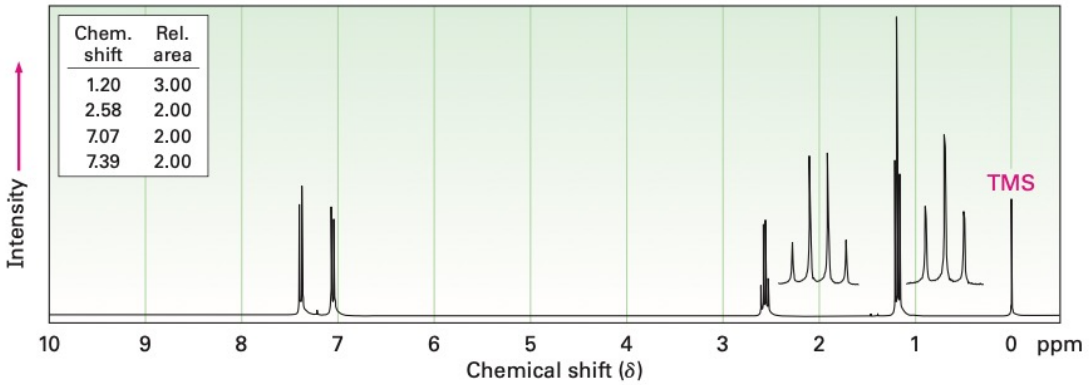
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

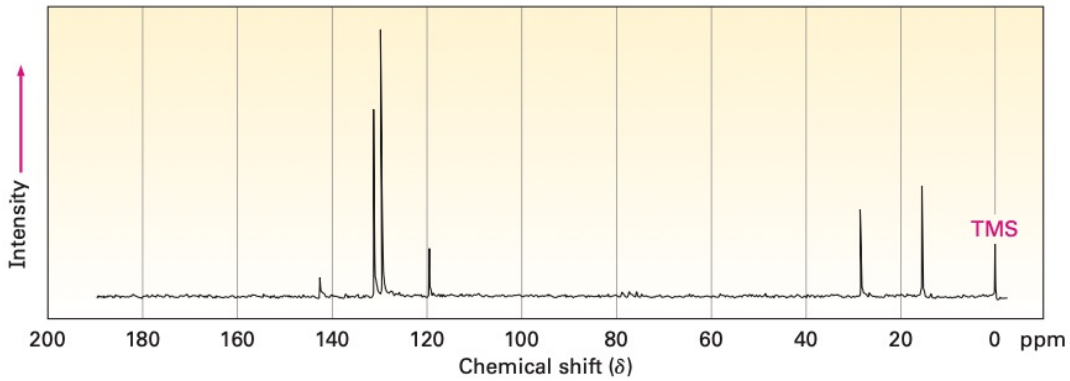
^{1}H-NMR

โปรตอน-1 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี



^{13}C-NMR

คาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี



Course syllabus ตารางเรียน

Week	Date	Topic	Note
9	T 7 September 2021	Introduction/ Instrumentation	
	F 10 September 2021	Chemical shift	
10	T 14 September 2021	Integration/Spin splitting	
	F 17 September 2021	^{1}H-NMR Interpretation	
11	T 21 September 2021	^{1}H-NMR Interpretation	
	F 24 September 2021	^{1}H-NMR Interpretation	Test 1
12	T 28 September 2021	^{13}C-NMR chemical shift	
	F 1 October 2021	^{13}C Spin coupling, DEPT	
13	T 5 October 2021	^{13}C-NMR Interpretation	
	F 8 October 2021	2D-NMR	Test 2
14	T 12 October 2021	Identification of compounds using combined techniques	
	F 15 October 2021		
15	T 19 October 2021		
	F 22 October 2021		Final Review

Final exam: To be annouced (TBA)

Grade เกณฑ์การให้คะแนน

คะแนนเข้าชั้นเรียนและความสนใจ สอบระหว่างเรียน งานที่ได้รับมอบหมาย 20%

สอบกลางภาค และ สอบปลายภาค 80%

เกณฑ์การตัดเกรด A-D ตามกลุ่ม F ตามเกณฑ์ 35

เกณฑ์คะแนน Part อ.ปิยธิดา

List	Percentage
Test (1,2)	20%
Final exam	15%
Homework	10%
Class attendant	5%
Total	50%

Resources แหล่งความรู้

Book
หนังสือ

1. **Silverstein**, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th Edition*: Wiley.
2. **McMurry**, J. E. (2015). *Organic Chemistry, 9th Edition*: Cengage Learning.
3. **Pavia**, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2008). *Introduction to Spectroscopy*: Cengage Learning.
4. **Field**, L. D., Sternhell, S., & Kalman, J. R. (2011). *Organic Structures from Spectra*: Wiley.
5. **Tro**, N. J. (2017). *Chemistry: a molecular approach*, 4th edition, Pearson.
6. **แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม**, *Principles and Techniques of Instrumental Analysis*, พิมพ์ครั้งที่ 1, 2535.
7. **อรุณรัตน์ สัณฐิติกวินสกุล**, สเปกโทรสโกปีสำหรับเคมีอินทรีย์, สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม, 2563.

Database
ฐานข้อมูลสเปกตรัม

1. **SDBS**: Spectral Database for Organic Compounds (IR, MS, ^{13}C- and ^{1}H-NMR) https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi
2. **Sigma Aldrich** https://www.sigmaaldrich.com/
3. **NIST** (IR (gas phase mostly), Mass Spectra and a few UV-visible spectra) https://webbook.nist.gov/chemistry/

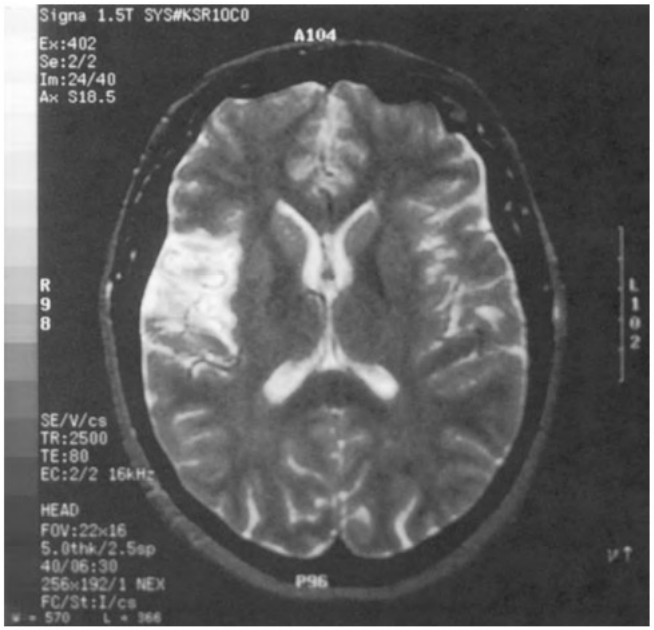
Problem
แบบฝึกหัด

1. **Organic Structure Elucidation** (University of Notre Dame) https://www3.nd.edu/~smithgrp/structure/workbook.html
2. **Webspectra**: Problem in NMR and IR Spectroscopy (UCLA) https://webspectra.chem.ucla.edu//

Course materials: Microsoft teams
คม 300 การใช้สเปกโทรสโกปีพิสูจน์เอกลักษณ์สารเคมี

Outline

Introduction → Instrument → ^{1}H-NMR → ^{13}C-NMR



Magnetic Resonance Imaging, MRI

An application of NMR in medicine

^{1}H-NMR	^{13}C-NMR
Chemical shift	Chemical shift
Integration	Spin splitting
Spin splitting	Interpretation
Interpretation	DEPT, 2D-NMR

Introduction

NMR ใช้ทำอะไร

Infrared Spectroscopy (IR) → หมู่ฟังก์ชัน

Mass Spectrometry (MS) → น้ำหนักโมเลกุล สูตรโมเลกุล

NMR → การเชื่อมโยงพันธะของอะตอมในโครงสร้างอย่างละเอียด

NMR วิเคราะห์อย่างไร

ประจุบวกในนิวเคลียส (โปรตอน) เกิดการหมุน (Spin) รอบแกนหมุน ทำให้เกิดเป็นสนามแม่เหล็กขนาดเล็กขึ้นในนิวเคลียส (Nuclear magnetic moment, μ) และเกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กภายนอก (B_0)

NMR วิเคราะห์ธาตุใดได้บ้าง

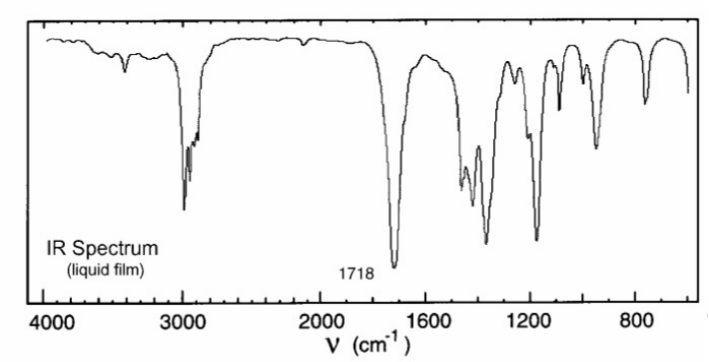
ธาตุที่มีเลขควอนตัมสปิน, I = ½

ส่วนใหญ่มีเลขมวล หรือเลขอะตอมเป็นเลขคี่

เช่น ${}^{1}_{1}H$ ${}^{13}_{6}C$ ${}^{19}_{9}F$ ${}^{31}_{15}P$

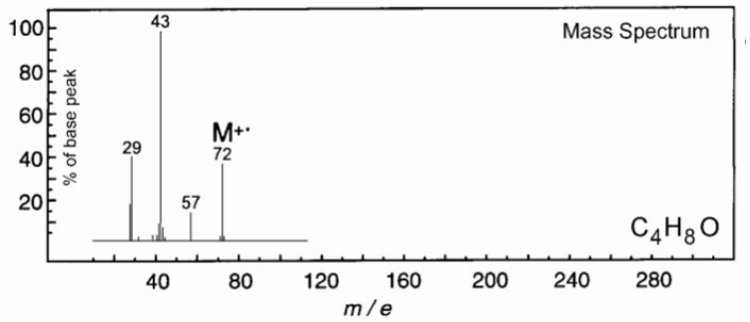
Introduction

NMR ใช้ทำอะไร



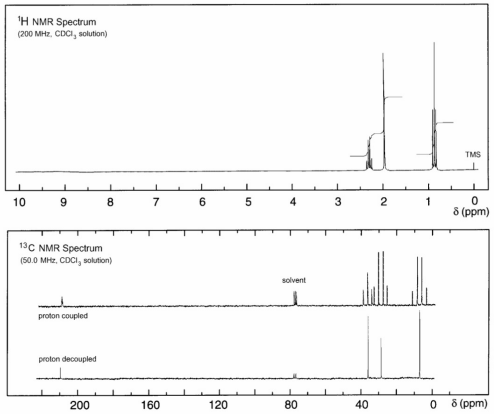
Infrared Spectroscopy (IR)
→ หมู่ฟังก์ชัน

→ 1718 cm^{-1} → C=O



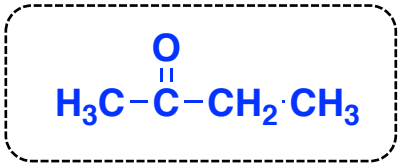
Mass Spectrometry (MS)
→ น้ำหนักโมเลกุล สูตรโมเลกุล

→ สูตรโมเลกุล → C_4H_8O



NMR → การเชื่อมโยงพันธะของอะตอมในโครงสร้างอย่างละเอียด

→ โครงสร้างโมเลกุล →

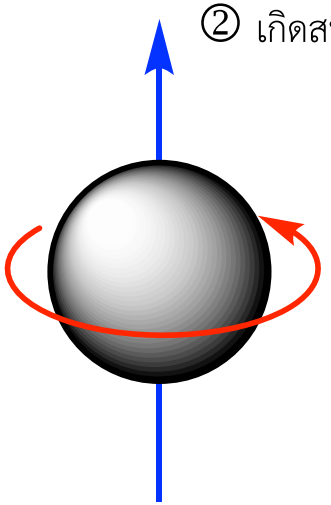


Introduction

Nuclear

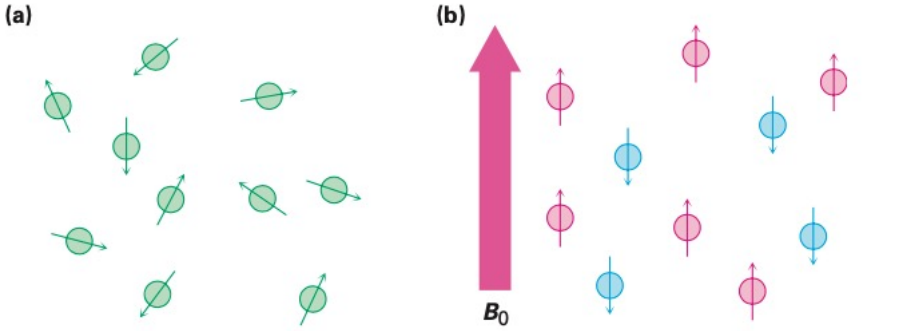
NMR วิเคราะห์อย่างไร

ประจุบวกในนิวเคลียส (โปรตอน) เกิดการหมุน (Spin) รอบแกนหมุน ทำให้เกิดเป็นสนามแม่เหล็กขนาดเล็กขึ้นในนิวเคลียส (Nuclear magnetic moment, μ) และเกิดการเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงตัวเมื่อมีอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กภายนอก (B_0)



② เกิดสนามแม่เหล็กขึ้นในนิวเคลียส

① ประจุบวกในนิวเคลียสหมุน



ไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอก

ทิศทางของสนามแม่เหล็กในนิวเคลียสเป็นแบบสุ่ม

มีสนามแม่เหล็กภายนอก (B_0)

สนามแม่เหล็กจัดเรียงตัว 2 รูปแบบ ทิศเดียวกัน และ ทิศตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอก

Introduction

NMR วิเคราะห์อย่างไร

Magnetic

สนามแม่เหล็กภายนอก (B_0)

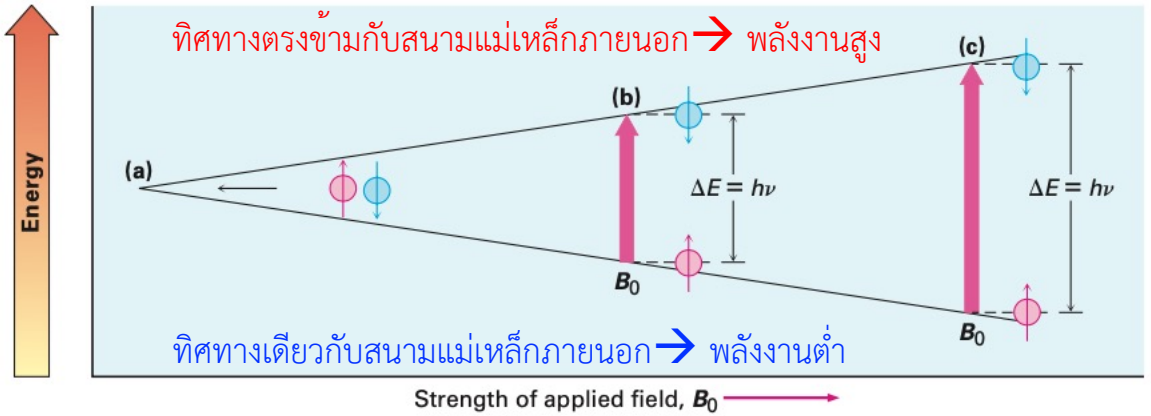
นิวเคลียสสปินจัดเรียงตัว 2 รูปแบบ

ทิศเดียวกัน และ ทิศตรงข้ามกับ

สนามแม่เหล็กภายนอก

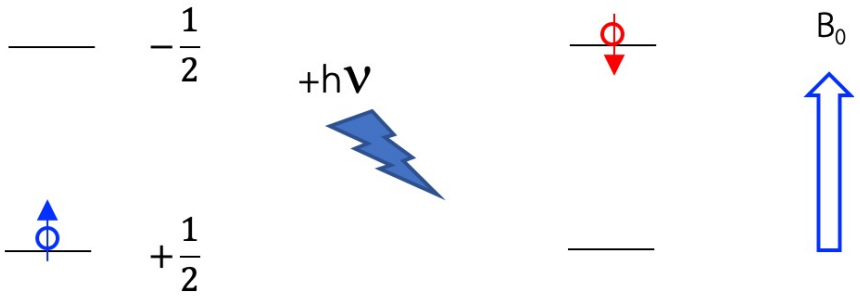
เกิดค่าความแตกต่างของระดับพลังงาน

ของการจัดเรียงตัวสองรูปแบบ (ΔE)



ความแรงของสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น → ΔE เพิ่มขึ้น

พลังงานคลื่นวิทยุ (Radio frequency)



2. ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานสูงขึ้น

1. นิวเคลียสสปินที่อยู่ในระดับพลังงานต่ำดูดกลืนพลังงานคลื่นวิทยุ

เรโซแนนซ์

Resonance

**นิวเคลียสที่อยู่ใน*สภาวะแวดล้อมต่างกัน* ดูดกลืนพลังงานจากคลื่นวิทยุที่*ความถี่ต่างกัน*ในการเกิดเรโซแนนซ์ ทำให้สามารถวิเคราะห์โครงสร้างสารได้

Introduction

NMR วิเคราะห์อย่างไร

Resonance

ค่าความถี่และความแรงของสนามแม่เหล็กที่ทำให้นิวเคลียสแต่ละชนิดเกิดเรโซแนนซ์

Isotope	Natural Abundance (%)	Field Strength, B_0 (Tesla[a])	Frequency, ν (MHz)	Magnetogyric Ratio, γ (radians/Tesla)
^{1}H	99.98	1.00	42.6	267.53
		1.41	60.0	
		2.35	100.0	
		4.70	200.0	
		7.05	300.0	
^{2}H	0.0156	1.00	6.5	41.1
^{13}C	1.108	1.00	10.7	67.28
		1.41	15.1	
		2.35	25.0	
		4.70	50.0	
		7.05	75.0	
^{19}F	100.0	1.00	40.0	251.7
^{31}P	100.0	1.00	17.2	108.3

ความแรงของสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น → ความถี่ของคลื่นวิทยุที่ทำให้เกิดเรโซแนนซ์เพิ่มขึ้น

ไอโซโทปแต่ละชนิด → เกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่ต่างกัน ที่ค่าความแรงของสนามแม่เหล็กเท่ากัน

Introduction

NMR วิเคราะห์ธาตุใดได้บ้าง

เลขควอนตัมสปิน (Spin quantum number, I)

ธาตุแต่ละชนิด มีเลขควอนตัมสปินที่แตกต่างกัน **เฉพาะบางไอโซโทป**ที่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR ได้

ธาตุ	$^{1}_{1}H$	$^{2}_{1}H$	$^{12}_{6}C$	$^{13}_{6}C$	$^{14}_{7}N$,	$^{16}_{8}O$	$^{17}_{8}O$	$^{19}_{9}F$	$^{31}_{15}P$	$^{35}_{17}Cl$
เลขมวล *(n+p)*	Odd	Even	Even	Odd	Even	Even	Odd	Odd	Odd	Odd
เลขอะตอม *(p)*	Odd	Odd	Even	Even	Odd	Even	Even	Odd	Odd	Odd
เลขควอนตัมสปิน, I	½	1	0	½	1	0	5/2	½	½	3/2
วิเคราะห์ด้วย NMR	✓	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✓	✗

ธาตุที่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR ได้ คือ **ธาตุที่มีเลขควอนตัมสปิน, I = ½**
ส่วนใหญ่มีเลขมวล หรือเลขอะตอมเป็นเลขคี่
เช่น $^{1}_{1}H$ $^{13}_{6}C$ $^{19}_{9}F$ $^{31}_{15}P$

Introduction

NMR วิเคราะห์ธาตุใดได้บ้าง

สภาวะสปิน (Nuclear spin states)

เมื่อนำอะตอมไปวางในสนามแม่เหล็กภายนอก ส่งผลให้เกิดการแยกชั้นของระดับพลังงาน เรียกว่า ***สภาวะสปิน***

จำนวนสภาวะสปิน = $2I+1$

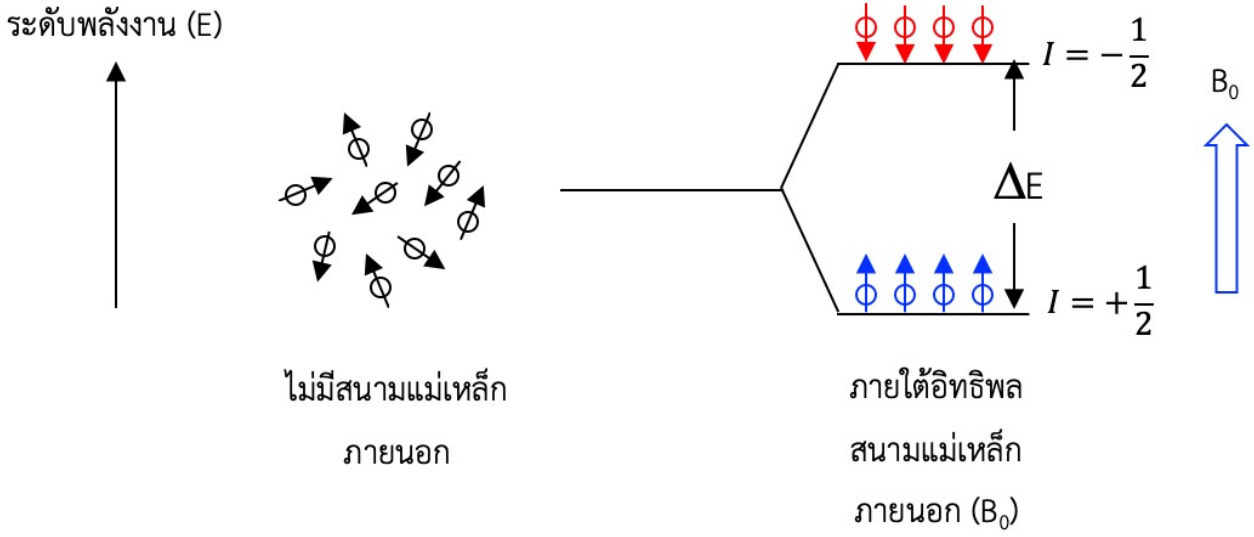
โดยสภาวะสปิน มีลำดับตั้งแต่ $+I$ ถึง $-I$

เมื่อ I คือ เลขควอนตัมสปิน (Spin quantum number)

เช่น $^{1}_{1}H$ มีเลขควอนตัมสปิน $I = 1/2$

มีจำนวนสภาวะสปิน $= 2(1/2) + 1 = 2$

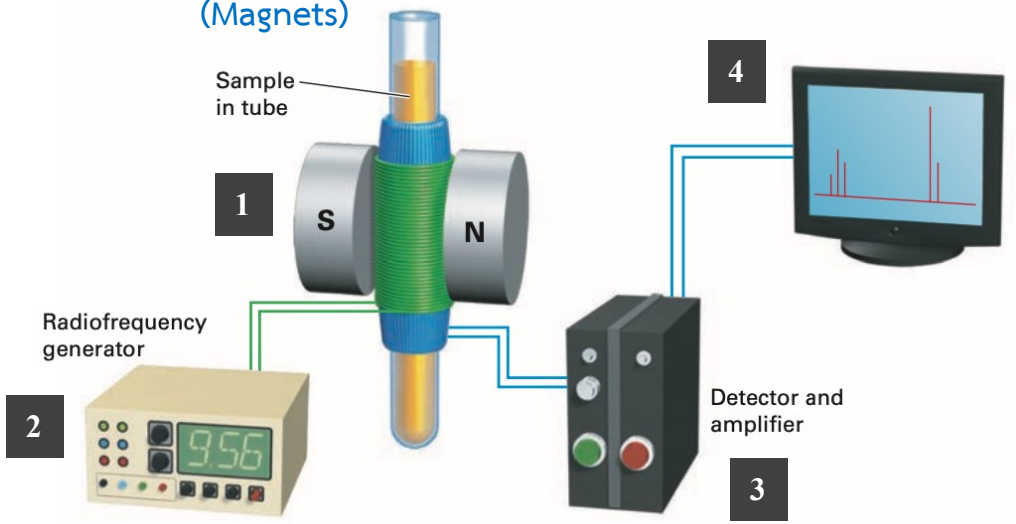
โดยสภาวะสปิน คือ +1/2 และ -1/2



NMR Instrument

แม่เหล็ก
(Magnets)

แหล่งเก็บและบันทึกข้อมูล
(Data processor)



แหล่งกำเนิดความถี่คลื่นวิทยุ
(Radiofrequency generator)

แหล่งรับคลื่นวิทยุ
(Radiofrequency receiver,
detector and amplifier)

NMR Sample tube

NMR Spectrometer

https://www.news-medical.net/Profiling-Wine-Juice-and-Honey-Using-NMR-Spectroscopy

NMR Spectrum

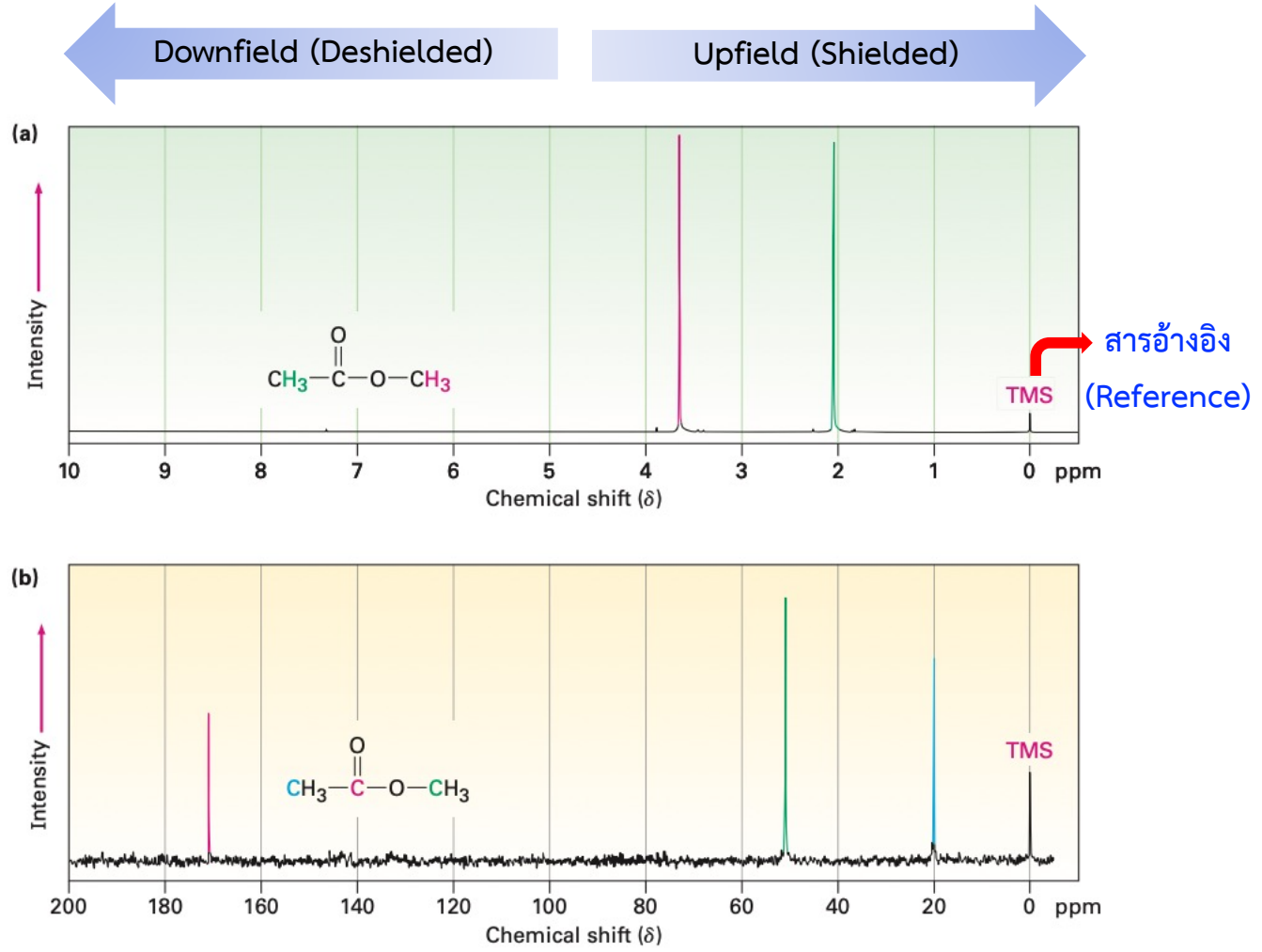
สาร Methylacetate

^{1}H-NMR spectrum

0-10 ppm

^{13}C-NMR spectrum

0-220 ppm



NMR Solvent

ไม่มี H (สัญญาณรบกวน) → มี D (ดิวทีเรียม) → ไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่าง → ละลายสารตัวอย่างได้ดี

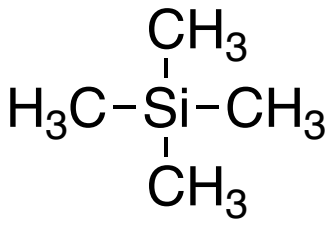
https://www.chemie.hu-berlin.de/en/forschung-en/nmr-spectroscopy/service/avance-iii-500mhz

Solvent	^{1}H-NMR chemical shift (ppm)	^{13}C-NMR chemical shift (ppm)
Acetic acid	11.65 (1), 2.04(5)	179.0 (1), 20.0 (7)
Acetone	2.05 (5)	206.7 (13), 29.9 (7)
Acetonitrile	1.94 (5)	118.7 (1), 1.39 (7)
Benzene	7.16 (1)	128.4 (3)
Chloroform	7.26 (1)	77.2 (3)
Dimethyl Sulfoxide	2.50 (5)	39.5 (7)
Methanol	4.87 (1), 3.31 (5)	49.1 (7)
Methylene Chloride	5.32 (3)	54.00 (5)
Pyridine	8.74 (1), 7.58 (1), 7.22 (1)	150.3 (1), 135.9 (3), 123.9 (5)
Water (D_2O)	4.8	

Chloroform $CHCl_3$ → $CDCl_3$

Methanol CH_3OH → .....

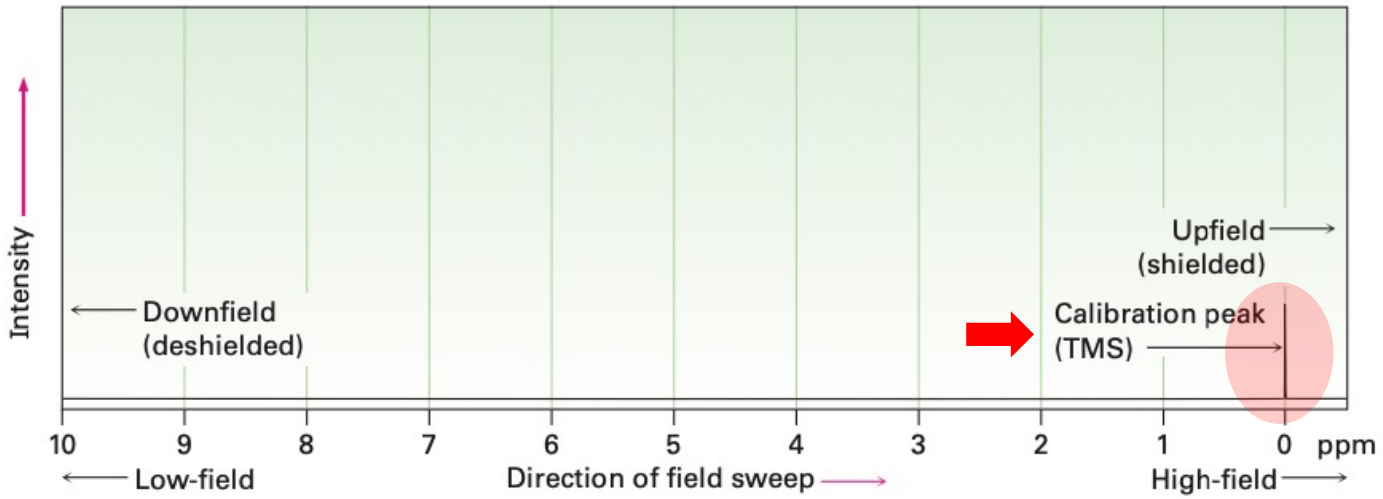
NMR Standard สารมาตรฐานอ้างอิง



TMS ใช้เป็นพีคอ้างอิง สำหรับเปรียบเทียบโดยวัดค่าความถี่ของการเกิดเรโซแนนซ์ของสัญญาณนั้น ๆ เทียบกับ TMS

Tetramethylsilane, TMS

กำหนดให้ค่า Chemical shift ของสารมาตรฐาน TMS อยู่ที่ตำแหน่ง 0 ppm



Chemical shift (δ) ค่าเคมิคอลชิฟท์

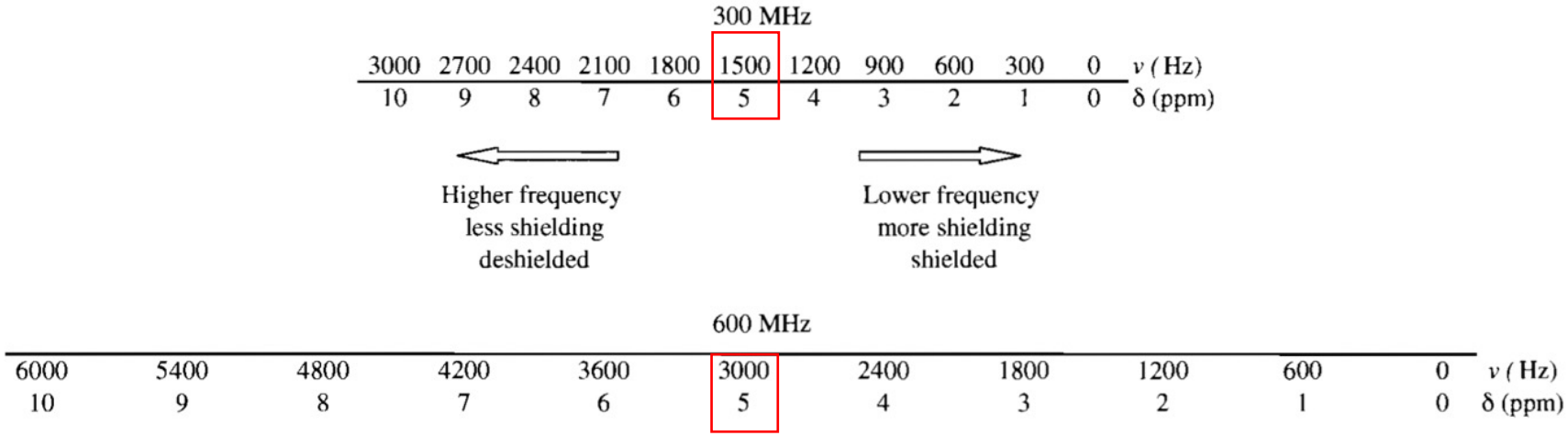
Chemical shift (δ) $= \dfrac{observed\ chemical\ shift\ in\ Hz\ (from\ TMS)}{Spectrometer\ frequency\ in\ MHz}$

ตัวอย่าง

เครื่อง spectrometer 300 MHz $\delta = \dfrac{1500\ Hz}{300\ MHz}$ = 5 ppm

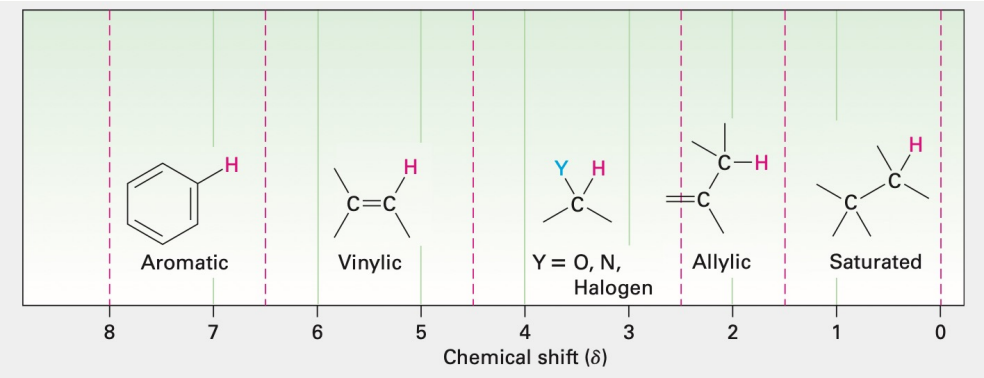
เครื่อง spectrometer 600 MHz $\delta = \dfrac{3000\ Hz}{600\ MHz}$ = 5 ppm

Chemical shift (δ) นิยมใช้ในหน่วย ppm จะคงที่ แม้จะวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NMR ที่มีความถี่ต่างกัน



^{1}H Chemical shift

^{1}H ที่มีสภาวะแวดล้อมทางเคมีแตกต่างกัน เกิดการเรโซแนนซ์ที่ความถี่ต่างกัน ค่า Chemical shift ต่างกัน ตามชนิดของ ^{1}H



Type of hydrogen		Chemical shift (δ)	Type of hydrogen		Chemical shift (δ)
Reference	$Si(CH_3)_4$	0	Alcohol	—C—O—H	2.5–5.0
Alkyl (primary)	$-CH_3$	0.7–1.3			
Alkyl (secondary)	$-CH_2-$	1.2–1.6			
Alkyl (tertiary)	—CH—	1.4–1.8	Alcohol, ether	—C—O—	3.3–4.5
Allylic	C=C—C—	1.6–2.2	Vinylic	C=C	4.5–6.5
Methyl ketone	—C(=O)—CH_3	2.0–2.4			
			Aryl	Ar—H	6.5–8.0
Aromatic methyl	Ar—CH_3	2.4–2.7	Aldehyde	—C(=O)—H	9.7–10.0
Alkynyl	—C≡C—H	2.5–3.0			
Alkyl halide	—C—Hal	2.5–4.0	Carboxylic acid	—C(=O)—O—H	11.0–12.0

^{1}H Chemical shift

ปัจจัยที่ส่งผลต่อค่า Chemical shift

Local diamagnetic shielding
(การบดบังโดยอิเล็กตรอน)

Electronegativity effects
(ผลของการดึงอิเล็กตรอนโดยธาตุ EN สูง)

Hybridization effect
(ผลของไฮบริไดเซชัน)

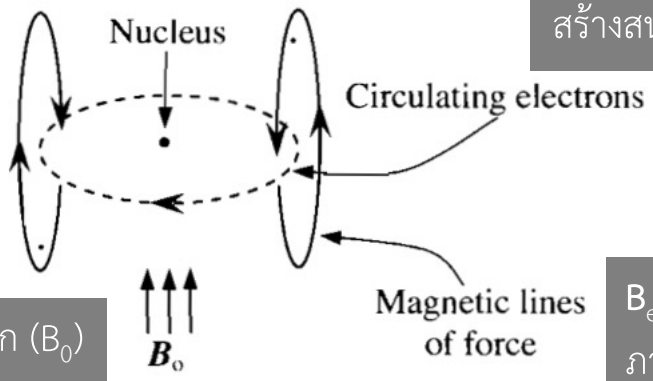
Acidity & Hydrogen bond
(ผลของความเป็นกรดและพันธะไฮโดรเจน)

Diamagnetic Anisotropy
(ผลของไดอะแมกเนติกแอนไอโซโทปี)

^{1}H Chemical shift

Local diamagnetic shielding
(การบดบังโดยอิเล็กตรอน)

อิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส
สร้างสนามแม่เหล็กขนาดเล็กขึ้น ($B_{electron}$)



สนามแม่เหล็กภายนอก (B_0)

$B_{electron}$ มีทิศทางตรงข้ามกับทิศสนามแม่เหล็กภายนอก ลดอิทธิพลของสนามแม่เหล็กภายนอกลง

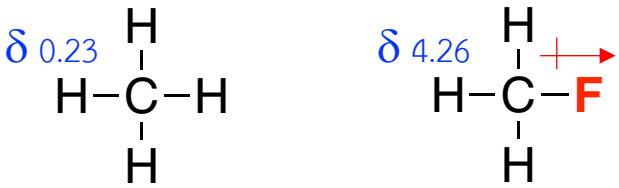
$$B_{effective} = B_0 - B_{electron}$$

สนามแม่เหล็กที่นิวเคลียสได้รับอิทธิพล ($B_{effective}$) ลดลง เนื่องจากผลของอิเล็กตรอน
เรียกว่า เกิดการบดบัง (Shielding) โดยอิเล็กตรอน

^{1}H Chemical shift

Electronegativity effects
(ผลของการดึงอิเล็กตรอนโดยธาตุ EN สูง)

ธาตุ EN สูง ได้แก่ F, O, N, Cl, Br, I ดึงอิเล็กตรอนจากบริเวณรอบนิวเคลียส ทำให้การบดบังสนามแม่เหล็กโดยอิเล็กตรอนลดลง นิวเคลียสได้รับผลของสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่สูงขึ้น ค่า Chemical shift จึงเพิ่มขึ้น

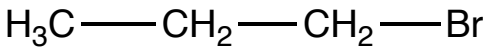


F ดึงอิเล็กตรอนจากบริเวณรอบนิวเคลียส → การบดบังสนามแม่เหล็กโดยอิเล็กตรอนลดลง → Deshielding

CH_3-X	$(CH_3)_4Si$	CH_4	CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3OH	CH_3F
ธาตุ X	Si	H	I	Br	Cl	OH	F
ค่า EN ของธาตุ X	1.8	2.1	2.5	2.8	3.0	3.5	4.0
Chemical shift (δ)	0	0.23	2.16	2.68	3.05	3.40	4.26

ค่า EN ของธาตุ X เพิ่มขึ้น

ค่า Chemical shift เพิ่มขึ้น



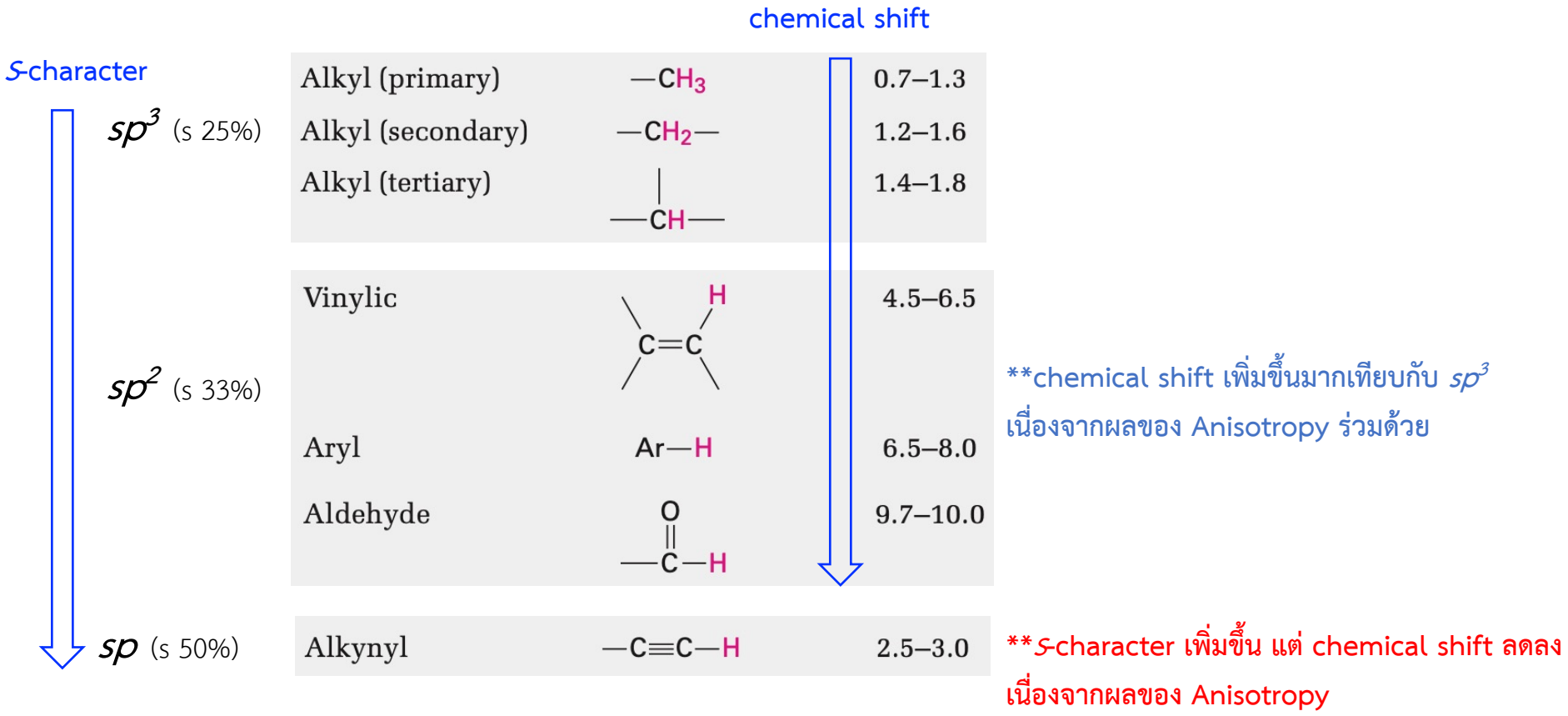
δ (ppm) 1.25 1.69 3.30

ค่า chemical shift ลดลงเมื่อระยะห่างจากธาตุที่ดึงอิเล็กตรอนมากขึ้น

^{1}H Chemical shift

Hybridization effect
(ผลของไฮบริไดเซชัน)

S-character เพิ่มขึ้น → Deshielding เพิ่มขึ้น → ค่า chemical shift สูงขึ้น

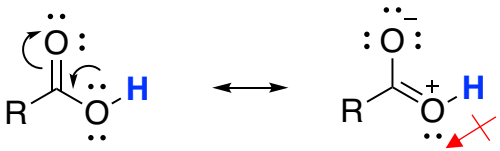


^{1}H Chemical shift

Acidity & Hydrogen bond
(ผลของความเป็นกรดและพันธะไฮโดรเจน)

โปรตอนที่เป็นกรด

^{1}H ของกรดคาร์บอกซิลิก ค่า chemical shift 10-12 ppm

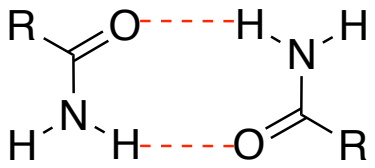


ผลของ resonance
ดึงอิเล็กตรอนผ่าน C=O

ผลของ EN
ดึงอิเล็กตรอนโดย O

พันธะไฮโดรเจน

แรงยึดเหนี่ยวภายนอกระหว่างไฮโดรเจนกับอะตอมที่มี EN สูง เช่น F, O, N



สารที่เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ ค่า chemical shift **มีช่วงกว้าง** ขึ้นอยู่กับปัจจัย ได้แก่ ความเข้มข้น และอุณหภูมิ

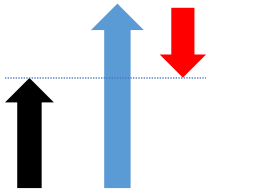
สารอินทรีย์	หมู่ฟังก์ชัน	ค่า Chemical shift (ppm)
กรดคาร์บอกซิลิก	R-COOH	10.5-12.0
ฟีนอล	Ar-OH	4.0-7.0
แอลกอฮอล์	R-OH	0.5-5.0
เอมีน	R-NH_2	0.5-5.0
เอไมด์	R-$CONH_2$	5.0-8.0
อีนอล	CH=CH-OH	>15

^{1}H Chemical shift

Diamagnetic Anisotropy
(ผลของไดอะแมกเนติกแอนไอโซโทปี)

เกิดเฉพาะสารอินทรีย์ที่มีพันธะไพ (π-bond) เช่น C=C, C=O
ได้แก่ Alkene Alkyne Aldehyde Aromatic

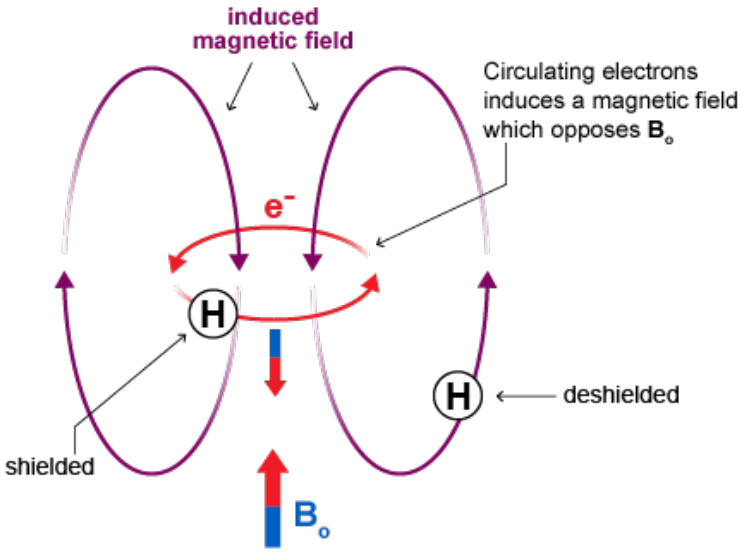
ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็กภายนอก (B_0) πe^- เคลื่อนที่และเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็ก เรียกว่า Induced magnetic field ($B_{induced}$)



$B = B_0 - B_{induced}$

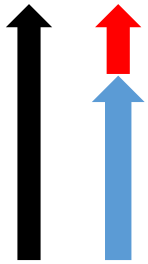
$B_{induced}$ มีทิศทางตรงข้ามกับ B_0
ทำให้เกิดผลของ shielding

Chemical shift ลดลง



$B = B_o \pm B_i$

B: strength of magnetic field felt at nucleus
B_o: strength of external applied field
B_i: strength of induced magnetic field caused by the circulation of neighboring electrons



$B = B_0 + B_{induced}$

$B_{induced}$ มีทิศทางเดียวกับ B_0
ทำให้เกิดผลของ deshielding

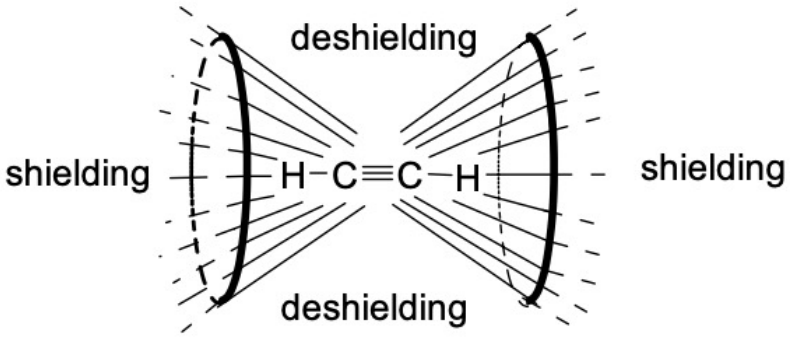
Chemical shift เพิ่มขึ้น

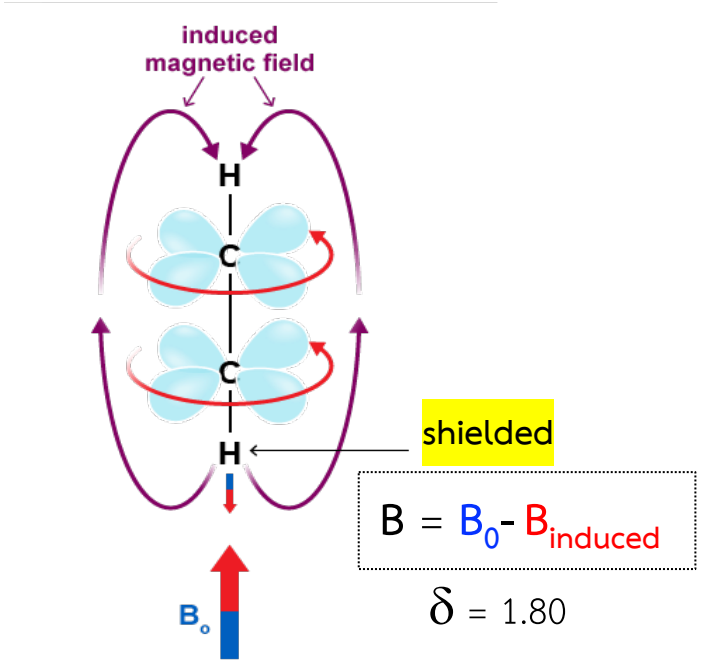
https://images.app.goo.gl/2BGUjg8auYxesJyV8 7 August 2020

^{1}H Chemical shift

Alkyne

πe^- เคลื่อนที่รอบแกนหมุนของโมเลกุลที่เป็นเส้นตรง เหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กขึ้น โปรตอนที่อยู่ตามแนวแกนได้รับผลของ $B_{induced}$ ในทิศทางตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็กที่ใส่เข้าไป เกิด **shielding** ทำให้ได้รับผลของ B น้อยลง ค่า chemical shift จึงน้อยกว่าแนวโน้มที่ทำนายโดยผลของ hybridization



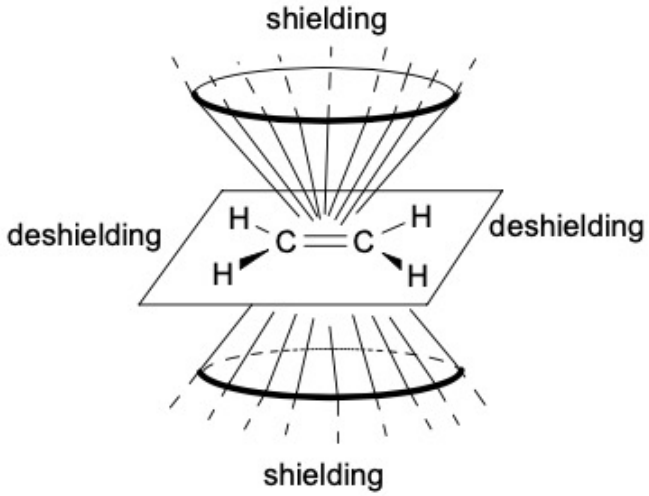


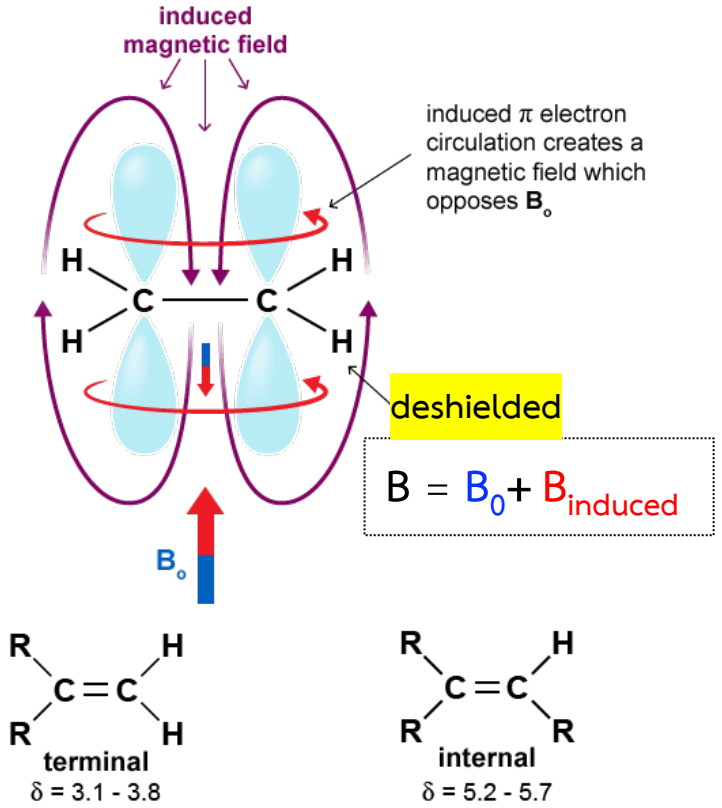
https://images.app.goo.gl/2BGUjg8auYxesJyV8 7 August 2020

^{1}H Chemical shift

Alkene

โปรตอนที่ต่ออยู่กันพันธะคู่ วางตัวอยู่ในบริเวณที่ถูก **deshield** โดยสนามแม่เหล็กที่ถูกเหนี่ยวนำโดย π อิเล็กตรอนของพันธะคู่ (C=C) ทำให้ได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น



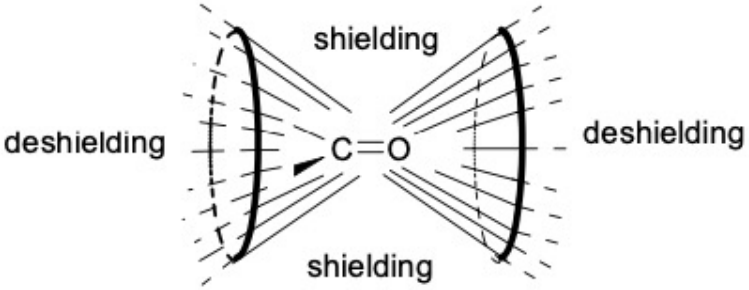


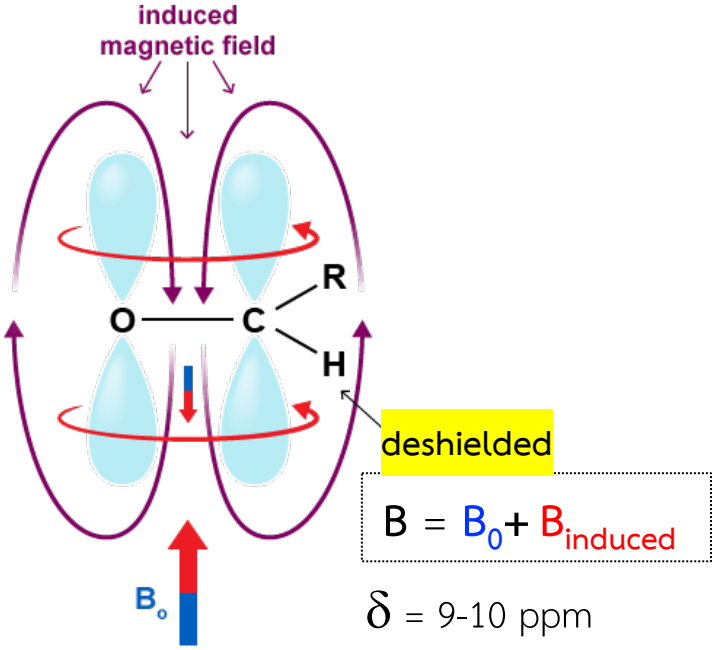
https://images.app.goo.gl/2BGUjg8auYxesJyV8 7 August 2020

^{1}H Chemical shift

Aldehyde

โปรตอนของแอลดีไฮด์อยู่ในบริเวณที่ถูก **deshield** โดยสนามแม่เหล็กที่ถูกเหนี่ยวนำโดย π อิเล็กตรอนของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ทำให้ได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้น





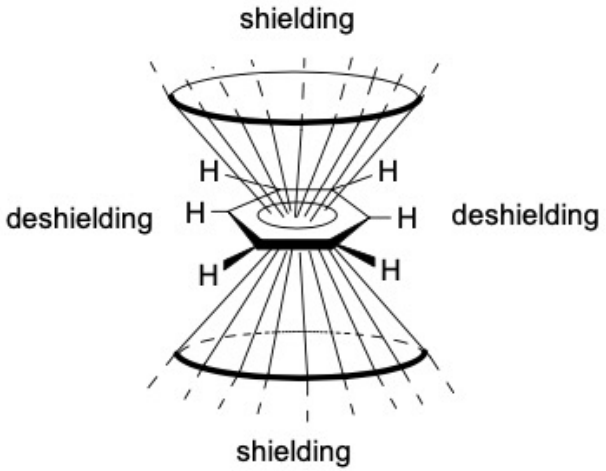
**ค่า chemical shift สูงมาก เนื่องจากผลของ resonance และ EN ร่วมด้วย

https://images.app.goo.gl/2BGUjg8auYxesJyV8 7 August 2020

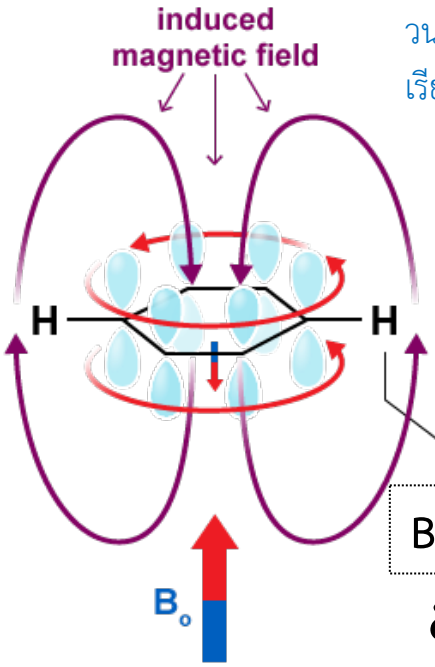
^{1}H Chemical shift

Aromatic

- โปรตอนที่อยู่ด้านในของวงเบนซีนได้รับผลจาก $B_{induced}$ ในทิศทางตรงกันข้ามกับ B_0 → shielded
- โปรตอนบริเวณด้านนอกวงเบนซีนได้รับผลจาก $B_{induced}$ ในทิศทางเดียวกันกับ B_0 → deshielded



การเคลื่อนที่ของ π อิเล็กตรอนวนเป็นวงรอบวงแหวนเบนซีน เรียกว่า Ring current



deshielded

$B = B_0 + B_{induced}$

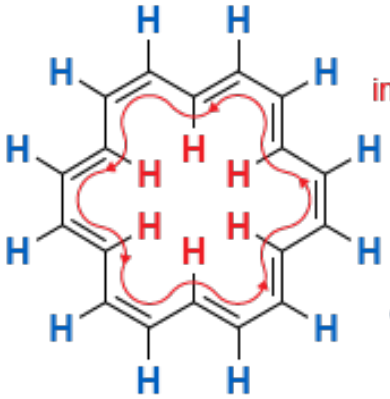
δ = 6.5-8.5 ppm

https://images.app.goo.gl/2BGUjg8auYxesJyV8 7 August 2020

^{1}H Chemical shift

Aromatic

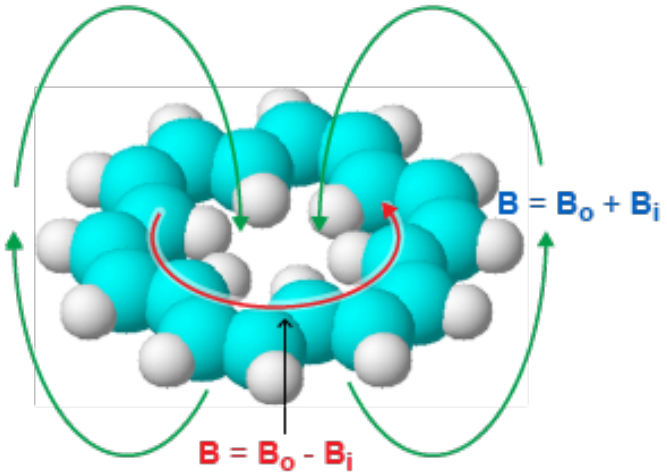
- โปรตอนที่อยู่ด้านในของวงเบนซีนได้รับผลจาก $B_{induced}$ ในทิศทางตรงกันข้ามกับ B_0 → shielded
- โปรตอนบริเวณด้านนอกวงเบนซีนได้รับผลจาก $B_{induced}$ ในทิศทางเดียวกันกับ B_0 → deshielded



inner hydrogens ~ -1.8 ppm
shielded

outer hydrogens 8.9 ppm
deshielded

[18] annulene



https://images.app.goo.gl/2BGUjg8auYxesJyV8 7 August 2020

^{1}H-NMR Interpretation การแปลผลสเปกตรัม

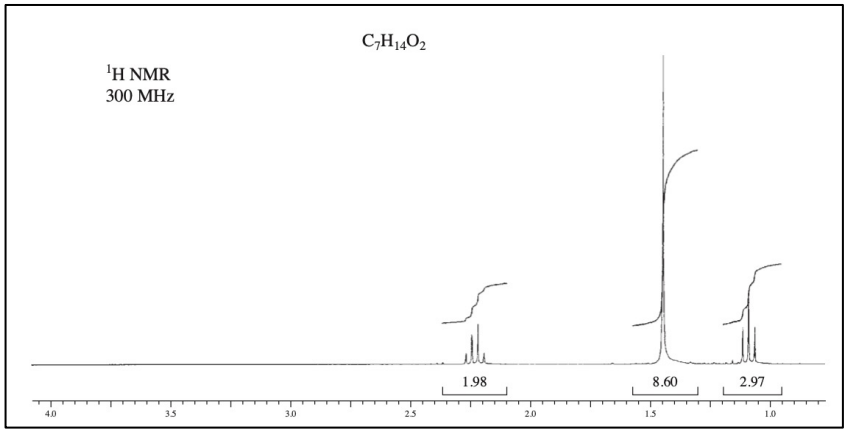
Peak count
จำนวนสัญญาณ
→ จำนวนกลุ่มโปรตอนที่ต่างกัน

Chemical shift
ตำแหน่งสัญญาณ
→ ชนิดของโปรตอน

Integration
พื้นที่ใต้พีค
→ จำนวนของโปรตอน

Splitting
จำนวนพีคที่แยก
→ จำนวนของโปรตอนข้างเคียง

^{1}H-NMR Spectrum ของสาร $C_7H_{14}O_2$ จงหาโครงสร้างสารนี้

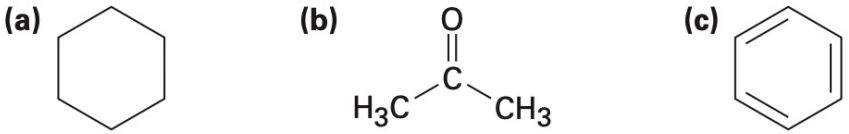


Chemical equivalent

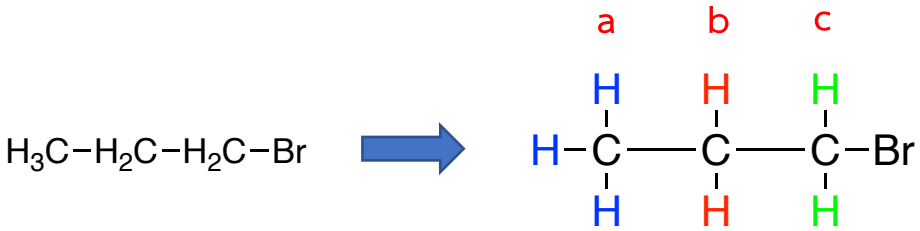
บอกจำนวนสัญญาณ

^{1}H ที่มีสภาวะแวดล้อมทางเคมีเหมือนกัน (Chemical equivalent) เกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่เดียวกัน เป็นพีคเดียวกัน

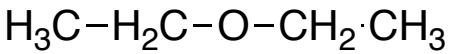
^{1}H ทุกตัวเหมือนกันหมด
ให้ 1 สัญญาณ

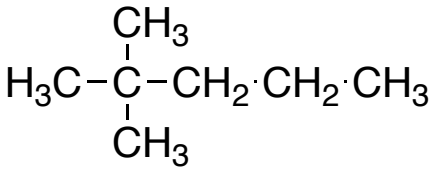


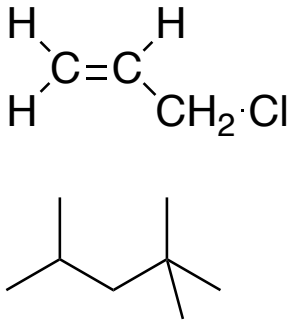
^{1}H ที่แตกต่างกัน x กลุ่ม
ให้ x สัญญาณ

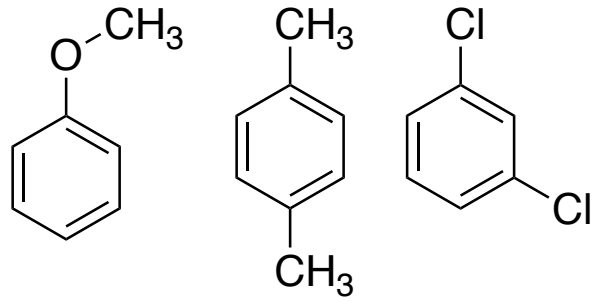


มี ^{1}H ที่แตกต่างกัน 3 กลุ่ม ให้ 3 สัญญาณ





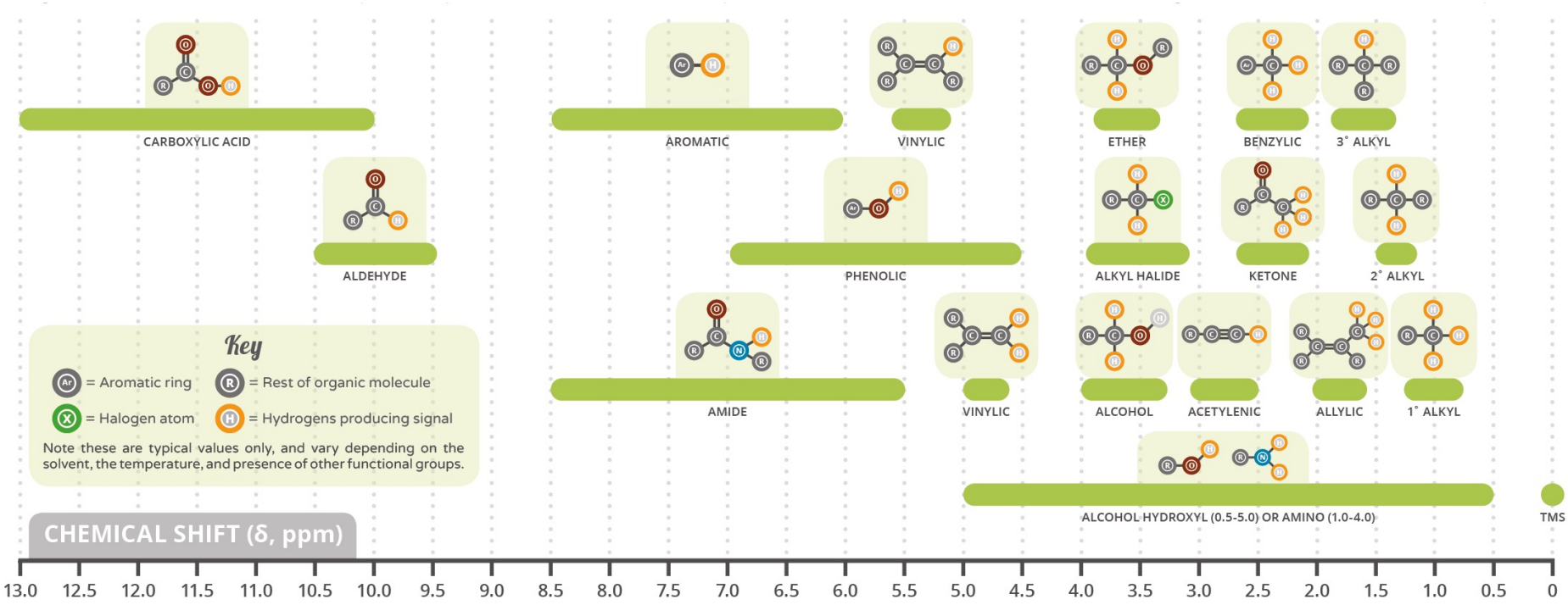


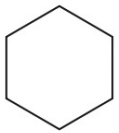


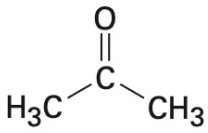
^{1}H Chemical shift (δ)

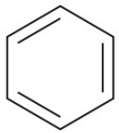
บอกชนิดของโปรตอน

^{1}H ที่มีสภาวะแวดล้อมทางเคมีแตกต่างกัน เกิดการเรโซแนนซ์ที่ความถี่ต่างกัน ค่า Chemical shift ต่างกัน ตามชนิดของ ^{1}H

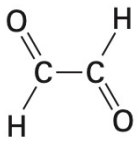


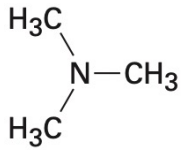
(a) 

(b) 

(c) 

(d) CH_2Cl_2

(e) 

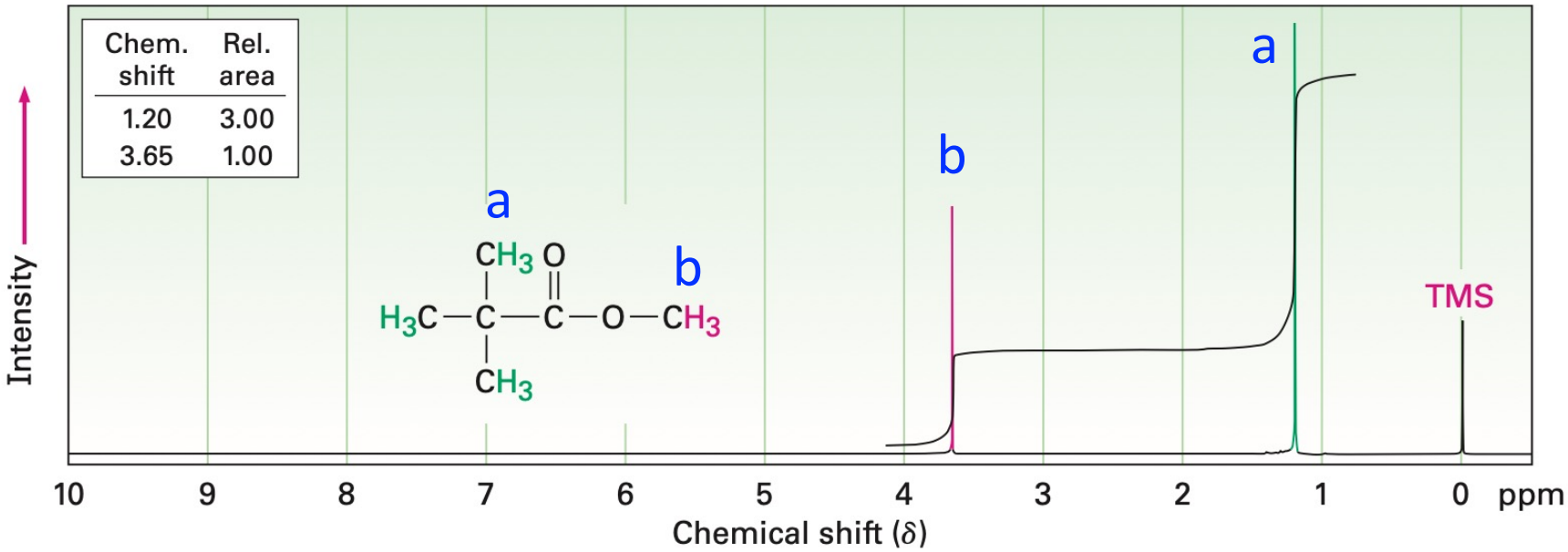
(f) 

(www.compoundchem.com Accessed on July 7, 2020)

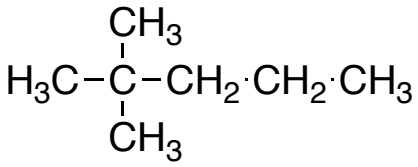
Integration

บอกจำนวนของโปรตอน

พื้นที่ใต้พีค ของแต่ละสัญญาณ บอกสัดส่วนจำนวนโปรตอนที่ให้สัญญาณนั้น ๆ



สัดส่วนพื้นที่ใต้พีคของ a:b = 3:1 หรือ 9:3 ซึ่งสอดคล้องกับจำนวนโปรตอนของ a $(CH_3)_3$ และ b OCH_3

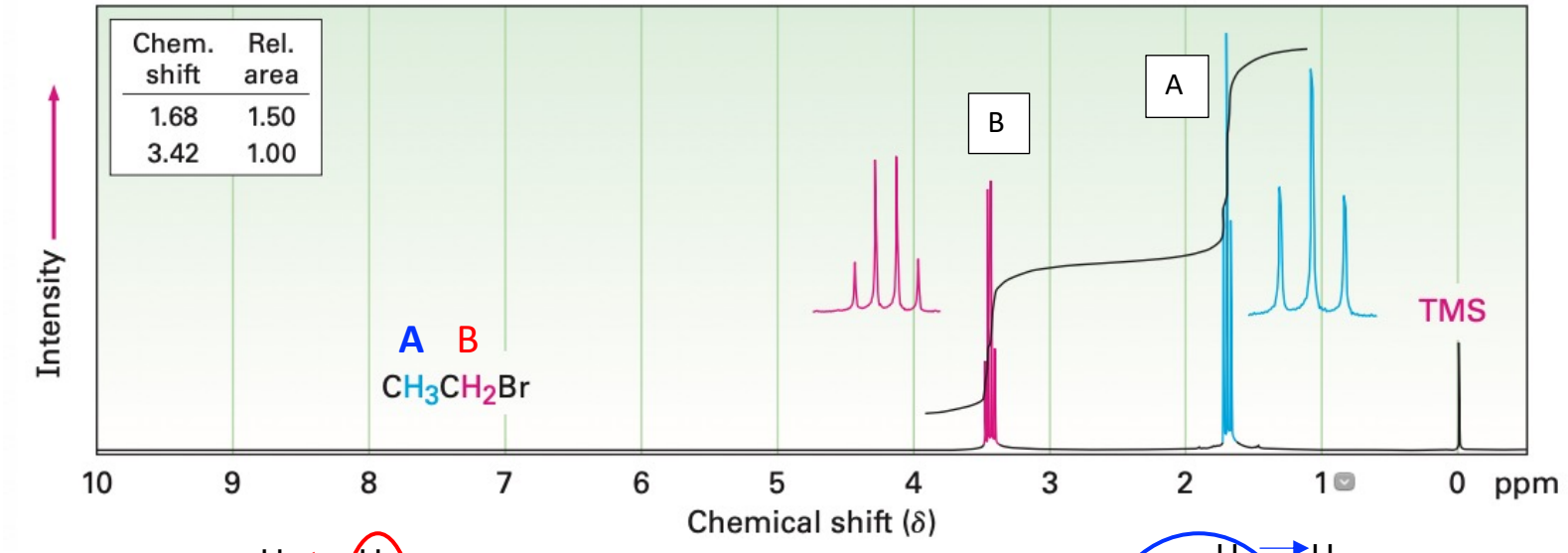


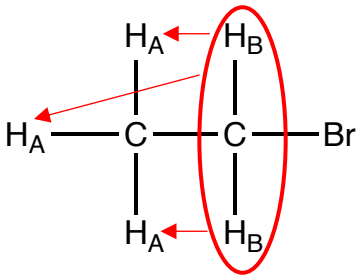
Spin-spin splitting

บอกจำนวนของโปรตอนข้างเคียง

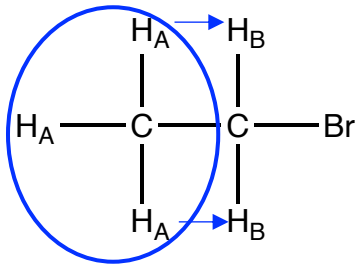
N+1 Rule

สัญญาณจะเกิดการแยกออก (splitting) ตามจำนวนโปรตอนข้างเคียงที่แตกต่างกันบวกหนึ่ง





H_A (-CH_3) มีโปรตอนข้างเคียง H_B (-CH_2Br) 2 ตัว
จึงแตกเป็น 2+1 =3 พีค (triplet)

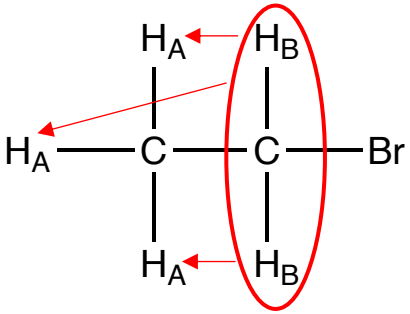


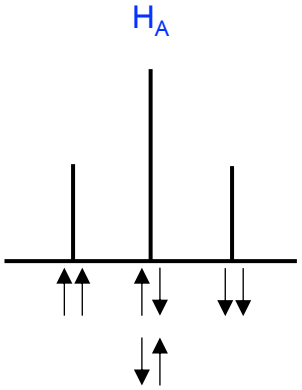
H_B (-CH_2Br) มีโปรตอนข้างเคียง H_A (-CH_3) 3 ตัว
จึงแตกเป็น 3+1 =4 พีค (quartet)

Spin-spin splitting

บอกจำนวนของโปรตอนข้างเคียง

หลักการ การแยกของพีคของโปรตอน เกิดจากการรับรู้ถึงการหมุนหรือสปินของโปรตอนที่อยู่ข้างเคียง





Net spin: +1 0 -1

H_A (CH_3) รับรู้ถึงทิศทางการสปินของโปรตอน H_B (CH_2-Br) ซึ่งมี 2 ตัว

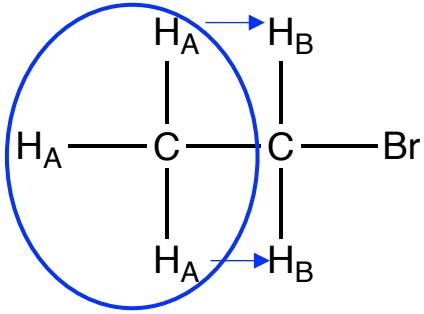
H_B 2 ตัว จัดรูปแบบทิศทางสปินได้ 3 รูปแบบ

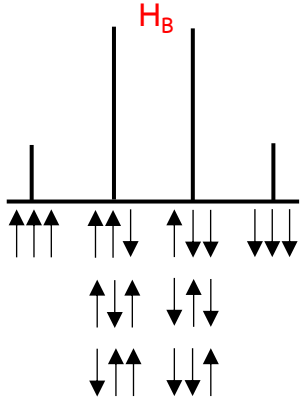
H_A เกิดการแยกของสัญญาณเป็น 3 พีค (Triplet)

สัดส่วนของพีคเป็น 1:2:1

Spin $+\frac{1}{2}$

Spin $-\frac{1}{2}$





Net spin: $+\frac{3}{2}$ $+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$ $-\frac{3}{2}$

H_B (CH_2-Br) รับรู้ถึงทิศทางการสปินของโปรตอน H_A (CH_3) ซึ่งมี 3 ตัว

H_A 3 ตัว จัดรูปแบบทิศทางสปินได้ 4 รูปแบบ

H_B เกิดการแยกของสัญญาณเป็น 4 พีค (Quartet)

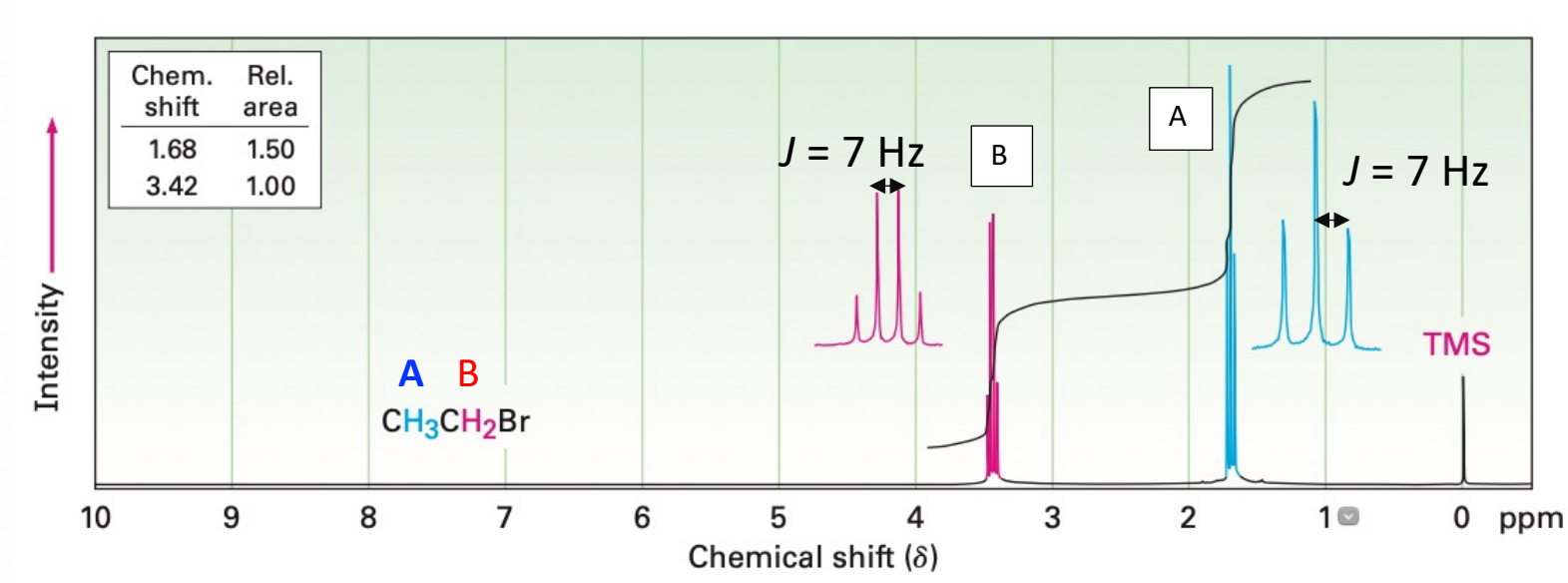
สัดส่วนของพีคเป็น 1:3:3:1

Spin-spin splitting

บอกจำนวนของโปรตอนข้างเคียง

Coupling constant (*J*)
ค่าคงที่การคู่ควบ

ระยะห่างระหว่างพีคที่เกิดการแยก โปรตอนข้างเคียงที่เกิดการคู่ควบ (spin-spin coupling) กันจะมีค่า *J* เท่ากัน



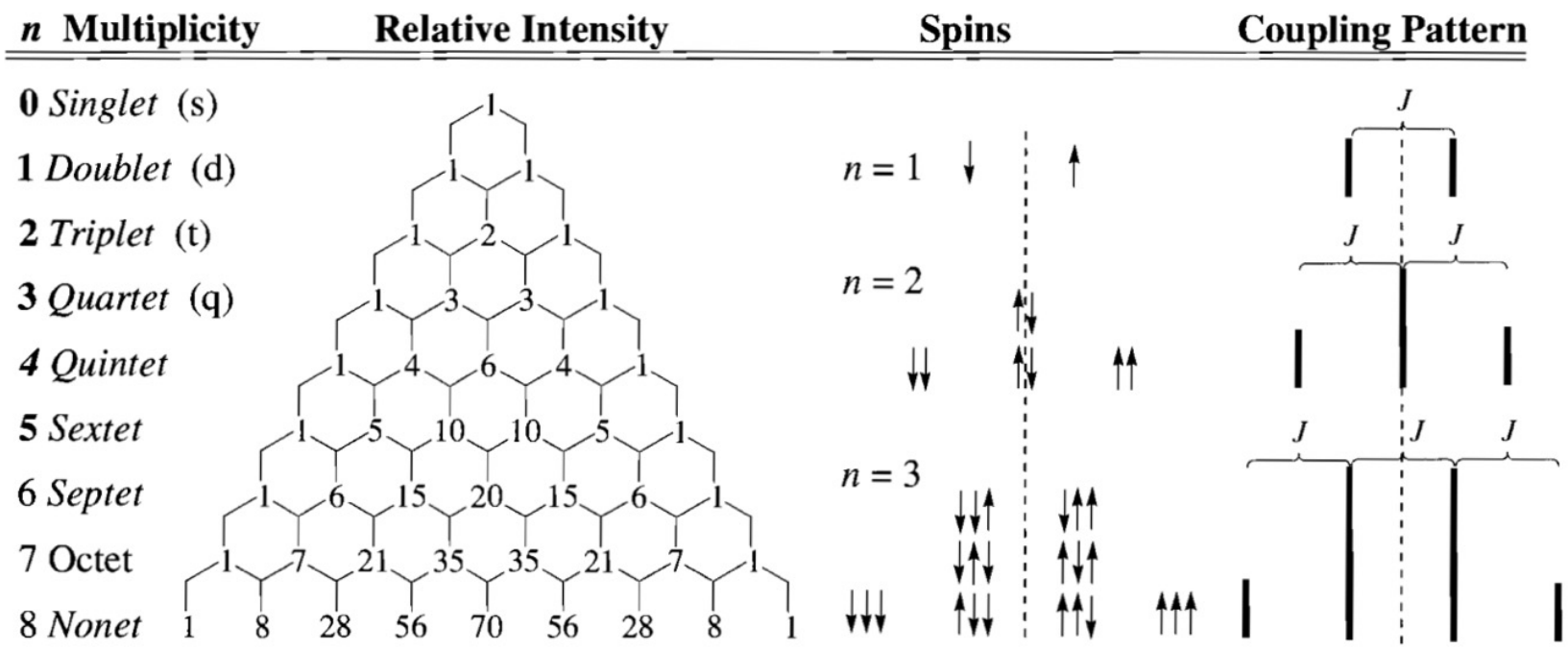
H_A มีค่า Coupling constant เท่ากับ H_B เท่ากับ 7 Hz

โปรตอนสองกลุ่มที่มีค่าคงที่คู่ควบเท่ากัน → โปรตอนสองกลุ่มนี้อยู่บนคาร์บอนที่อยู่ติดกันในโมเลกุล

Spin-spin splitting

บอกจำนวนของโปรตอนข้างเคียง

Pascal's Triangle แสดงรูปแบบการแตกสัญญาณและสัดส่วนความเข้มของสัญญาณ



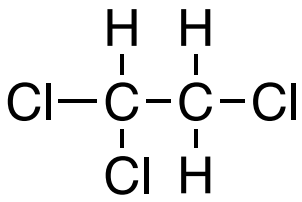
Spin-spin splitting

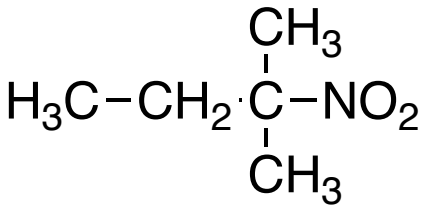
บอกจำนวนของโปรตอนข้างเคียง

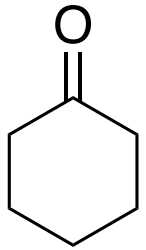
โปรตอนที่มีความ**เท่าเทียมกัน**ทางเคมี **ไม่เกิด splitting**

โปรตอนที่มีโปรตอน**ข้างเคียง n ตัว** จะเกิด splitting **เป็น n+1 พีค**

โปรตอนสองกลุ่มที่**เกิด coupling กัน**จะมีค่าคงที่การคู่ควบ *J* **เท่ากัน**







^{1}H-NMR Interpretation การแปลผลสเปกตรัม

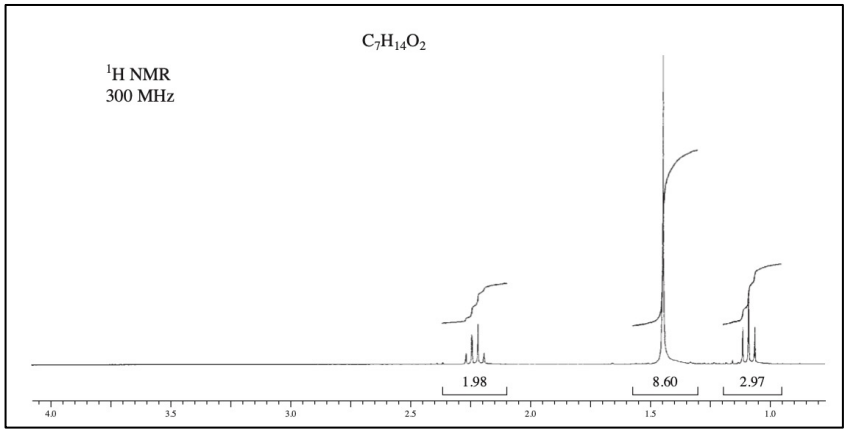
Peak count
จำนวนสัญญาณ
→ จำนวนกลุ่มโปรตอนที่ต่างกัน

Chemical shift
ตำแหน่งสัญญาณ
→ ชนิดของโปรตอน

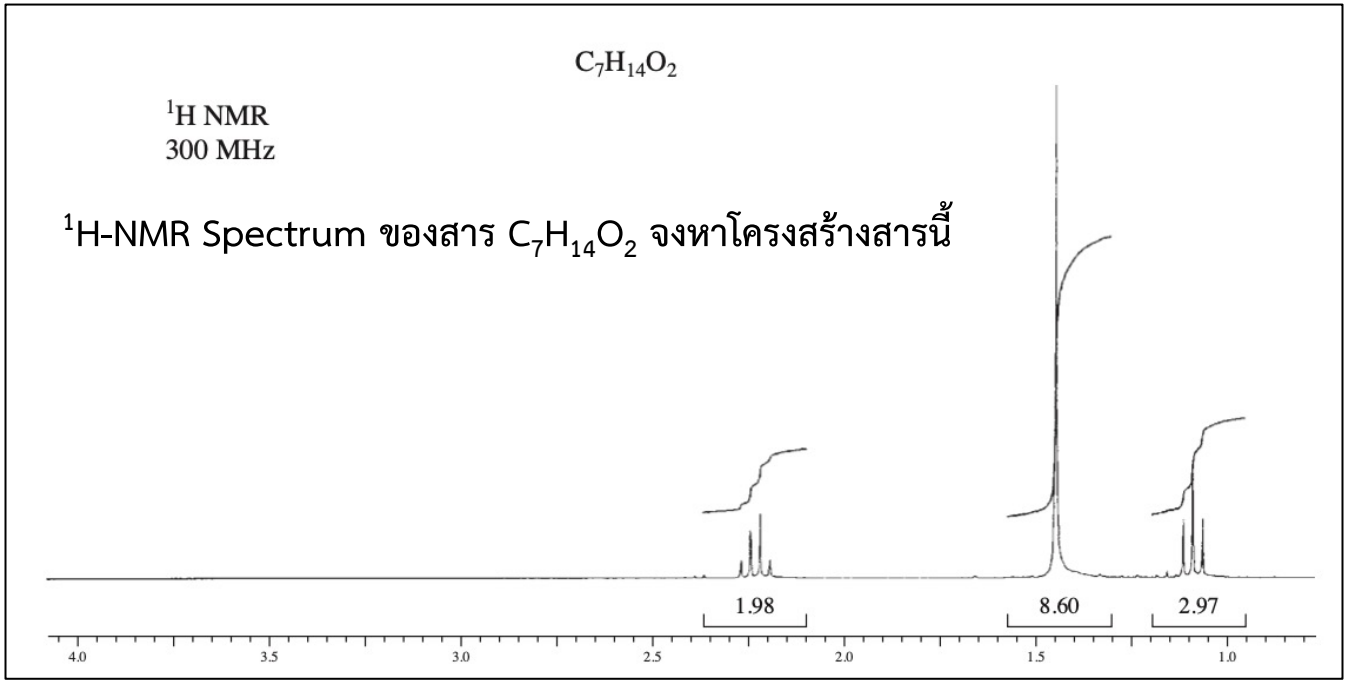
Integration
พื้นที่ใต้พีค
→ จำนวนของโปรตอน

Splitting
จำนวนพีคที่แยก
→ จำนวนของโปรตอนข้างเคียง

^{1}H-NMR Spectrum ของสาร $C_7H_{14}O_2$ จงหาโครงสร้างสารนี้



^{1}H-NMR Interpretation การแปลผลสเปกตรัม



STEP 1 คำนวณค่า Index of hydrogen deficiency (IHD) **หาจำนวนพันธะคู่ พันธะสาม หรือวง**

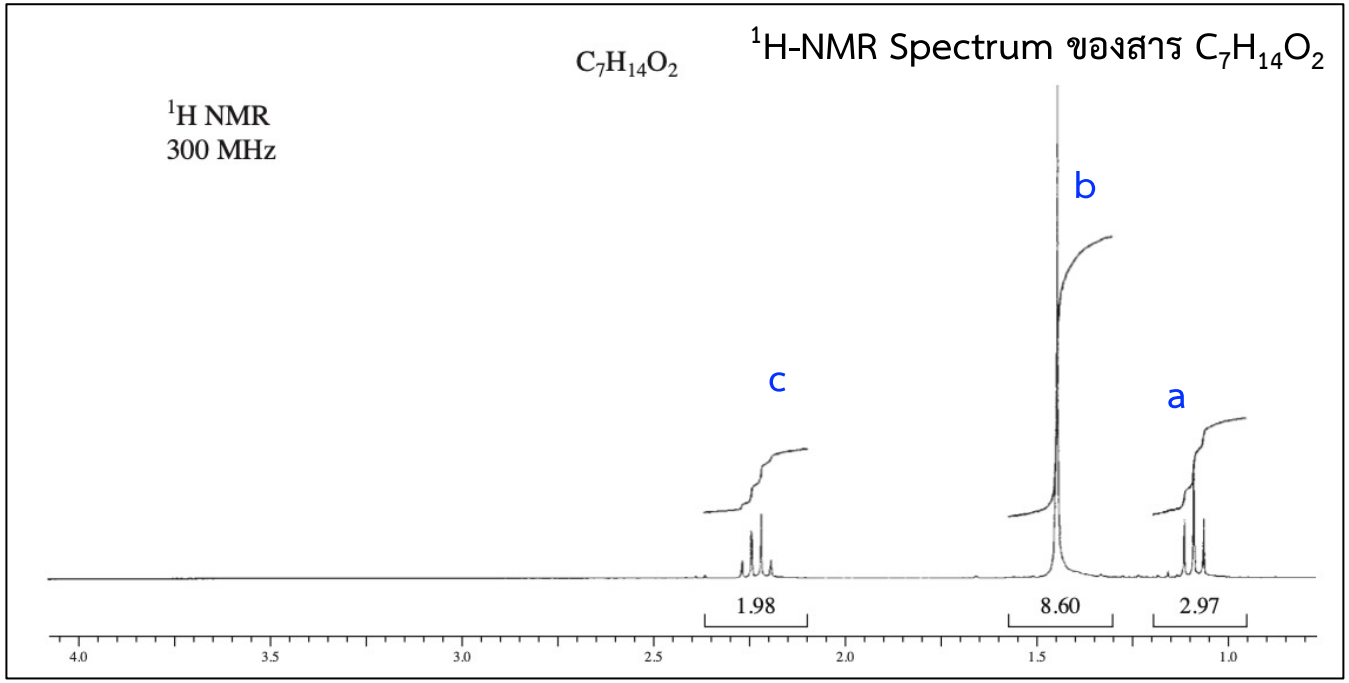
$$IHD = \frac{2C + 2 - H - X + N}{2}$$

เมื่อ C = จำนวนคาร์บอน H = จำนวนไฮโดรเจน

X = จำนวนธาตุฮาโลเจน (F, Cl, Br, I) N = จำนวนไนโตรเจน

จากสูตรโมเลกุลของสาร $C_7H_{14}O_2$ $IHD = \frac{2(7)+2-14}{2} = 1$ **แสดงว่า มี 1 พันธะคู่ หรือ 1 วง**

^{1}H-NMR Interpretation การแปลผลสเปกตรัม



STEP 2 พิจารณาจำนวนสัญญาณ และการแยกของพีค

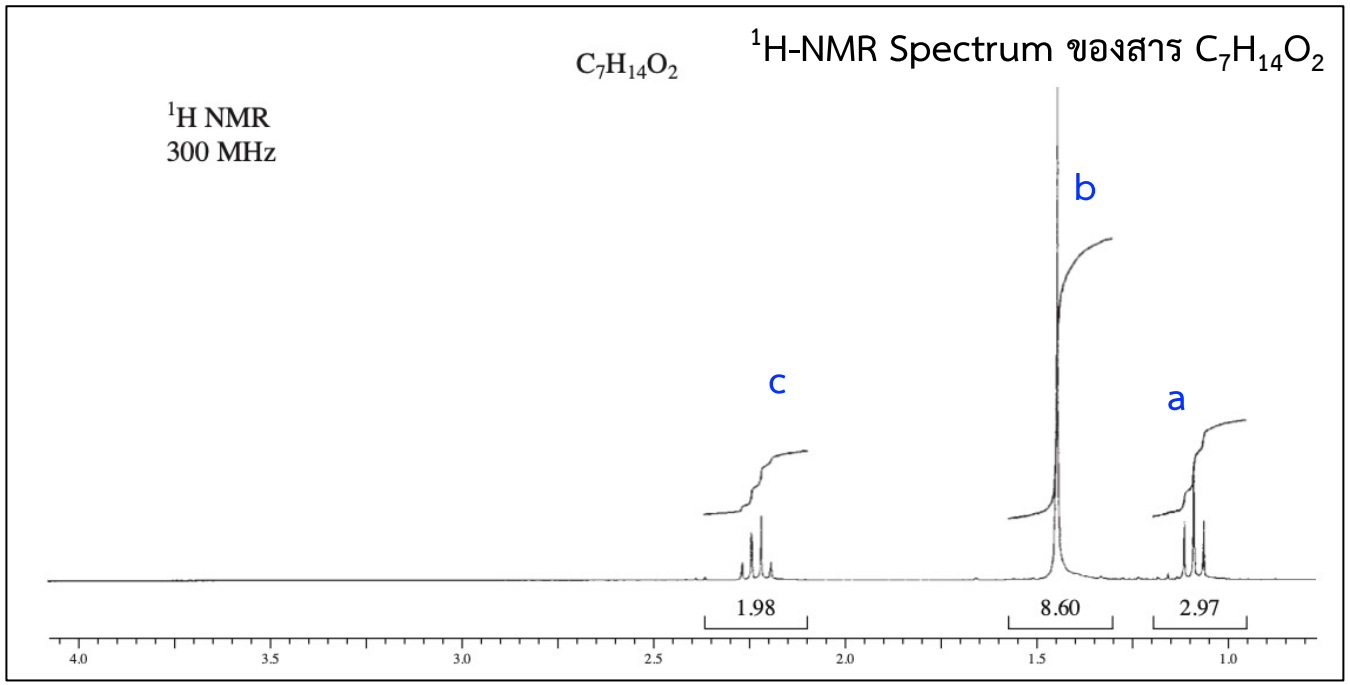
จำนวนสัญญาณ =3

สัญญาณ	δ (ppm)	Integration	Splitting
a	1.10	2.97~3	Triplet
b	1.45	8.60~9	Singlet
c	2.25	1.98~2	quartet

จากข้อมูลสรุปได้ว่า

- มีโปรตอนที่แตกต่างกัน 3 กลุ่ม
- กลุ่ม a และ c อยู่ติดกัน (สังเกตจากรูปแบบ splitting)
- กลุ่ม b ติดกับคาร์บอนที่ไม่มีโปรตอน (เป็น Singlet)

^{1}H-NMR Interpretation การแปลผลสเปกตรัม



STEP 3 พิจารณาตำแหน่งสัญญาณ และจำนวนโปรตอนในแต่ละสัญญาณ

สัญญาณ	δ (ppm)	Integration	Splitting
a	1.10	2.97~3	Triplet
b	1.45	8.60~9	Singlet
c	2.25	1.98~2	quartet

จากข้อมูลสรุปได้ว่า

- กลุ่ม a เป็น -CH_3 ที่อยู่ห่างจากธาตุที่ EN สูง
- กลุ่ม b เป็น -CH_3 3 หมู่ที่เกาะอยู่บน quaternary carbon (ไม่มีโปรตอน)
- กลุ่ม c เป็น -CH_2 ที่ติดกับคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล (C=O)

^{1}H-NMR Interpretation การแปลผลสเปกตรัม

STEP 4 นำข้อมูลมาประกอบกันเป็นโครงสร้างที่คาดว่าเป็นไปได้ และระบุตำแหน่งของโปรตอนแต่ละกลุ่ม

1. จากสูตรโมเลกุลของสาร $C_7H_{14}O_2$ IHD=1 แสดงว่า มี 1 พันธะคู่ หรือ 1 วง

2. พิจารณาจำนวนสัญญาณ และการแยกของพีค

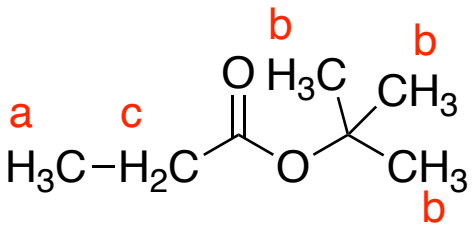
สัญญาณ	δ (ppm)	Integration	Splitting
a	1.10	2.97~3	Triplet
b	1.45	8.60~9	Singlet
c	2.25	1.98~2	quartet

- มีโปรตอนที่แตกต่างกัน 3 กลุ่ม
- กลุ่ม a และ c อยู่ติดกัน (สังเกตจากรูปแบบ splitting)
- กลุ่ม b ติดกับคาร์บอนที่ไม่มีโปรตอน (เป็น Singlet)

3. พิจารณาตำแหน่งสัญญาณ และจำนวนโปรตอนในแต่ละสัญญาณ

- กลุ่ม a เป็น -CH_3 ที่อยู่ห่างจากธาตุที่ EN สูง
- กลุ่ม b เป็น -CH_3 3 หมู่ที่เกาะอยู่บน quaternary carbon (ไม่มีโปรตอน)
- กลุ่ม c เป็น -CH_2 ที่ติดกับคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล (C=O)

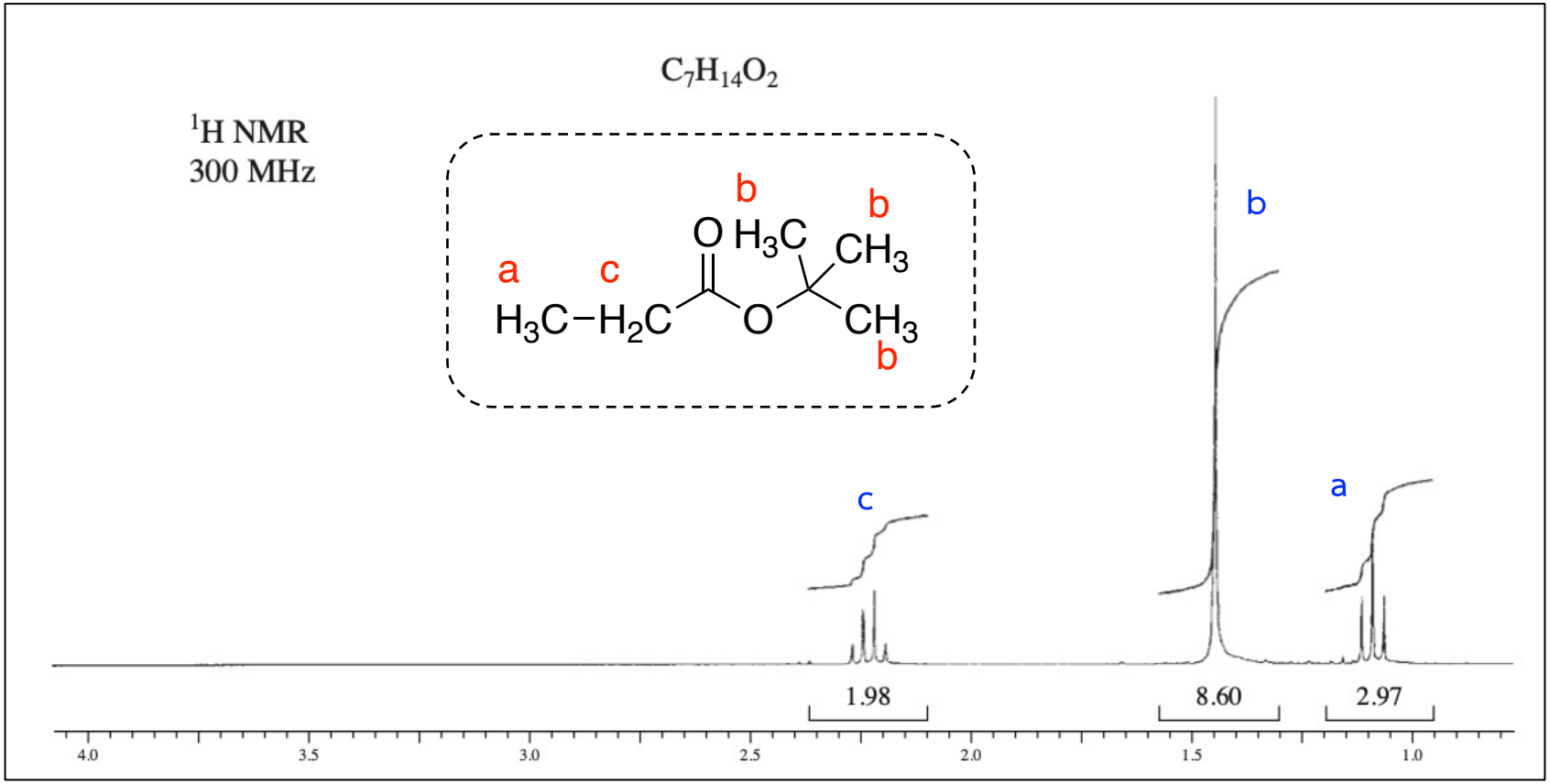
โครงสร้างที่คาดว่าเป็นไปได้



^{1}H-NMR Interpretation การแปลผลสเปกตรัม

STEP 5 ตรวจสอบและเปรียบเทียบโครงสร้างที่ได้กับสเปกตรัม

^{1}H-NMR Spectrum ของสาร $C_7H_{14}O_2$



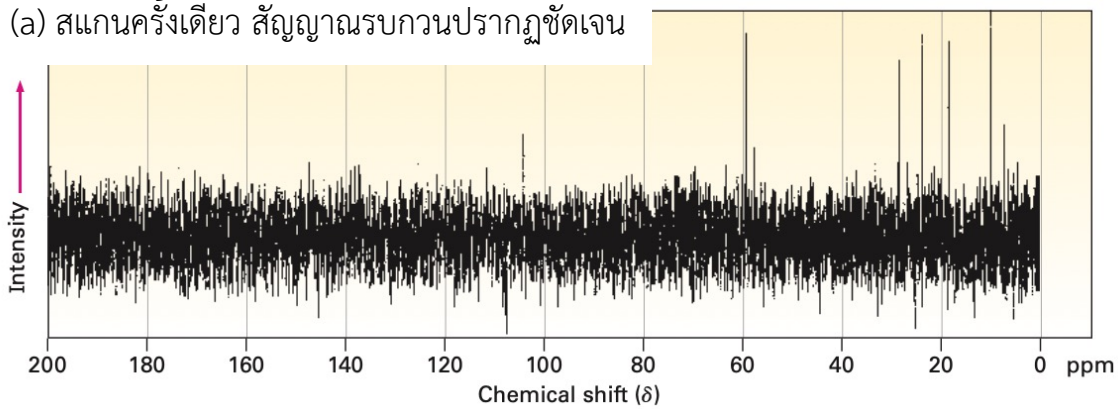
^{13}C-NMR spectroscopy

คาร์บอน-12 (^{12}C) เป็นไอโซโทปที่พบมากที่สุดถึง 99.98% (I = 0) → ไม่สามารถวิเคราะห์ด้วย NMR ได้

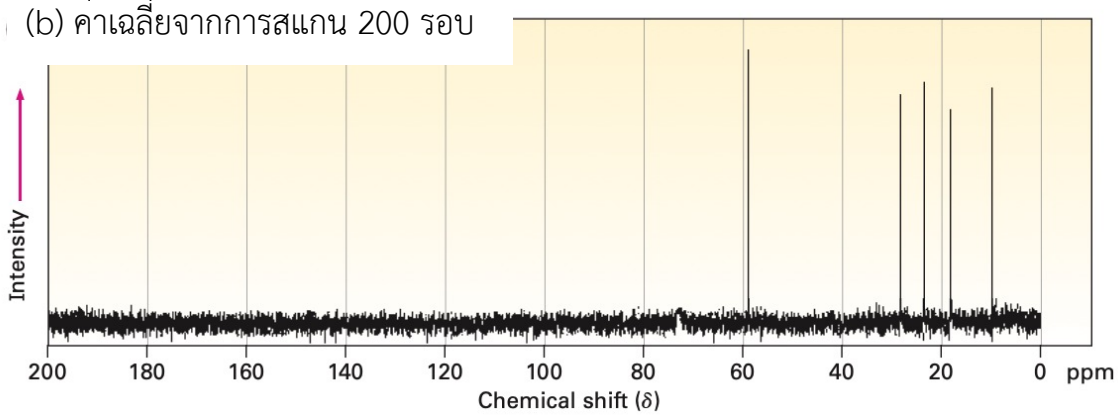
คาร์บอน-13 (^{13}C) เป็นไอโซโทปที่พบ 1.1% (I = 1/2) → สามารถวิเคราะห์ด้วย NMR ได้

^{13}C-NMR สเปกตรัมของ 1-pentanol

(a) สแกนครั้งเดียว สัญญาณรบกวนปรากฏชัดเจน



(b) ค่าเฉลี่ยจากการสแกน 200 รอบ



เปรียบเทียบ ^{13}C-^{1}H

-^{13}C มีสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์อ่อนกว่าโปรตอน **6,000 เท่า**

-^{13}C เกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่ต่ำกว่าโปรตอน **4 เท่า** (^{1}H เกิดที่ 300 MHz, ^{13}C เกิดที่ 75 MHz)

-การวัด ^{13}C-NMR ต้องทำการสแกนซ้ำหลายครั้งแล้วหาค่าเฉลี่ยของสัญญาณ

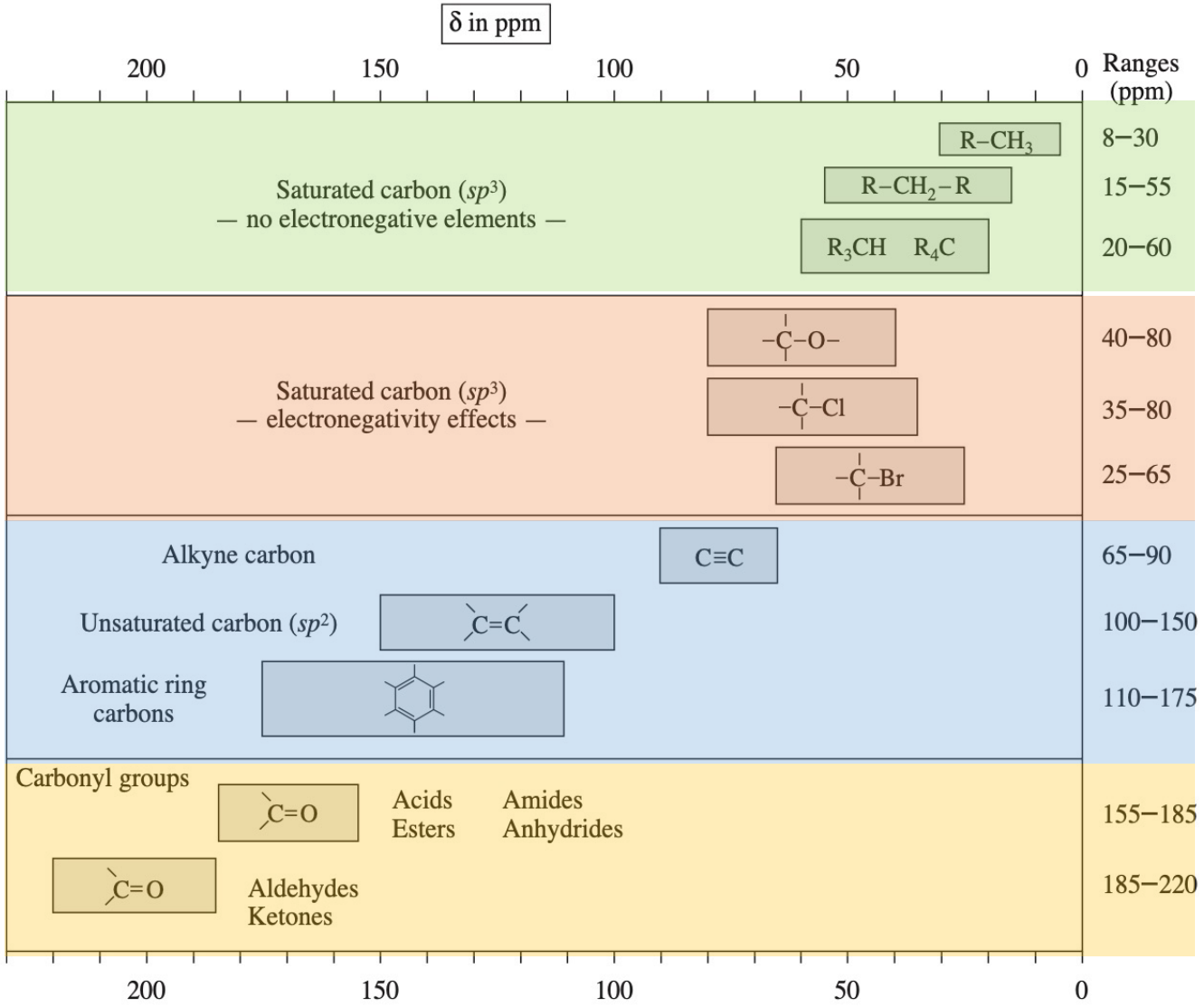
^{13}C-NMR Chemical shift

Alkane
ไม่มีธาตุ EN สูง

Alkane
ต่อกับธาตุ EN สูง

Alkyne Alkene
Aromatic

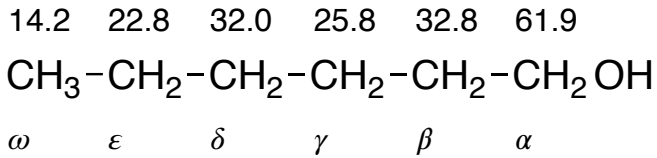
Carbonyl



^{13}C Chemical shift

ปัจจัยที่ส่งผลต่อค่า Chemical shift **ส่งผลคล้ายกับโปรตอน**

Electronegativity effects
(ผลของการดึงอิเล็กตรอนโดยธาตุ EN สูง)



คาร์บอนที่อยู่ใกล้ธาตุ EN สูง → ถูกดึงอิเล็กตรอนที่ล้อมรอบนิวเคลียส → การถูกบดบังจากสนามแม่เหล็กลดลง **(Deshielding)**

→ ได้รับอิทธิพลจากสนามแม่เหล็กมากขึ้น → **เรโซแนนซ์ที่ค่า chemical shift สูงขึ้น**

Hybridization effect
(ผลของไฮบริไดเซชัน)

%S character สูงขึ้น → ค่า chemical shift **สูงขึ้น** (deshielded)

δ sp^2carbon > δ sp^3 carbon
(Alkene aromatic > Alkane)

C=O carbon > C=C carbon
(เนื่องจากผลของ EN, O ดึงอิเล็กตรอน>C)

Diamagnetic Anisotropy
(ผลของไดอะแมกเนติกแอนไอโซโทปี)

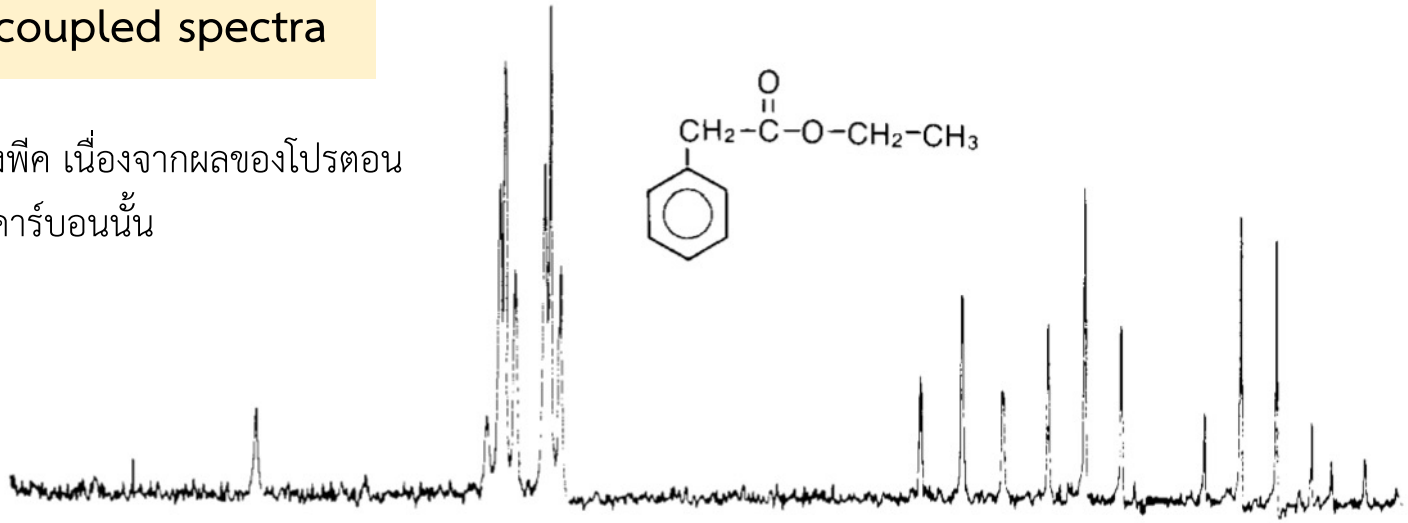
สารประกอบที่มี**พันธะไพ (π-bond)** → **Alkene Aromatic**
มีค่า chemical shift สูง (deshielded)

Alkyne
มีค่า chemical shift ต่ำกว่า (shielded)

^{13}C NMR Spectrum

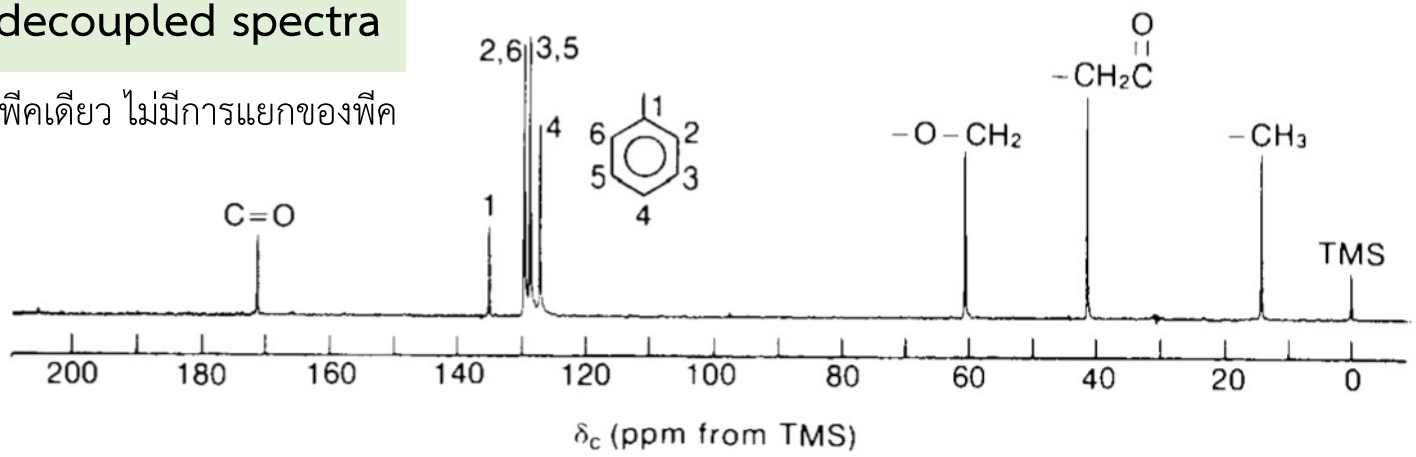
Proton-coupled spectra

มีการแยกของพีค เนื่องจากผลของโปรตอน
ที่เกาะอยู่บนคาร์บอนนั้น



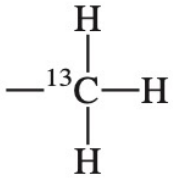
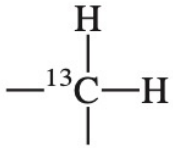
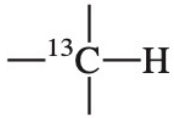
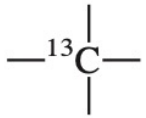
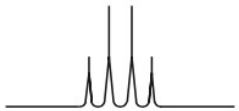
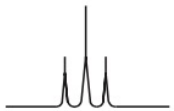
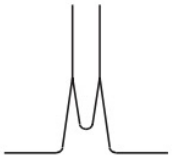
Proton-decoupled spectra

ปรากฏเป็นพีคเดียว ไม่มีการแยกของพีค



^{13}C NMR Spectrum

Proton-coupled spectra มีการแยกของพีค เนื่องจากผลของโปรตอนที่เกาะอยู่บนคาร์บอนนั้น ตามกฎ n+1

3 protons	2 protons	1 proton	0 protons
			
$n + 1 = 3 + 1 = 4$	$n + 1 = 3$	$n + 1 = 2$	$n + 1 = 1$
			
Methyl carbon	Methylene carbon	Methine carbon	Quaternary carbon

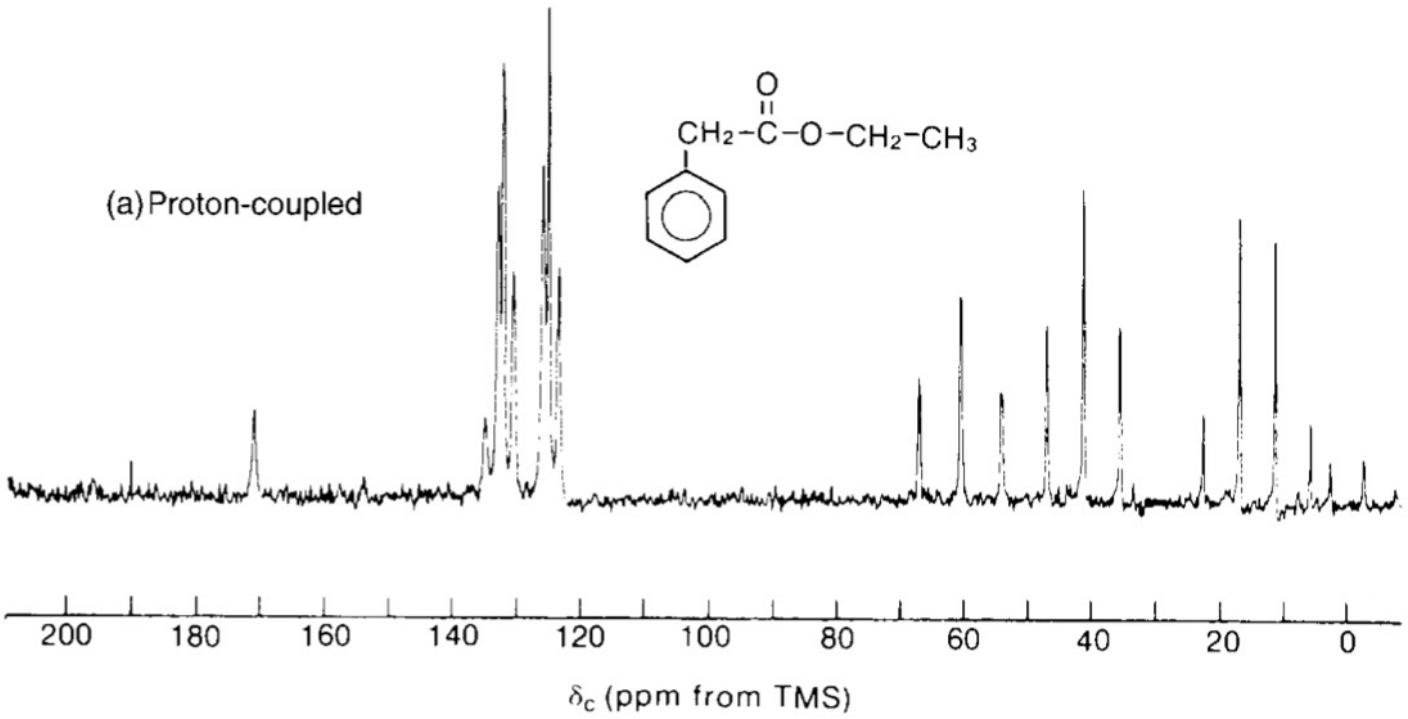
มีประโยชน์มาก ในการบอกชนิดของคาร์บอน ว่าเป็น CH_3 CH_2 CH หรือ –C-

การแยกของสัญญาณ จะเกิดการทับซ้อนกันมากขึ้นในสารโมเลกุลขนาดใหญ่ ทำให้การแปลผลสเปกตรัมทำได้ยาก

^{13}C NMR Spectrum

Proton-coupled spectra

สาร Ethyl phenylacetate

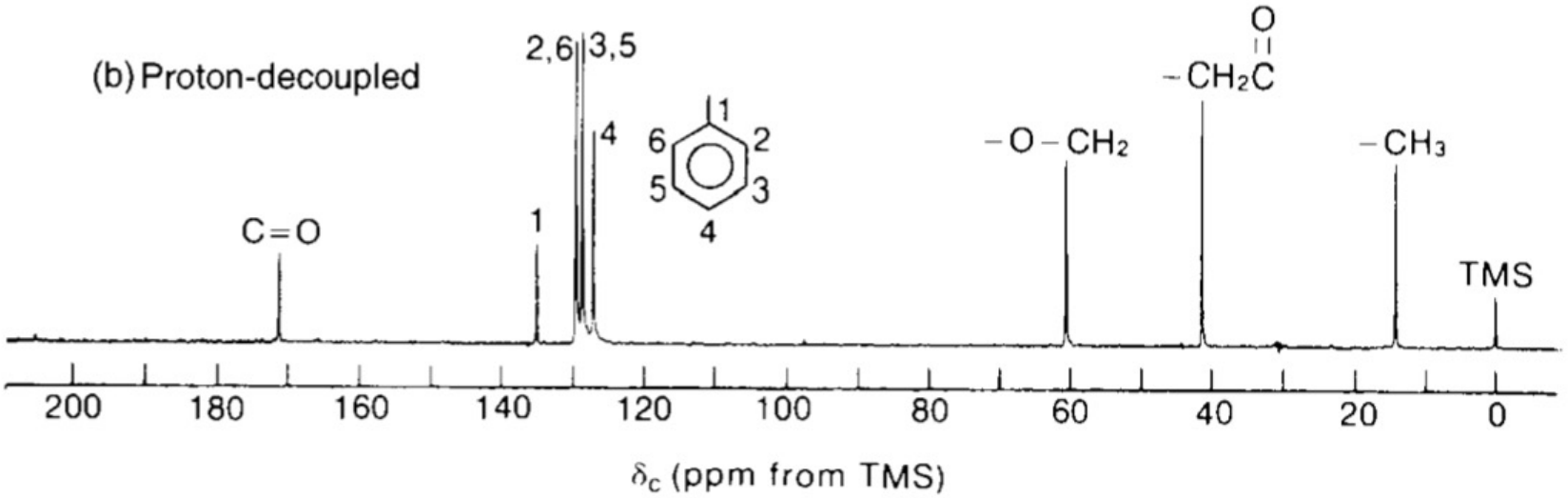


^{13}C NMR Spectrum

Proton-decoupled spectra

การตัดการคู่ควบ **(decoupling) ระหว่าง ^{13}C และ ^{1}H** ดังนั้นการเกิดเรโซแนนซ์ ของ ^{13}C จะปรากฏสัญญาณ**เป็นพีคเดี่ยว (Singlet) เท่านั้น**

สาร Ethyl phenylacetate

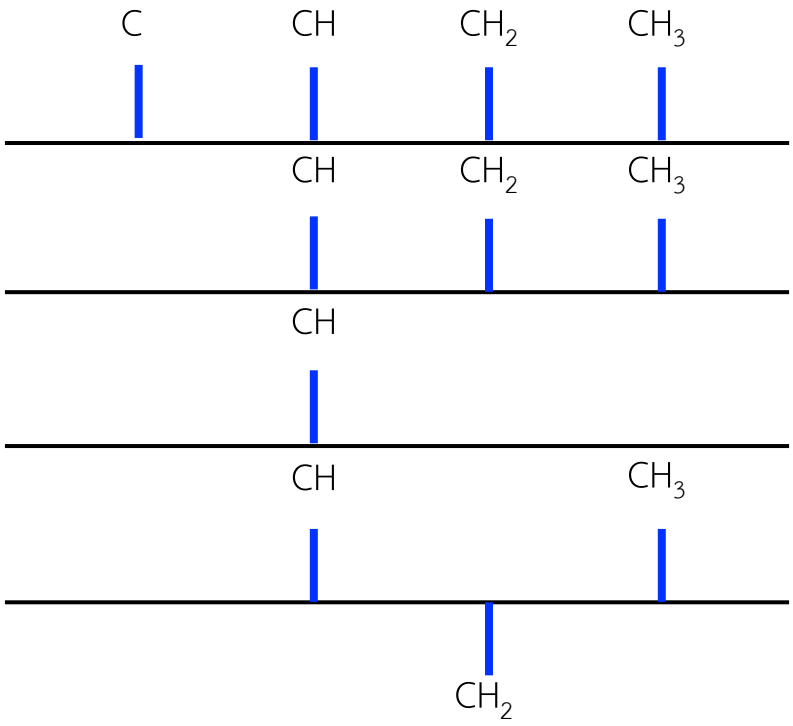


DEPT ^{13}C NMR Spectrum

Distortionless Enhancement by Polarization Transfer (DEPT)

นิยมใช้เพื่อบ่งชี้ชนิดของคาร์บอนตามจำนวนไฮโดรเจนที่เกาะอยู่ ได้แก่ methyl (CH_3) methylene (CH_2) methine (CH)

DEPT ที่นิยมใช้



^{13}C Broadband-decoupled

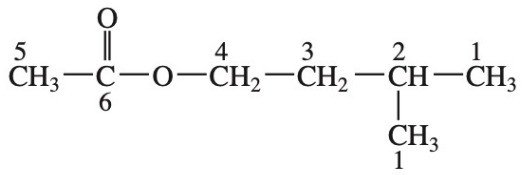
DEPT 45

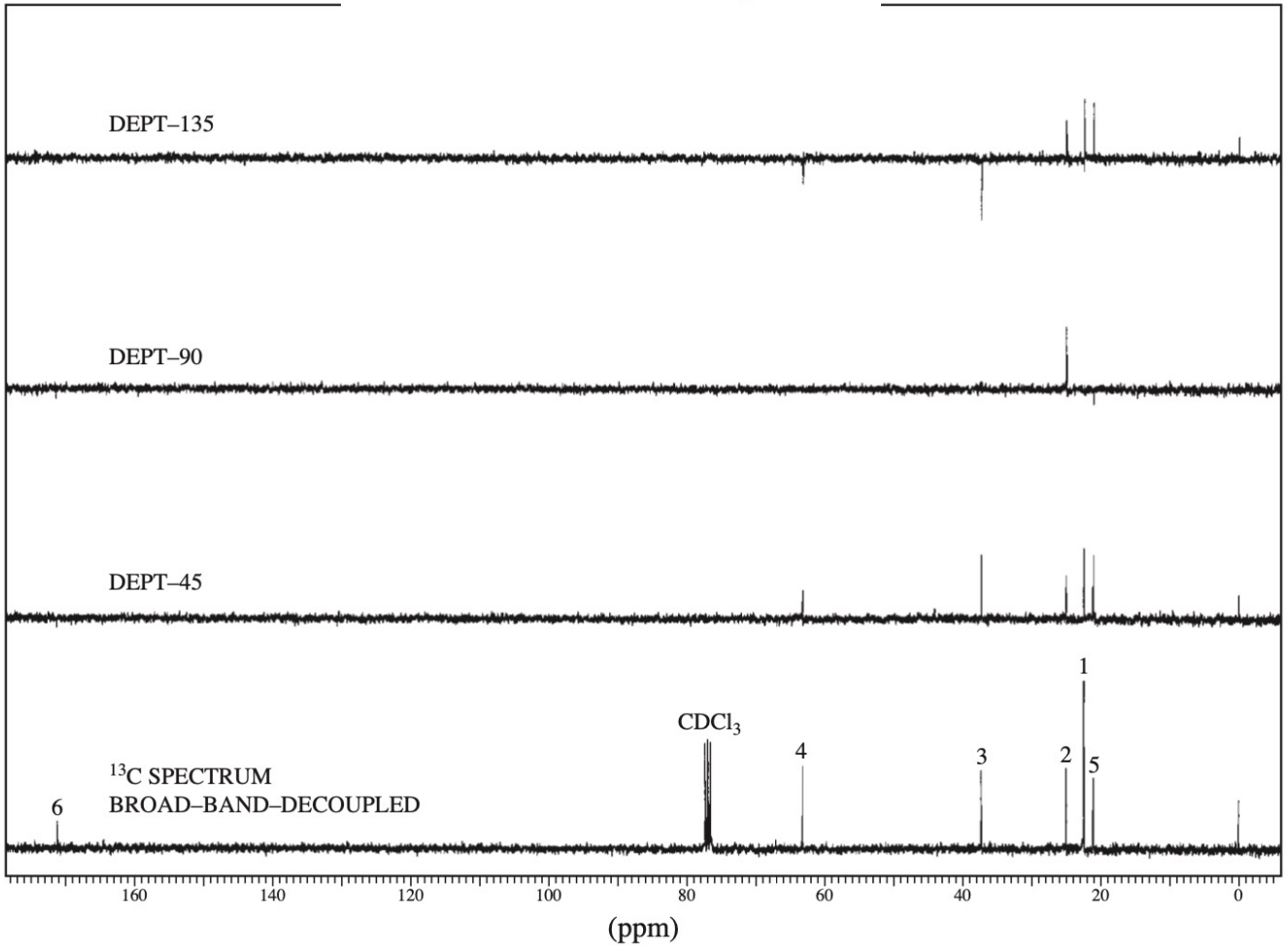
DEPT 90

DEPT 135

DEPT ^{13}C NMR Spectrum

ตัวอย่าง

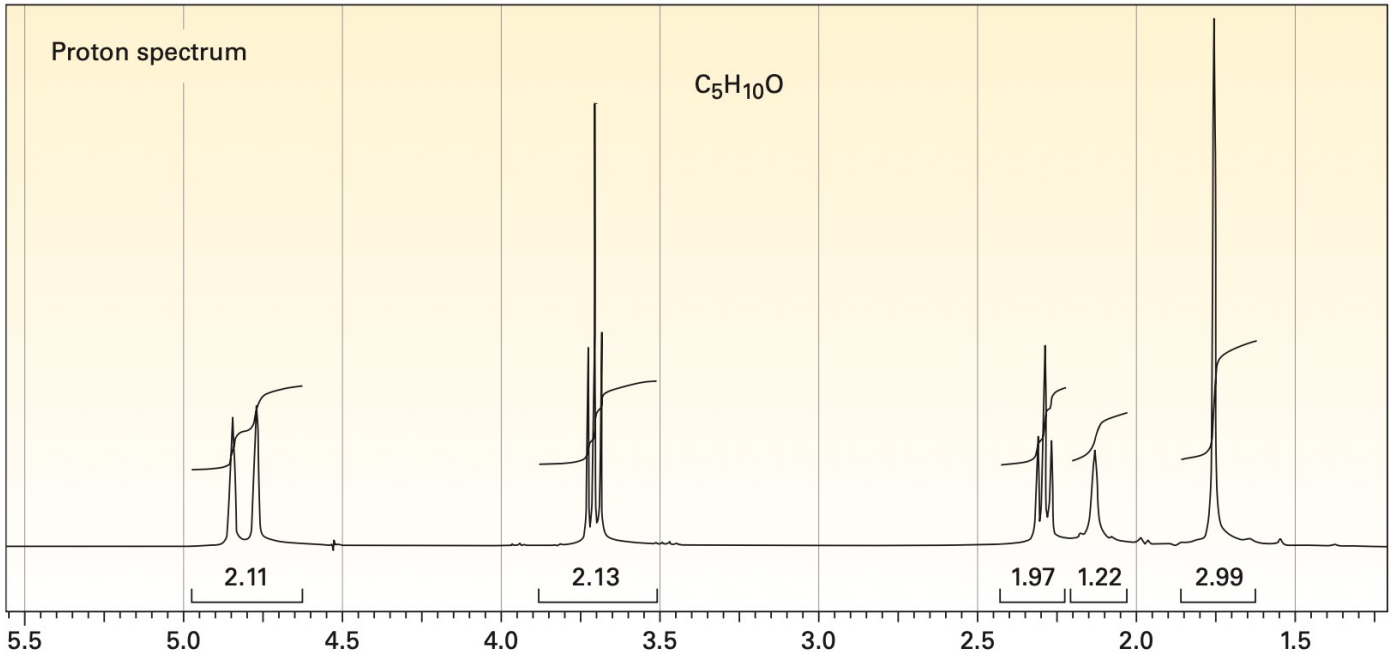




DEPT ^{13}C NMR Spectrum

ตัวอย่าง สารประกอบ $C_5H_{10}O$ มีสเปกตรัม ^{13}C-NMR และ ^{1}H-NMR ดังนี้ จงหาสูตรโครงสร้างของสารนี้

Normal Carbon	DEPT-135	DEPT-90
22.2 ppm	Positive	No peak
40.9	Negative	No peak
60.2	Negative	No peak
112.5	Negative	No peak
142.3	No peak	No peak



^{13}C-NMR Interpretation การแปลผลสเปกตรัม

Peak count
จำนวนสัญญาณ
→ จำนวนกลุ่มคาร์บอนที่ต่างกัน

Chemical shift
ตำแหน่งสัญญาณ
→ ชนิดของคาร์บอน

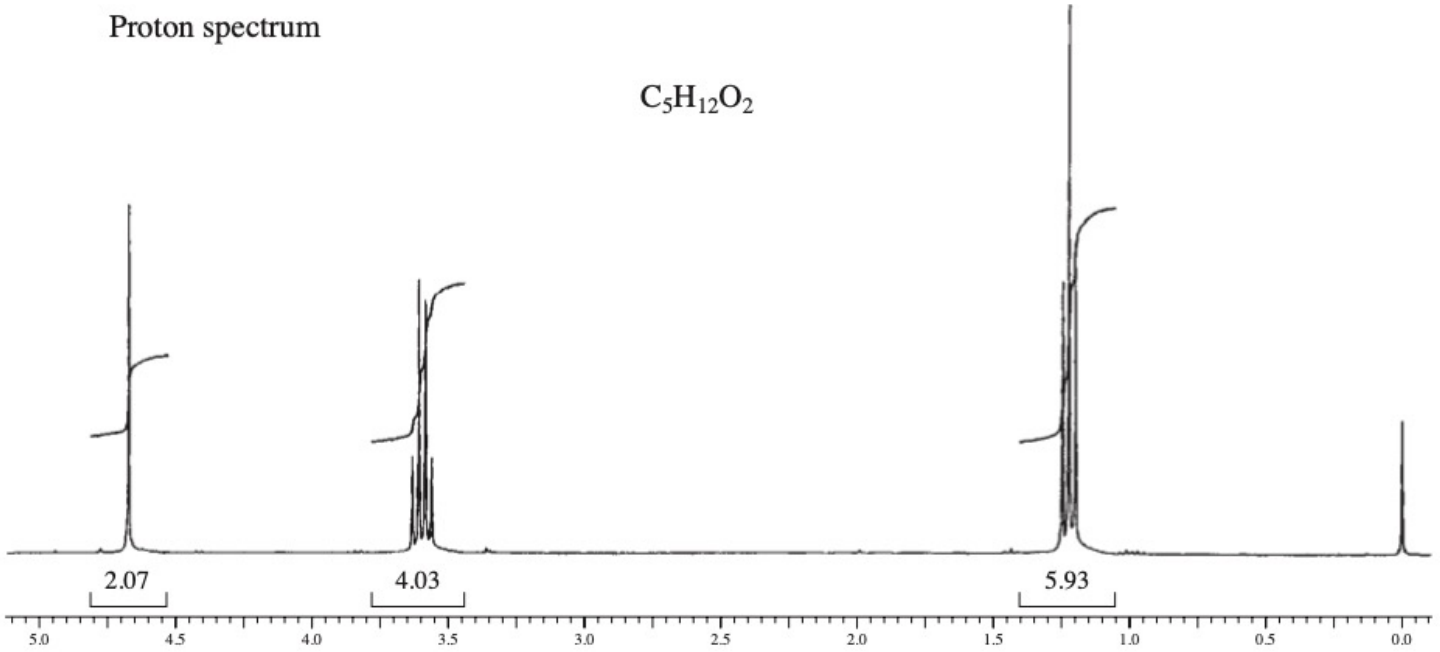
DEPT
ชนิดของคาร์บอน
→ CH_3 CH_2 CH C

Splitting
จำนวนพีคที่แยก
→ จำนวนของโปรตอนที่เกาะบนคาร์บอนนั้น
(เฉพาะ Proton-coupled spectra)

^{13}C NMR Interpretation

ตัวอย่าง จงหาโครงสร้างของสารที่มีสูตรโมเลกุล $C_5H_{12}O_2$ โดยมีสเปกตรัมของ ^{1}H-NMR ดังรูป ในสเปกตรัม^{13}C-NMR ปรากฏ 3 พีค โดยมีผลการทดลองจากเทคนิค DEPT-135 และ DEPT-90 แสดงดังตาราง

Normal Carbon	DEPT-135	DEPT-90
15 ppm	Positive	No peak
63	Negative	No peak
95	Negative	No peak



^{13}C NMR Interpretation

STEP 1 คำนวณค่า Index of hydrogen deficiency (IHD) หาจำนวนพันธะคู่ พันธะสาม หรือวง

$$IHD = \frac{2C + 2 - H - X + N}{2}$$

เมื่อ C = จำนวนคาร์บอน H = จำนวนไฮโดรเจน
X = จำนวนธาตุฮาโลเจน (F, Cl, Br, I) N = จำนวนไนโตรเจน

จากสูตรโมเลกุลของสาร $C_5H_{12}O_2$ $IHD = \frac{2(5)+2-12}{2} = 0$ *แสดงว่า ไม่มี พันธะคู่ หรือวง*

STEP 2 พิจารณา Proton-decoupled spectra บอกจำนวนคาร์บอนที่แตกต่างกันทั้งหมดในโครงสร้าง

จากสเปกตรัม ^{13}C-NMR ปรากฏ **3 พีค แต่จากสูตรโมเลกุล $C_5H_{12}O_2$ มี 5 คาร์บอน**

แสดงว่า มีสมมาตรในโมเลกุล (มีคาร์บอนที่เหมือนกันมากกว่าหนึ่งตัว)

^{13}C NMR Interpretation

STEP 3 พิจารณาผล DEPT spectrum บอกชนิดของคาร์บอน

จากตาราง DEPT NMR สามารถสรุปชนิดของคาร์บอนได้ ดังนี้

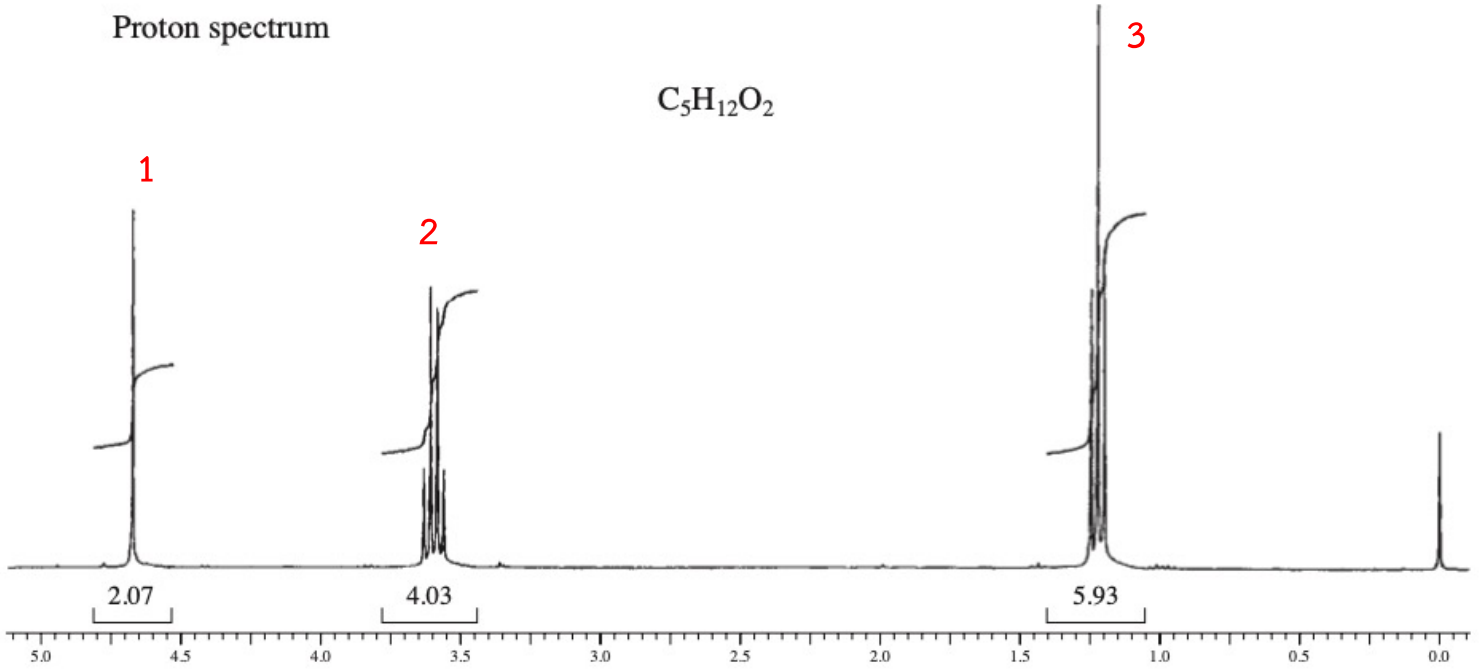
Carbon	Normal Carbon	DEPT-135	DEPT-90	Carbon type
C1	15 ppm	Positive	No peak	CH_3
C2	63	Negative	No peak	CH_2
C3	95	Negative	No peak	CH_2

จากค่า chemical shift ของ ^{13}C สามารถสรุปได้ ดังนี้

- C1 เป็นหมู่ CH_3 ที่ไม่ติดกับธาตุ EN สูง (Alkane)
- C2 และ C3 เป็นหมู่ CH_2 ที่ติดกับธาตุ EN สูง ซึ่งในที่นี้คือ O จากสูตรโมเลกุล
- C3 อยู่ใกล้ O มากกว่า C2 และ C1 ตามลำดับ

^{13}C NMR Interpretation

STEP 4 พิจารณา ^{1}H-NMR spectrum บอกการจัดเรียงตัวของโปรตอนทั้งหมดในโครงสร้าง

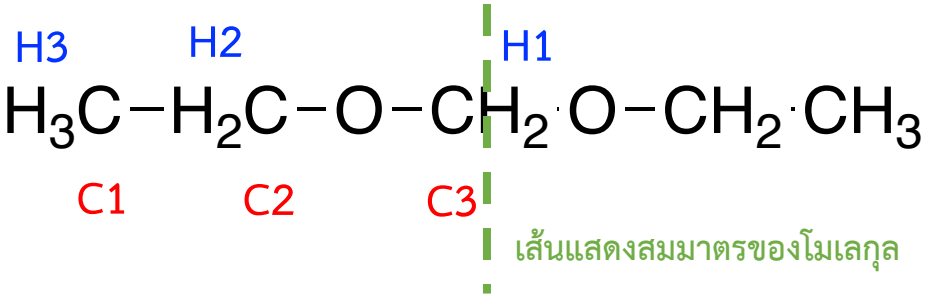


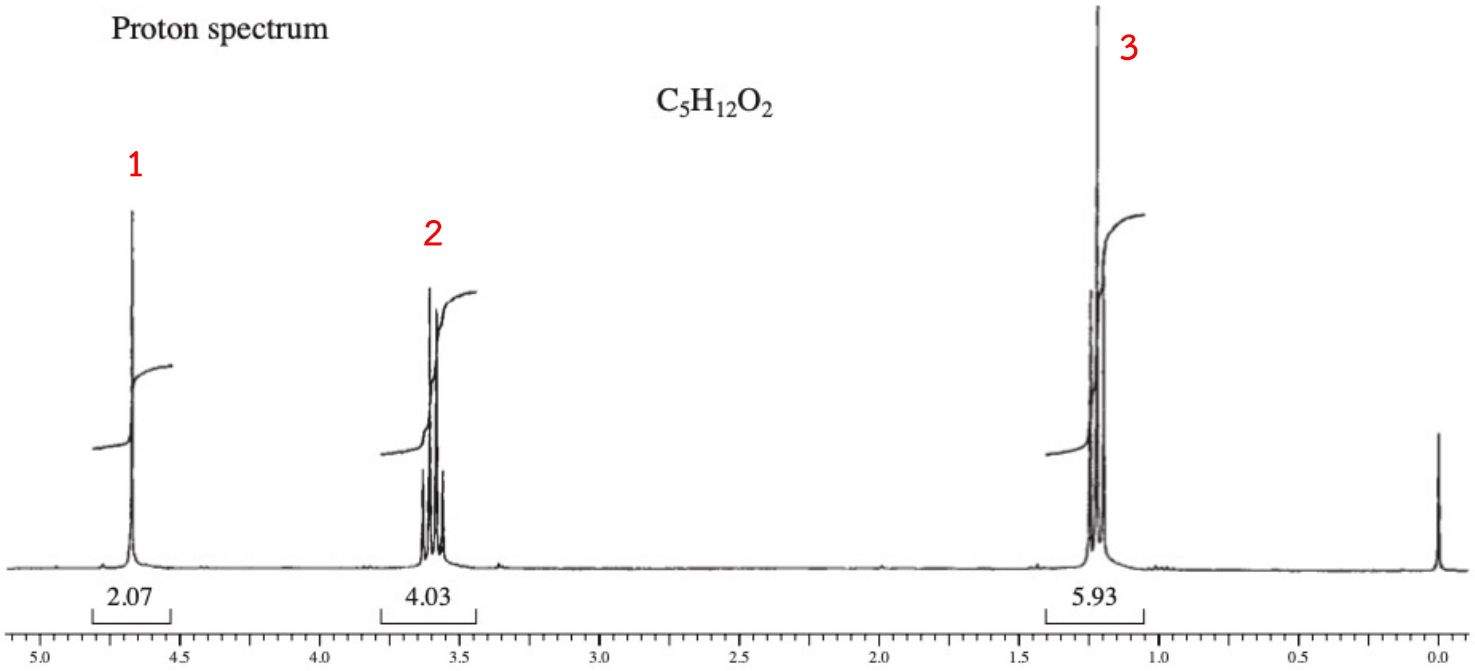
Proton	Chemical shift (ppm)	Integration	Splitting
H1	4.70	2.07~2	Singlet
H2	3.60	4.03~4	Quartet
H3	1.20	5.93~6	Triplet
	Total	12	

- H1 คือ CH_2 ซึ่งติดกับธาตุที่มี EN สูง คือ ออกซิเจน และไม่ติดกับคาร์บอนที่มีโปรตอนเกาะอยู่ จึงปรากฏพีคเป็น singlet
- H2 คือหมู่ CH_2 2 กลุ่มที่เหมือนกัน ซึ่งอยู่ใกล้กับธาตุที่มี EN สูง
- H2 อยู่ติดกับ H3 ดูจาก splitting

^{13}C NMR Interpretation

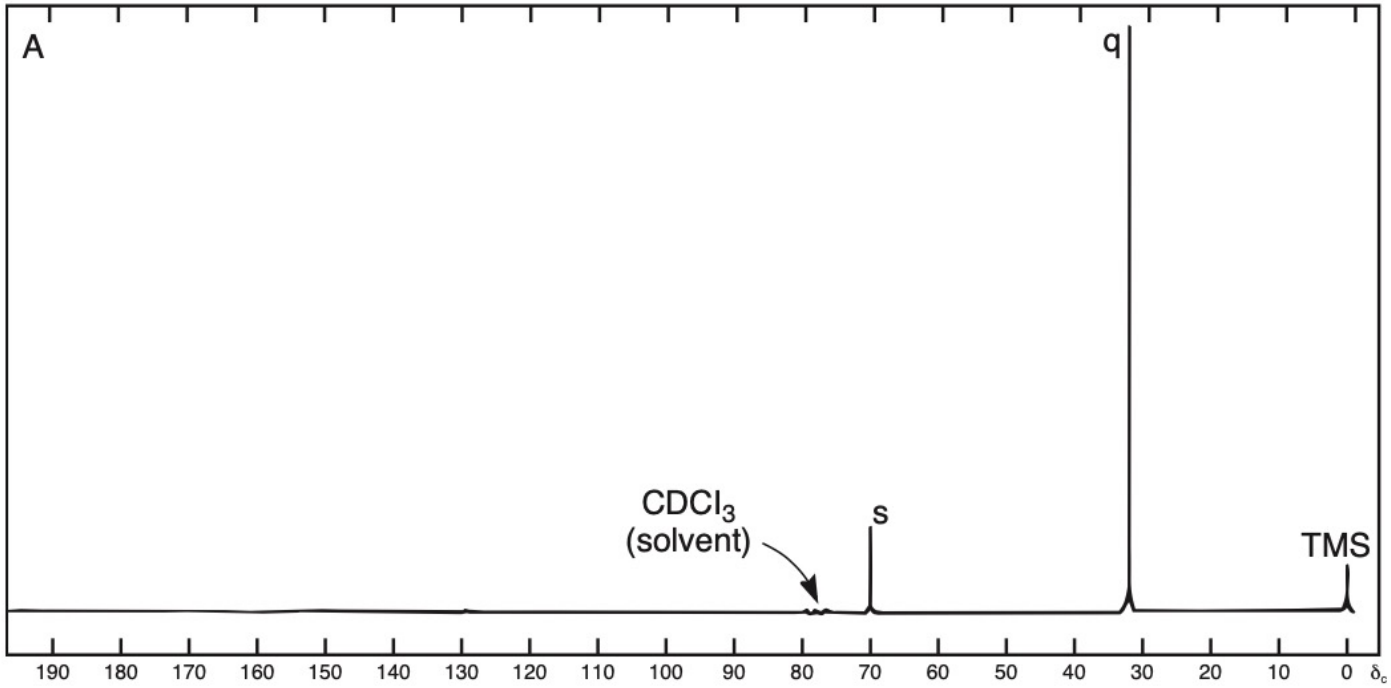
STEP 5 นำข้อมูลทั้งหมดมาประกอบรวมกัน จะได้โครงสร้างของสาร





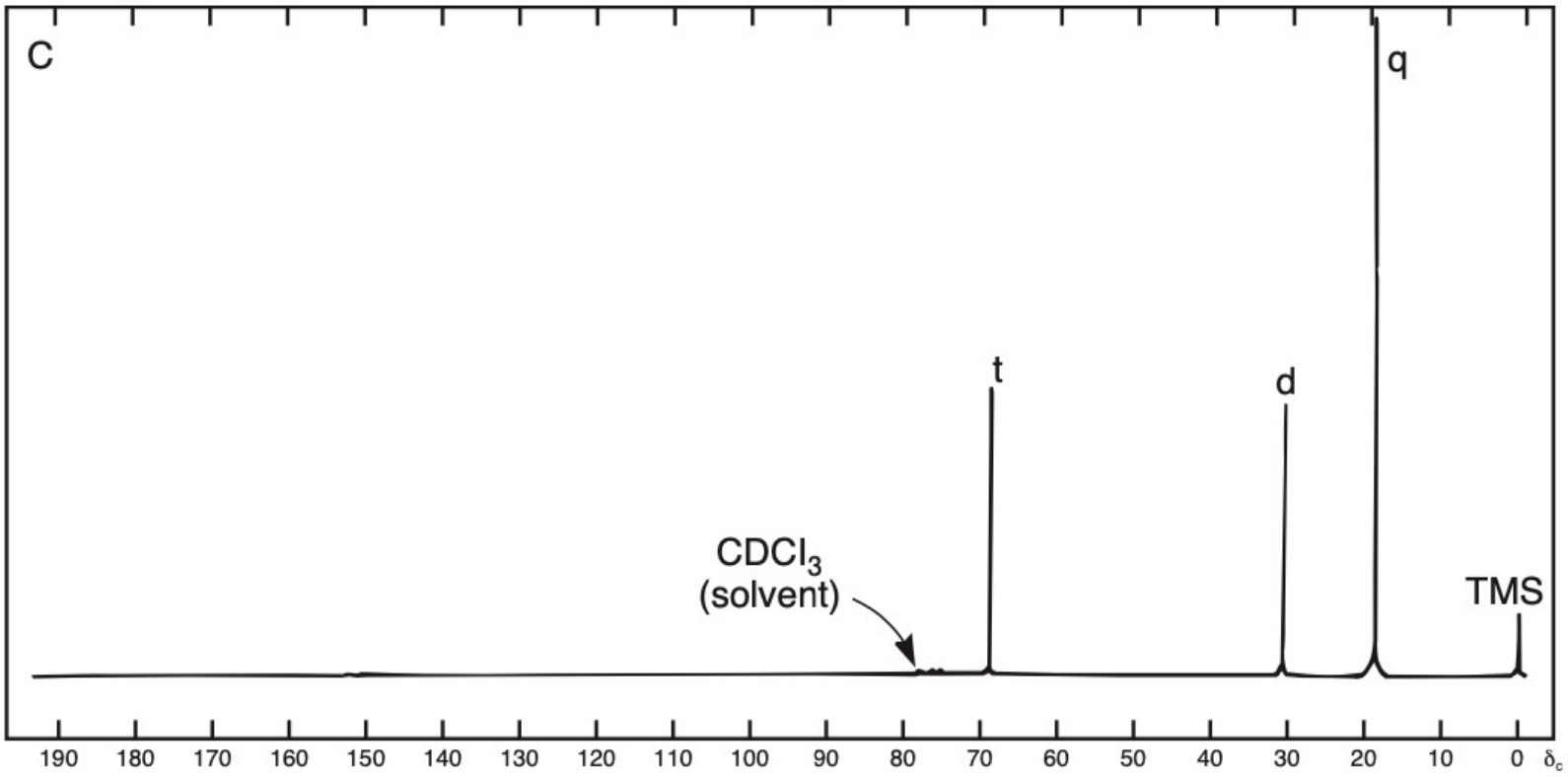
^{13}C NMR Interpretation

2. สเปกตรัม proton-decoupled ^{13}C-NMR ของแอลกอฮอล์ที่มีสูตรโมเลกุล $C_4H_{10}O$ จำนวน 3 ไอโซเมอร์ แสดงดังต่อไปนี้ โดยผลของค่า multiplicity จากเทคนิค DEPT แสดงกำกับบนพีค จงหาโครงสร้างของแอลกอฮอล์ทั้ง 3 ไอโซเมอร์นี้ พร้อมระบุตำแหน่งของคาร์บอนในแต่ละพีคบนโครงสร้าง



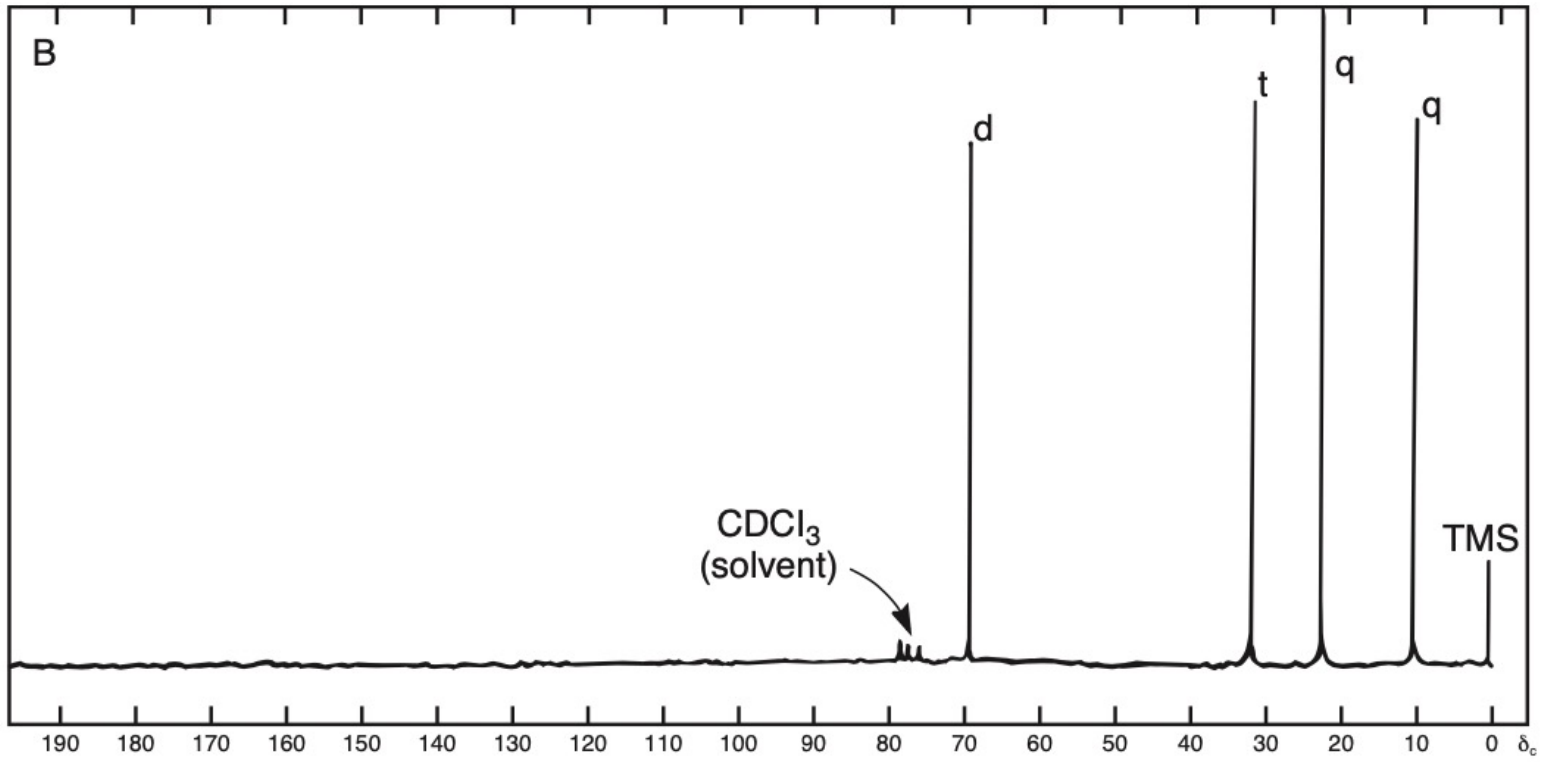
^{13}C NMR Interpretation

2. สเปกตรัม proton-decoupled ^{13}C-NMR ของแอลกอฮอล์ที่มีสูตรโมเลกุล $C_4H_{10}O$ จำนวน 3 ไอโซเมอร์ แสดงดังต่อไปนี้ โดยผลของค่า multiplicity จากเทคนิค DEPT แสดงกำกับบนพีค จงหาโครงสร้างของแอลกอฮอล์ทั้ง 3 ไอโซเมอร์นี้ พร้อมระบุตำแหน่งของคาร์บอนในแต่ละพีคบนโครงสร้าง



^{13}C NMR Interpretation

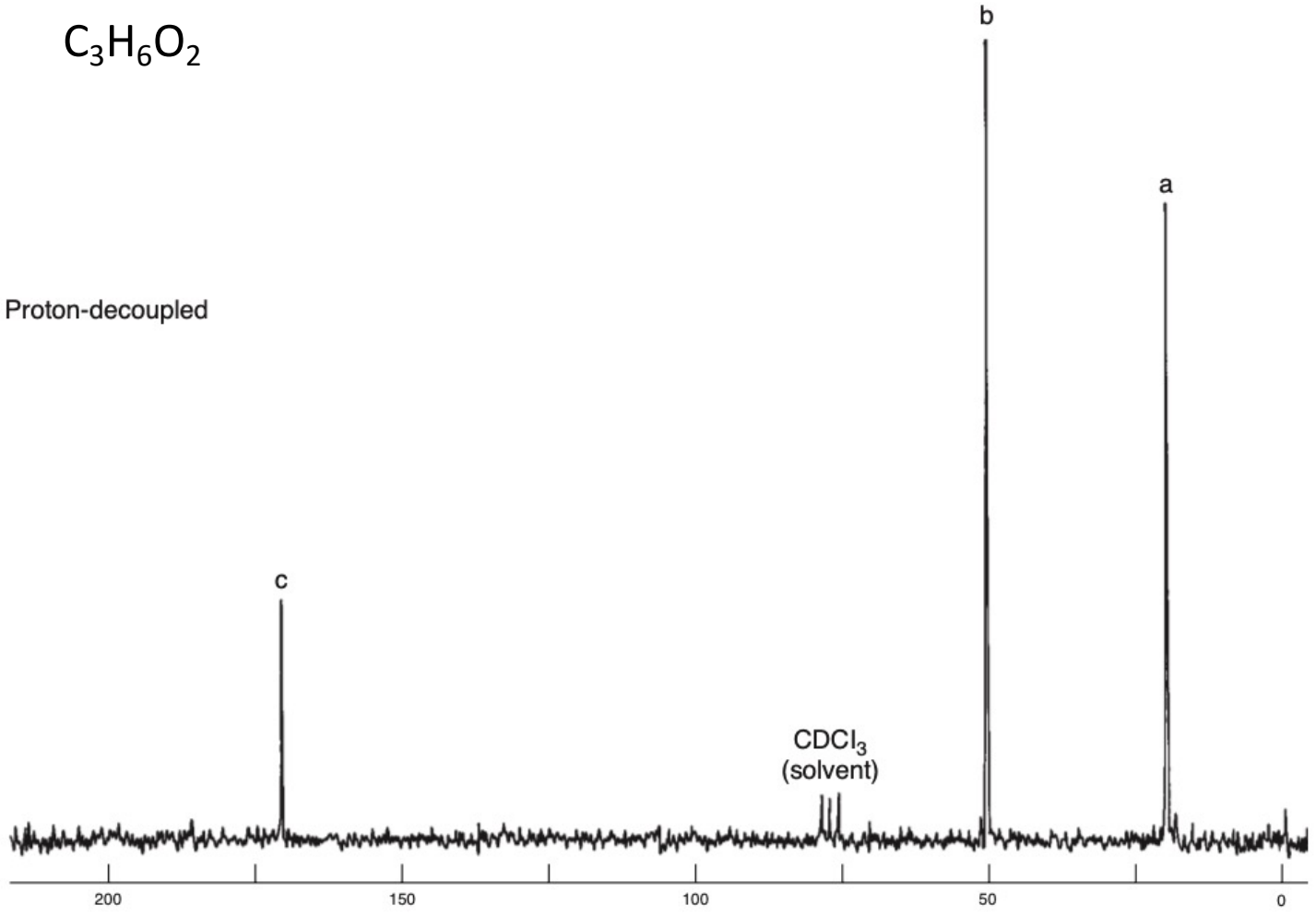
2. สเปกตรัม proton-decoupled ^{13}C-NMR ของแอลกอฮฮล์ที่มีสูตรโมเลกุล $C_4H_{10}O$ จำนวน 3 ไอโซเมอร์ แสดงดังต่อไปนี้ โดยผลของค่า multiplicity จากเทคนิค DEPT แสดงกำกับบนพีค จงหาโครงสร้างของแอลกอฮอล์ทั้ง 3 ไอโซเมอร์นี้ พร้อมระบุตำแหน่งของคาร์บอนในแต่ละพีคบนโครงสร้าง



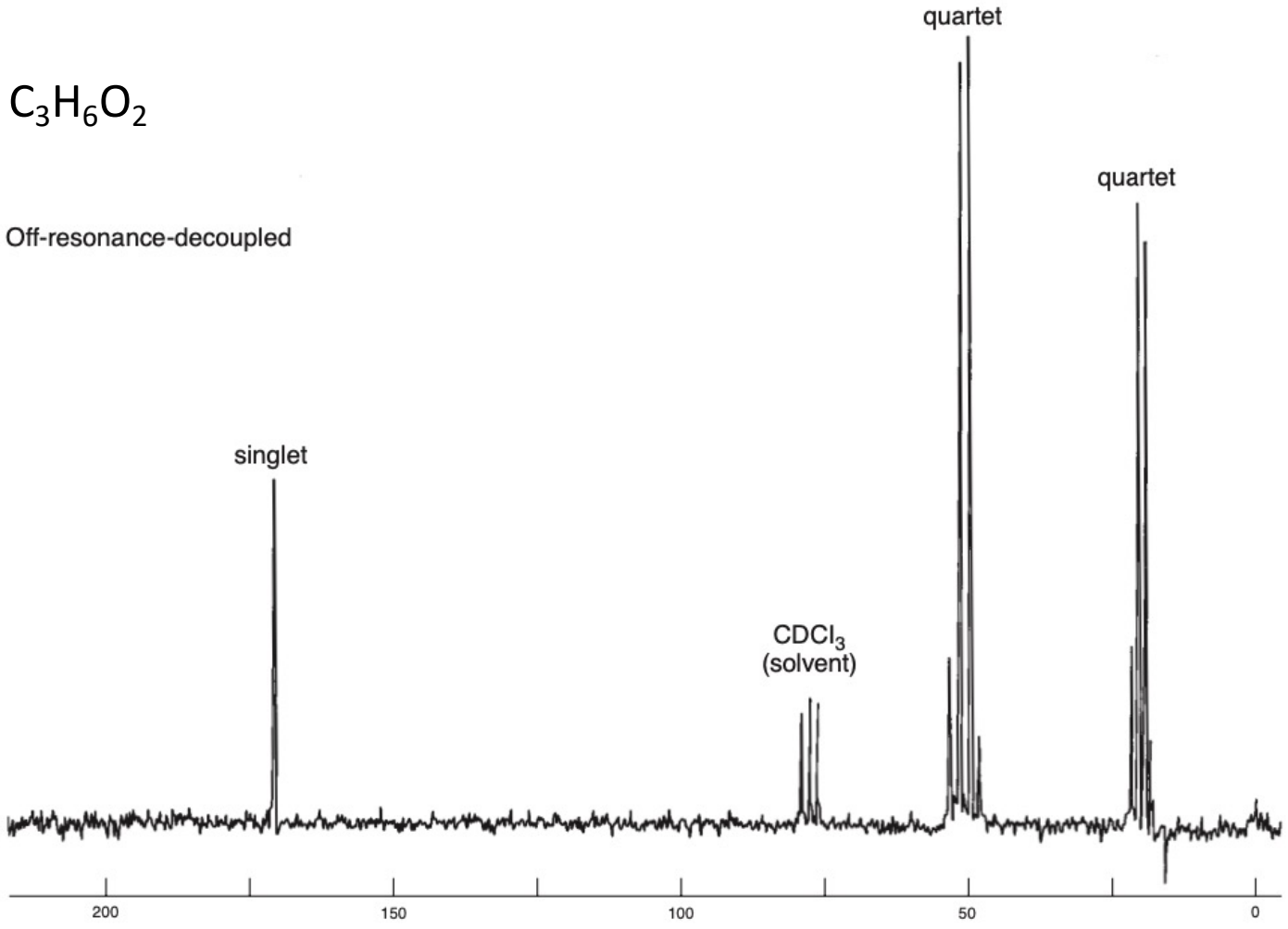
^{13}C NMR Interpretation

***1.** A compound with the formula $C_3H_6O_2$ gives the following proton-decoupled and off-resonance-decoupled spectra. Determine the structure of the compound.

$C_3H_6O_2$

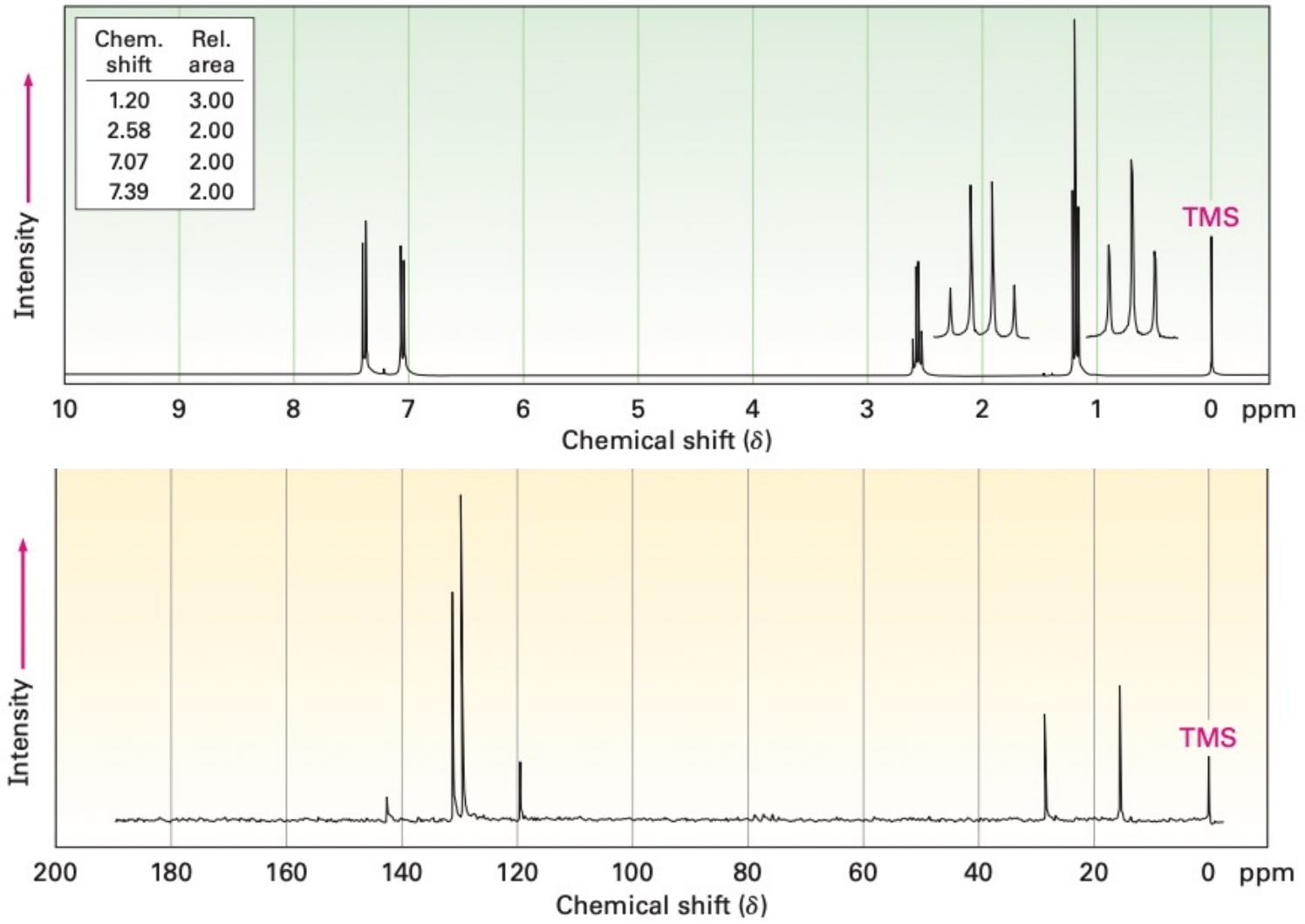


^{13}C NMR Interpretation



^{13}C NMR Interpretation

จงหาโครงสร้างของสารประกอบ C_8H_9Br



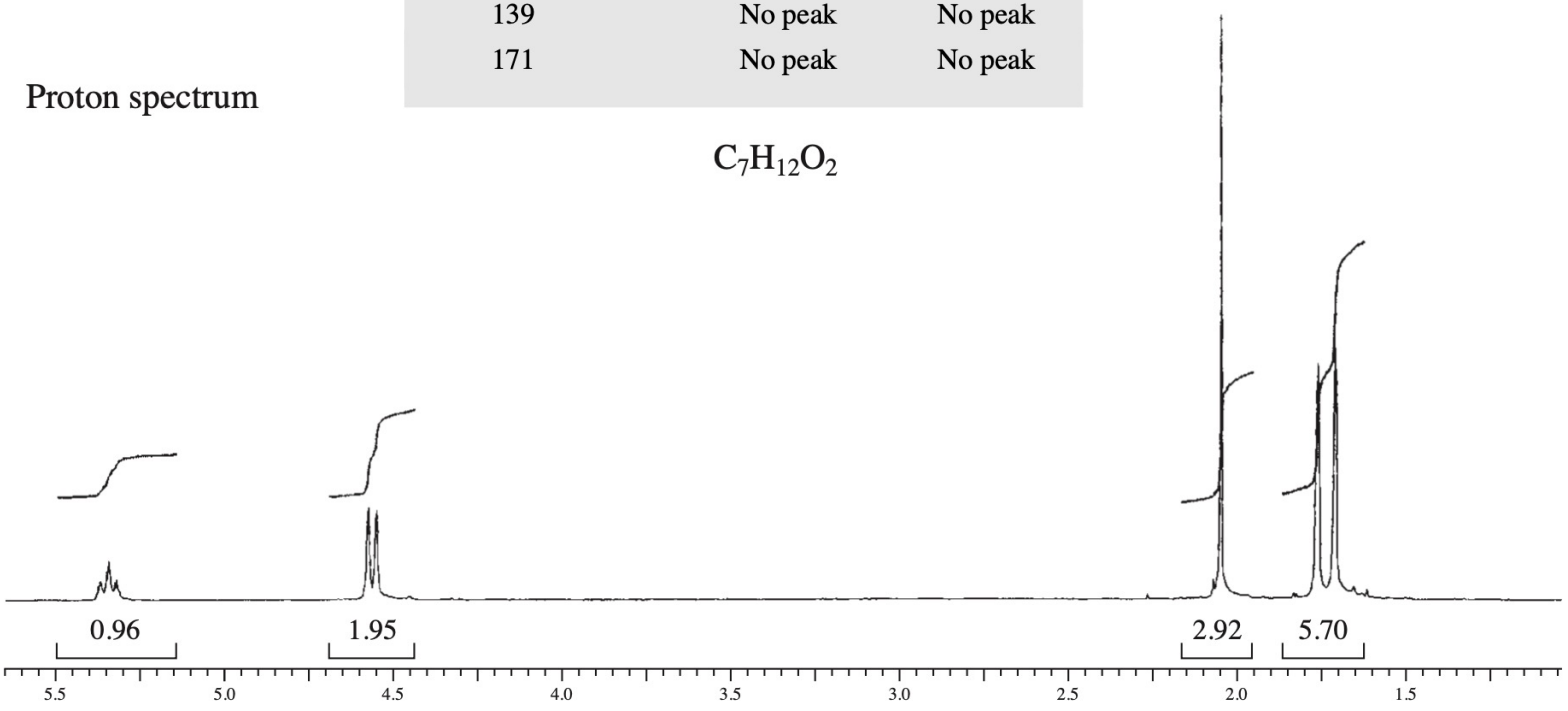
^{13}C NMR Interpretation

13. The proton NMR spectrum of a compound with formula $C_7H_{12}O_2$ is shown. The infrared spectrum displays a strong band at 1738 cm^{-1} and a weak band at 1689 cm^{-1}. The normal carbon-13 and the DEPT experimental results are tabulated. Draw the structure of this compound.

Normal Carbon	DEPT-135	DEPT-90
18 ppm	Positive	No peak
21	Positive	No peak
26	Positive	No peak
61	Negative	No peak
119	Positive	Positive
139	No peak	No peak
171	No peak	No peak

Proton spectrum

$C_7H_{12}O_2$

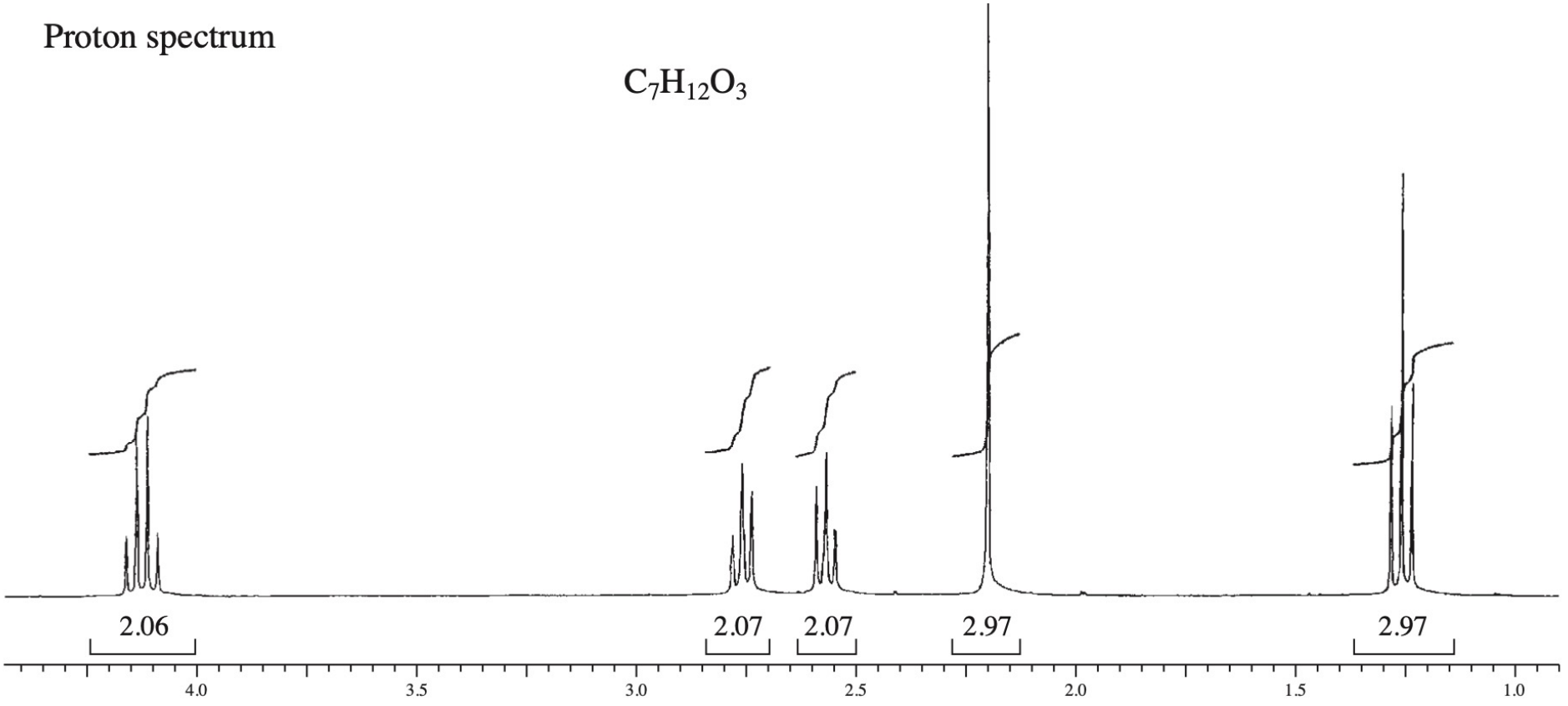


^{13}C NMR Interpretation

14. The proton NMR spectrum of a compound with formula $C_7H_{12}O_3$ is shown. The coupling constant for the triplet at 1.25 ppm is of the same magnitude as the one for the quartet at 4.15 ppm. The pair of distorted triplets at 2.56 and 2.75 ppm are coupled to each other. The infrared spectrum displays strong bands at 1720 and 1738 cm^{-1}. The normal carbon-13 and the DEPT experimental results are tabulated. Draw the structure of this compound.

Normal Carbon	DEPT-135	DEPT-90
14 ppm	Positive	No peak
28	Negative	No peak
30	Positive	No peak
38	Negative	No peak
61	Negative	No peak
173	No peak	No peak
207	No peak	No peak

^{13}C NMR Interpretation



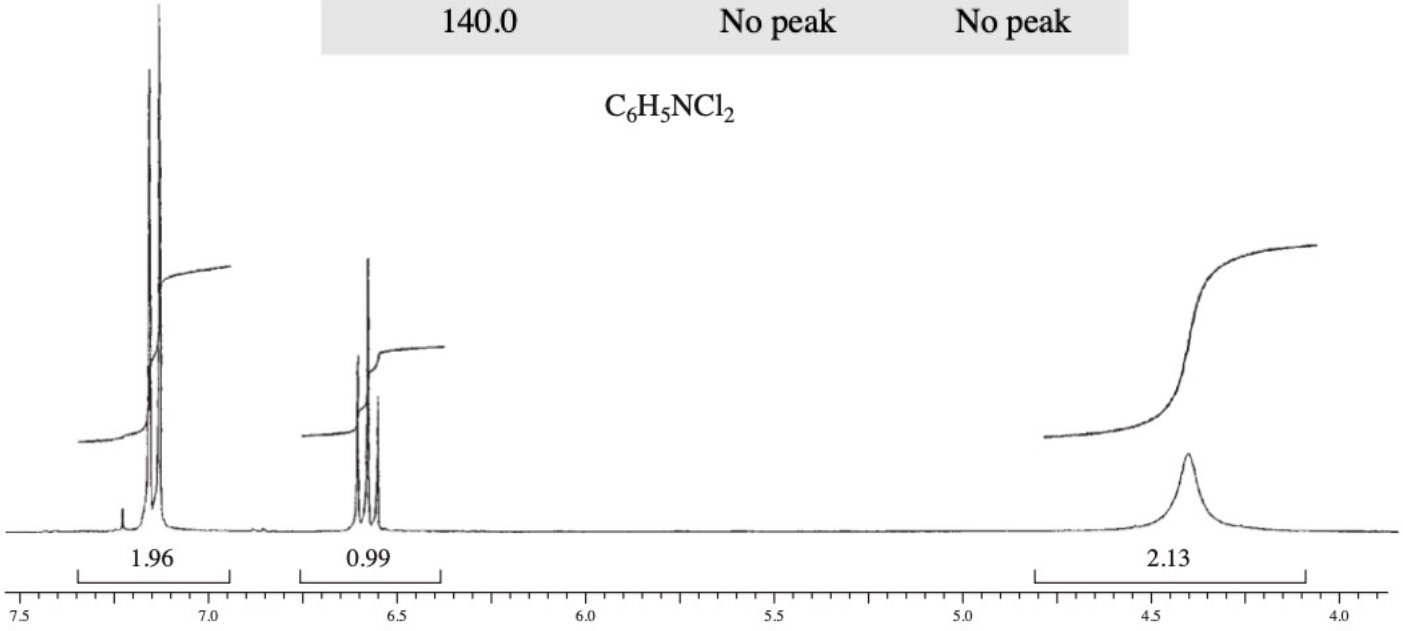
^{13}C NMR Interpretation

17. The proton NMR spectrum of a compound with formula $C_6H_5NCl_2$ is shown. The normal carbon-13 and the DEPT experimental results are tabulated. The infrared spectrum shows peaks at 3432 and 3313 cm^{-1} and a series of medium-sized peaks between 1618 and 1466 cm^{-1}. Draw the structure of this compound.

Normal Carbon	DEPT-135	DEPT-90
118.0 ppm	Positive	Positive
119.5	No peak	No peak
128.0	Positive	Positive
140.0	No peak	No peak

Proton spectrum

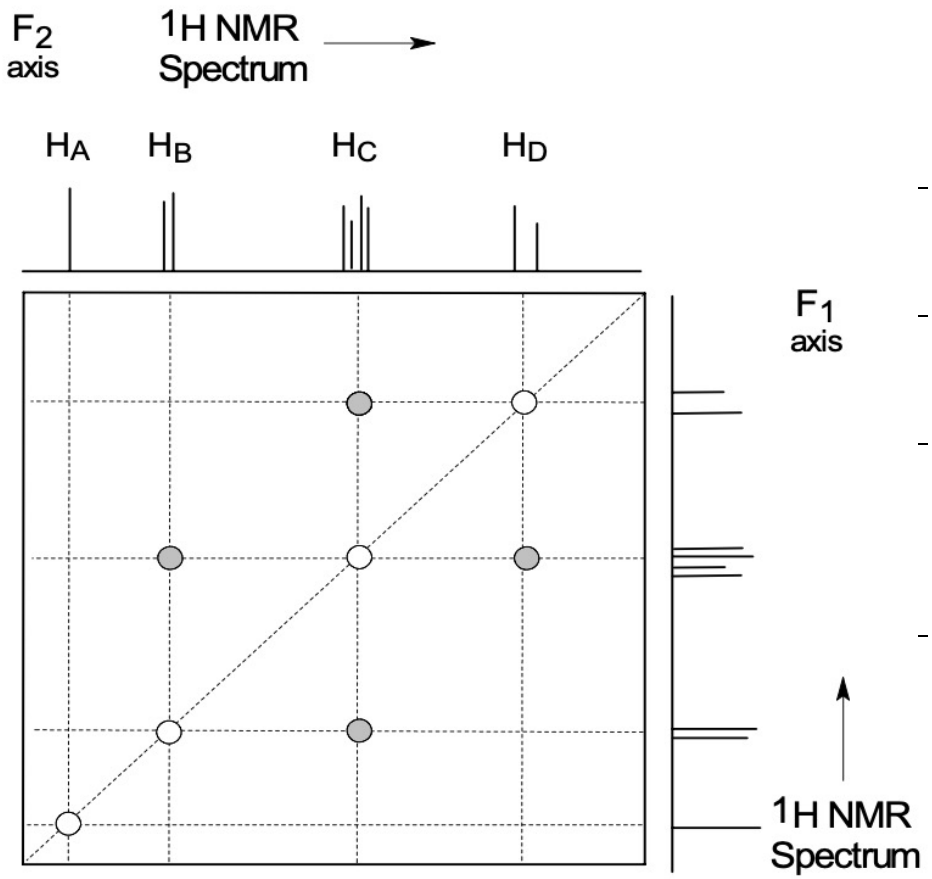
$C_6H_5NCl_2$



2D-NMR

^{1}H-^{1}H correlation spectroscopy (^{1}H-^{1}H COSY)

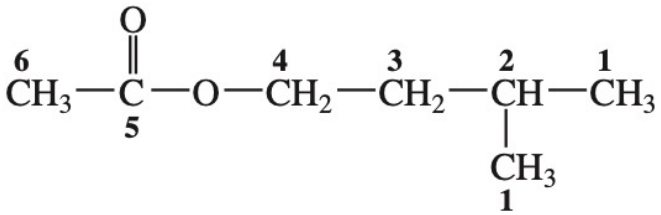
แสดงข้อมูลของโปรตอนที่เกิดคู่ควบกัน (Coupling) ซึ่งเป็นโปรตอนบนอะตอมที่อยู่ติดกันในระยะห่างไม่เกิน 3 พันธะ

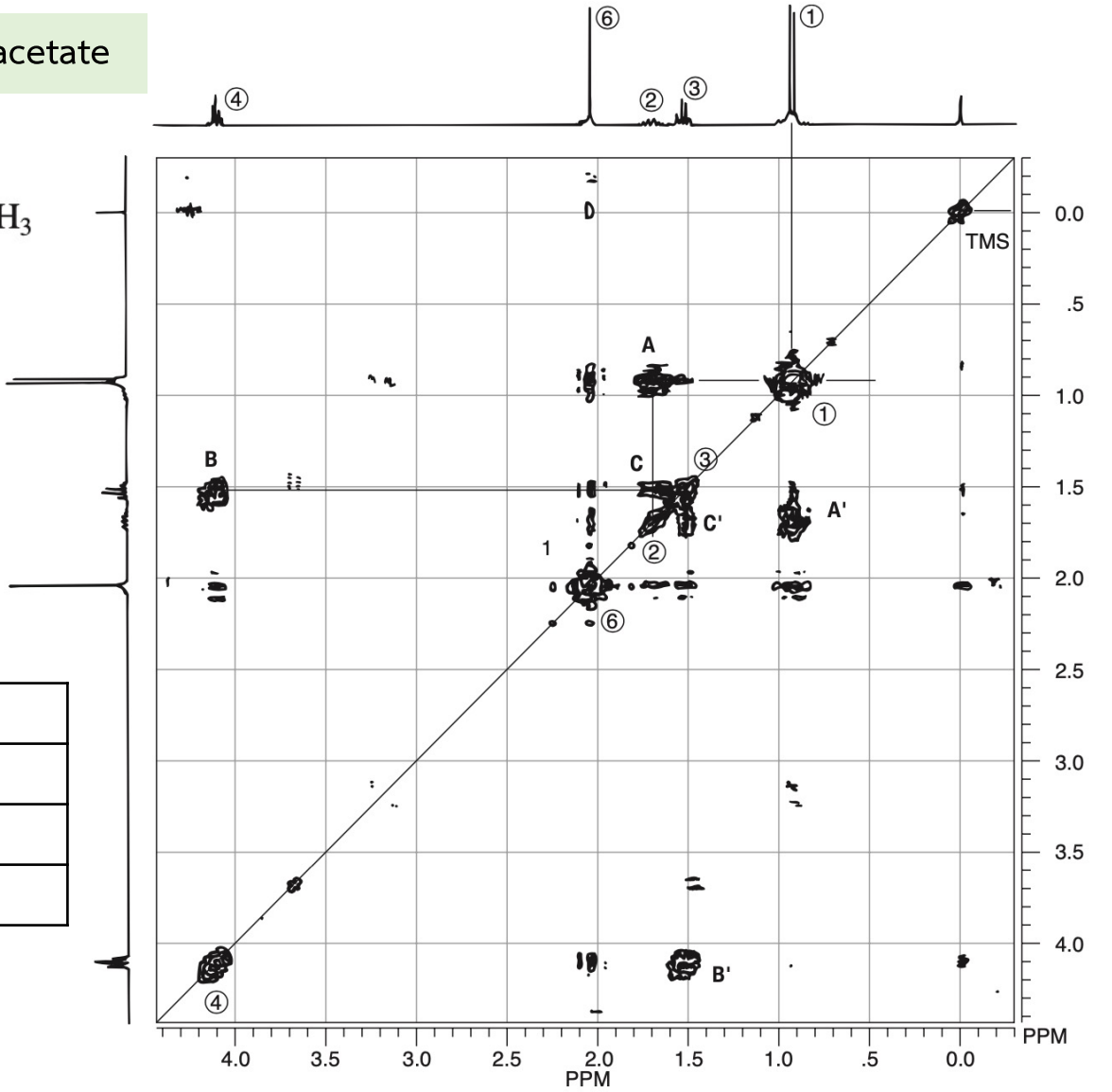


- แกน X และแกน Y ของสเปกตรัมแสดงค่า chemical shift ของโปรตอนในโครงสร้าง
- พีคของโปรตอนที่แตกต่างกันทั้งหมดจะเรียงตัวตามเส้นทแยงมุม
- พีคของโปรตอนที่เกิดการคู่ควบกันจะปรากฏนอกเส้นทแยงมุมในตำแหน่งที่เป็นจุดตัด (cross peak) ของพีคโปรตอนคู่นั้น ๆ
- เกิดการคู่ควบระหว่าง HB-HC HC-HD HA ไม่เกิดคู่ควบ

2D-NMR

^{1}H-^{1}H COSY สเปกตรัมของสาร isopentyl acetate



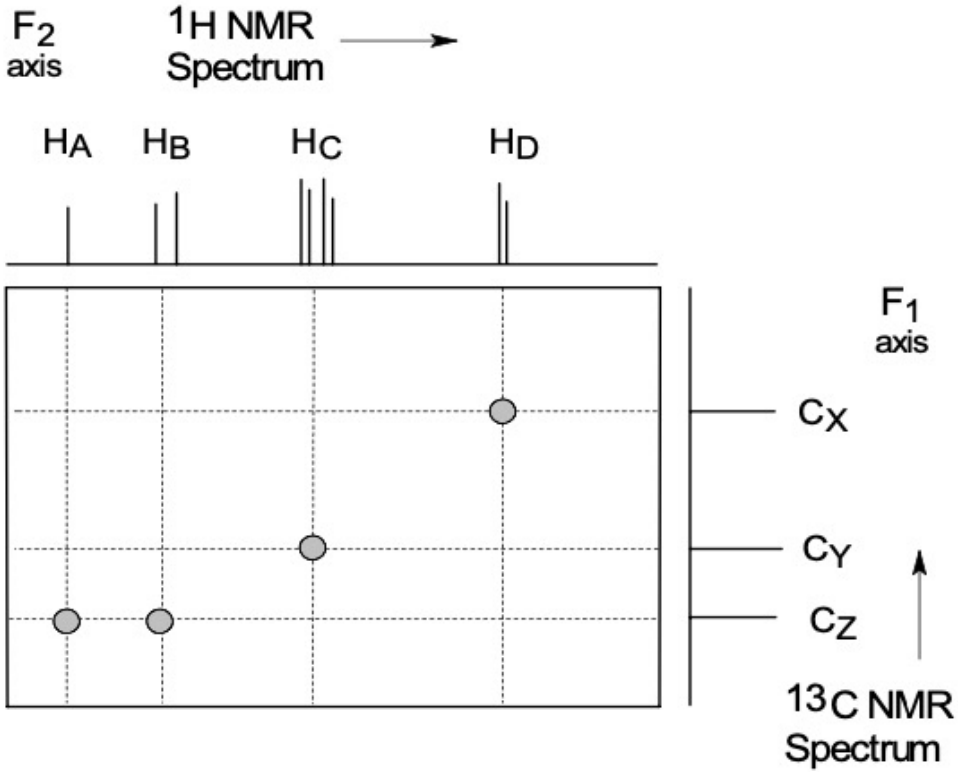


โปรตอน	คู่ควบกับ	จุด
H-1	H-2	A, A’
H-3	H-4	B, B’
H-2	H-3	C, C’

2D-NMR

Heteronuclear Correlation spectroscopy (HETCOR) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอะตอมต่างชนิดที่เกิดการคู่ควบกัน 1 พันธะ

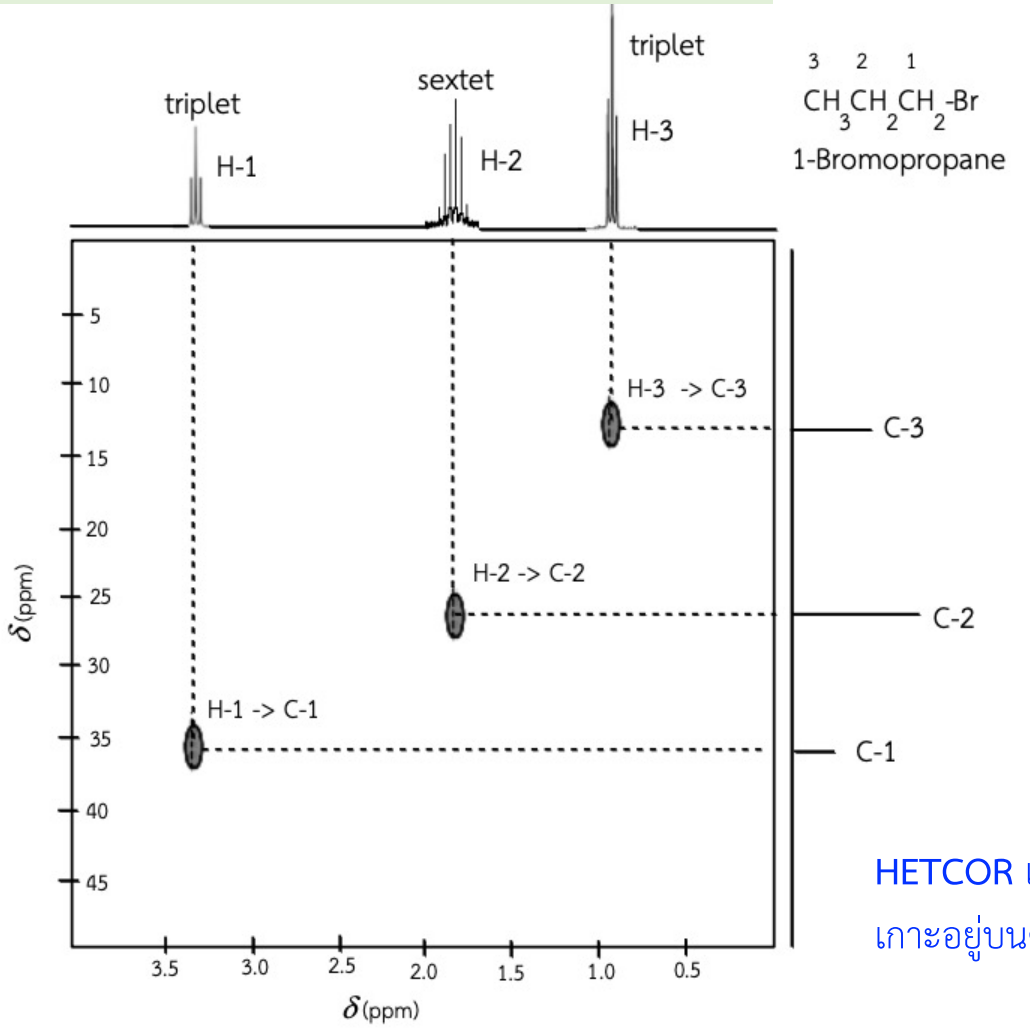
ตัวอย่าง ^{1}H-^{13}C HETCOR สเปกตรัม



- สเปกตรัมจะแสดงข้อมูลค่า chemical shift ของ ^{1}H-NMR แกนหนึ่ง และ ^{13}C-NMR ในอีกแกนหนึ่ง
- โปรตอนและคาร์บอนที่เกิดคู่ควบกัน จะเกิดพีคขึ้นที่บริเวณจุดตัดของค่า chemical shift
- โปรตอน H_A H_B คู่ควบกับคาร์บอน C_Z
- โปรตอน H_C คู่ควบกับคาร์บอน C_Y
- H_D คู่ควบกับคาร์บอน C_X

2D-NMR

HETCOR สเปกตรัมของ 1-bromopropane



พบการคู่ควบระหว่าง

- H-1 และ C-1
- H-2 และ C-2
- H-3 และ C-3

HETCOR แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างคาร์บอนและโปรตอนที่เกาะอยู่บนคาร์บอนนั้น ๆ ได้ชัดเจนมากขึ้น

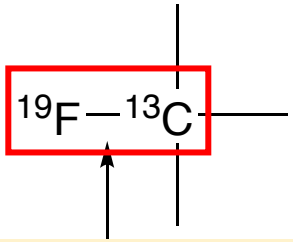
Other ^{13}C coupling

การคู่ควบระหว่างคาร์บอน-13 กับธาตุอื่น

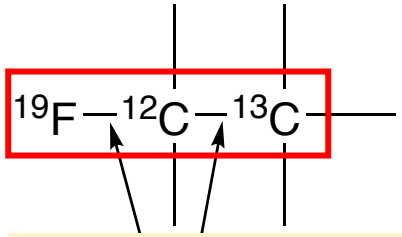
การคู่ควบระหว่าง ^{13}C-^{19}F

^{19}F (I= ½) เช่นเดียวกับโปรตอน (^{1}H) เกิดการคู่ควบระหว่าง ^{13}C-^{19}F ได้

การเกิดการแยกของสัญญาณเป็นไปตามกฎ n+1 สามารถเกิดได้เมื่อระยะห่างระหว่าง ^{13}C-^{19}F สูงสุด 2 พันธะ



การเกิดคู่ควบแบบ 1 พันธะ



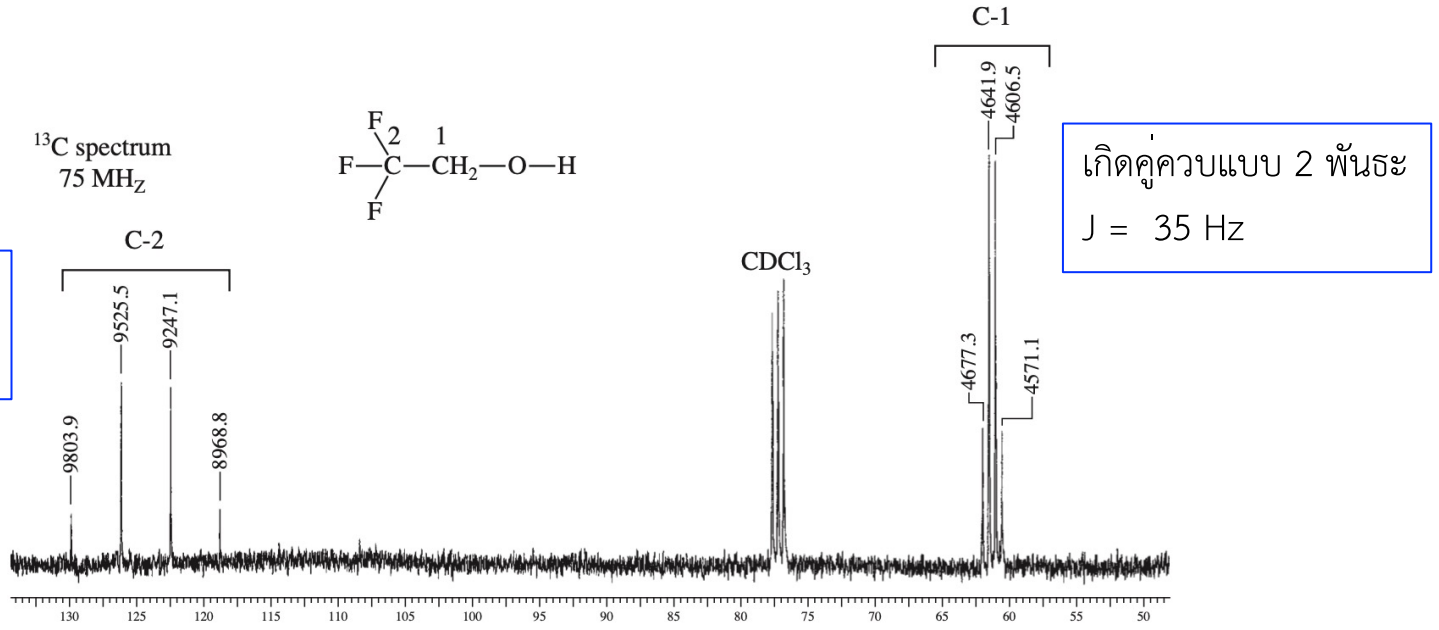
การเกิดคู่ควบแบบ 2 พันธะ

เกิดคู่ควบแบบ 1 พันธะ

J = 278 Hz

เกิดคู่ควบแบบ 2 พันธะ

J = 35 Hz



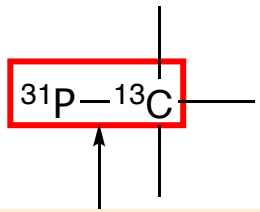
Other ^{13}C coupling

การคู่ควบระหว่างคาร์บอน-13 กับธาตุอื่น

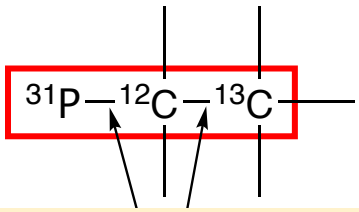
การคู่ควบระหว่าง ^{13}C-^{31}P

^{31}P (I= ½) เช่นเดียวกับโปรตอน (^{1}H) เกิดการคู่ควบระหว่าง ^{13}C-^{31}P ได้

การเกิดการแยกของสัญญาณเป็นไปตามกฎ n+1 สามารถเกิดได้เมื่อระยะห่างระหว่าง ^{13}C-^{31}P สูงสุด 2 พันธะ



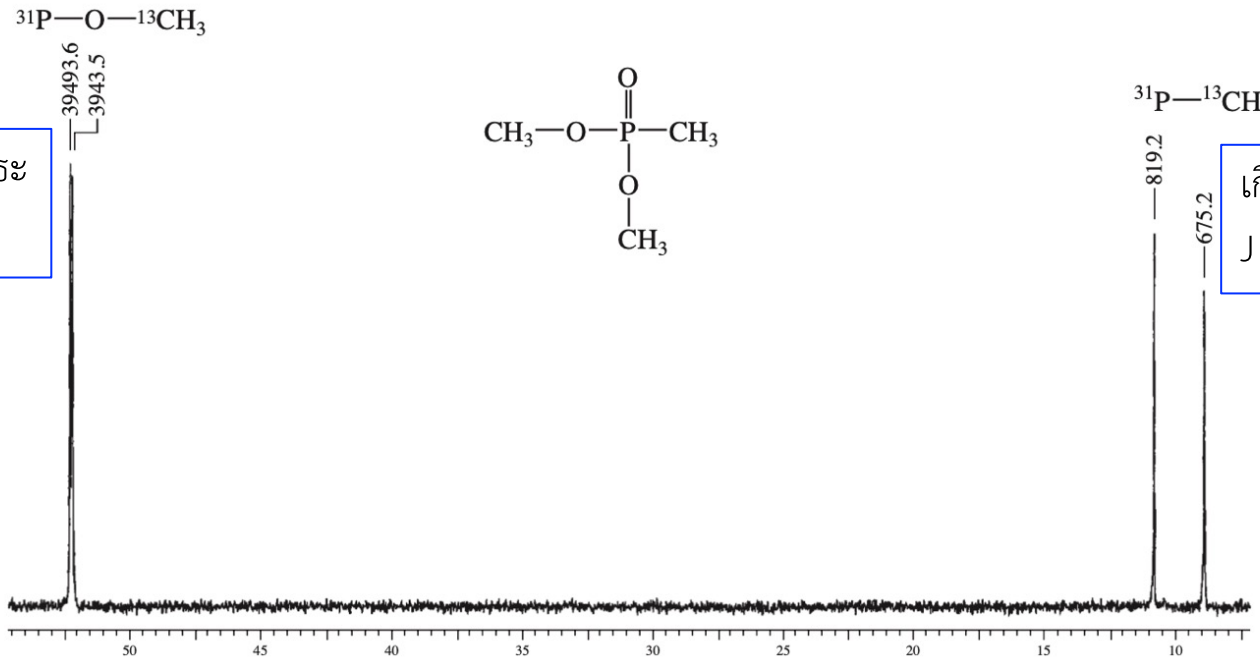
การเกิดคู่ควบแบบ 1 พันธะ



การเกิดคู่ควบแบบ 2 พันธะ

เกิดคู่ควบแบบ 2 พันธะ

J = 6 Hz

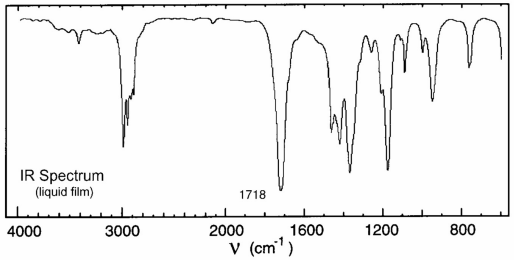


เกิดคู่ควบแบบ 1 พันธะ

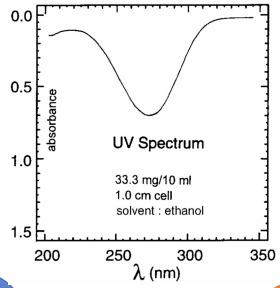
J = 144 Hz

Structural Elucidation using Combined Techniques

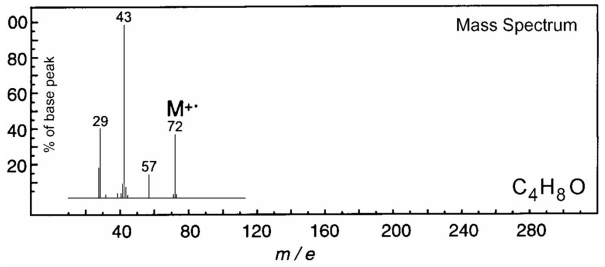
IR
อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี



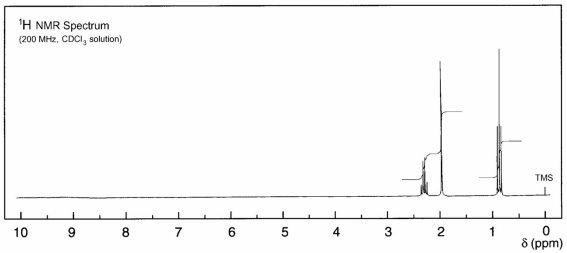
UV
อัลตราไวโอเลต สเปกโทรสโกปี



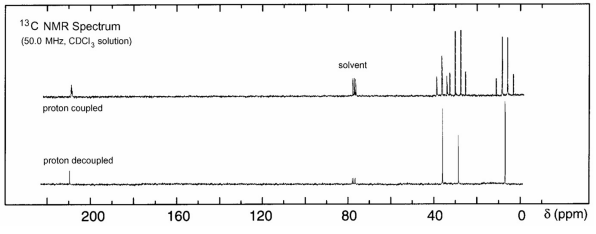
MS
แมสสเปกโทรเมทรี



^{1}H-NMR
โปรตอน-1 นิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี



^{13}C-NMR
คาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

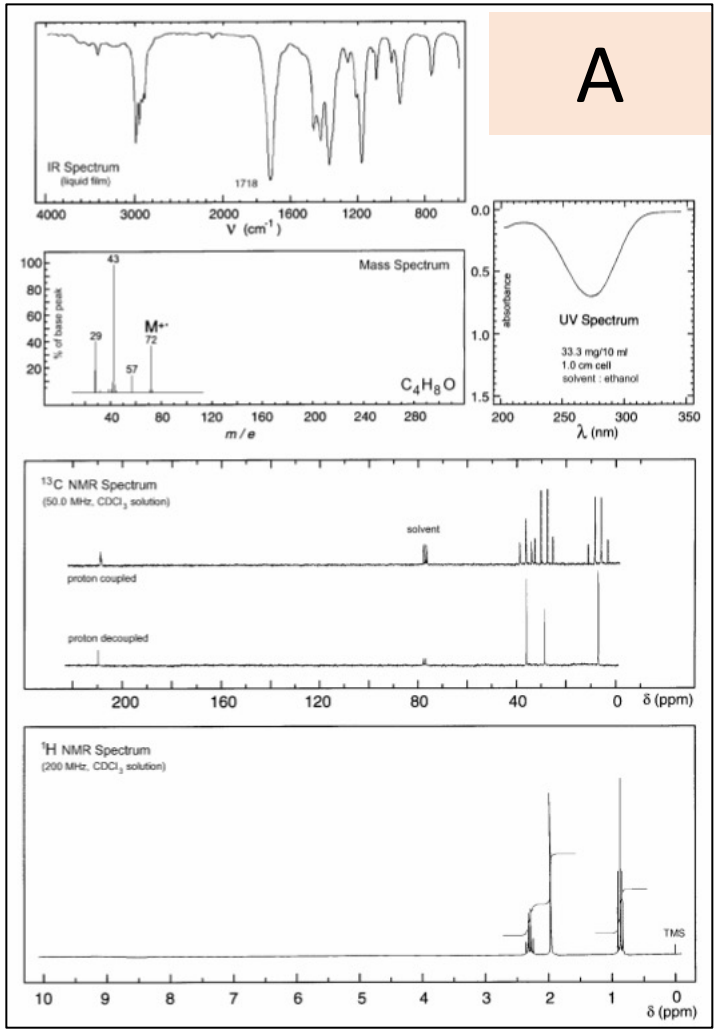


Structural Elucidation using Combined Techniques

IR	ชนิดของหมู่ฟังก์ชัน
UV	ชนิดของ Chromophore
MS	สูตรโมเลกุล น้ำหนักโมเลกุล การแตกตัวของโมเลกุล
^{1}H-NMR	จำนวน ชนิด การจัดเรียงตัวของไฮโดรเจน
^{13}C-NMR	จำนวน ชนิด การจัดเรียงตัวของคาร์บอน

Structural Elucidation using Combined Techniques

ตัวอย่างที่ 1 หาโครงสร้างของสาร A จากสเปกตรัมและข้อมูลต่อไปนี้



1. หาค่า IHD (Index of Hydrogen Deficiency)
2. พิจารณาข้อมูลจาก IR spectrum
3. พิจารณาข้อมูลจาก Mass spectrum
4. พิจารณาข้อมูลจาก UV spectrum
5. พิจารณา ^{13}C-NMR spectrum
6. พิจารณา ^{1}H-NMR spectrum

Structural Elucidation using Combined Techniques

1. หาค่า IHD (Index of Hydrogen Deficiency)

หาจำนวนพันธะคู่ พันธะสาม หรือวง

$$IHD = \frac{2C + 2 - H - X + N}{2}$$

เมื่อ C = จำนวนคาร์บอน H = จำนวนไฮโดรเจน

X = จำนวนธาตุฮาโลเจน (F, Cl, Br, I) N = จำนวนไนโตรเจน

จากสูตรโมเลกุลของสาร C_4H_8O $IHD = \frac{2(4)+2-8}{2} = 1$

แสดงว่า มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง หรือมีโครงสร้างเป็นวง 1 วง

Structural Elucidation using Combined Techniques

2. พิจารณาข้อมูลจาก IR spectrum

หาหมู่ฟังก์ชัน

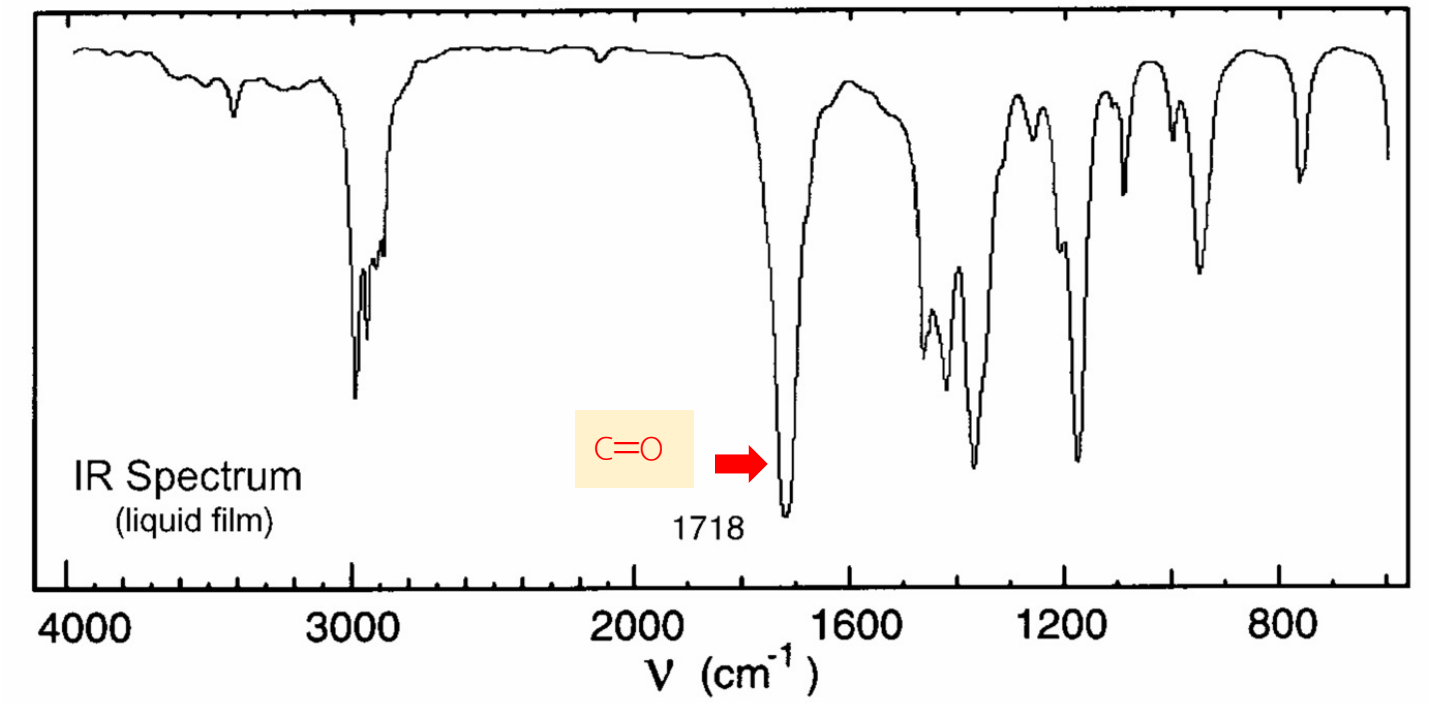
โดยพิจารณาพีคสำคัญของการสั่นที่แสดงหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งทำให้การหาโครงสร้างสามารถทำได้ง่ายขึ้น สามารถสังเกตเบื้องต้นจากการจดจำค่าการสั่นที่สำคัญ 8 ค่า สำหรับการวิเคราะห์ ดังนี้

O–H	3400 cm^{-1}
N–H	3400
C–H	3000
C≡N	2250
C≡C	2150
C=O	1715
C=C	1650
C–O	1100

Structural Elucidation using Combined Techniques

2. พิจารณาข้อมูลจาก IR spectrum

หาหมู่ฟังก์ชัน



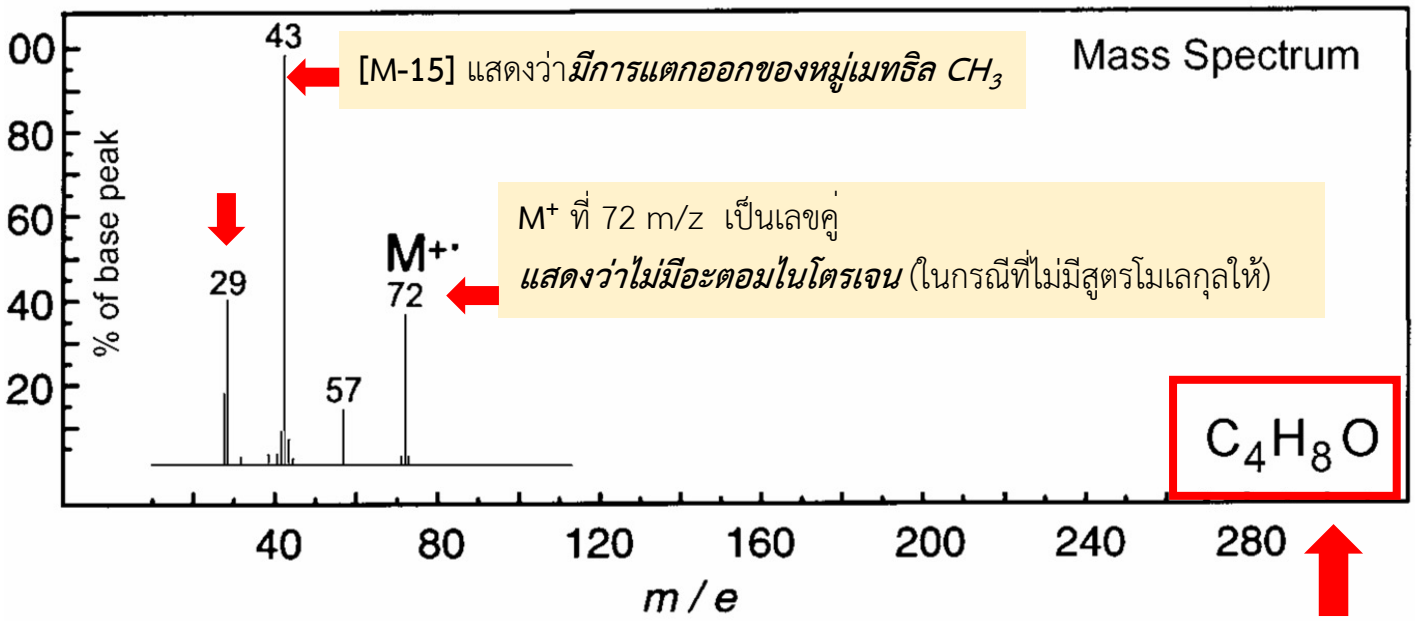
จาก IR spectrum ของสาร A พบพีคการสั่นที่ 1718 cm^{-1} ของพันธะ C=O แสดงว่าสาร A เป็นสารประกอบคาร์บอนิล เนื่องจากไม่พบพีคของ O–H และ N–H *แสดงว่าไม่ใช่กรดคาร์บอกซิลิก และเอไมด์ อาจจะเป็นสารคีโตน แอลดีไฮด์ หรือเอสเทอร์*

Structural Elucidation using Combined Techniques

3. พิจารณาข้อมูลจาก Mass spectrum

สูตรโมเลกุล น้ำหนักโมเลกุล การแตกตัวของโมเลกุล

[M-29] แสดงว่า*มีการแตกออกของหมู่เอทธิล CH_3CH_2*



[M-15] แสดงว่า*มีการแตกออกของหมู่เมทธิล CH_3*

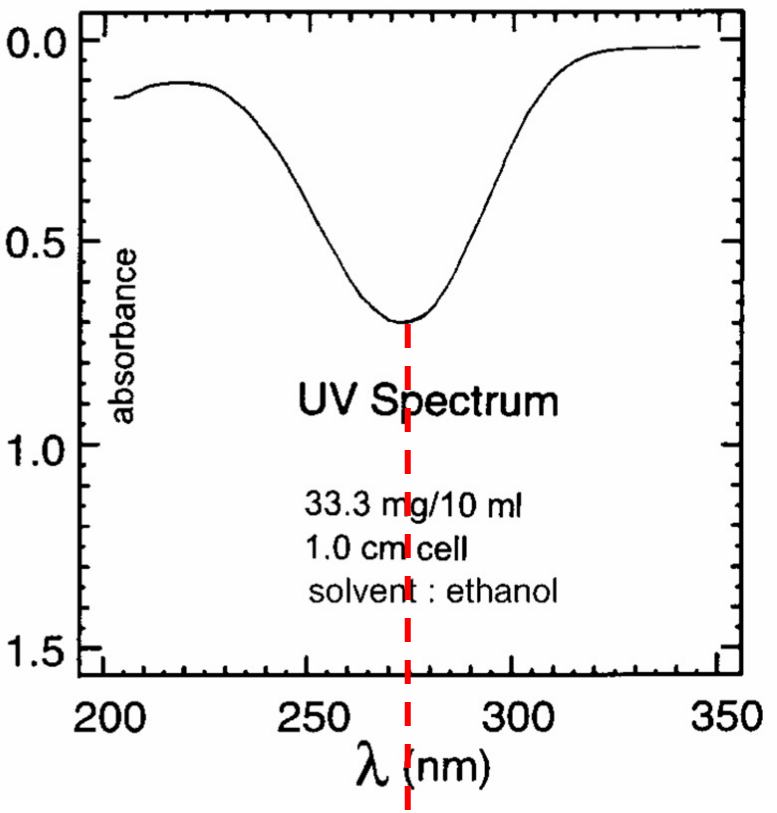
M^+ ที่ 72 m/z เป็นเลขคู่

แสดงว่าไม่มีอะตอมไนโตรเจน (ในกรณีที่ไม่มีสูตรโมเลกุลให้)

สูตรโมเลกุลของสารระบุมาด้วย คือ C_4H_8O ซึ่งมีอะตอมออกซิเจน 1 อะตอม เมื่อประกอบกับข้อมูลที่ได้จาก IR spectrum ยืนยันได้ว่า O ที่อยู่ในสูตรโมเลกุลเป็นส่วนของหมู่คาร์บอนิล ***แสดงว่าเป็นสารประกอบคีโตน หรือแอลดีไฮด์***

Structural Elucidation using Combined Techniques

4. พิจารณาข้อมูลจาก UV spectrum



λmax ~275 nm

ชนิดของ Chromophore

จาก UV spectrum ของสาร A พบว่า ค่าการดูดกลืนแสง λmax ~275 nm

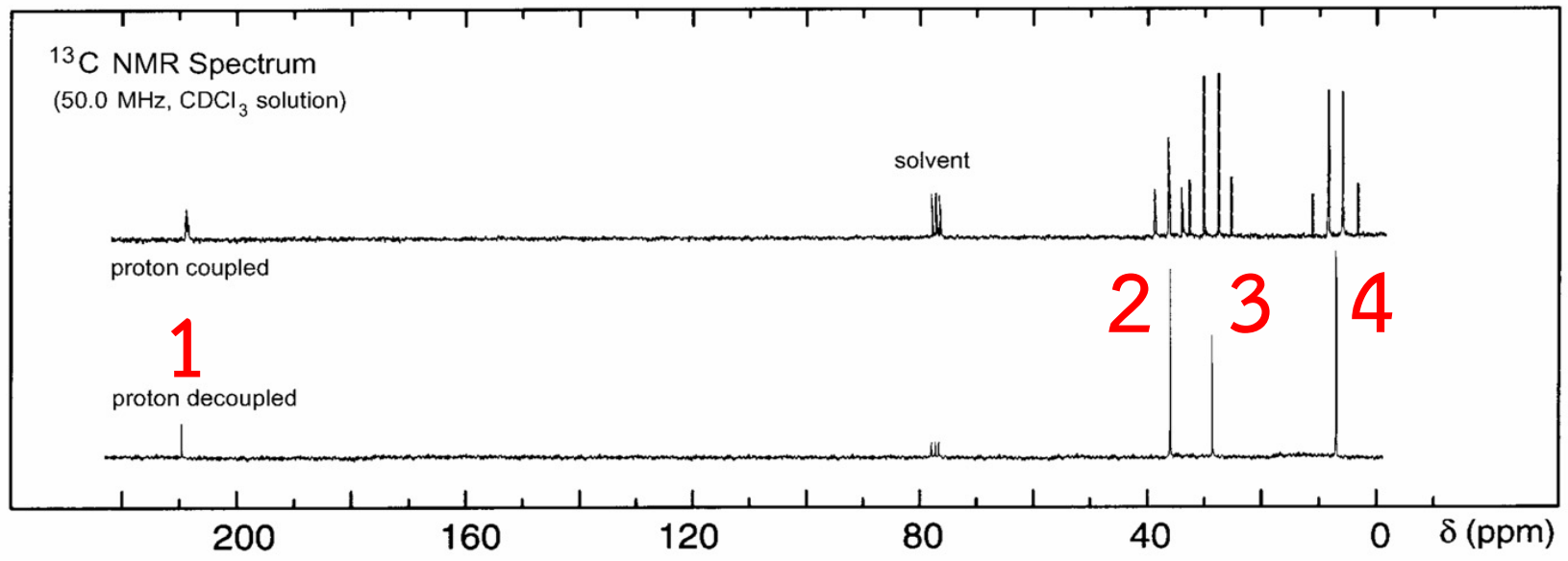
เมื่อประกอบกับข้อมูลของ IR spectrum ที่พบสารประกอบคาร์บอนิล ยืนยันว่า

การดูดกลืนแสงที่พบใน UV spectrum ของสาร A เป็นของหมู่คาร์บอนิล (C=O)

Structural Elucidation using Combined Techniques

5. พิจารณา ^{13}C-NMR spectrum

จำนวน ชนิด การจัดเรียงตัวของคาร์บอน



proton decoupled ^{13}C spectrum ของสาร A ปรากฏสัญญาณ 4 พีค *แสดงว่ามีคาร์บอนที่แตกต่างกันทั้งหมด 4 กลุ่ม*

Carbon	δ_c (ppm)	Type
C1	210	C (C=O)
C2	37	CH_2
C3	28	CH_3
C4	8	CH_3

สัญญาณ δ_c 210 ppm เป็นคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล (C=O)

สอดคล้องกับข้อมูลของ IR spectrum ที่ปรากฏพีคการสั่นที่ 1718 cm^{-1}

Structural Elucidation using Combined Techniques

6. พิจารณา ^{1}H-NMR spectrum

จำนวน ชนิด การจัดเรียงตัวของไฮโดรเจน

Peak count
จำนวนสัญญาณ
→ จำนวนกลุ่มโปรตอนที่ต่างกัน

Chemical shift
ตำแหน่งสัญญาณ
→ ชนิดของโปรตอน

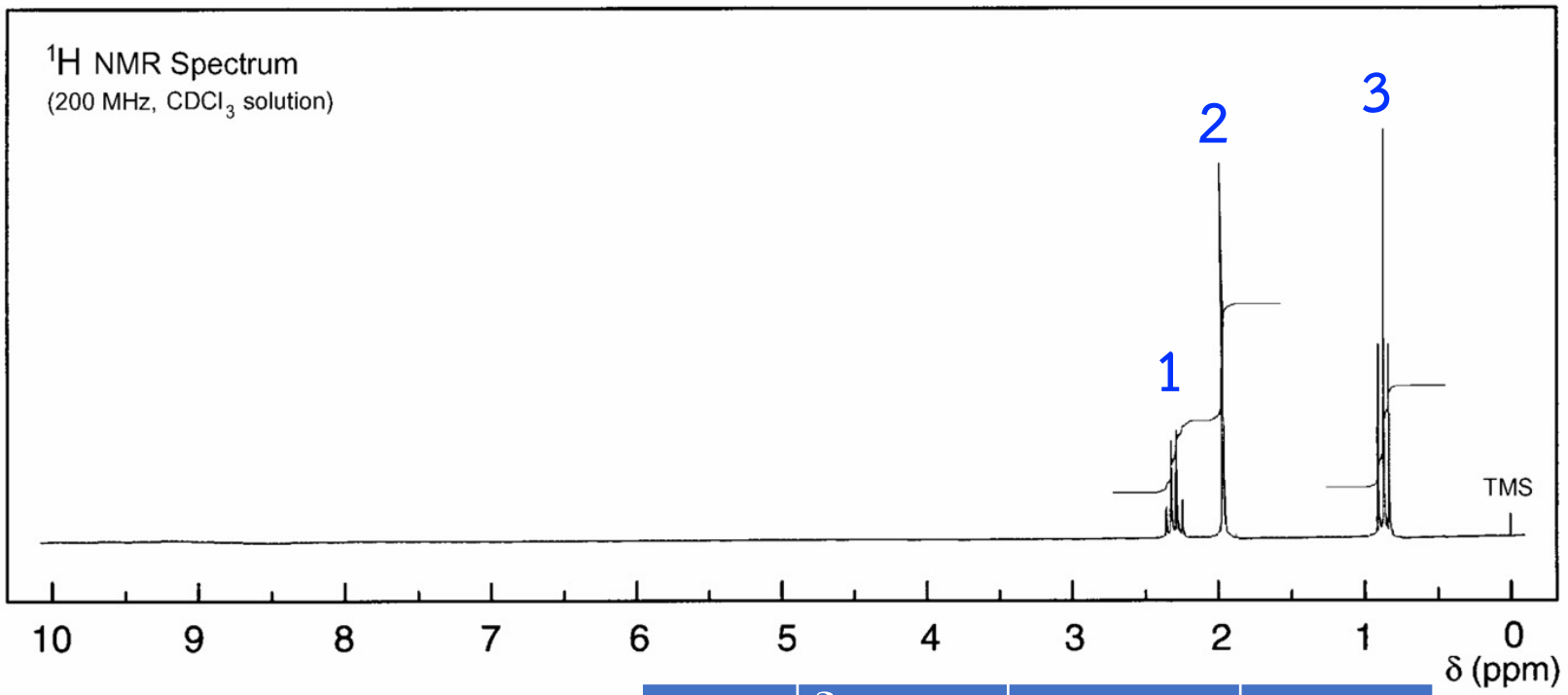
Integration
พื้นที่ใต้พีค
→ จำนวนของโปรตอน

Splitting
จำนวนพีคที่แยก
→ จำนวนของโปรตอนข้างเคียง

Structural Elucidation using Combined Techniques

6. พิจารณา ^{1}H-NMR spectrum

จำนวน ชนิด การจัดเรียงตัวของไฮโดรเจน



จาก ^{1}H-NMR spectrum
พบว่า มีโปรตอนที่แตกต่างกัน 3 กลุ่ม

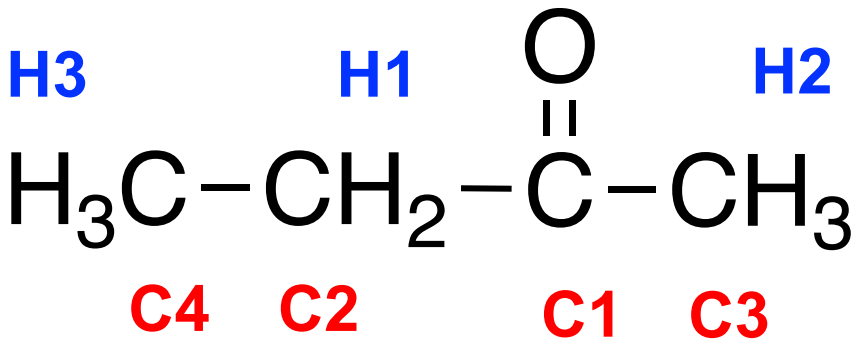
Proton	δ_H (ppm)	Integration	Splitting
H1	2.30	2	Quarter
H2	2.00	3	Singlet
H3	0.98	3	Triplet
	Total	8	

Structural Elucidation using Combined Techniques

จากข้อมูล ^{1}H-NMR แปลผลได้ว่า

- H1 คือ CH_2 ติดกับคาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล ซึ่งมีผลของค่า EN ทำให้ค่าเคมิคอลชิฟท์สูงขึ้น อีกด้านติดกับกับคาร์บอนที่มีโปรตอนเกาะอยู่ 3 ตัว (CH_3) จึงปรากฏพีคเป็น quartet ซึ่งน่าจะเกิดคู่ควบกับ H3

- H2 คือ CH_3 ติดกับคาร์บอนที่ไม่มีโปรตอนเกาะอยู่ (C) คือ คาร์บอนของหมู่คาร์บอนิล จึงปรากฏพีคเป็น singlet

- H3 คือ CH_3 เกิดคู่ควบกับคาร์บอนที่มีโปรตอน 2 ตัว (CH_2) จึงปรากฏพีคเป็น triplet ซึ่งน่าจะเกิดคู่ควบกับ H1

เมื่อนำข้อมูลทั้งหมดมาประกอบรวมกัน จะได้โครงสร้างของสาร คือ **butan-2-one**