

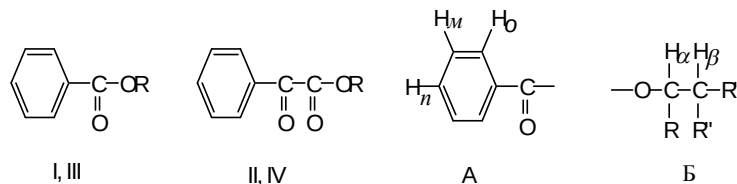
В.Л. Мизюк, Г. І. Єлагін, В.В. Шибанов, Л.О. Кобрин¹ОСОБЛИВОСТІ СПЕКТРІВ ЯМР ¹H АЛКІЛБЕНЗОАТІВ
І АЛКІЛБЕНЗОЇЛФОРМАТІВ

Українська академія друку, м. Львів

Черкаський інститут пожежної безпеки ім. Героїв Чорнобиля,
м. Черкаси¹Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів*Вивчено вплив радикала R в алкілбензоатах і алкілбензоїлформіатах на величини хімічних зсувів протонів фенільної групи в спектрах ЯМР ¹H цих сполук. Проведено графічне порівняння спектрів.**Изучено влияние радикала R в алкилбензоатах и алкилбензоилформиатах на величины химических сдвигов протонов фенильной группы в спектрах ЯМР ¹H этих соединений. Проведено графическое сравнение спектров.**The influence of radical R upon chemical shifts of phenyl groups protons of alkylbenzoates and benzoylformiates in NMR ¹H spectra was investigated.***Ключові слова:** хімічні зсуви протонів, спектри ЯМР ¹H, алкілбензоати, алкілбензоїлформіати.

Нами раніше [1] наведено великий масив даних спектрів ЯМР ¹H бензоатів (I) та бензоїлформіатів (II) деяких незаміщених первинних і вторинних спиртів.

В структурі обох класів цих сполук є один спільний для усіх речовин фрагмент А – бензоїльна група. Це дає можливість простежити вплив замісників в алкільній групі на хімічні зсуви кожного з трьох типів протонів (H_o, H_m і H_n) у фрагменті А, а також порівняти між собою хімічні зсуви однотипних ядер, позначених δ_i (і /або δ_j) (де i, j = o, m і n), як в бензоатах (I), так і в бензоїлформіатах (II), (наприклад, орто-протонів δ_o^I і δ_o^{II}).



R=Alk (I, II); R=H (III, IV).

В більшості структур (I) і (II) є присутнім і інший спільний фрагмент Б, для якого цікаво порівняти хімічні зсуви протонів H_α та H_β.

Нами була поставлена мета визначити, чи існують загальні для класу алкілбензоатів (I) спектральні параметри бензоїльного фрагмента А, які дозволяють розрізняти їх від класу алкілбензоїлформіатів (II), чи таких параметрів не існує. В подальшому передбачається порівняти такі специфічні параметри сполук (I) і (II) з аналогічними параметрами інших бензоїлвмісних сполук, в тому числі і досліджених нами раніше [2].

В табл. 1 наведені величини хімічних зсувів протонів, які входять у фрагменти А і Б, в спектрах ПМР деяких сполук (I) і (II), а також вихідних кислот, з яких одержані ці естери – бензойної (III) і бензоїлмурашинної (IV). Наведені дані взяті з роботи [1], довідника [3], а також з інтернет-сайту [4]. Речовини, які порівнюються в табл. 1, розташовані в дві колонки за принципом збільшення алкільної групи; у випадках, коли можлива ізомерія, спочатку наведені розгалужені, а потім лінійні алкільні групи. Спектри, наведені в табл. 1, були одержані в двох близьких за хімічною структурою дейтерованих хлорованих розчинниках - CDCl₃ и CD₂Cl₂. В результаті аналізу даних, наведених в табл. 1, ми помітили, що вплив заміни розчинника на зміну величини хімічного зсуву для однотипних протонів є незначним¹⁾. Можливо, він має систематичний характер, і в дейтерометилхлориді, як правило, однакові протони поглинають в більш слабкому полі, ніж в дейтерохлороформі. Однак, ця різниця складає менш ніж 0,03 м. ч. – інтервалу достовірності значень хімічних зсувів, прийнятого нами раніше [2]. Далі вплив розчинника на величини хімічних зсувів в спектрах ЯМР ¹H обговорюватись не буде.

Внаслідок різноманітності умов запису спектрів ЯМР, навіть для одного й того ж зразка в одному й тому ж розчиннику [наприклад, для ізопропілбензоїлформіату (IIд) в CDCl₃], при повторному запису спектру на іншому приладі ми спостерігали відхилення величин хімічних зсувів δ^H для одного й того ж протону в обох спектрах (наприклад, δ_o^{IIа}) на величину до 0,05 м. ч. Ще більшу різницю можна спостерігати в даних, одержаних з різних джерел. Тому було прийнято рішення використовувати тільки систематичні дані [4] (де всі спектри записані в дейтерохлороформі в практично однакових умовах) і наші власні результати. Наслідком такого підходу є дуже добрий збіг параметрів у випадках, коли в наявності для одної й тієї ж сполуки в тому ж розчиннику [октилбензоат (Iр) в дейтерохлороформі] були дані, одержані нами і японськими хіміками.

Звеличили хімічних зсувів δ^{H} бензостів (I) і бензойної кислоти (III), а також бензоїлформіатів (II) і бензоїлурасинної кислоти (IV)

[illegible]

Відзначимо, що, розглядаючи параметри $\Delta\delta_{i-j}$, ми мали на увазі лише їх математичну величину, тобто алгебраїчну різницю двох значень δ^H , не надаючи фізичного змісту цій різниці. Із багатьох можливих ми обирали найбільш наглядні та інформативні, на наш погляд, параметри $\Delta\delta_{i-j}$. Наприклад, це могла бути різниця між сигналами протонів i і j сусідніх атомів карбону, або різниця між найбільш сильнопольним і найбільш слабопольним сигналами певного фрагменту (або двох фрагментів) спектру, коли ці два карбонових атоми не були зв'язані між собою.

Попри того, що різнісні параметри $\Delta\delta_{i-j}$ виявились більш точними, ніж параметри $\Delta\delta_i$ і δ_j , які і складають цю різницю, останні також є інформаційно цінними. Тому в подальшому ми будемо проводити порівняння, як між величинами δ^H , наведеними в табл. 1, так і між величинами $\Delta\delta_{i-j}$, наведеними в табл. 2.

Різностний параметр $\Delta\delta_{i-j}$ між хімічними зсувами найбільш слабкопольних сигналів δ_i і δ_j в бензоїльному фрагменті для *орто*- і *пара*-протонів ($\Delta\delta_{o-n}$) бензоатів (I) звичайно має значення в межах: $\Delta\delta_{o-n}^I = 0,49-0,53$ м. ч., що приблизно в півтора рази більше аналогічної величини $\Delta\delta_{o-n}^{II} = 0,33-0,35$ м. ч. для бензоїлформіатів (II) [(крім ізопропільних похідних (Id) і (IId)]. Величини і $\Delta\delta_{o-n}^{Id}$, і $\Delta\delta_{o-n}^{IId}$ є більшими від наведених вище середніх величин, а саме: $\Delta\delta_{o-n}^{Id} = 0,61$, а $\Delta\delta_{o-n}^{IId} = 0,38$ м. ч.

Найменшою з трьох пар величин $\Delta\delta_{i-j}$ в бензоїльному фрагменті А є параметр $\Delta\delta_{n-m}$ - різниця між двома найбільш сильнопольними сигналами *para*- і *meta*- протонів. В бензоатах (I) величини цього параметру $\Delta\delta_{n-m}^I$ (за винятком випадків, про які буде сказано нижче) знаходяться в межах від 0,09 до 0,12 (звичайно 0,10-0,11) м. ч. В бензоїлформіатах (II) інтервал значень $\Delta\delta_{n-m}^{II}$ дещо більший - величини цього параметру дорівнюють - 0,11-0,17 (звичайно 0,13-0,15) м. ч.

Величини рівниці хімічних зсувів $\Delta\delta_{\gamma}^H$ бензоатів (I) і бензойної кислоти (III), а також бензоїлформіатів (II) і бензоїлмурашиної кислоти (IV)

№ сполуки	Замісник	Розчинник	Бензоати (I)				Бензоїлформіати (II)			
			$\Delta\delta_{o-n}$	$\Delta\delta_{o-m}$	$\Delta\delta_{o-a}$	$\Delta\delta_{o-\beta}$	$\Delta\delta_{o-n}$	$\Delta\delta_{o-m}$	$\Delta\delta_{o-a}$	$\Delta\delta_{o-\beta}$
Ia	CH ₃	CDCl ₃	0,50	0,10	0,60	-				
Ia	CH ₃	CD ₂ Cl ₂	-	-	4,142	-				
Ila	CH ₃	CDCl ₃					0,16	0,50	4,04	-
Ib	C ₆ H ₅	CDCl ₃	0,53	0,11	0,64	2,975	0,33	0,15	3,86	2,74
Ib	C ₆ H ₅	CD ₂ Cl ₂					0,33	0,16	3,04	-
Ila	CH ₂ C≡CH	CDCl ₃					0,34	0,15	3,17	-1,20
Ila	CH ₃ CH=CH ₂	CDCl ₃					0,34	0,13	2,67	3,95
Ila, IIa	CH(CH ₃) ₂	CDCl ₃	0,61	0,10	0,71	3,93	0,38	0,13	2,67	3,95
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,47	0,14	0,61	2,496	0,34	0,15	3,65	2,55
Ia	C(CH ₃) ₃	CDCl ₃			-	-				
Ia	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	CD ₂ Cl ₂					0,34	0,15	3,81	2,10
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CD ₂ Cl ₂	0,49	0,11	0,60	2,56	0,35	0,11	3,60	2,62
Ia, IIa	CH ₂ CCl(CH ₃) ₂	CD ₂ Cl ₂	0,49	0,12	0,61	4,05	0,33	0,17	3,90	-
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,524	0,105	0,639	3,74	0,33	0,17	3,62	2,62
Ia, IIa	CHMeBu ¹	CD ₂ Cl ₂	0,52	0,10	0,62	2,80	0,33	0,14	2,64	3,95
Ia, IIa	CHMePr ¹	CD ₂ Cl ₂	0,52	0,11	0,63	3,10	0,34	0,14	2,99	3,62
Ia	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,55	0,03	0,58	3,735				3,04
Ia	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,526	0,104	0,630	3,742				3,29
Ia	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,525	0,106	0,631	3,741				
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CDCl ₃	0,51	0,11	0,62	3,73	0,34	0,15	3,61	2,61
Ia, IIa	(CH ₃) ₂ CH ₂	CD ₂ Cl ₂	0,51	0,11	0,62	3,74	0,33	0,15	3,62	2,62
Ia	CH(Bu) ₂	CD ₂ Cl ₂	0,52	0,09	0,61	2,67	0,33	0,14	2,59	3,71
III	H	Не указан	0,61	0,08	0,69	-				
III	H	CDCl ₃	0,50	0,17	0,67	-				
III, IV	H	CDCl ₃	0,52	0,14	0,66	-	0,34	0,15	-	-
IV	H	CD ₂ Cl ₂					0,30	0,15	-	-

Відзначимо, що, внаслідок близькості значень δ_n^I і δ_m^I в бензоатах, мультиплетні сигнали цих протонів, можуть перекриватись (особливо при запису спектру на низькочастотному приладі). Тому в деяких з наведених в [4] спектрах ПМР, записаних на приладі з робочою частотою 90 МГц (сполуки Ia і Ie), автори наводять доволі широкий (0,3-0,4 м. ч.) сумарний інтервал значень δ_n і δ_m , замість крапкових значень центрів мультиплетів. Ми навели в табл. 1 такі інтервали, однак вони неінформативні в світлі наших задач, оскільки для них неможливо визначити жодного з параметрів фрагменту А ($\Delta\delta_{o-n}$, $\Delta\delta_{n-m}$ і $\Delta\delta_{o-m}$), а лише параметр $\Delta\delta_{o-a}$, зв'язуючий фрагменти А та Б.

С другого боку, декілька дискретних величин δ_n і δ_m , одержаних на низькочастотних приладах і наведених в літературних джерелах [4], дають розрахунковий параметр $\Delta\delta_{n-m}^I$, який не підпорядковується наведеним вище закономірностям. Так, якщо для трет-бутилбензоату (Iж) параметр $\Delta\delta_{n-m}^{I_{ж}} = 0,14$ м. ч., дещо вищий за звичайне значення (0,09-0,12 м. ч.), то аналогічна величина $\Delta\delta_{n-m}^{I_o} = 0,03$ м. ч. для *n*-гексилбензоату (Io) є аномально низькою. З іншого боку, величини параметрів $\Delta\delta_{o-n}^{I_{ж}} = 0,47$ м. ч. і $\Delta\delta_{o-n}^{I_o} = 0,55$ м. ч. відповідно, для цих же сполук, навпаки, мають аномально низьке і аномально високе значення в порівнянні з середніми значеннями (0,49-0,53 м. ч.) цього параметру для інших бензоатів, (крім ізопропілбензоату, для якого $\Delta\delta_{o-n}^{I_{д}} = 0,61$ м. ч., про що було сказано вище). Можливим поясненням цього є наступне. В роботі [4], в спектрах ЯМР сполук (Iж) і (Io), які були одержані на низькочастотному приладі (90 МГц), можливо, невірно були визначені центри мультиплетів, які перекриваються, і тому неправильно були визначені величини параметру δ_n . Вірними значеннями цих величин δ_n є, на наш погляд, такі: $\delta_n^{I_{ж}} \sim 7,48$ або 7,49 м. ч., а $\delta_n^{I_o} \sim 7,54$ або 7,55 м. ч., що дозволить параметрам $\Delta\delta_{n-m}^{I_{ж}}$, $\Delta\delta_{n-m}^{I_o}$, $\Delta\delta_{o-n}^{I_{ж}}$ і $\Delta\delta_{o-n}^{I_o}$ потрапити у вищезазначені інтервали. Підтверджує таке припущення той факт, що значення третього параметра $\Delta\delta_{i-j}$, а саме, $\Delta\delta_{o-m}^I$, практично не відрізняється від середніх його величин. Цей параметр ($\Delta\delta_{o-m}^I$), як видно з наведеного нижче рисунку, є сумою розглянутих вище параметрів $\Delta\delta_{o-n}^I$ та $\Delta\delta_{n-m}^I$. Таким чином, сума $\Delta\delta_{o-m}^{I_{ж}} = \Delta\delta_{o-n}^{I_{ж}} + \Delta\delta_{n-m}^{I_{ж}}$ потрапляє, а сума $\Delta\delta_{o-m}^{I_o} = \Delta\delta_{o-n}^{I_o} + \Delta\delta_{n-m}^{I_o}$ майже потрапляє в інтервал середніх значень цього параметру, про що сказано нижче.

Відзначена вище аномально висока величина $\Delta\delta_{o-n}^{I_{д}} = 0,61$ в ізопропілбензоаті (Ie) в порівнянні з середніми значеннями $\Delta\delta_{o-n}^I$ для інших бензоатів (0,49-0,53 м. ч.) поки що не знайшла пояснення. Наявність розгалуження біля α -карбонового атому алкоксигрупи не

може слугувати логічним поясненням цього явища, оскільки у решті бензоатів - похідних вторинних спиртів, і, тим більш, у *трет*-бутилбензоата подібного збільшення параметра $\Delta\delta_{o-n}^I$ не спостерігалось.

Відзначимо також, що збільшення значення $\Delta\delta_{o-n}^o$, і в бензоаті (Id), і в бензоїлформіаті (IId) викликано тільки одним фактором, а саме - помітним зміщенням в сильне поле сигналу δ_n^d , оскільки зміщення в слабе поле сигналу δ_o^d не спостерігається.

Наступним параметром, який доцільно обговорити більш детально є параметр $\Delta\delta_{o-m}$ - різниця між найбільш слабopolьним і найбільш сильнопольним сигналами бензоїльного фрагменту А в спектрах сполук (I) та (II). Як показано вище, він є сумою вже розглянутих параметрів $\Delta\delta_{o-n}$ та $\Delta\delta_{n-m}$. Величини $\Delta\delta_{o-m}^I$, для більшості бензоатів (I), знаходяться в межах значень 0,60-0,64 м. ч., а для усіх бензоїлформіатів (II) – в межах: $\Delta\delta_{o-m}^{II} = 0,46-0,51$ м. ч. Оскільки розглянутий параметр $\Delta\delta_{o-m}$ є сумарним, то є доцільним проаналізувати вплив на його величину кожної з двох його складових, а саме, параметрів $\Delta\delta_{o-n}$ та $\Delta\delta_{n-m}$. Оскільки для усіх розглянутих сполук (I) та (II) [крім двох представлених нижче винятків (Id и Io)], ці параметри вкладаються в доволі вузькі інтервали, то, як наслідок цього, сумарний параметр $\Delta\delta_{o-m}$ також потрапляє в наведений вище досить вузький інтервал. На величини параметрів $\Delta\delta_{o-m}^d = 0,71$ м. ч. для ізопропілбензоату (Id) та *n*-гексилбензоату (Io, $\Delta\delta_{o-m}^o = 0,58$ м. ч.), що не потрапили в наведений вище інтервал (0,60-0,64 м. ч.), основний вплив здійснює аномальна поведінка параметру $\Delta\delta_{o-n}$ в першому випадку, і обох параметрів - $\Delta\delta_{o-n}$ та $\Delta\delta_{n-m}$ - в другому.

Якщо відняти від різниці $\Delta\delta_{o-m}^I$ різницю $\Delta\delta_{o-m}^{II}$, то одержимо новий параметр, який позначимо, як $\Delta\Delta\delta_{o-m}^{I-II} = \Delta\delta_{o-m}^I - \Delta\delta_{o-m}^{II}$. Обравши середні величини параметрів $\Delta\delta_{o-m}^I$ та $\Delta\delta_{o-m}^{II}$ рівними, відповідно $\sim 0,61$ м. ч. та $\sim 0,48$ м. ч., одержимо величину параметру $\Delta\Delta\delta_{o-m}^{I-II} \sim +0,13$ м. ч. Аналогічно, параметр $\Delta\Delta\delta_{o-n}^{I-II}$, похідний від параметру $\Delta\delta_{o-n}$, є рівним $\sim 0,50 - \sim 0,34 = \sim +0,16$ м. ч.

Ця остання величина більше на $\sim +0,03$ м. ч., від вказаного вище параметру $\Delta\Delta\delta_{o-m}^{I-II}$. Підкреслимо, що параметр $\Delta\delta_{o-n}$, (від якого параметр $\Delta\Delta\delta_{o-n}^{I-II}$ і є похідним), як було сказано вище, є однією з двох складових сумарного параметру $\Delta\delta_{o-m}$ (друга складова – $\Delta\delta_{n-m}$). А уявна невідповідність, коли сума менше, ніж одна з складових, відбувається тому, що друга складова сумарного параметру $\Delta\Delta\delta_{o-m}^{I-II}$, тобто параметр $\Delta\Delta\delta_{n-m}^{I-II}$, є від'ємною величиною ($\sim +0,11 - \sim +0,14 = -0,03$ м. ч.).

Подібні залежності відмічені і для бензоїльного фрагменту А в бензойній (III) та бензоїлмурашиній (IV) кислотах (див. табл. 1, 2). В

табл. 1 наведені дані трьох спектрів бензойної кислоти (III). Якщо величини δ_o^{III} добре співпадають між собою у всіх трьох спектрах, а для величин δ_n^{III} співпадіння вже гірше, то для параметру δ_n^{III} відмінність між величинами δ_n^{III} , одержаними в $CDCl_3$ [1,4] та даними з довідника [3], де розчинник не вказаний, досягає вже значення більшого, ніж 0,10 м.ч.²⁾ Відзначимо також, що *орто*-протони бензойної кислоти (III) поглинають в суттєво більш слабкому полі, ніж ті ж *орто*-протони бензоатів (I). Можливо також, що враховуючи вищесказане, поглинання і *пара*-протонів в бензойній кислоті (III) відбувається в більш слабкому полі, ніж в бензоатах (I). Що стосується *мета*-протонів в бензойній кислоті (III) та усіх трьох типів протонів в бензоїлмурашиній кислоті (IV), то вони поглинають приблизно там же, де і відповідні протони бензоатів (I) и бензоїлформіатів (II). Різностні параметри $\Delta\delta_{i-j}^{III}$ и $\Delta\delta_{i-j}^{IV}$ приблизно відповідають аналогічним параметрам $\Delta\delta_{i-j}^I$ та $\Delta\delta_{i-j}^{II}$.

Далі розглянемо два вибраних нами різностних параметра $\Delta\delta^H$, які включають в себе сигнали аліфатичних протонів з фрагменту Б. Це: а) різниця хімічних зсувів між найбільш слабopolьним сигналом протонів ароматичного ядра [(фрагмент А), сигнал *орто*-протону (δ_o), та сигналом протону групи О-СНR- (δ_a) з фрагмента Б, та б) різниця між сигналами двох протонів фрагмента Б, а саме, δ_a і δ_β . Позначимо ці параметри, відповідно, як $\Delta\delta_{o-a}$ і $\Delta\delta_{a-\beta}$.

Звичайно сигнал δ_a є найбільш слабopolьним з усіх сигналів аліфатичних груп, тому параметр $\Delta\delta_{o-a}$ був вибраний, як різниця між найбільш слабopolьними сигналами фрагментів А і Б. Винятком є тільки сполука (IIIr), в якій найбільш слабopolьними аліфатичними сигналами є поглинання протонів подвійного зв'язку C=C.

Оскільки у всіх вивчених нами бензоатах (I) та бензоїлформіатах (II) алкільні фрагменти суттєво розрізняються за структурою, доцільно порівнювати між собою тільки пари сполук (I) і (II) з тою ж самою аліфатичною групою. Ми маємо 10 таких пар в табл. 1, причому 5 з них являють собою спектри сумішей сполук (I та II). Як було вказано раніше [1], цей фактор є перевагою при порівнянні усіх обговорюваних спектральних параметрів, оскільки вони одержані з одного спектру.

Параметр $\Delta\delta_{o-a}^I$ в бензоатах (I) суттєво вищий, ніж $\Delta\delta_{o-a}^{II}$ в бензоїлформіатах (II), і розрахована середня різниця $\Delta\Delta\delta_{o-a}^{I-II}$ дорівнює $0,12 \pm 0,04$ м. ч. Цю величину можна розглядати, як різницю, де зменшуваним є параметр $\Delta\delta_{o-a}^{I-II}$, який має позитивне значення, а від'ємним - $\Delta\delta_a^{I-II}$. Останній параметр менше ніж нуль, оскільки сигнал δ_a^{II} є більш слабopolьним, ніж сигнал δ_a^I , і тому виявляється, що різниця $\Delta\Delta\delta_{o-a}^{I-II}$ має більшу величину, ніж зменшуване $\Delta\delta_o^{I-II}$.

Параметр $\Delta\delta_{\alpha-\beta}^{\text{II}}$ в бензоїлформіатах (II), як видно з табл.1, навпаки, вище за той же параметр $\Delta\delta_{\alpha-\beta}^{\text{I}}$, в бензоатах (I), тобто $\Delta\delta_{\alpha-\beta}^{\text{I-II}} < 0$. Це відбувається, в основному, за рахунок того, що, як було сказано вище, сигнал $\delta_{\alpha}^{\text{I}}$, знаходиться в більше сильному полі, ніж $\delta_{\alpha}^{\text{II}}$, в той час, як величини $\delta_{\beta}^{\text{I}}$ і $\delta_{\beta}^{\text{II}}$ близькі між собою.

Наведемо результати розгляду сигналів протонів фрагменту А в наочній графічній формі. Для цього з даних табл. 1 визначимо середні величини параметрів δ_o^{I} , δ_n^{I} та δ_m^{I} в спектрах бензоатів (I) [за винятком сполук (Ia, Id, Ie та Io), які не вкладаються в визначений вище ряд] та параметрів δ_o^{II} , δ_n^{II} та δ_m^{II} в спектрах бензоїлформіатів (II) і порівняємо їх між собою.

Ці усереднені параметри, розраховані з точністю до 0,005 м. ч., для бензоатів (I) є рівними: $\delta_o^{\text{Icp}} = 8,035$, $\delta_n^{\text{Icp}} = 7,525$, $\delta_m^{\text{Icp}} = 7,415$ м. ч., а для бензоїлформіатів (II) відповідно, $\delta_o^{\text{IIcp}} = 7,980$, $\delta_n^{\text{IIcp}} = 7,640$, $\delta_m^{\text{IIcp}} = 7,490$ м. ч.

Зобразимо схематично в однаковому масштабі сигнали кожного з 3 типів протонів ароматичного фрагменту А обох порівнюваних спектрів сполук (I) та (II) у вигляді прямих ліній, що співпадають з центрами мультиплетів. Висоту сигналу кожного типу протонів виберемо довільно, але пропорційно кількості атомів гідрогену цього типу. Тоді сигнали *орто*- та *мета*-протонів будуть однаковими за висотою і в два рази вищими, ніж сигнал *пара*-протонів. Розташуємо другий спектр нижче першого на довільній, але зручній для наочності малюнка відстані, і спрямуємо сигнали цього спектру у протилежний бік (вниз) сигналам першого спектра, які направлені вгору. З'єднаємо пунктирними лініями крапки на осі абсцис, з яких відновимо перпендикулярні лінії однотипних сигналів, наприклад, два сигнали *орто*-протонів в кожному з спектрів, що порівнюються. Так само зробимо з сигналами *мета*- і *пара*-протонів.

З'єднавши дві лінії, які є сигналами кожного з 3 типів протонів в одному спектрі (наприклад, сигнали δ_i і δ_j), паралельною осі абсцис тонкою лінією, обмеженою стрілками, одержимо в графічному вигляді параметр $\Delta\delta_{i-j}$. Аналогічним чином можна з'єднати відповідні лінії в двох спектрах і одержати в графічному вигляді різні параметри $\Delta\delta_j^{\text{I-II}}$.

З рисунку наочно видна відмінність структури спектрів ЯМР бензоатів (I) та бензоїлформіатів (II). Так, через те що в бензоатах (I) *орто*-протони поглинають в більш слабкому полі, ніж *орто*-протони в бензоїлформіатах (II), а для *мета*- та *пара*-протонів характерно протилежне, спектр арильного фрагменту бензоїлформіатів (II) є більш компактным, ніж спектр бензоатів (I). Ця обставина, а також відмічені вище закономірності поведінки параметрів $\Delta\delta_{i-j}$ та $\Delta\delta_j^{\text{I-II}}$, наочно зображені на рисунку, дозволяють в недостатньо визначених

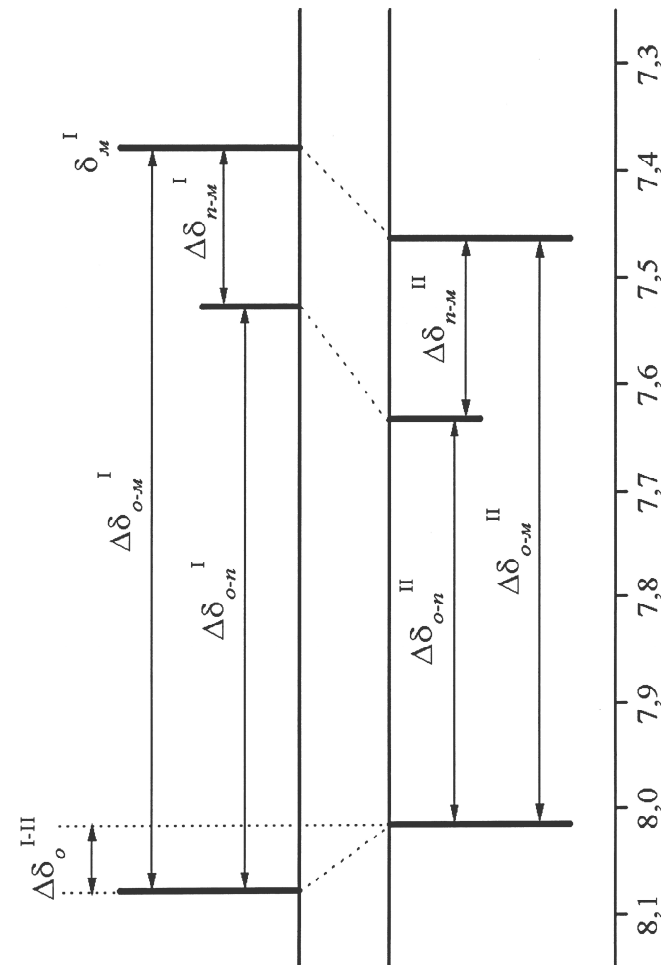


Рис. Схематичне зображення фрагмента спектрів ЯМР ^1H бензоатів (I) і бензоїлформіатів (II)

випадках з високою ступінню імовірності за спектром ЯМР невідомого естеру приписувати структуру або бензоату (I), або бензоїлформіату (II).

Крім того, відмінність від очікуваних на основі наших узагальнень значень деяких параметрів δ_i , δ_j , $\Delta\delta_{i-j}$ та подібних до них, дозволяє сумніватись в коректності величин цих параметрів, і може слугувати вказівкою на бажаність їх перевірки.

Таким чином, показано, що дійсно мають місце загальні спектральні параметри (δ , $\Delta\delta$) протонів фенільного ядра в спектрах

ПМР, як для класу алкілбензоатів (I), так і для класу алкілбензоїлформіатів (II). Ці параметри, як наочно видно з рисунка, суттєво розрізняються між собою і відрізняються від аналогічних параметрів інших бензоїлвмісних сполук [2].

¹⁾ Спектри ЯМР, записані в загальнорозповсюджені нині розчиннику зовсім іншого хімічного класу - ДМСО- d_6 , дуже суттєво відрізняються від спектрів ЯМР тої же речовини, які записані або в $CDCl_3$, або в CD_2Cl_2 . Тому на нашу думку не є доцільним порівнювати спектри, одержані в ДМСО- d_6 , зі спектрами, одержаними в $CDCl_3$ або в CD_2Cl_2 .

²⁾ Ми не виключаємо, що в довіднику [3] наведене (через помилки авторів або друкарні) помилкове значення параметру δ_n^{III} . Можливо, правильною повинна бути величина 7,61 м.ч. – в цьому випадку дані всіх трьох спектрів бензойної кислоти (III) будуть добре узгоджені між собою.

ЛІТЕРАТУРА

1. Шибанов В.В., Мизюк В.Л., Кобрин Л.О. Бензоаты и бензоилформиаты – побочные продукты синтеза фотоинициаторов 2,2-диалкил-1-арилэтанов // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – Вып. 5-6. – С. 16–50.
2. Мизюк В.Л., Шибанов В.В., Маршалок И.И. α, α -Диалкоксиарилкетоны и родственные соединения. II. Особенности спектров ЯМР 1H и ^{13}C некоторых ацеталей фенилглиоксала // Журн. орг. химии. – 1994. – Т.30. – Вып.4. – С. 601-611.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 544 с.
4. Spectral Database for Organic Compounds. [National Institute of Advanced Industrial Science and Technology \(AIST\)](http://www.aist.go.jp), Japan. <http://www.aist.go.jp>.

ЗМІСТ

В.М.Найдан, Г.Д. Найдан, В.В.Смалиус, О.Ю. Фесак ВЗАЄМОДІЯ НЕНАСИЧЕНИХ СПОЛУК З СОЛЯМИ АРИЛДІАЗОНІУ В ПРИСУТНОСТІ НЕЙТРАЛЬНИХ НУКЛЕОФІЛІВ.....	3
Найдан В.М., Найдан Г.Д., Смалиус В.В., Найдан О.В. ВЗАЄМОДІЯ АКРИЛОНІТРИЛУ, СТИРОЛУ, БУТАДІЄНУ І ІЗОПРЕНУ З ТРИЗАМІЩЕНИМИ ЖИРНО-АРОМАТИЧНИМИ ТРИАЗЕНАМИ.....	13
В.М.Найдан, В.В. Смалиус ДІАЗОРЕАКЦІЇ З 1-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-1,3-БУТАДІЄНАМИ.....	20
В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, С. Г. Юхимук ВЗАЄМОДІЯ СТИРОЛУ З 1-АРИЛ-3,3-ДИМЕТИЛ-1- ТРИАЗЕНАМИ В ПРИСУТНОСТІ SO_2 І ОПТИЧНА АКТИВНІСТЬ ПРОДУКТІВ РЕАКЦІЇ.....	28
В.М.Листван, В.В.Листван, А.М.Шекель АЛКІЛІДЕНФОСФОРАНИ: СИНТЕЗ, РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ, ПРЕПАРАТИВНІ МОЖЛИВОСТІ.....	32
Я.Г.Бальон, О.В.Сімуров ДЕЯКІ ДОСЯГНЕННЯ У СИНТЕЗІ ТИРЕОЇДНИХ ГОРМОНІВ.....	43
Я.Г. Бальон, О.В.Сімуров СИНТЕЗ ТА БІОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦУКРОЗАМІННИКІВ	54
Ф.Ф. Боєчко, Л.О. Боєчко, І.В. Шмиголь ЗАСТОСУВАННЯ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ ДЛЯ ІДЕНТИФІКАЦІЇ БІЛКОВИХ ФРАКЦІЙ РІДИН ОРГАНІЗМУ, РОЗДІЛЕНИХ МЕТОДАМИ ЗОНАЛЬНОГО ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ НА ТВЕРДИХ НОСІЯХ.....	64
А.С. Сегеда, Р.Л. Галаган ВИКОРИСТАННЯ ТИТАН ІНДІКАТОРНОГО ІНДИКАТОРНОГО ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ ХРОМУ(VI).....	76
А. С. Сегеда, С. В. Мамуня НОВІ ІНДИКАТОРНІ ЕЛЕКТРОДИ В АМПЕРОМЕТРИЧНОМУ ТИТРУВАННІ З ДВОМА ІНДИКАТОРНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ	86