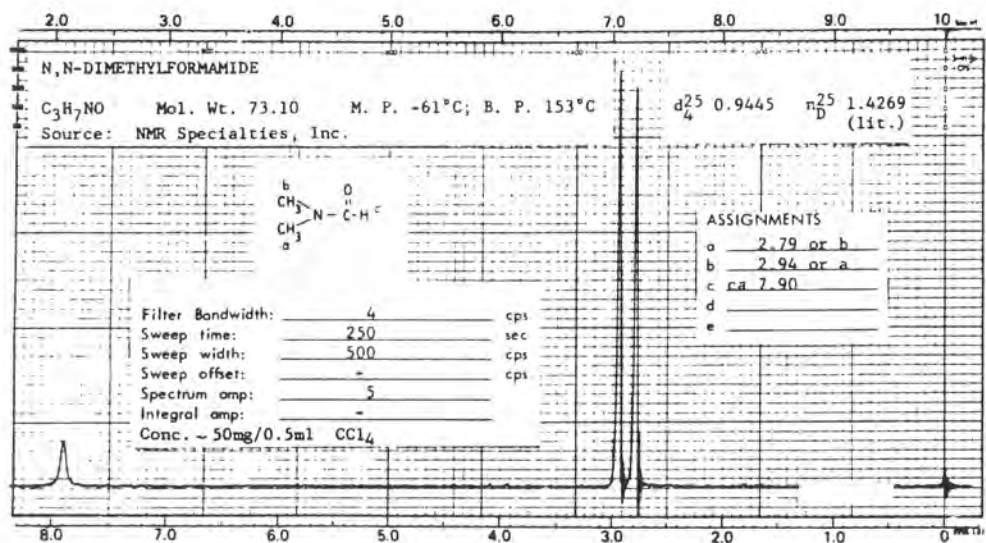
รูปที่ 5 NMR สเปกตรัมของ chloroform



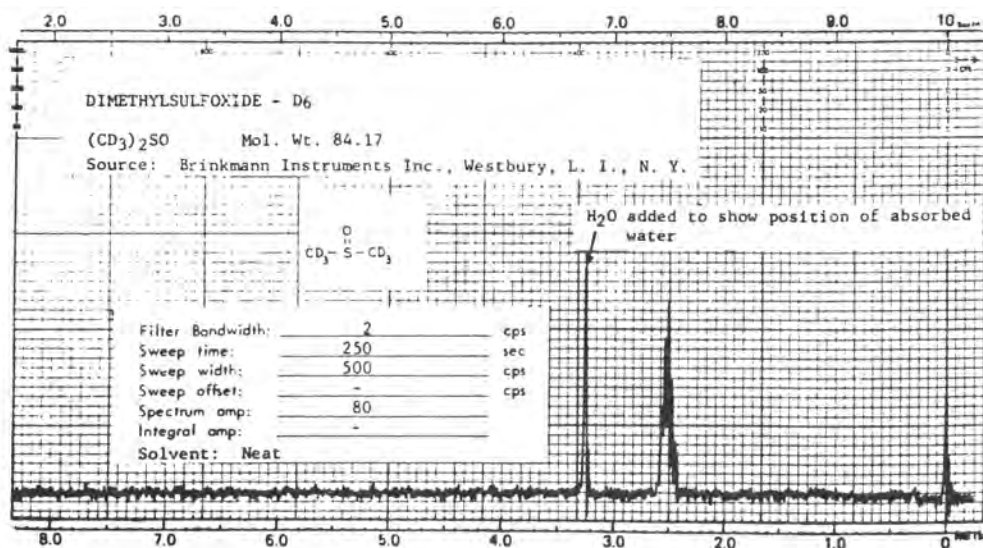
รูปที่ 8 NMR สเปกตรัมของ cyclohexane



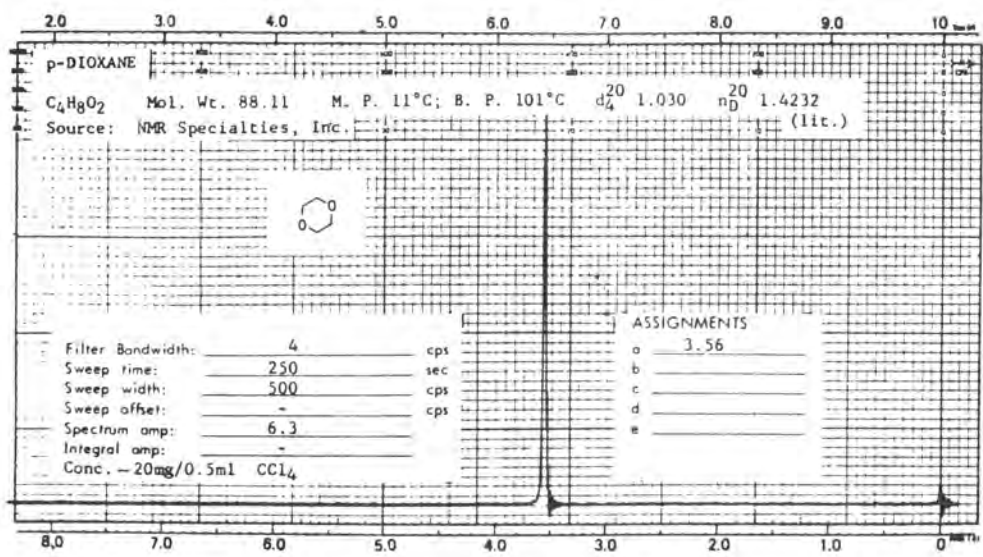
รูปที่ 7 NMR สเปกตรัมของ difluoroacetic acid



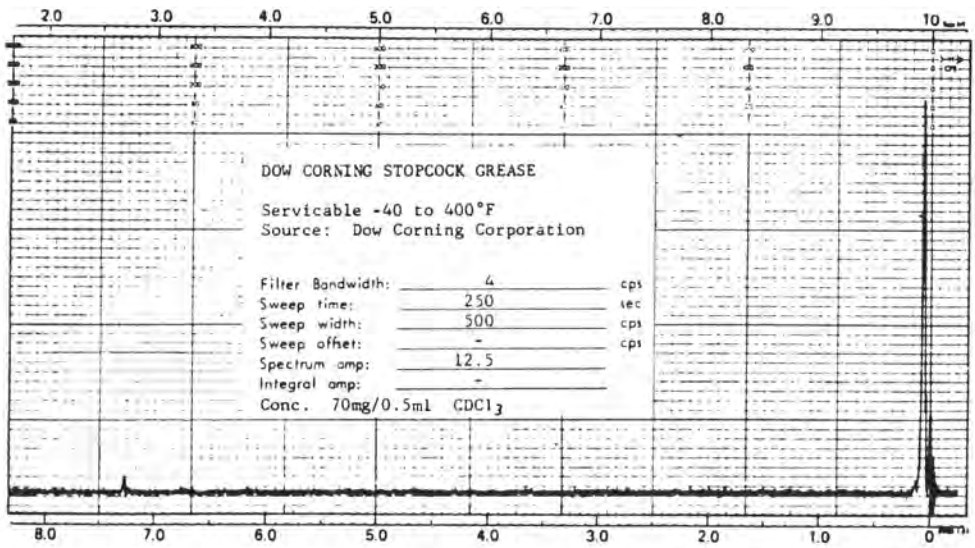
รูปที่ 8 NMR สเปกตรัมของ N, N-dimethylformamide



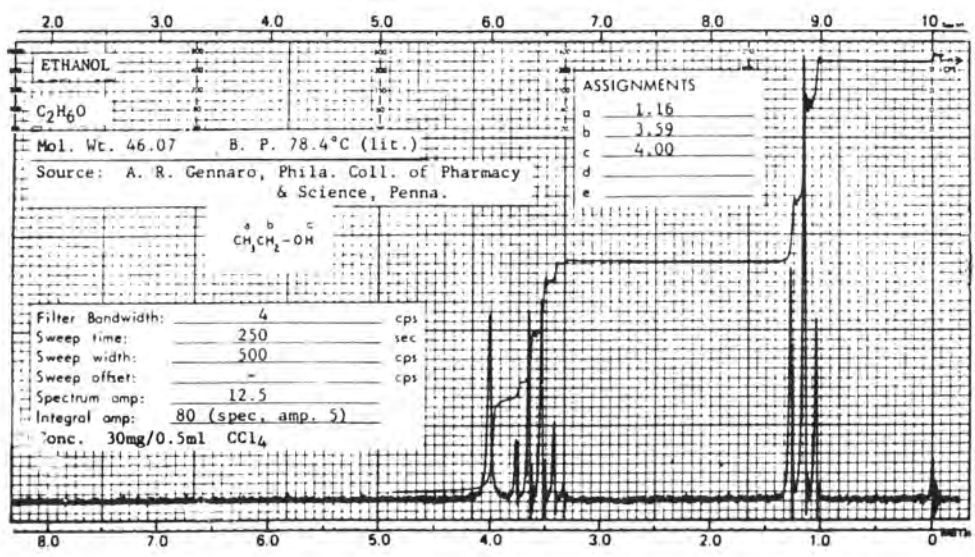
รูปที่ 9 NMR สเปกตรัมของ dimethyl sulfoxide-d<sub>6</sub>



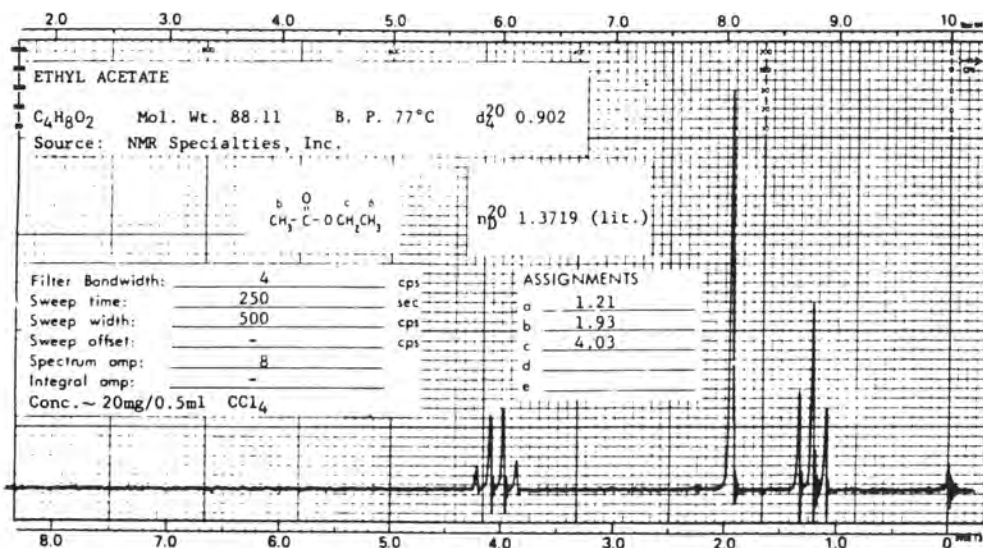
รูปที่ 10 NMR สเปกตรัมของ p-dioxane



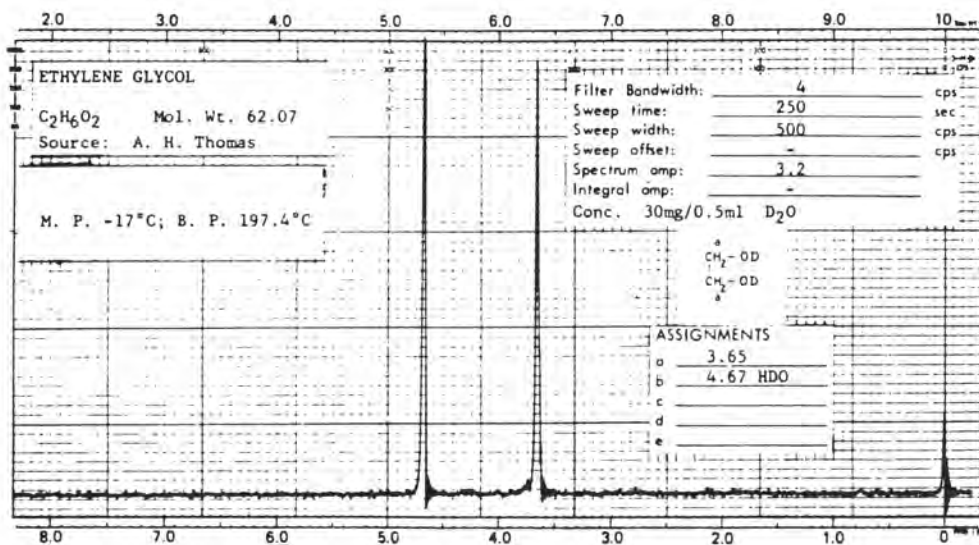
รูปที่ 11 NMR สเปกตรัมของ Dow corning stopcock grease



รูปที่ 12 NMR สเปกตรัมของ ethanol

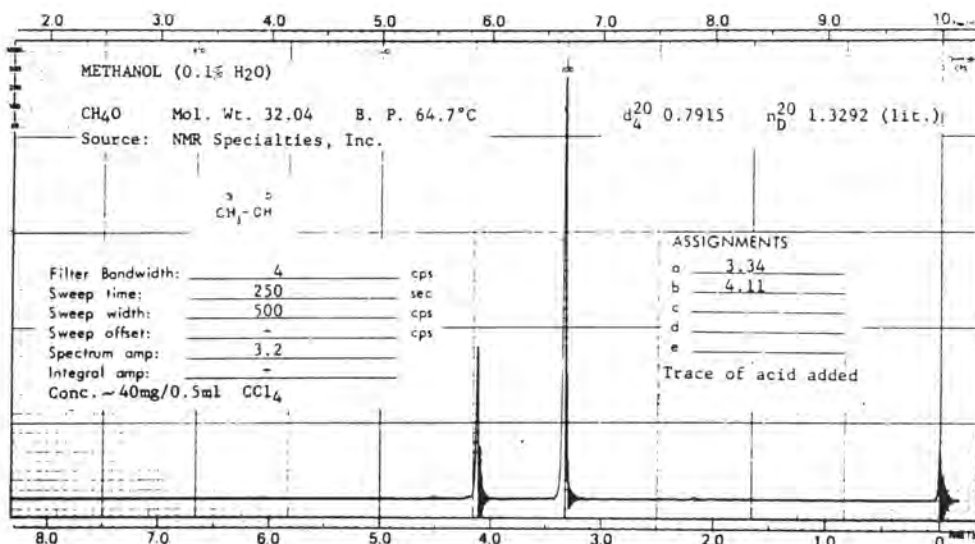


รูปที่ 13 NMR สเปกตรัมของ ethyl acetate

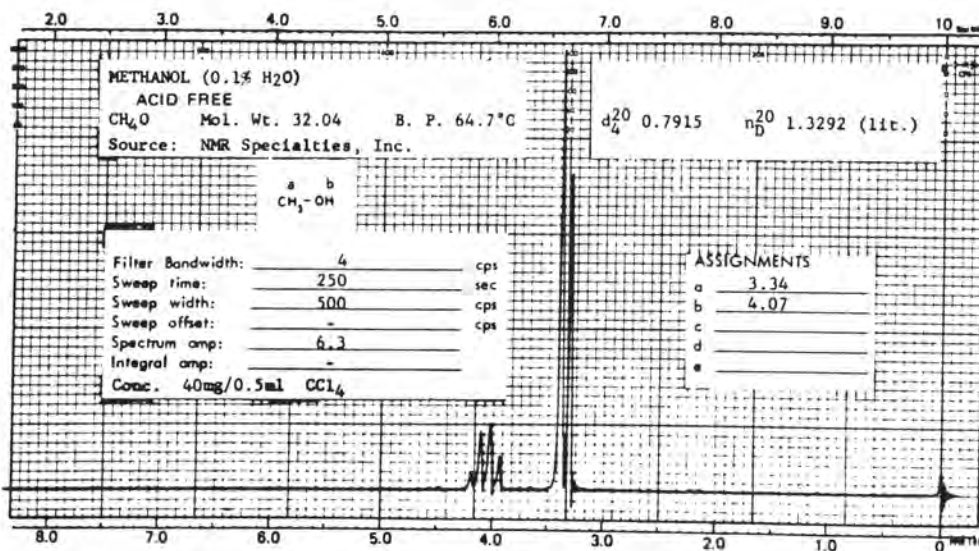


รูปที่ 14 NMR สเปกตรัมของ ethylene glycol



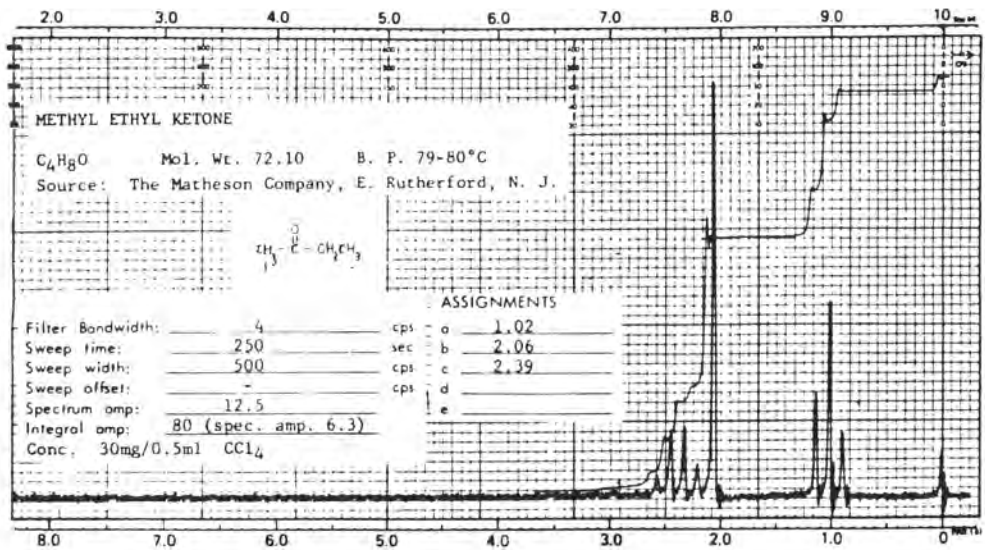


รูปที่ 17 NMR สเปกตรัมของ methanol (+ acid)

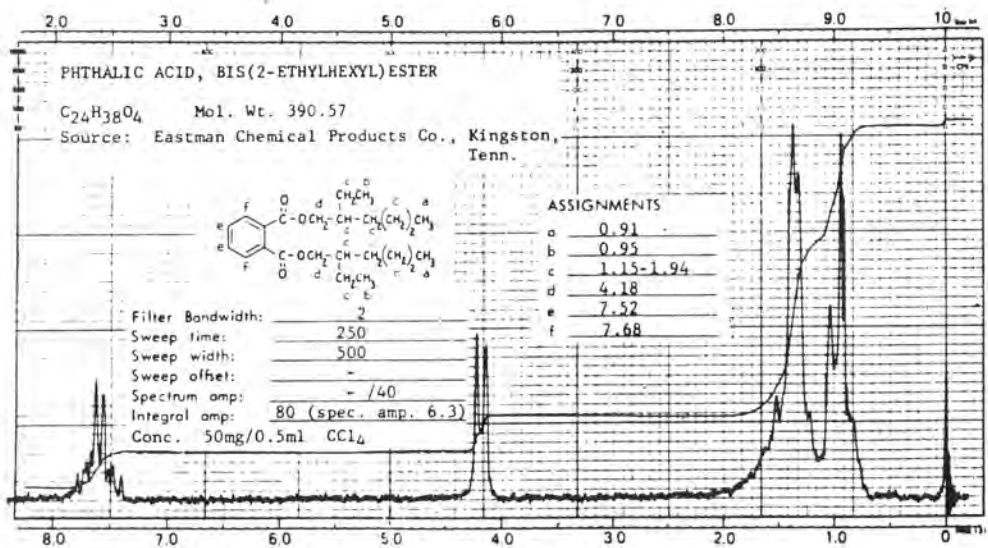


รูปที่ 18 NMR สเปกตรัมของ methanol

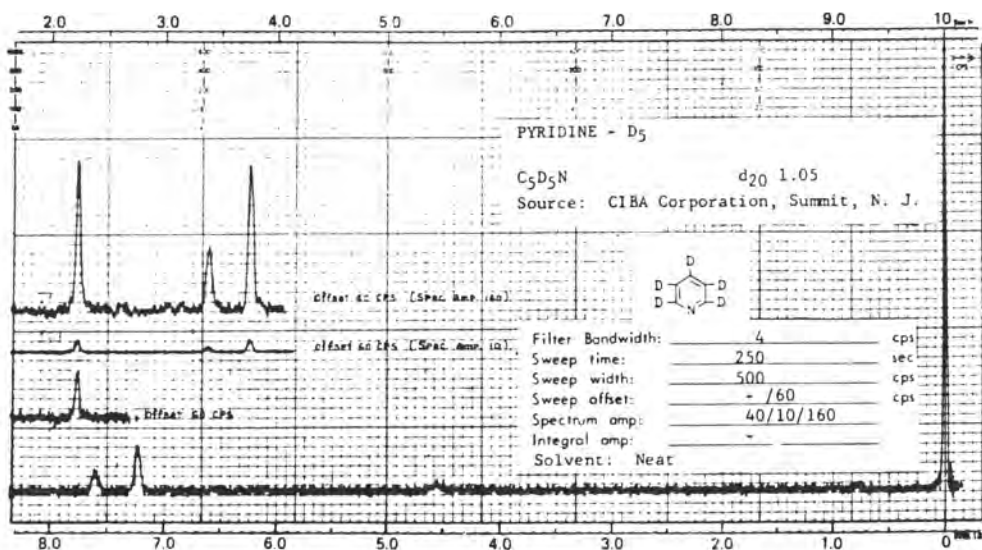




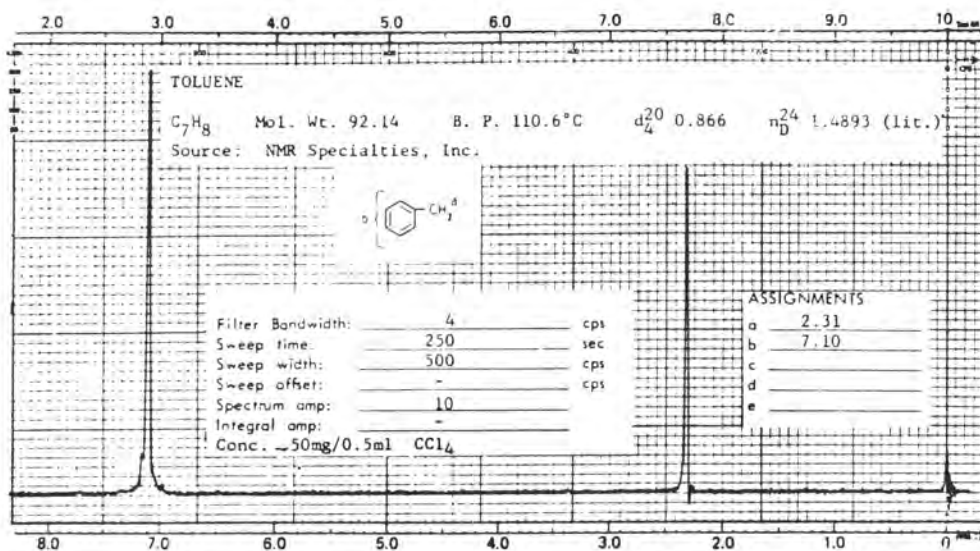
รูปที่ 19 NMR สเปกตรัมของ methyl ethyl ketone



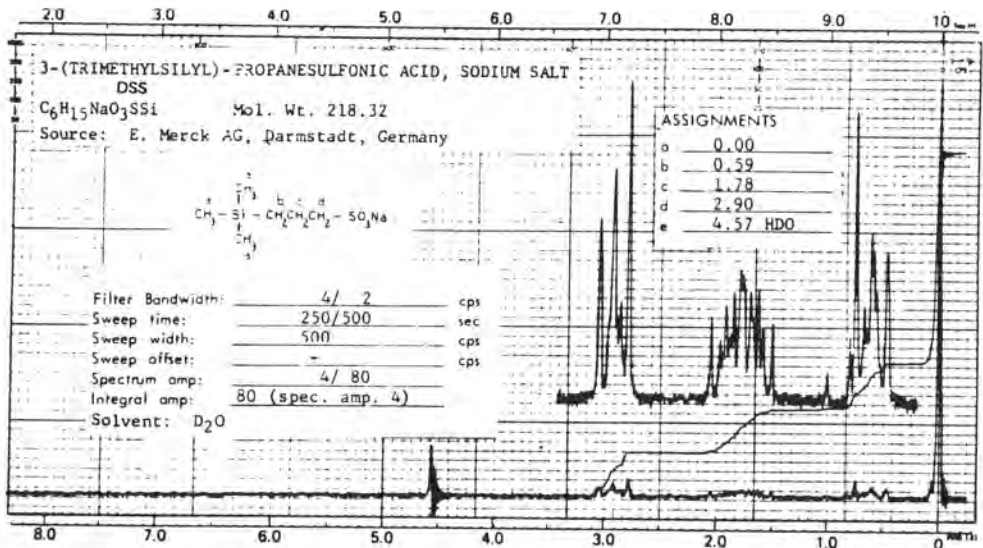
รูปที่ 20 NMR สเปกตรัมของ phthalic acid, bis (2-ethylhexyl) ester



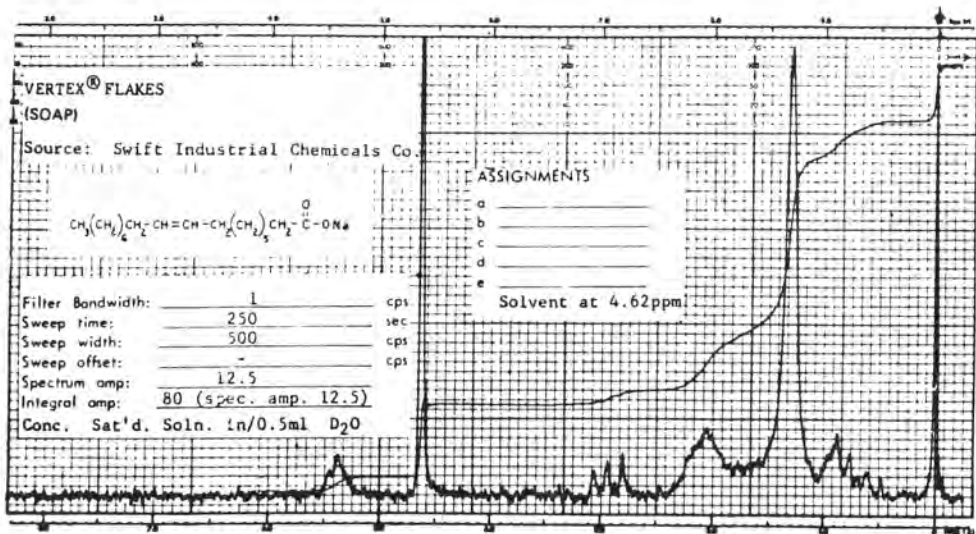
รูปที่ 21 NMR สเปกตรัมของ pyridine-d<sub>5</sub>



รูปที่ 22 NMR สเปกตรัมของ toluene



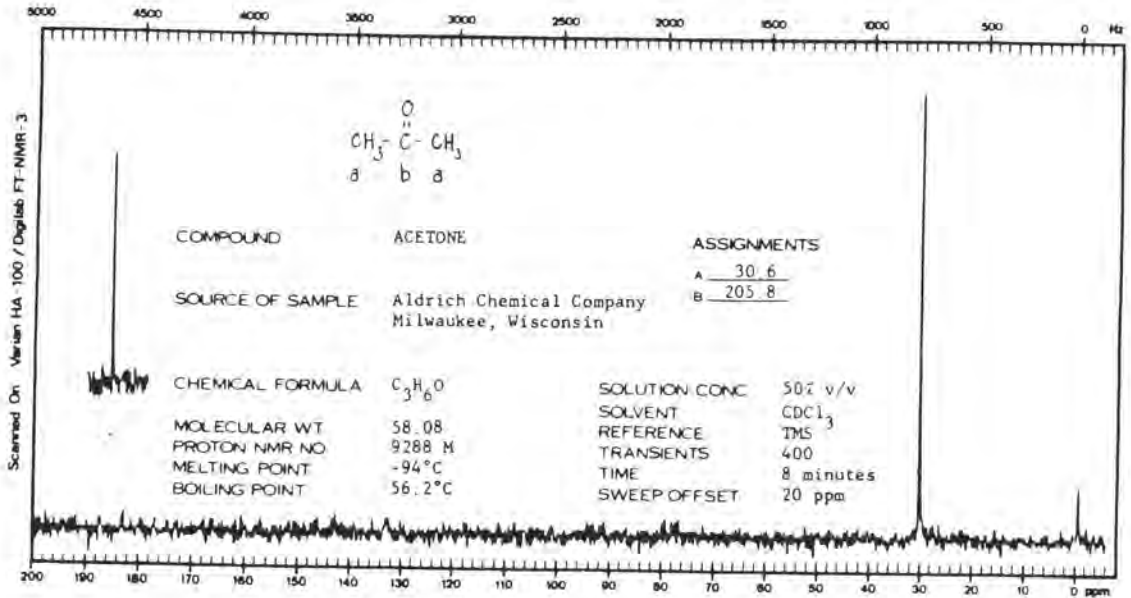
รูปที่ 23 NMR สเปกตรัมของ 3-(trimethylsilyl) propanesulfonic acid, sodium salt (DSS)



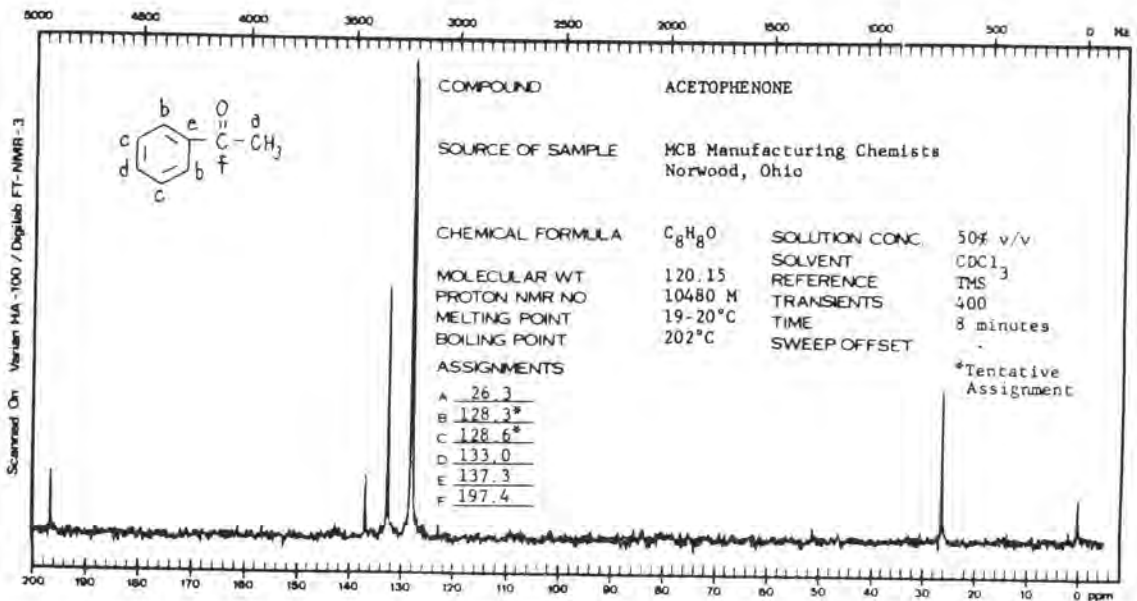
รูปที่ 24 NMR สเปกตรัมของ vertex<sup>R</sup> flakes (soap)

### ภาคผนวก III

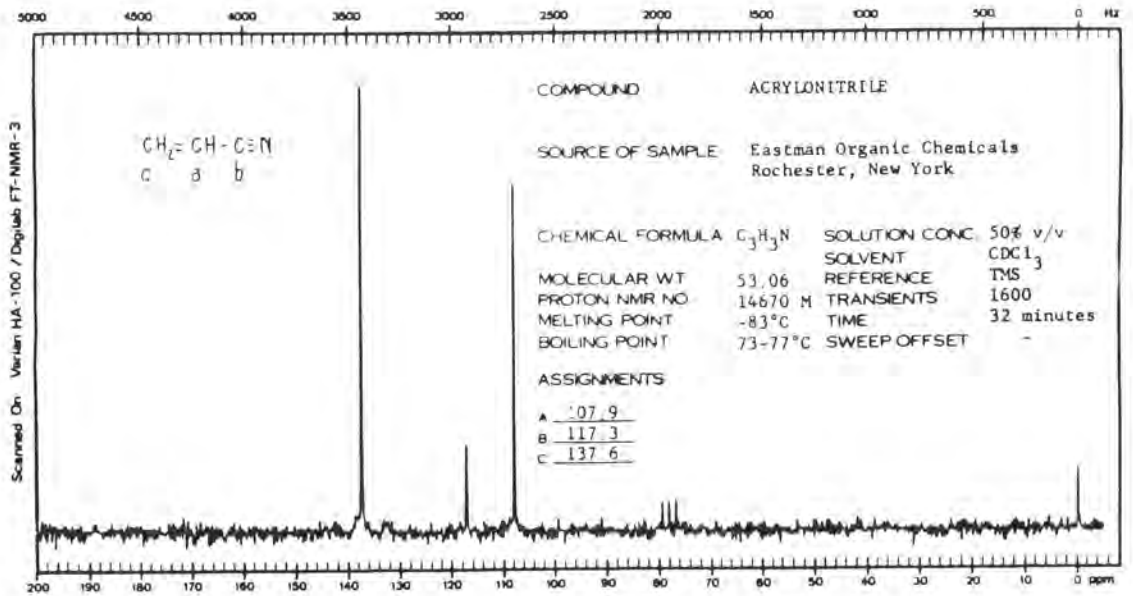
## แสดง $^{13}\text{C}$ NMR สเปกตรัมของสารประกอบอินทรีย์บางชนิด



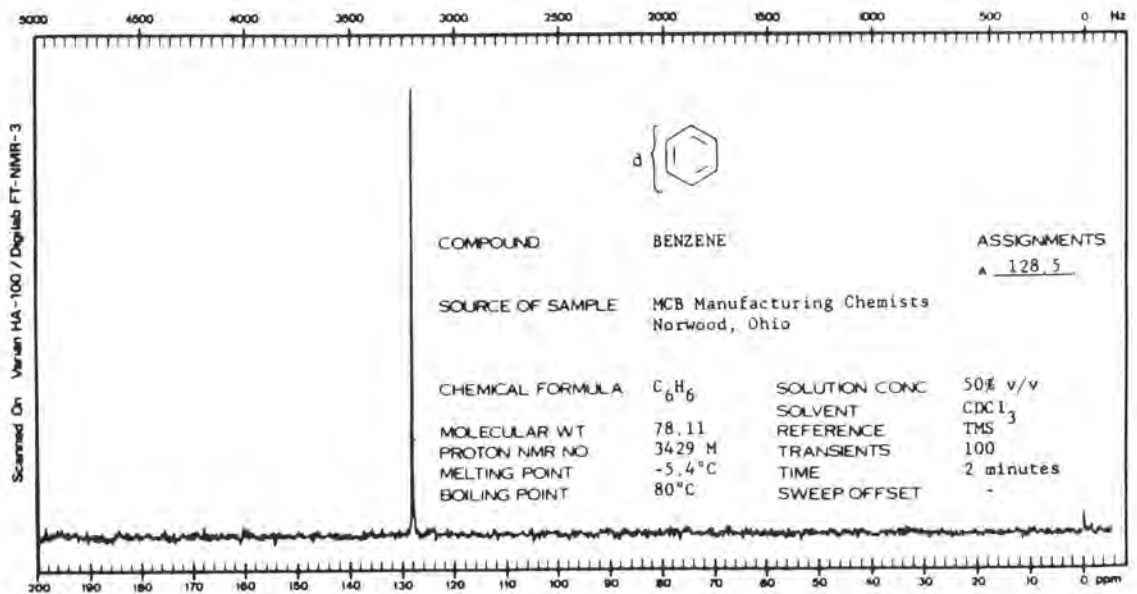
รูปที่ 25 NMR สเปกตรัมของ acetone



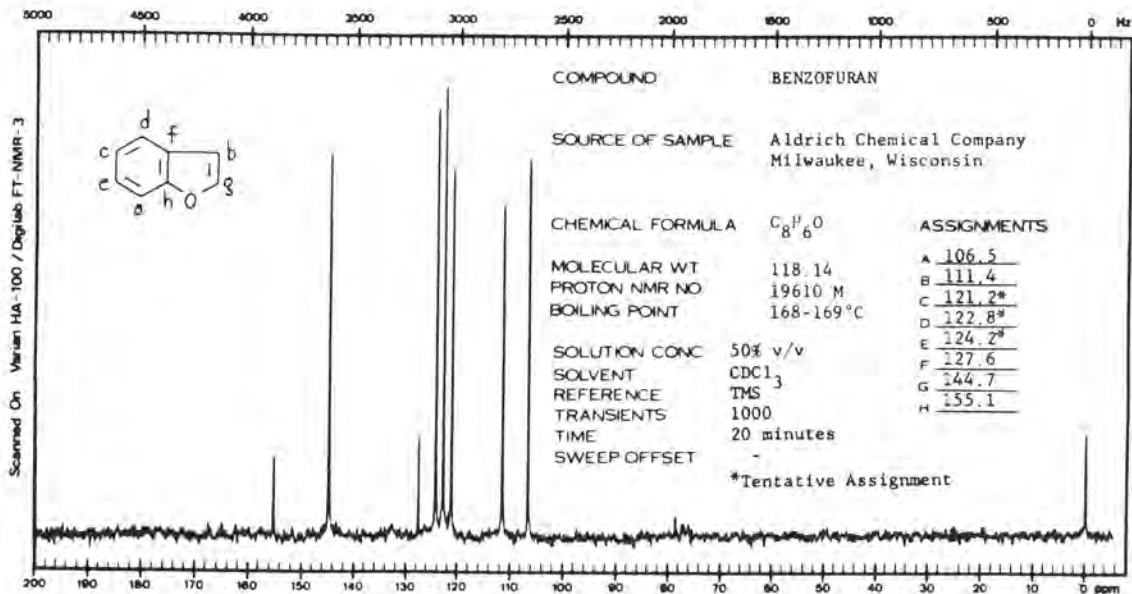
รูปที่ 26 NMR สเปกตรัมของ acetophenone



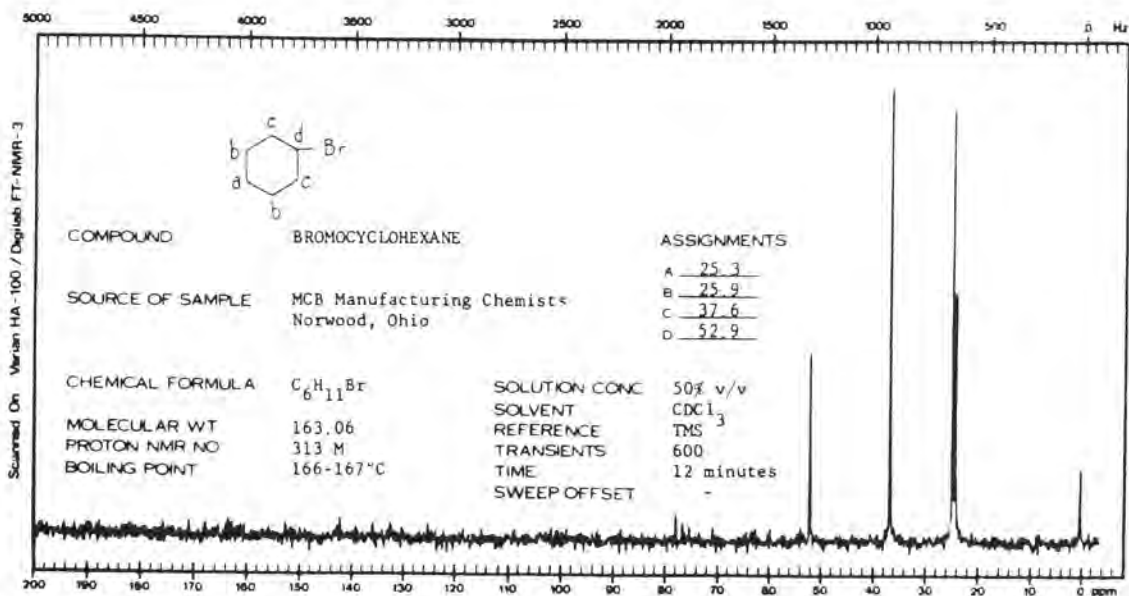
รูปที่ 27 NMR สเปกตรัมของ acrylonitrile



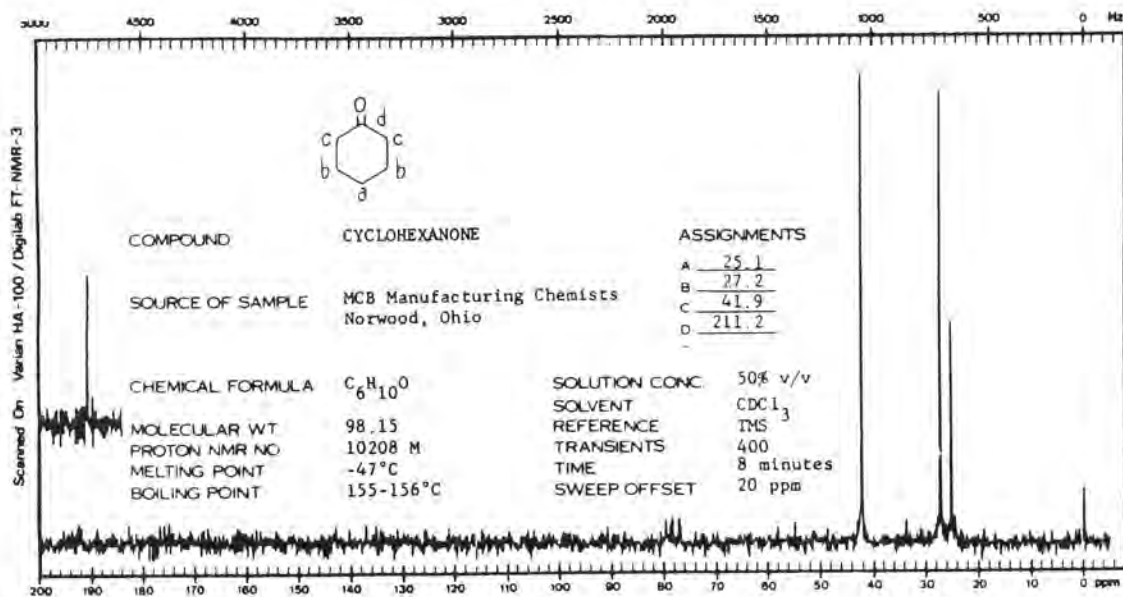
รูปที่ 28 NMR สเปกตรัมของ benzene



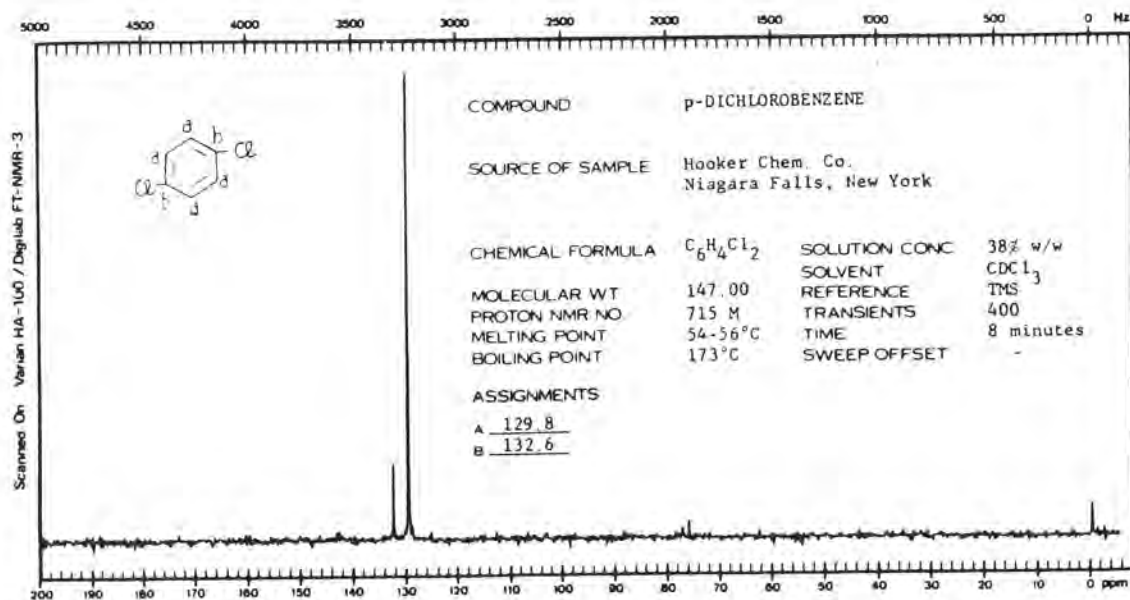
รูปที่ 29 NMR สเปกตรัมของ benzofuran



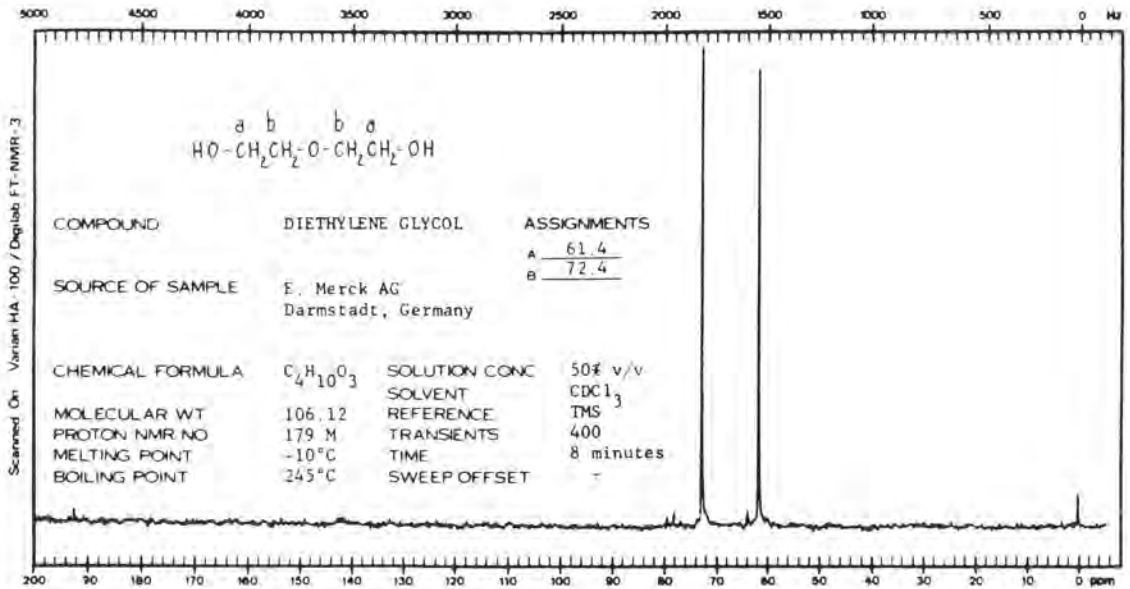
รูปที่ 30 NMR สเปกตรัมของ bromocyclohexane



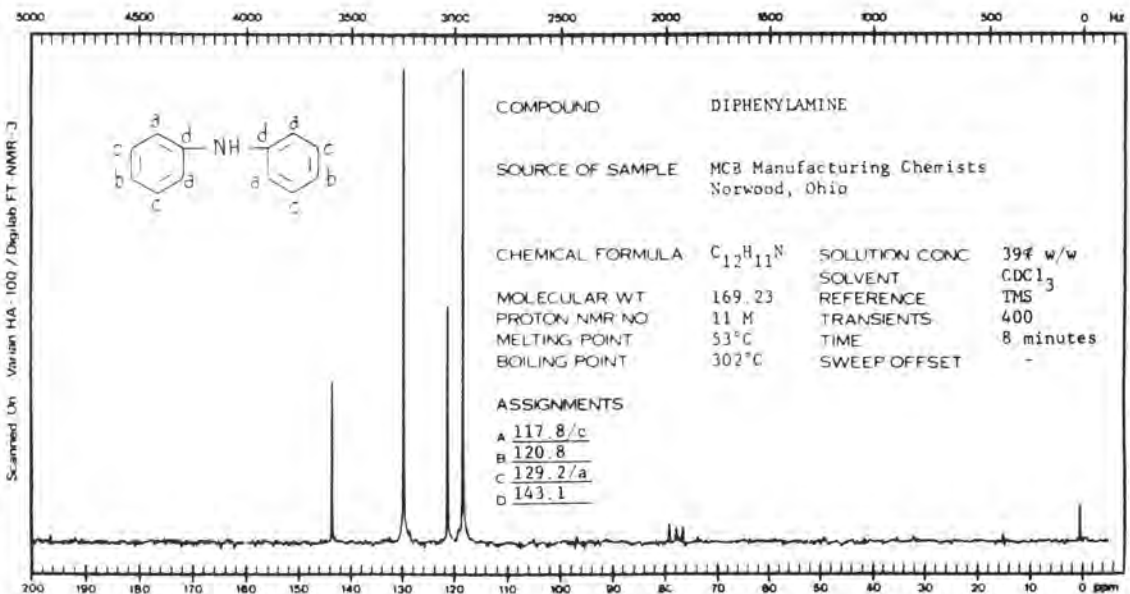
รูปที่ 31 NMR สเปกตรัมของ cyclohexanone



รูปที่ 32 NMR สเปกตรัมของ p-dichlorobenzene

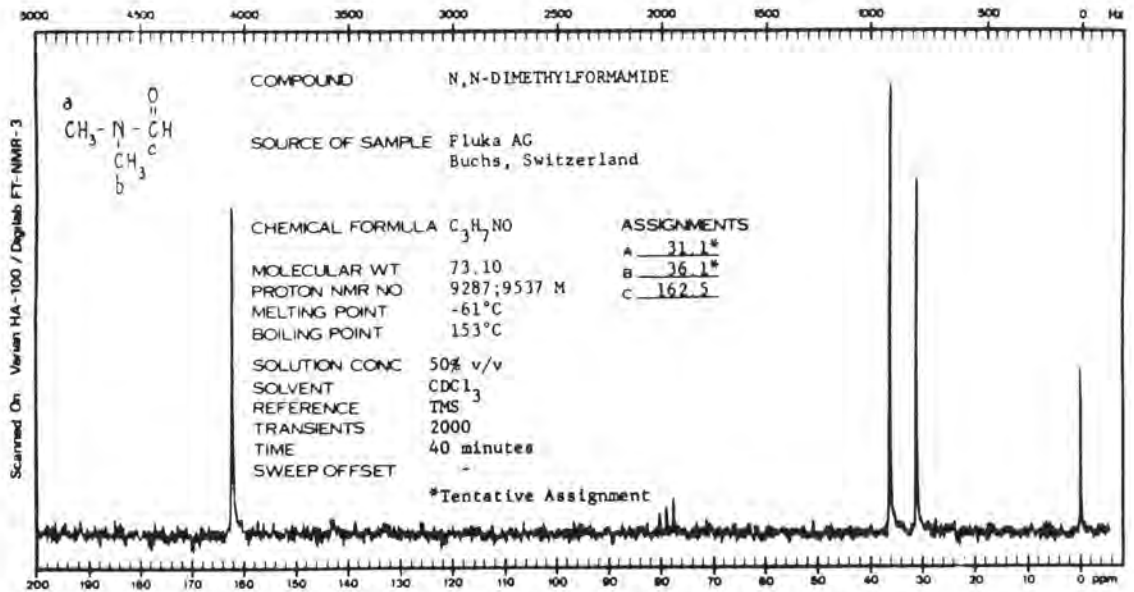


รูปที่ 33 NMR สเปกตรัมของ diethylene glycol

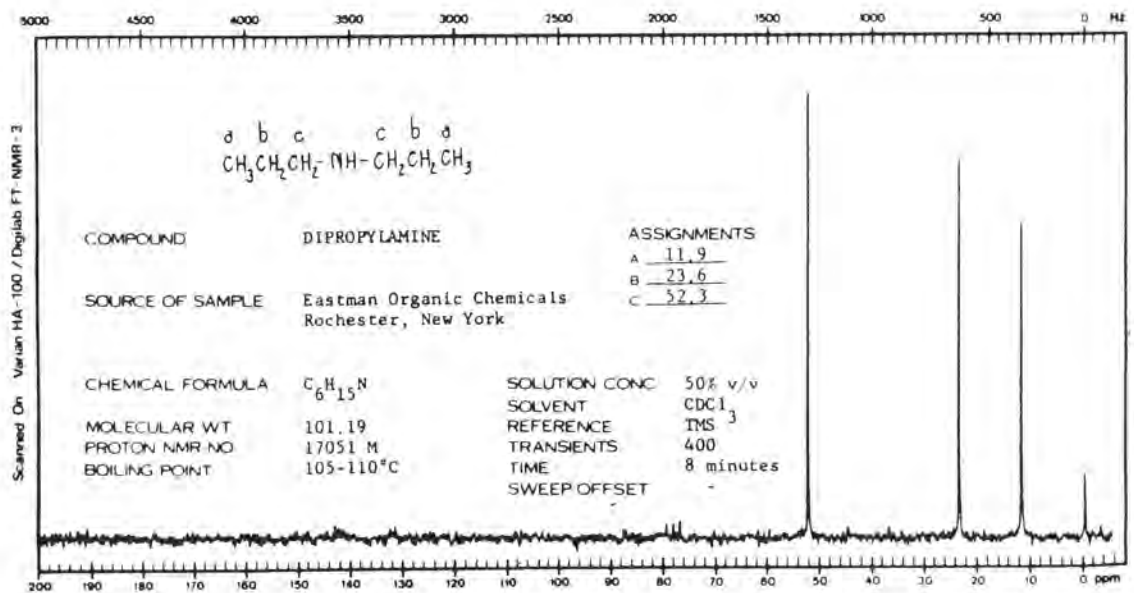


รูปที่ 34 NMR สเปกตรัมของ diphenylamine

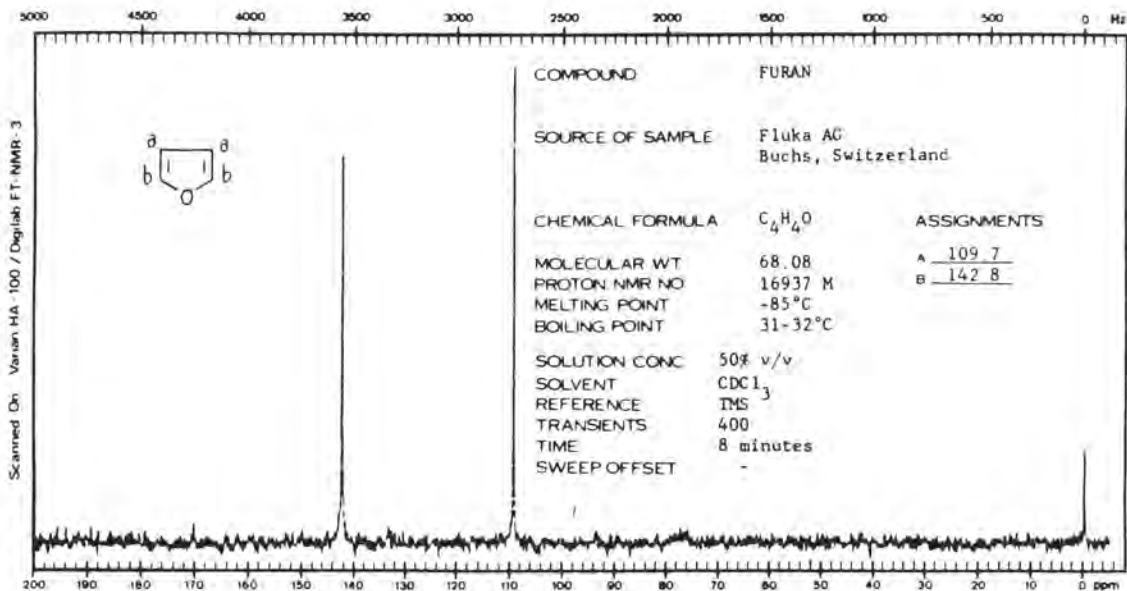




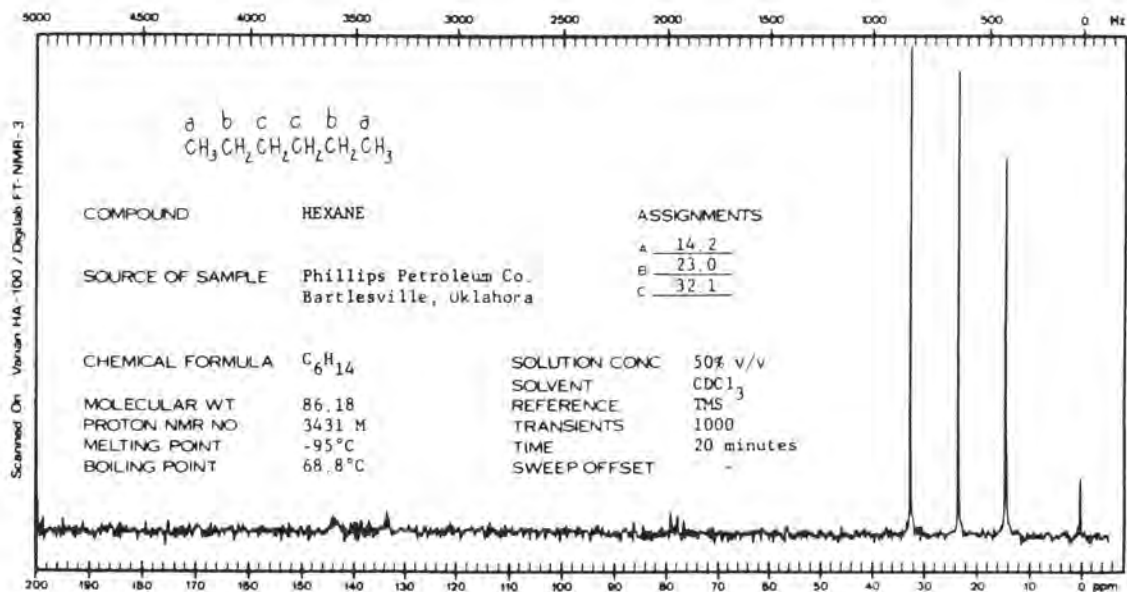
รูปที่ 35 NMR สเปกตรัมของ N, N-dimethylformamide



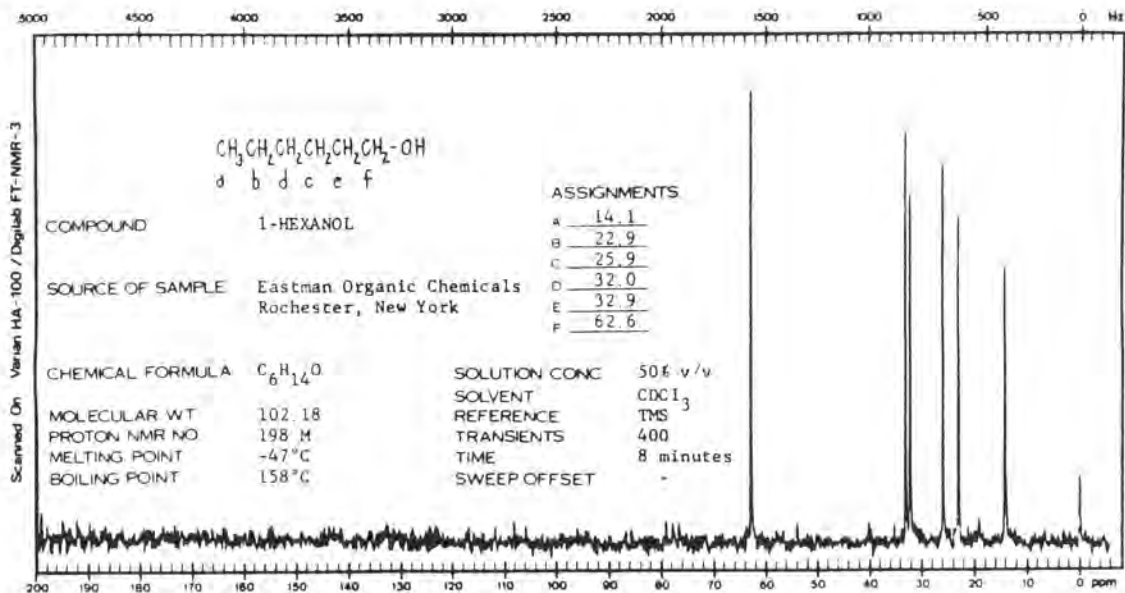
รูปที่ 36 NMR สเปกตรัมของ dipropylamine



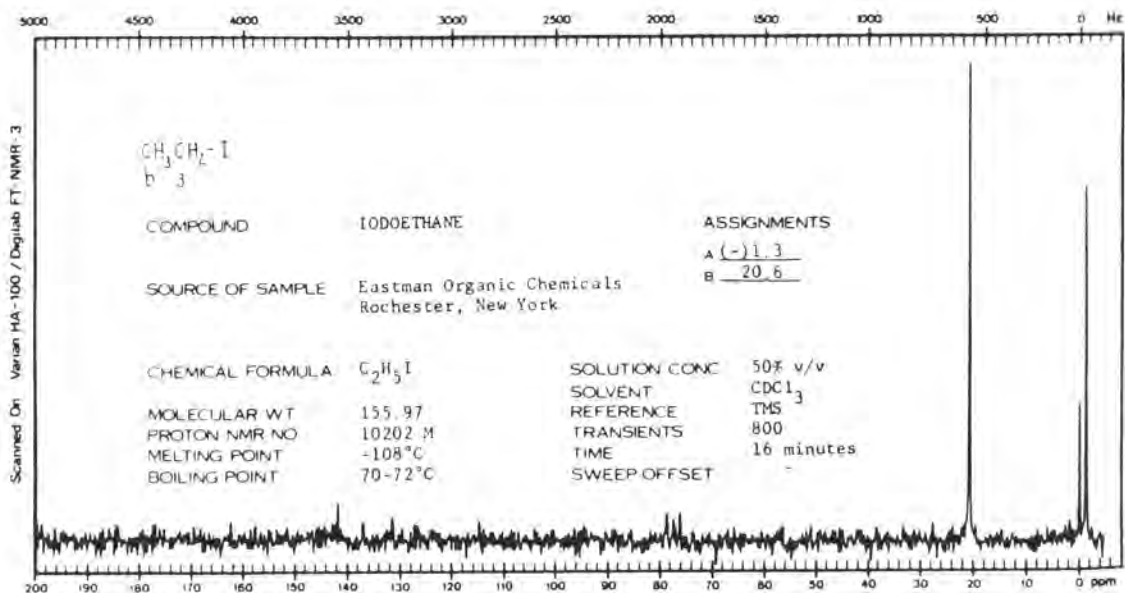
รูปที่ 37 NMR สเปกตรัมของ furan



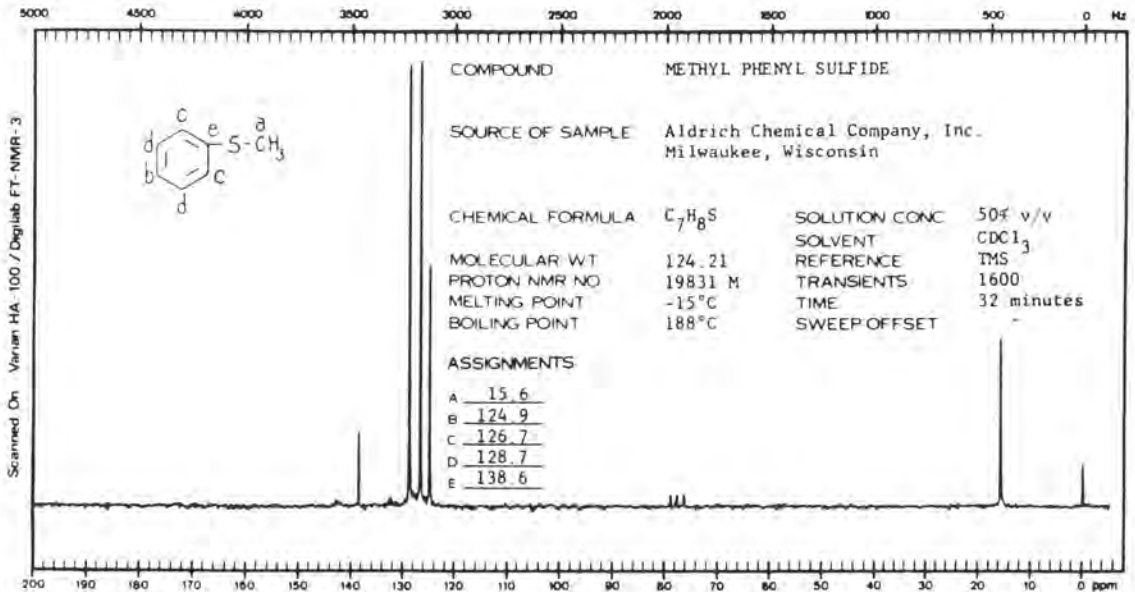
รูปที่ 38 NMR สเปกตรัมของ hexane



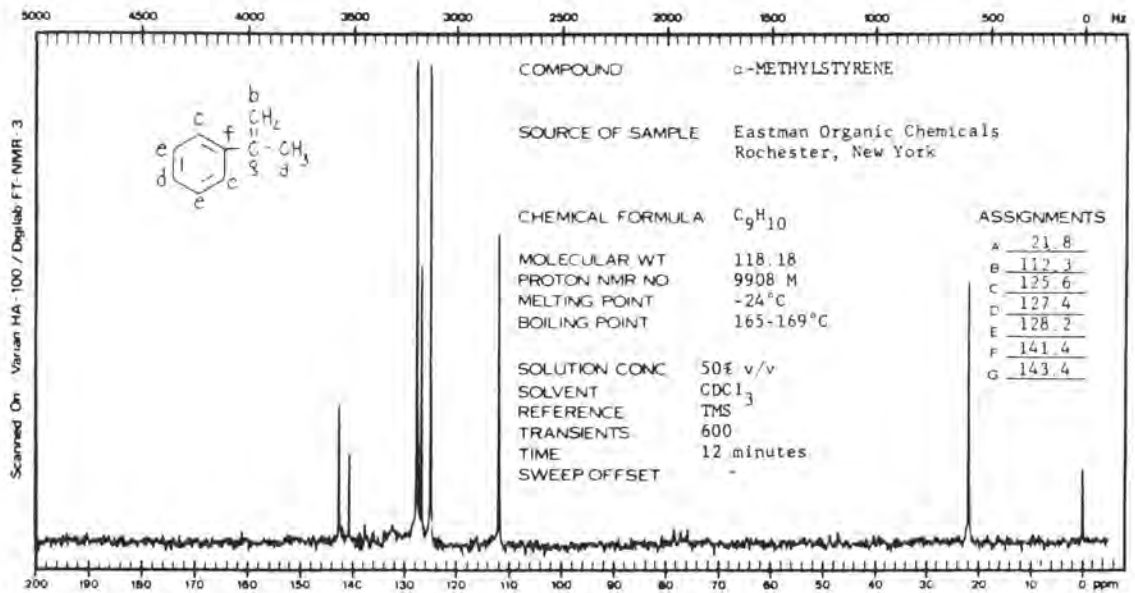
รูปที่ 39 NMR สเปกตรัมของ 1-hexanol



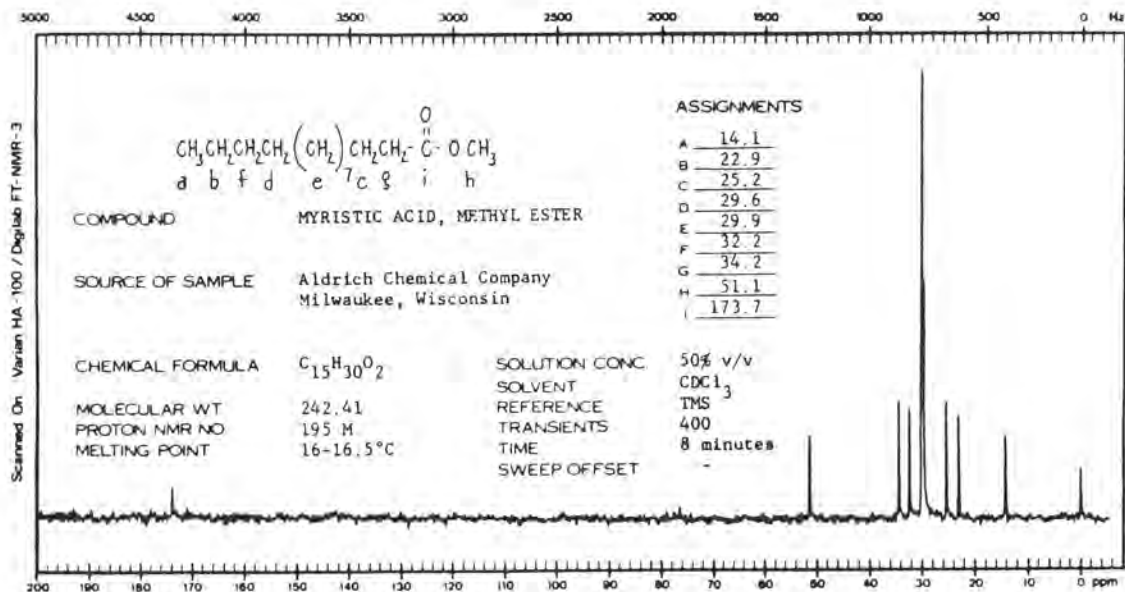
รูปที่ 40 NMR สเปกตรัมของ iodoethane



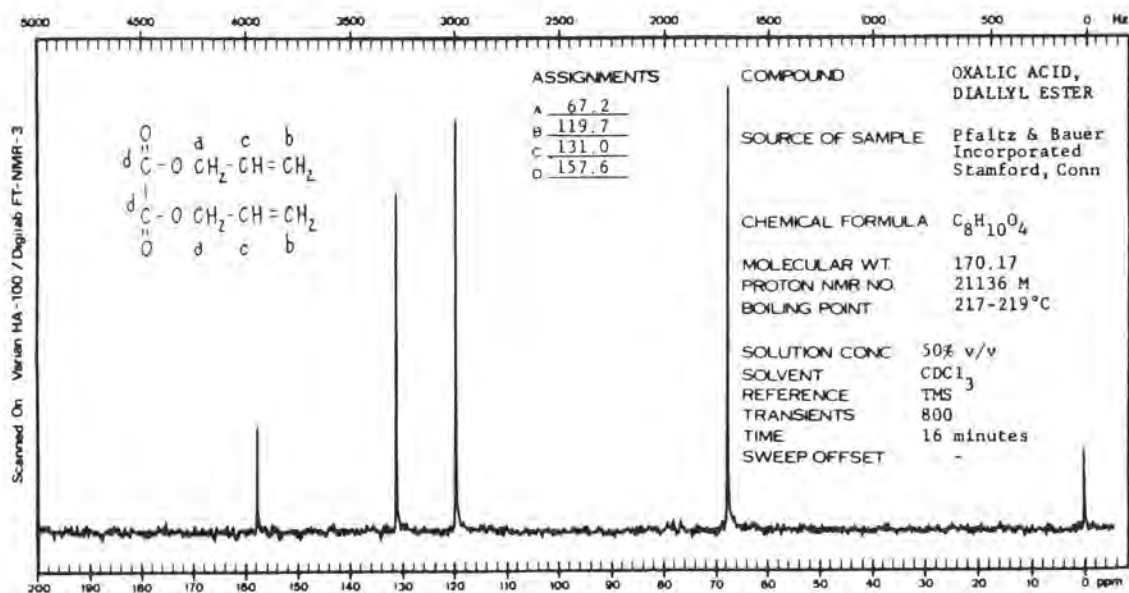
รูปที่ 41 NMR สเปกตรัมของ methyl phenyl sulfide



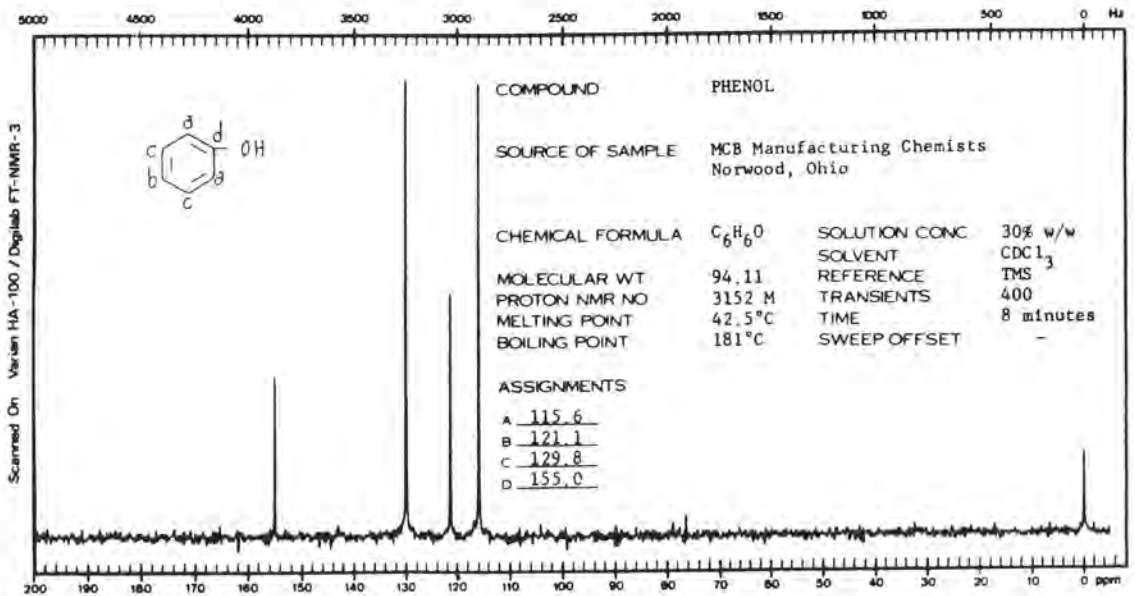
รูปที่ 42 NMR สเปกตรัมของ  $\alpha$ -methylstyrene



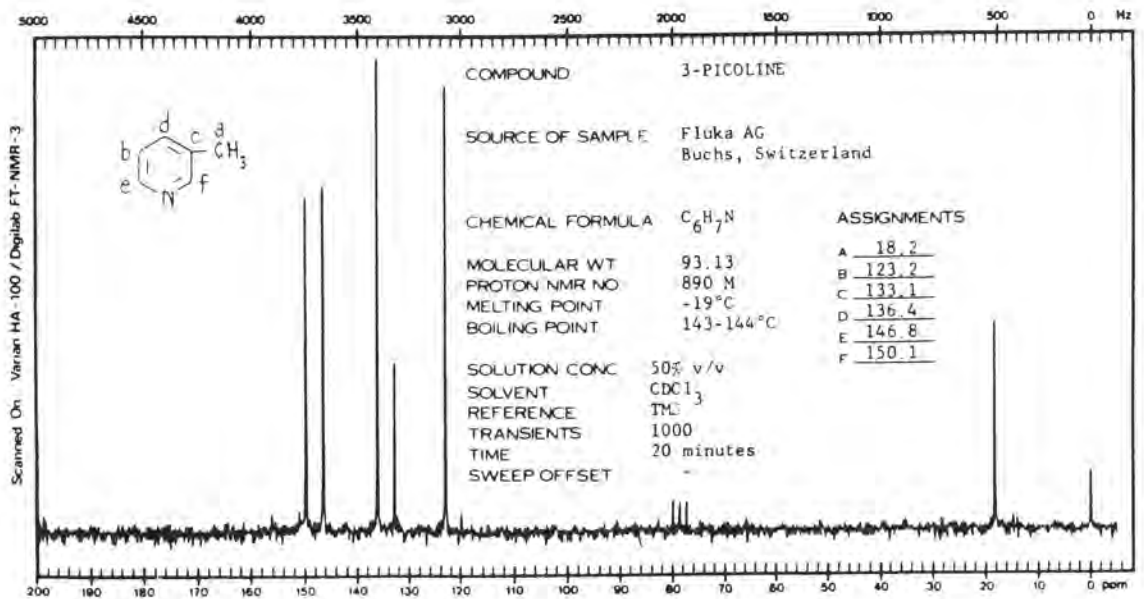
รูปที่ 43 NMR สเปกตรัมของ myristic acid, methyl ester



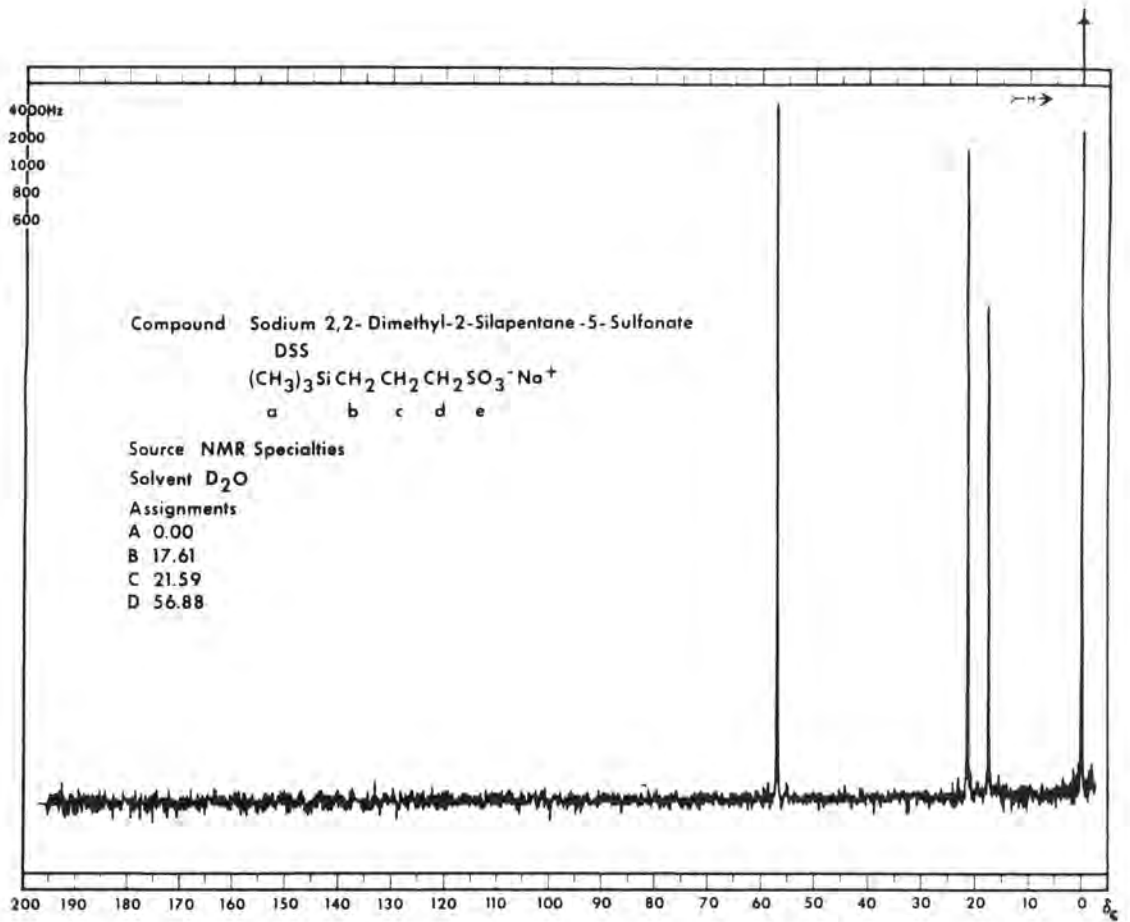
รูปที่ 44 NMR สเปกตรัมของ oxalic acid, diallyl ester



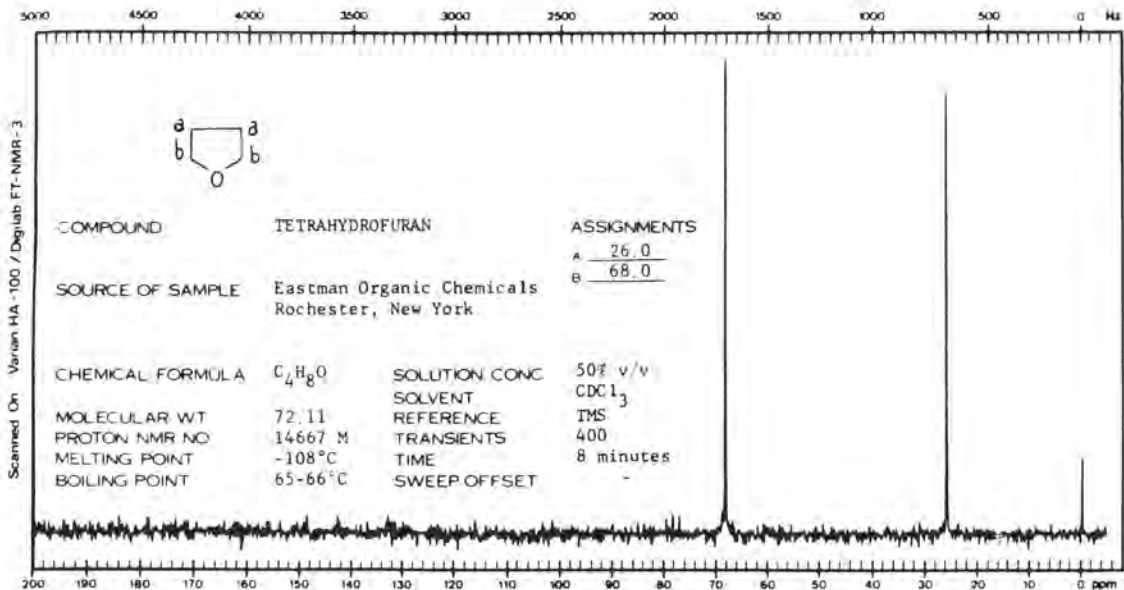
รูปที่ 45 NMR สเปกตรัมของ phenol



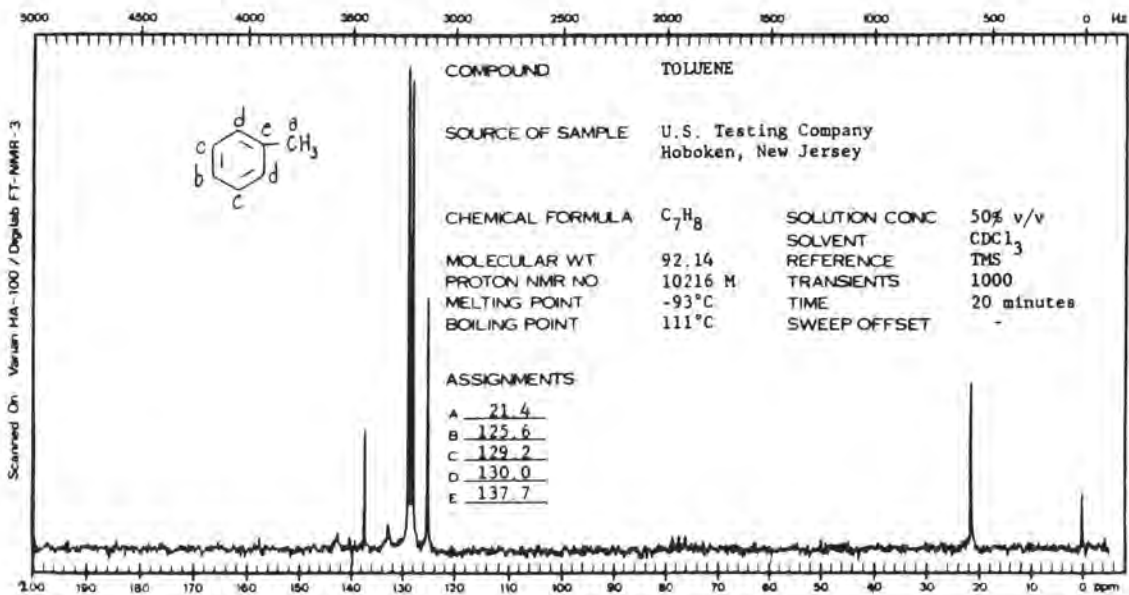
รูปที่ 46 NMR สเปกตรัมของ 3-picoline



รูปที่ 47 NMR สเปกตรัมของ sodium 2, 2-dimethyl-2-silapentane-5-sulfonate



รูปที่ 48 NMR สเปกตรัมของ tetrahydrofuran



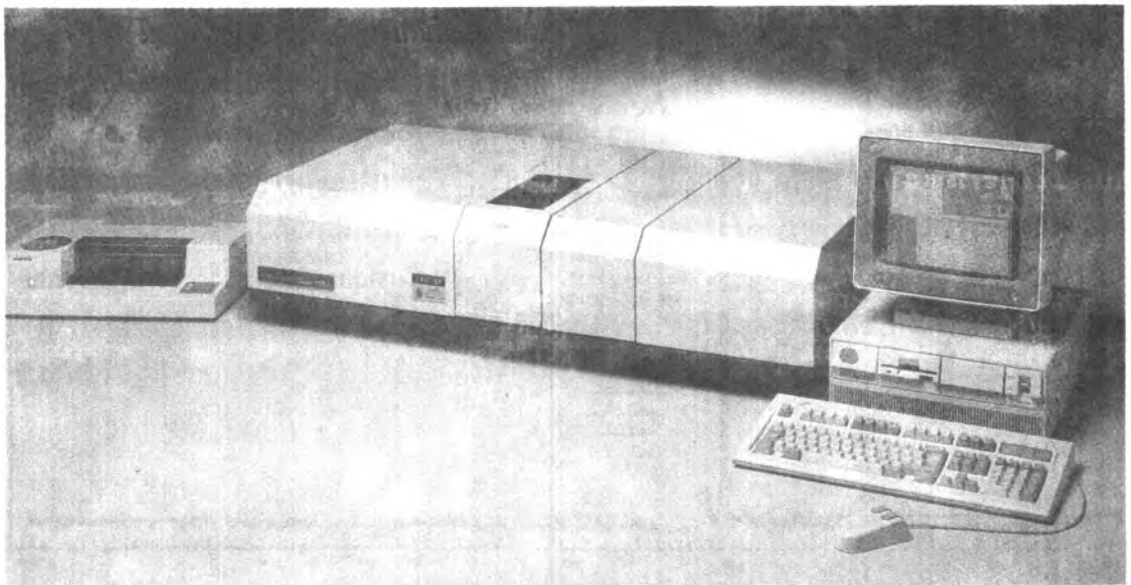
รูปที่ 49 NMR สเปกตรัมของ toluene



## เครื่อง FT-IR Spectrometers ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

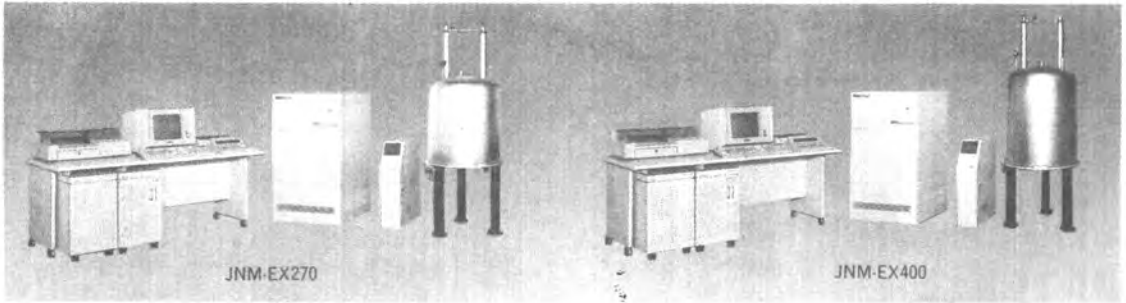


เครื่อง FT-IR Spectrometer, model 1650 เป็นแบบหนึ่งของ 1600 series เป็นเครื่องที่ออกแบบมาเพื่อการให้บริการวิเคราะห์และเพื่อนักวิจัย เป็นแบบ sealed และ desiccated optics ในช่วง  $7800-350\text{ cm}^{-1}$  ใช้ PC Compatible ในการควบคุมและทำการวิเคราะห์ผล

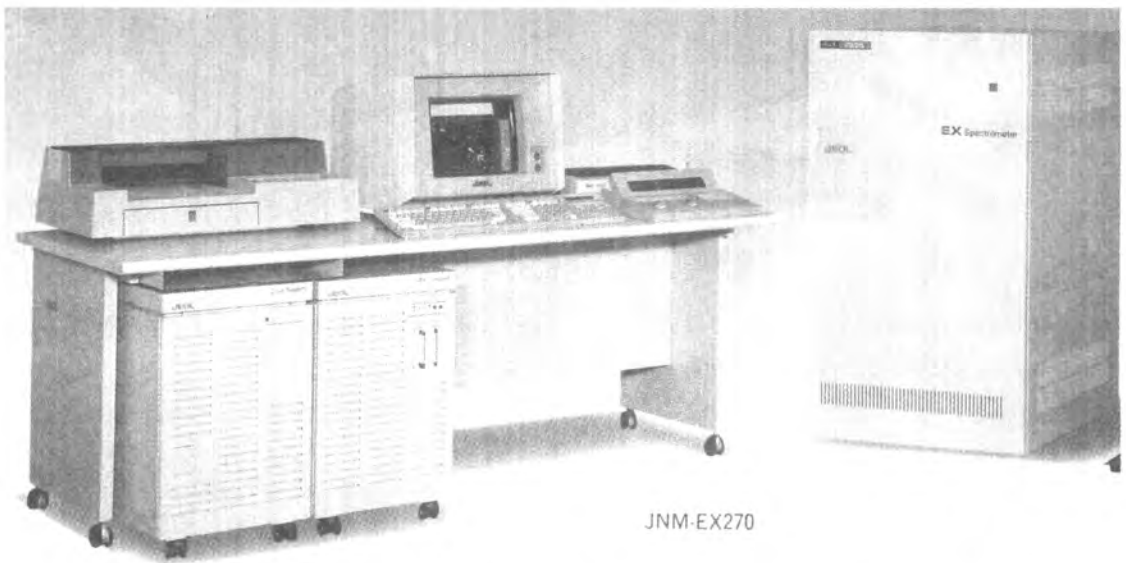


เครื่อง FT-IR Spectrometer, model 1725X ควบคุมด้วย PC data Compatible เป็นประเภท 1700 Michelson interferometer, sealed และ desiccated optics ใช้ในช่วง  $7900-370\text{ cm}^{-1}$  เหมาะที่จะใช้ในงานวิจัย

เครื่อง FT NMR Sytems ผลิตโดยบริษัทเจอล (JEOL) ประเทศญี่ปุ่น

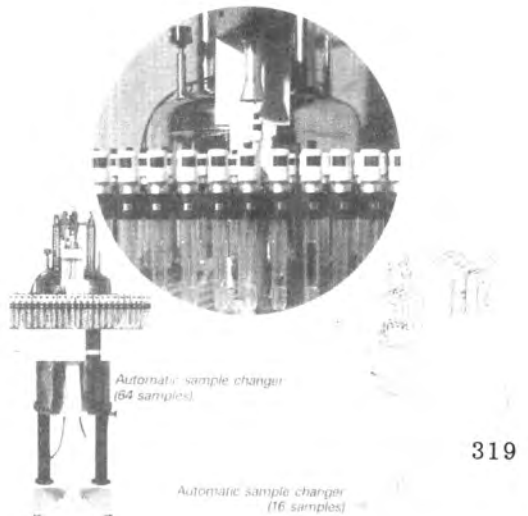


เครื่อง FT-NMR Spectrometers, model JNM-EX 270/400 Series เป็นเครื่อง NMR ขนาด 270 และ 400 MHZ ชนิด Superconducting Magnet (SCM)



เครื่อง SMC FT-Spectrometer ออกแบบเพื่อให้ติดตั้งได้ง่ายและสะดวก ง่ายต่อการใช้งาน มีสภาพไวสูง และให้การแยก (resolution) ที่ดีมาก สามารถใช้ manual และ automatic ได้ ควบคุมเครื่องและประมวลผล ด้วย 32 bit parallel data system

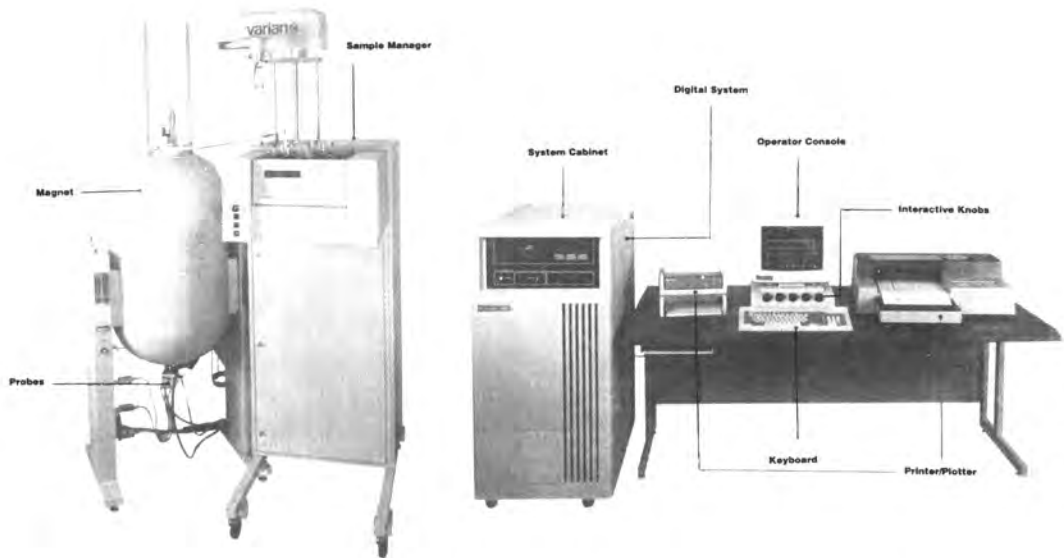
เครื่อง Auto Sample Changer, model Stacman สามารถเลือก ใช้กับปริมาณสารตัวอย่างที่ต้องใส่ 3-128 ตัวอย่าง โดยจะทำการ วิเคราะห์ได้ตลอด 24 ชั่วโมง



## เครื่อง NMR Spectrometers ผลิตโดยบริษัท Varian



เครื่อง 60 MHz NMR Spectrometer System, Model EM-360L เป็นเครื่อง NMR ที่เล็กที่สุด ใช้งานง่าย ราคาถูก เหมาะที่จะใช้ในการเรียนการสอน เป็นแบบแม่เหล็กถาวรขนาด 14.092 kilogauss



เครื่อง Superconducting FT NMR Spectrometers, Model Gemini 200, 300 MHz Magnets เป็นเครื่องที่ทันสมัยและทำงานได้ดีเยี่ยม เหมาะที่จะใช้กับงานวิจัยและการทดลองระดับสูง เพราะสามารถให้ข้อมูลทางโครงสร้างของสารได้มากและรวดเร็ว ความคมการทำงานของเครื่องและประมวลผลด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์

## เอกสารอ้างอิง

1. G.D. Christian and J.E. O'Reilly, "Instrumental Analysis" 2<sup>nd</sup> edition. Allyn and Bacon, Inc., 1986.
2. D.A. Skoog, "Principles of Instrumental Analysis" 3<sup>rd</sup> edition. Holt-Saunders International Editions, 1985.
3. R.D. Braun, "Introduction to Instrumental Analysis" 1<sup>st</sup> edition. Mc Graw-Hill, Inc., 1987.
4. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds" 4<sup>th</sup> edition. John Wiley and Sons. N.Y., 1981.
5. W. Kemp, "NMR in Chemistry : A Multinuclear Introduction" Macmillan Education Ltd., Houndmills, Basingstoke, Hampshire, 1986.
6. R.K. Harris, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" Longman Scientific and Technical, 1986.
7. D.L. Pavia, G.M. Lampman, and G.S. Kriz, Jr., "Introduction to Spectroscopy" A Guide for Students of Organic Chemistry. Saunders Golden Sunburst Series. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1979.
8. G.C. Levy, R.L. Lichter and G.L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" John Wiley and Sons, N.Y., 1980.
9. J.W. Cooper, "Spectroscopic Techniques for Organic Chemists" John Wiley and Sons. N.Y., 1980.
10. W. Kemp, "Organic Spectroscopy" 2<sup>nd</sup> edition. Macmillan Publishers Ltd., Houndmills, Basingstoke, Hampshire, 1987.
11. F.A. Bovey, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" Academic Press, N.Y. and London, 1969.