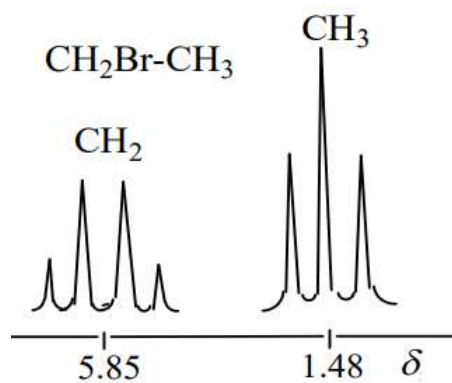


О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош, Т.І.Савчук, С.І.Корольчук

**Методичні рекомендації  
до вивчення теми «Спектроскопія ЯМР»  
з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»**

**для студентів спеціальностей 102 «Хімія»,  
014 «Середня освіта (Хімія)»**





**ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, ЕКОЛОГІЇ ТА ФАРМАЦІЇ  
Кафедра хімії та технологій**

**О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош, Т.І.Савчук, С.І.Корольчук**

**Методичні рекомендації  
до вивчення теми «Спектроскопія ЯМР»  
з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»**

**для студентів спеціальностей 102 «Хімія»,  
014 «Середня освіта (Хімія)»**

**Луцьк  
2021**



УДК 544

Ю83

*Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки  
(протокол №5 від 27.03.2021 р.)*

**Укладачі: к.ф.-м.н. Юрченко О.М., к.х.н. Кормош Ж.О.,  
к.х.н. Савчук Т.І., к.х.н. Корольчук С.І.**

*Рецензенти: к.х.н., доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету Шемет В.Я.  
кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної хімії та фармації ВНУ імені Лесі Українки Супрунович С.В.*

Ю83           Методичні рекомендації до вивчення теми «Спектроскопія ЯМР» з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини» для студентів спеціальностей 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)» / Укладачі доц. Юрченко О.М., проф. Кормош Ж.О., доц. Савчук Т.І., доц. Корольчук С.І. – Луцьк: ФОП Іванюк В.П. – 104с.

Анотація: дане видання містить передмову, теоретичні відомості, питання та завдання для самопідготовки та контролю знань, задачі на ідентифікацію речовин на основі спектрів ЯМР.

Рекомендовано студентам спеціальностей 102 «Хімія» та 014 «Середня освіта (Хімія)».

УДК 544

Ю83

© Юрченко О.М., Кормош Ж.О.,  
Савчук Т.І., Корольчук С.І. 2021

## ПЕРЕДМОВА

Явище ядерного магнітного резонансу (ЯМР), відкрите в 1945 р Ф. Блох і Е.Парселлом (Нобелівська премія з фізики, 1952 г.) лягло в створення нового виду спектроскопії, що є сьогодні одним з найбільш інформативних методів дослідження структури і динамічних перетворень молекул, міжмолекулярних взаємодій, механізмів хімічних реакцій і кількісного аналізу речовин.

Простота приготування зразків, швидкість дослідження і висока інформативність спектрів ЯМР зробили цей вид спектроскопії одним з найбільш важливих експрес-методів аналізу органічних сполук.

В методичних рекомендаціях до вивчення теми «Спектроскопія ЯМР» подана загальна характеристика методу ЯМР (характеристика магнітних ядер, взаємодія магнітних моментів ядер з магнітним полем, умови ядерного магнітного резонансу, основне рівняння ЯМР). Розглянуто способи реєстрації сигналу ЯМР, характеристики приладів ЯМР (чутливість та роздільна здатність, робоча частота), розчинники в ЯМР та вимоги до них. Детально проаналізовано основні характеристики ЯМР спектрів (хімічне зміщення сигналу ЯМР, константа екранування ядер, діаманітний та парамагнітний вклади в константу екранування, одиниці вимірювання хімічного зсуву в спектроскопії ЯМР). Розглянуто залежність хімічного зсуву від будови речовин, можливість використання хімічного зсуву в структурних дослідженнях. Проаналізовано спін-спінову взаємодію, її прояв в спектрах ЯМР, мультиплетність сигналів ЯМР, правила розщеплення ЯМР сигналів першого порядку, константи спін-спінової взаємодії (КССВ), їх класифікацію в залежності від кількості зв'язків між магнітними ядрами. Подано аналіз типових спектрів ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ .

Наведено запитання і завдання для самопідготовки та контролю знань за темою «Спектроскопія ЯМР». Завдання полягають у встановленні будови речовини на основі їх  $^1\text{H}$  і  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрів.

## Теоретичні відомості

### ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МЕТОДУ ЯМР

Сигнали ядерного магнітного резонансу (ЯМР) вперше були отримані Ф. Блохом в Стенфордському університеті на протонах води (1945 р). В даний час спектроскопія ЯМР високого розрізнення є найбільш інформативним методом дослідження будови органічних сполук.

Найчастіше використовують спектрометри з резонансними частотами для протонів 60, 80, 90, 100, 200, 300, 500 МГц в яких магнітне поле ( $H_0$ ) створюється з допомогою надпровідного соленоїда, що працює при температурі рідкого гелію.

Метод ЯМР спектроскопії ґрунтується на існуванні дискретних рівнів електромагнітної природи. Відомо, що кожен атом містить позитивно заряджене ядро, заряд якого кратний заряду протона. Ядро обертається навколо своєї осі і, отже, має власний момент кількості руху, званий спіном ( $I$ ), який характеризується квантовим числом  $m_s$ . Воно може приймати значення 0, 1/2, 1, 3/2, 2 і т.д.

Ядра атомів, які мають парний заряд і парне масове число не мають спіна і не володіють магнітним моментом ( $I = 0$ ), а тому не дають сигналів ЯМР. Ядра, масове число яких парне, а заряд непарний мають цілий спін ( $I = 1, 2, 3$  і т.д.). Наприклад,  $^2\text{H}$ ;  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ).

Якщо заряд і масове число ядра непарні, то спін ядра напівцілий. Серед цієї групи ядер найлегше дослідити за допомогою методу ЯМР, ті спін яких дорівнює 1/2 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ). Такі ядра володіють магнітним моментом ( $\mu$ ) і в зовнішньому магнітному полі можуть приймати будь-яку з  $(2I+1)$  орієнтацій, які визначаються магнітним квантовим числом  $m_I$ , і підпорядковуються правилу квантування.

Таблиця 1.

Узагальнення значень спінового квантового числа  
залежно від кількості протонів і нейтронів у ядрі

Кількість протонів	Кількість нейтронів	Спінове квантове число, $I$
Парна	Парна	0
Не парна	Не парна	1, 2, 3 ...
Парна	Не парна	1/2, 3/2, 5/2 ...
Не парна	Парна	1/2, 3/2, 5/2 ...

## ЧУТЛИВІСТЬ ДО РІЗНИХ ЯДЕР

Для ЯМР аналізу придатні лише ядра з не нульовим спіном. Чутливість експерименту прямопропорційна до абсолютного значення гіромагнітного співвідношення (специфічна характеристика кожного ізотопу) та природнього вмісту досліджуваних ядер. Також важливий вплив на чутливість має числове значення ядерного спіну. Чутливість експерименту до ядер зі спіном рівним 1/2 (так звані дипольні ядра) зазвичай є вищою ніж до ядер зі спіном більшим ніж 1/2 (так звані квадрупольні ядра) через швидку (зазвичай) релаксацію останніх, а також через розширення і ускладнення ЯМР сигналу за рахунок квадрупольних взаємодій.

Таблиця 2.

Характеристики ізотопів та можливості їх застосування для аналізу структури методом ЯМР

Ізотоп	Природний вміст (%)	Спін	Гіромагнітне співвідношення, $\gamma_n$ ( $10^6 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ )	Застосування для аналізу структури	Частота на 7 T (MHz)	Відносна чутливість
$^1\text{H}$	99,984	1/2	267,522	найширше	300,13	1
$^2\text{H}$	0,016	1	41,065	рідко	46,07	0,00965
$^{10}\text{B}$	18,8	3	28,740	рідко	32,25	0,0199
$^{11}\text{B}$	81,2	3/2	85,84	рідко	96,29	0,165
$^{12}\text{C}$	98,9	0		неможливе		
$^{13}\text{C}$	1,1	1/2	67,282	часто	75,47	0,0159
$^{14}\text{N}$	99,64	1	19,331	дуже рідко	21,68	0,00101
$^{15}\text{N}$	0,37	1/2	-27,116	аналіз білків	30,41	0,00104
$^{16}\text{O}$	99,76	0		неможливе		
$^{19}\text{F}$	100	1/2	251,662	спецзадачі, аналіз	282,40	0,834
$^{28}\text{Si}$	92,28	0		неможливе		
$^{29}\text{Si}$	4,70	1/2	-53,190	рідко	59,63	0,0785
$^{31}\text{P}$	100	1/2	108,291	рідко	121,49	0,0664



## ВЗАЄМОДІЯ ЗОВНІШНЬОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ З ЯДРАМИ

Обертання зарядженого ядра створює магнітне поле, напрямлене вздовж осі обертання. Таким чином, ядро діє як крихітний магніт з магнітним полем. Якщо помістити магнітне ядро в поле постійного магніту, то магнітне ядро буде взаємодіяти з цим полем, певним чином орієнтуючись в просторі (рис. 1).

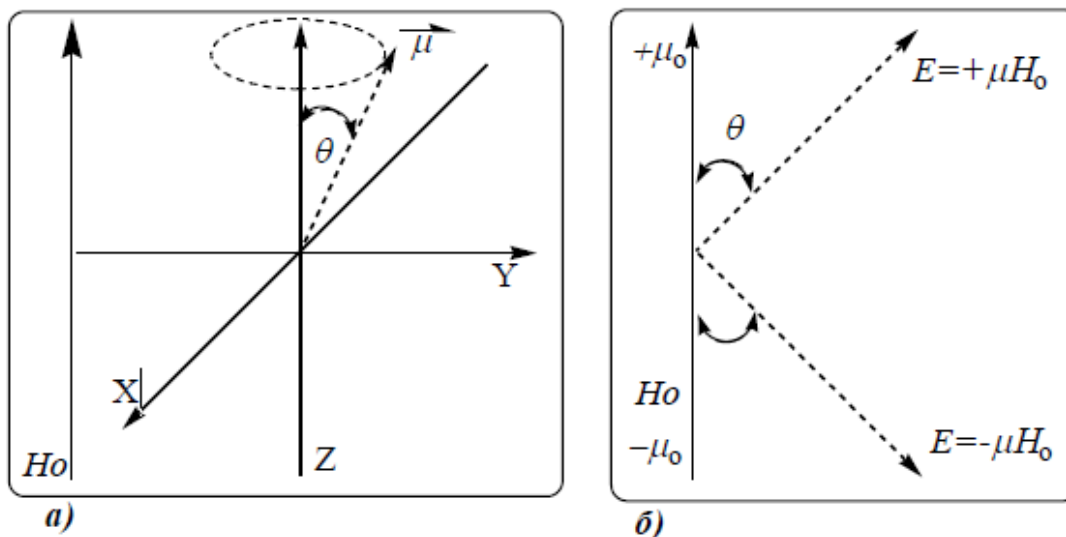


Рис. 1 а) Обертання магнітного моменту навколо направляючої  $H_0$ ;  
б) дозволений напрямок магнітного моменту ядра з  $I = 1/2$  для  $^1\text{H}$

При накладанні зовнішнього магнітного поля ( $H_0$ ) відбувається розщеплення магнітних рівнів ядра. Так, для ядер Гідрогену (протона,  $I = +1/2$ ) можливі дві орієнтації, що відрізняються за енергією (за полем і проти поля). Стан протонів відрізняється тільки при взаємодії із зовнішнім полем у відповідності з можливістю цих ядер знаходитися в двох енергетичних станах з  $I = +1/2$  (орієнтація спінів частини ядер за полем) і  $I = -1/2$  (орієнтація проти поля). В результаті з'являються два енергетичних рівня  $E_1$  і  $E_2$  (рис. 2). При нормальних умовах заселеність основного рівня ( $E_1$ ) з  $I = +1/2$  трохи вище, ніж рівня з  $I = -1/2$ . Різниця в заселеності рівнів  $E_1$  та  $E_2$  невелика, вона визначається статистикою Больцмана і становить для ядер  $^1\text{H}$   $10^{-5}$  від загального числа магнітних ядер в зразку. Це пов'язано з тим, що енергія теплового руху значно вище, ніж  $\Delta E$ . При поглинанні енергії змінного магнітного поля ( $H_1$ ) відбувається вирівнювання заселеності обох рівнів за рахунок переходу надлишкової частини ядер з нижчого рівня на вищий. Це відбувається якщо в магнітне поле ( $H_0$ ) поміщають досліджувану речовину, що

містить ядра  $^1\text{H}$ , і діють на неї високочастотним електромагнітним полем; при певному значенні частоти ( $\nu_0$ ) відбудеться поглинання кванта енергії ( $\Delta E$ ) відповідного переходу  $E_1 \rightarrow E_2$ .

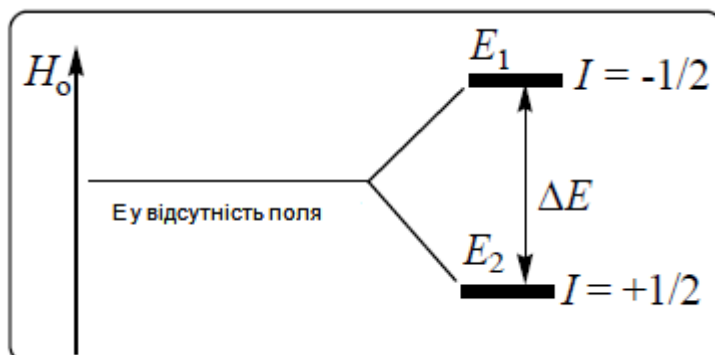


Рис. 2. Енергетичні рівні ядер  $^1\text{H}$  при взаємодії із зовнішнім магнітним полем

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 - \chi)$$

де  $\chi$  - об'ємна магнітна сприйнятливність речовини;

$\gamma$  - гіромагнітне ставлення - величина характерна для кожного сорту ядер і пов'язане з магнітним моментом і спіном ядра співвідношенням

$$\gamma = \frac{\mu}{\rho}$$

Поглинання енергії буде зафіксовано детектором у вигляді сигналу ЯМР. В методі ЯМР реєструється енергія випромінювання при поверненні ядер в початковий стан. Різниця в енергіях між рівнями ( $\Delta E$ ) залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля ( $H_0$ ) і від магнітного моменту ядра. Чим вище напруженість магнітного поля приладу (ЯМР спектрометра), тим більша різниця в енергіях між рівнями і тим інтенсивніше сигнал, який отримується і реєструється. Таким чином, сигнал ЯМР з'являється в результаті переорієнтації спіна ядра, рівнозначного переходу з одного рівня на інший, внаслідок чого поглинається або виділяється енергія у вигляді кванта електромагнітного випромінювання з частотою  $\nu$

$$\nu = \Delta E / h \text{ (формула Бора),}$$

звідси

$$\Delta E = h\nu \text{ або } E = \mu H_0.$$

Іншими словами, певній напруженості магнітного поля повинна відповідати певна величина енергії радіочастотного діапазону змінного магнітного поля, яка і зумовлює переорієнтацію спіна протона. Самочинна, без зовнішнього впливу переорієнтація спіна ядра в магнітному полі - явище малої ймовірності. Тому очевидно, що для спостереження ЯМР крім системи магнітних ядер необхідно мати постійний магніт, який створює зовнішнє магнітне поле ( $H_0$ ) і джерело радіочастотного поля ( $H_1$ ). Схема спектрометра ЯМР повинна включати джерело однорідного магнітного поля ( $H_0$ , потужний магніт), генератор високочастотного змінного електромагнітного поля з частотою  $\nu_0$  і детекторний пристрій. Умову резонансу можна досягти або шляхом плавної зміни напруженості магнітного поля при постійній частоті генератора (розгортка за полем), або зміною частоти при постійному значенні напруженості (розгортка за частотою). У сучасних приладах реалізується останній принцип.

Таким чином, спектроскопія ЯМР ґрунтується на взаємодії електромагнітного випромінювання з енергією  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  еВ з поміщеною в постійне магнітне поле речовиною, що містить атоми елементів, ядра яких мають спіні  $J = 1/2$ . Найбільшого поширення набула спектроскопія магнітного резонансу на ядрах атомів Гідрогену - спектроскопія протонного магнітного резонансу (ПМР) або ЯМР<sup>1</sup>H. Тому основні поняття і застосування ЯМР спектроскопії будуть розглянуті на прикладі ПМР.

Основними параметрами ЯМР спектроскопії, яка дозволяє досліджувати структуру органічних сполук, є хімічний зсув (гаус)  $\delta$  і константа спіні-спінової взаємодії  $J$  (КССВ).

### **ЯМР <sup>1</sup>H. ХІМІЧНИЙ ЗСУВ.**

Спектр ЯМР<sup>1</sup>H являє собою систему сигналів протонів Гідрогену (у вигляді піків) в певній області спектра. Положення сигналів протонів залежить від багатьох факторів.

Для прикладу розглянемо спектр ЯМР суміші сполук рис. 3. Як стандарт (еталон) в спектроскопії ЯМР використовують сигнал протонів тетраметилсилана (ТМС), хімічний зсув якого приймається рівним нулю.

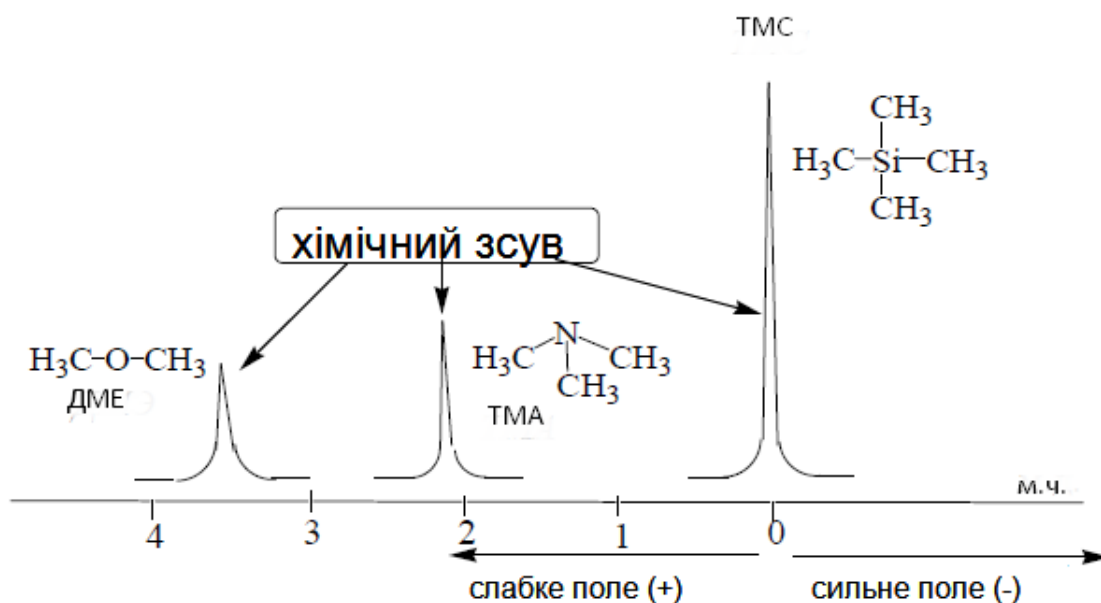


Рис.3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  еквімолярної суміші:  
 ТМС ( $\delta$ , 0 м.ч.); ТМА ( $\delta$ , 2.12 м.ч.); ДМЕ ( $\delta$ , 3.27 м.ч.)

Можливе застосування і інших доступних дейтерованих речовин: циклогексана, бензену, хлороформу, гексаметилдисілоксана (ГМДС) значення хімічних зсувів яких по відношенню до ТМС відомі.

Хімічним зсувом називають різницю між сигналами еталона і досліджуваної речовини (рис. 3). Величина хімічного зсуву визначається як частка від ділення величини хімічного зсуву на робочу частоту приладу

$$\delta = \Delta \nu / \nu_0 \cdot 10^6$$

де  $\Delta \nu$  - відстань від спостережуваного сигналу до еталонної лінії спектра, що вимірюється в Гц.

Положення сигналу ( $\delta$ ) може бути виражено в одиницях частоти  $\nu$  Герцах (Гц) або безмірних одиницях напруженості ( $H_0$ ) магнітного поля - мільйонних частках (м.ч.).

1 м.ч. = 60 Гц (при напруженості приладу 60 МГц).

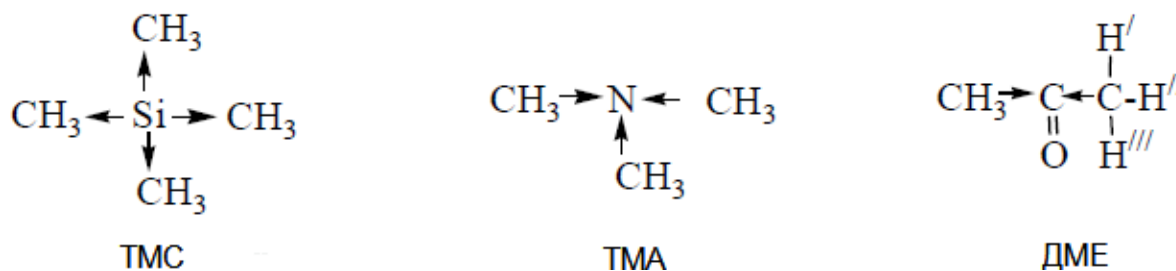
Якщо сигнал досліджуваного протона знаходиться в більш слабкому полі, ніж сигнал ТМС, то  $\delta$  має знак плюс, в більш сильному знак мінус (рис. 3). Цю різницю резонуючих частот можна виміряти

дуже точно. Для хімічних зсувів були введені дві шкали  $\delta$  і  $\tau$ . Діапазон  $\delta$  шкали 20 м.ч.;  $\tau = 10 - \delta$ . В даний час застосовується шкала  $\delta$ .

Хімічний зсув в спектрі ЯМР дозволяє відрізнити всі хімічно нееквівалентні протони і, отже, є важливим параметром, що містить інформацію про будову речовини, тому що дає можливість визначити наявність тієї чи іншої гідрогенвмісної групи в органічній сполуці.

Сигнали протонів Гідрогену, в залежності від їх природи, мають певне положення в області спектру, інтенсивність і форму.

Положення хімічного зсуву. Поява сигналу протона Гідрогена в тій чи іншій області спектра залежить від: екранування протона, від електронегативності заступників, типу гібридизації атома Карбону, при якому знаходиться протон, молекулярних магнітних полів, просторової взаємодії атомів.



Екранування. Розглянемо ЯМР спектр тетраметилсилану  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  (ТМС), триметиламіну  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  (ТМА), диметилового етеру  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (ДМЕ) (Рис. 3). Всі ці сполуки містять однотипні метильні групи. Протони  $\text{CH}_3$  групи еквівалентні між собою і з протонами інших метильних груп, а отже матимуть тільки один сигнал. Однак в спектрах ЯМР цих сполук протони однотипних метильних груп мають різні значення хімічного зсуву. Величина хімічного зсуву залежить від ступеня екранування ядра електронами і електронегативності сусідніх атомів і груп. Таке явище отримало назву ефекту «електронегативності». Ядра атомів водню метильної групи ТМС більш екрановані, ніж протони ТМА і ДМЕ, що пов'язано з електроноакцепторними властивостями атома Нітрогену і кетогрупи, а Силіцій має електронодонорні властивості. Сигнали протонів  $\text{CH}_3$  груп, пов'язаних з електронодонорним атомом виходять в більш сильному, а пов'язаних з електронегативними групами в більш слабкому полі, причому, чим

більше зміщення електронної густини, тим в більш слабкому полі виходить сигнал.

Таким чином, в молекулах на величину екранування ядер впливають, як власні електрони даного атома, так і електрони сусідніх томів, а саме локальні поля, обумовлені рухом електронів у сусідніх атомів, і поля, створені міжатомними струмами.

Екранування ядра виражається через константу екранування ( $\delta$ ), яка має суттєвий вплив на розташування сигналу протонів в спектрі  $\delta = H_0(\sigma_{\text{ет}} - \sigma)$ , де  $H_0$  - резонансне поле протонів еталонної сполуки ТМС  $\delta = 10^6(\sigma_{\text{ет}} - \sigma)$ .

Константа екранування характеризує оточення ядра. Чим більше електронна густина навколо ядра Гідрогену, тим більша його константа екранування (магнітне екранування), а отже тим більшим буде його хімічний зсув в область сильного поля. Акцепторні групи будуть зменшувати константу екранування і тому протони, розташовані поруч з ними, будуть мати сигнали в слабкому полі. Звідси випливає, що сигнали більш екранованих ядер протонів знаходяться в більш сильному полі, і навпаки (рис. 3).

Протони, що входять до складу однієї молекули, але відрізняються природою сусідніх атомів або груп, також відрізняються ступенем екранування. Кожен нееквівалентний протон в молекулі органічної сполуки буде мати свій сигнал. Наприклад, молекула метилового спирту має чотири протона Гідрогену. Протони метильної групи еквівалентні, а отже будуть проявлятися в спектрі ЯМР одним сигналом (рис. 4). Протон Н\* оксигрупи не еквівалентний протонам метильної групи, тому він буде мати в спектрі свій власний сигнал. Таким чином спектр ЯМР метилового спирту буде містити два сигнали, а етилового спирту три сигналу (три нееквівалентних типи протонів:

- 1) протони метильної групи ( $\text{CH}_3$ ),
- 2) протони метиленової групи ( $\text{CH}_2$ ),
- 3) протон гідроксильної групи (Н\*).

Ядра атомів Гідрогену оксигрупи менш екрановані, ніж ядра метильної і метиленової груп і тому розташовуються в більш слабкому полі.

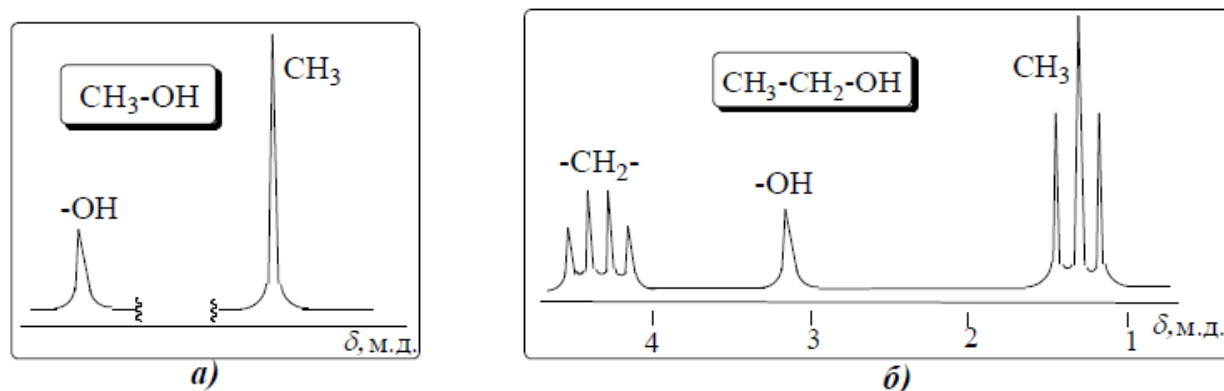


Рис. 4. Спектри ЯМР<sup>1</sup>H: а) метилового і б) етилового спирту

Крім ефекту «електронегативності» на константу екранування може впливати магнітна анізотропія. Електронне екранування не однакове вздовж різних напрямків в молекулі, тобто анізотропне. Воно може приводити або до екранування, або до дезекранування ядер, тому такі міжатомні струми називаються парамагнітним або діамагнітними. Діамагнітні струми зменшують локальне поле, зсуваючи сигнали протонів в область слабких полів, парамагнітні, навпаки, збільшують його, зсуваючи сигнал в область сильних полів.

Кільцеві струми, що виникають в молекулі при русі її в постійному магнітному полі ( $H_0$ ), особливо ефективні при наявності в ній рухливих електронів  $\pi$ -зв'язку. Кожен такий зв'язок утворює «конус анізотропії» і впливає на хімічний зсув віддалених від нього магнітних атомів (рис. 5).

Магнітна анізотропія характерна для окремих зв'язків і для молекули в цілому.

Так, зсув сигналу протонів ацетилену на 2.96 м.ч. в більш сильне поле порівняно з сигналами етилену ( $\delta = 5.84$  м.д.), пояснюється екранованим впливом парамагнітних струмів потрійного зв'язку (табл. 14).

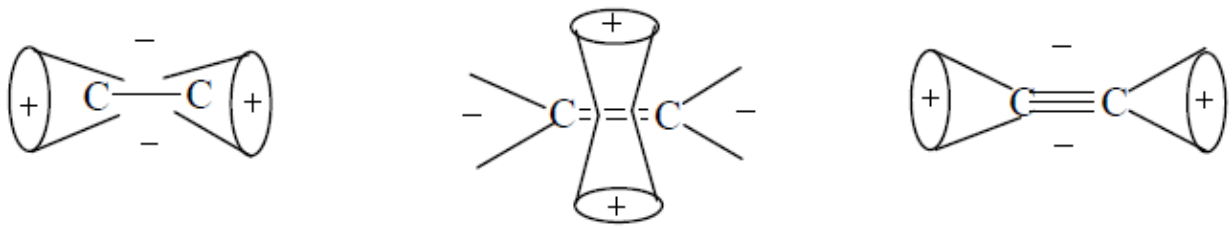


Рис. 5. Якісна картина впливу магнітної анізотропії груп на екранування.

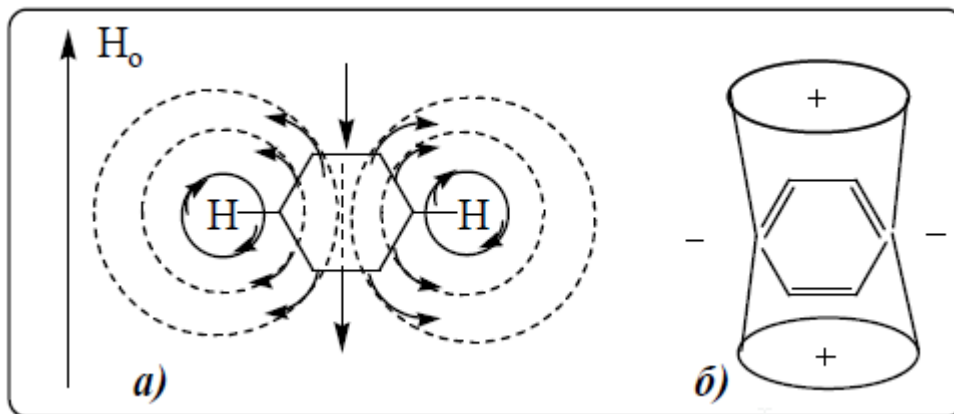


Рис. 6. а) Анізотропне магнітне поле, що виникає в молекулі бензену, б) конус анізотропії для бензену (- область дезекранування, + область екранування).

При відносно невеликому діапазоні зміни хімічного зсуву протонів внесок від анізотропії може бути досить істотним в ЯМР спектроскопіїю. Особливо це проявляється в протонах ароматичних сполук. В ароматичних молекулах під дією магнітного поля виникають діамагнітні кільцеві струми, які створюють в напрямку, перпендикулярному площині бензольного кільця, послаблююче магнітне поле (рис. 6). Протони при ароматичних атомах Карбону знаходяться в області дезекранування конуса анізотропії (ефект кільцевих струмів) і тому резонують в більш слабкому полі ( $\delta = 7-9$  м.ч.), ніж при звичайному C = C зв'язку (4-7 м.ч.).



Таблиця 3.

## Хімічні зсуви протонів

Тип протонів	$\delta$ , м.д.	Тип протонів	$\delta$ , м.д.
CH <sub>3</sub> -R	0.9-1	R-C $\equiv$ C-H	2.5-3.0
R-CH <sub>2</sub> -R <sup>1</sup>	1.3-1.5	-HC=CH-CH <sub>3</sub>	1.8
R <sup>1</sup> -CH(R <sup>2</sup> )(R <sup>3</sup> )	2-2.5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	6.5-8.5
-HC=CH <sub>2</sub>	4.5-6.5	-C(O)H	9.7-10.5
-HC=CH-R	4.5-8.0	R-C(O)CH <sub>3</sub>	1.8-2.2
R-NH <sub>2</sub>	3.5-4.8	R-OH феноли спирти кислоти	4-10
R-CH <sub>2</sub> -X	3.2-3.7		1-5
R-O-CH <sub>3</sub>	3.8		9-12

Електронний вплив індуктивного і мезомерного ефектів заступників на величину хімічного зсуву. Цей вплив може визначатися різними індуктивними ефектами гетероатомів. Як відомо, індуктивний ефект швидко згасає в міру віддалення від гетероатома. Індуктивний ефект може передаватися і через простір, якщо в молекулі є електроноакцепторні заступники C = O, C-O, N = O, C-Hal, які викликають поляризацію зв'язків C-H, приводячи до зміщення хімічних зсувів протонів в слабке поле.

Індуктивний ефект через простір спостерігається при зближенні атомних груп, розділених в молекулі багатьма зв'язками.

Для ненасичених і ароматичних сполук важливим фактором формування хімічного зсуву протонів є зміщення електронів  $\pi$ -зв'язку під впливом замісників ( $M_{\text{еф}}$ ). На рис. 7 вказані значення хімічних зсувів протонів бензену, аніліну і нітробензену. Електронодонорні замісники (наприклад, NH<sub>2</sub> група) зміщують сигнали протонів бензенового кільця в більш сильне поле, а електроноакцепторні (наприклад, NO<sub>2</sub>) в більш слабке в порівнянні з бенzenом.

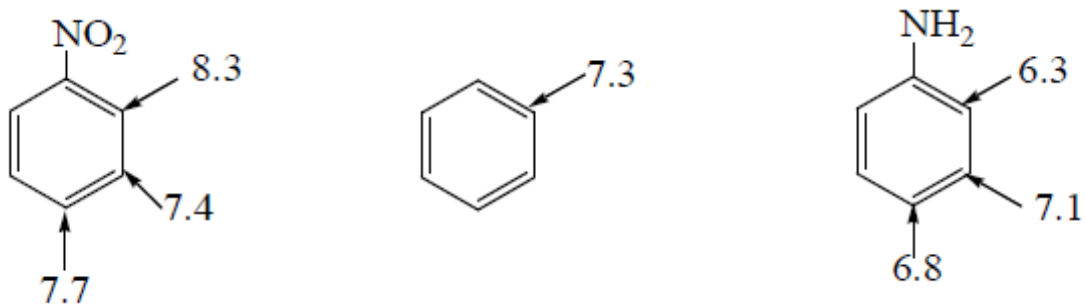


Рис. 7. Хімічні зсуви протонів в бензені, аніліні і нітробензені

Гібридизація атомів Карбону, при яких знаходяться протони також впливає на розташування сигналу в спектрі. У найбільш сильному полі резонують  $sp^3$ -гібридні атоми Карбону (0-5 м.ч. від ТМС),  $sp^2$  (4-10 м.ч.),  $sp$  (2-3 м.ч.) рис. 8. У діапазоні хімічного зсуву при атомах Карбону в  $sp^2$ -гібридному стані прийнято розрізняти області резонансу протонів в олефінів (4-7 м.ч.), в ароматичних сполуках (7-9 м.ч.) і альдегідах (9-10 м.ч.).

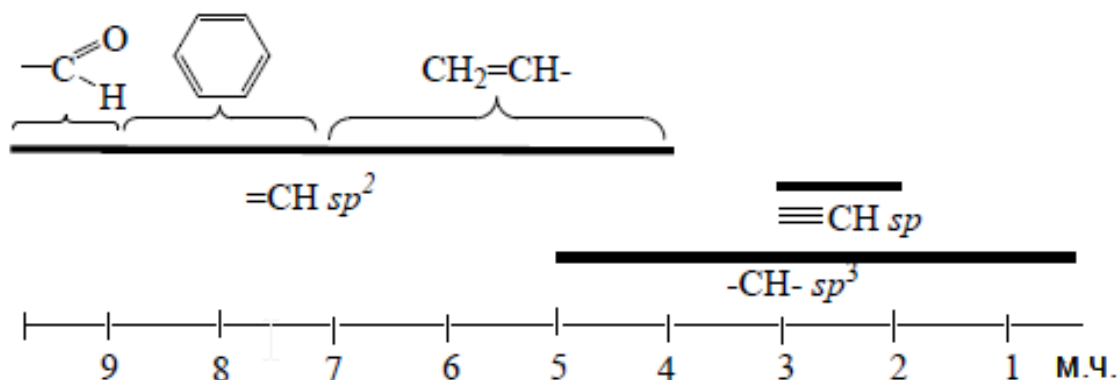


Рис. 8. Діапазон зміни хімічного зсуву протонів

На положення хімічного зсуву протона в спектрі впливають також і зовнішні умови: розчинник, концентрація розчину, температура.

**Розчинник.** Зсув протонів змінюється при знятті спектру в неполярному, полярному або ароматичному розчинниках. Спектри сполуки можуть істотно відрізнятися в межах 3-5 м.ч. Тому необхідно вказувати в якому розчиннику знімався спектр.

**Концентрація.** Особливо помітні зміни хімічного зсуву при розведенні неполярним розчинником речовин, схильних до самоасоціації за рахунок водневих зв'язків. При цьому сигнали протонів, що безпосередньо беруть участь в утворенні водневих зв'язків, зміщуються в міру розведення розчину в сильне поле.

Температура. Зміна температури істотно впливає на стан сигналу протонів, пов'язаних з гетероатомами (в групах ОН, NH<sub>2</sub>) і схильних до утворення водневих зв'язків. При збільшенні температури водневі зв'язки послаблюються і сигнали цих протонів зміщуються в сильне поле.

Кислотність середовища. Сигнали кислих протонів знаходяться в області самого слабкого поля спектру ЯМР (10-14 м.ч.). Зйомку спектрів сполук, що містять протони при гетероатомі ведуть в розчиннику, що забезпечує швидкий обмін рухомих протонів (вода, спирт); всі рухомі протони будуть давати в спектрі один загальний сигнал. Його положення залежить від значення рН середовища: чим воно менше, тим більше слабкопольним є сигнал.

### ФОРМА СИГНАЛУ (МУЛЬТИПЛЕТНІСТЬ)

Залежно від характеру протона форма сигналу може мати один чи кілька піків (рис. 9)

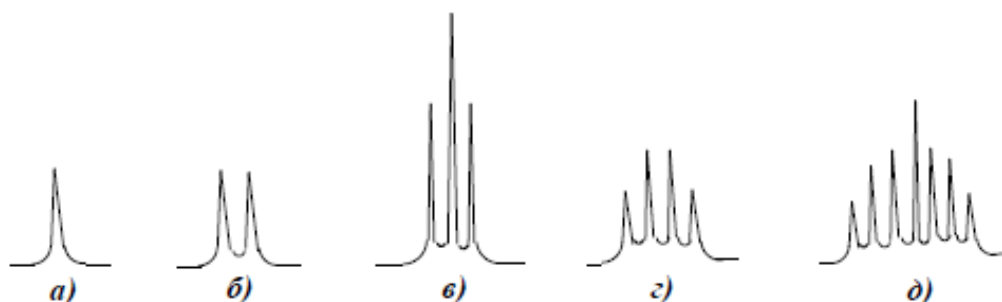


Рис. 9. Різні форми сигналів протонів: а) синглет; б) дублет; в) триплет; г) квадруплет, д) гептет.

Одинарний сигнал називається синглет і позначається с або s. Сигнал з двома вершинами носить назву дублет (д або d); з трьома вершинами - триплет (т або t); з чотирма піками - квадруплет (кв або k); всі інші, як правило, називаються мультиплетами (м або m). В спектрі вказуються в м.ч. вершини синглету або середини дублета, триплета і т.д.

Розщеплення сигналу є результатом взаємодії магнітних ядер всередині молекул, воно залежить від магнітних властивостей ядер і електронних властивостей зв'язків, за якими воно передається. Така взаємодія носить назву спін-спінової взаємодії ядер, а відстань між

піками в розщепленому сигналі (в Гц) називають константами спін-спінової взаємодії (КССВ). Цінну інформацію про структуру органічних сполук можна отримати, вивчаючи спін-спінову взаємодію ядер. Це явище в спектроскопії ЯМР зумовлене магнітною взаємодією хімічно нееквівалентних ядер, яка здійснюється через електронні хмари атомних зв'язків і призводить до додаткового розщеплення сигналів в спектрі. Така взаємодія швидко зникає зі збільшенням відстані. Розглянемо спін-спінову взаємодію на прикладі 1,1,2-трихлоретану (рис. 10). Спектр високої роздільності цієї речовини складається з триплету і дублета:

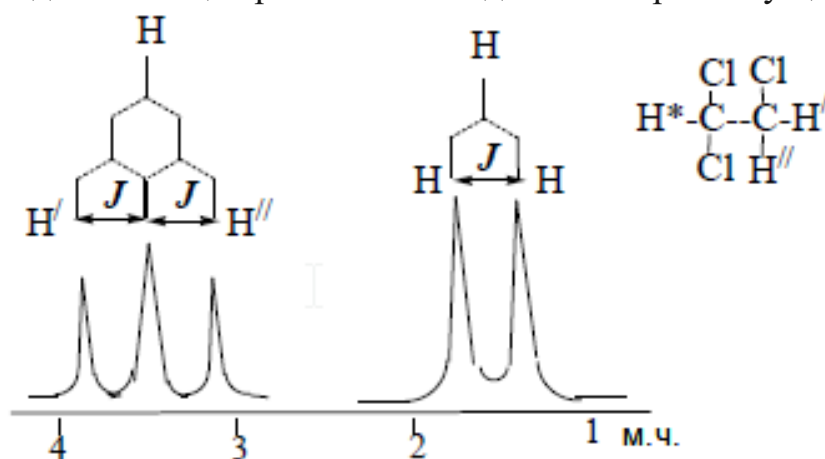


Рис.10. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H 1,1,2-трихлоретану.

Сигнал протона  $\text{H}^*$  в групі  $\text{CHCl}_2$ , який взаємодіє з двома електронегативними атомами хлору, повинен знаходитися в більш слабкому полі порівняно з сигналом двох протонів групи  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . Протон  $\text{H}^*$ , володіючи власним магнітним полем, впливає на протони  $\text{H}'$  і  $\text{H}''$  через валентні електрони. Так як ядро Гідрогену має дві дозволені орієнтації в зовнішньому полі ( $1/2$  і  $-1/2$ ), то в місці розташування ядер  $\text{H}'$  і  $\text{H}''$  можуть виникнути два додаткових поля - підсилююче і послаблююче. Тому замість одного сигналу, що відповідає Гідрогену, з'являється два сигнали – т.з. дублет. Відстань між цими сигналами характеризує енергію спін-спінової взаємодії ( $J$ ), що виражається в Гц. Сигнал  $\text{H}''$  також розщеплюється в дублет, але так як протони  $\text{H}'$  і  $\text{H}''$  еквівалентні, то обидва дублета точно поєднуються один з одним.

Ядра  $\text{H}'$  і  $\text{H}''$  незалежно один від одного також можуть орієнтуватися за полем і проти нього, впливаючи на протон. Якщо спіни  $\text{H}'$  і  $\text{H}''$  антипаралельні за полем  $\text{H}_0$ , то індуковані ними поля додаються. Якщо вони паралельні, то додаткові поля також додаються, але мають

інший напрямок. Третій стан виникає, коли спіни ядер  $H'$  і  $H''$  антипаралельні один одному і їх сумарне поле дорівнює нулю. Для протонів  $H'$  і  $H''$  однаково вірогідні всі зазначені орієнтації, тому сигнал протона  $H^*$  розщеплюється в триплет з інтенсивностями, що співвідносяться як 1: 2: 1. Відстань між сусідніми сигналами в триплеті і дублеті однакові і рівні константі спин-спінової взаємодії протонів сусідніх груп. Інтегральні інтенсивності дублета і триплета пропорційні числу протонів, які обумовлюють ці сигнали, тобто відносяться як 2:1. Для визначення мультиплетності і інтенсивності сигналів виявлена загальна закономірність. Мультиплетність сигналу (M) залежить від оточення протона: якщо в сусіднього атома є N-протонів, то мультиплетність виражається формулою  $M=N+1$ .

Співвідношення інтенсивності сигналів визначається правилом біному Ньютона (трикутником Паскаля). Розподіл інтенсивності всередині мультиплета симетричний відносно центру; відстань між піками однакова.

Таблиця 4

Мультиплетність та співвідношення інтенсивностей компонентів мультиплету

Мультиплетність	Співвідношення інтенсивностей компонентів мультиплету							Назва сигналу
1				1				синглет
2				1	1			дублет
3			1	2	1			триплет
4		1	3	3	1			квартет
5		1	4	6	4	1		квінтет
6		1	5	10	10	5	1	секстет
7	1	6	15	20	15	6	1	септет

Для прикладу розглянемо в спектрі ЯМР ізопропілового спирту мультиплет сигналу метинової групи (рис. 11). Метиновий протон взаємодіє з шістьма еквівалентними протонами двох метильних ( $-CH_3$ ) груп, а отже мультиплетність можна визначити за формулою  $M=6+1 = 7$ .

Таким чином, сигнал СН-групи є септет; співвідношення інтенсивностей піків якого відповідно становить 1: 6: 15: 20: 15: 6: 1.

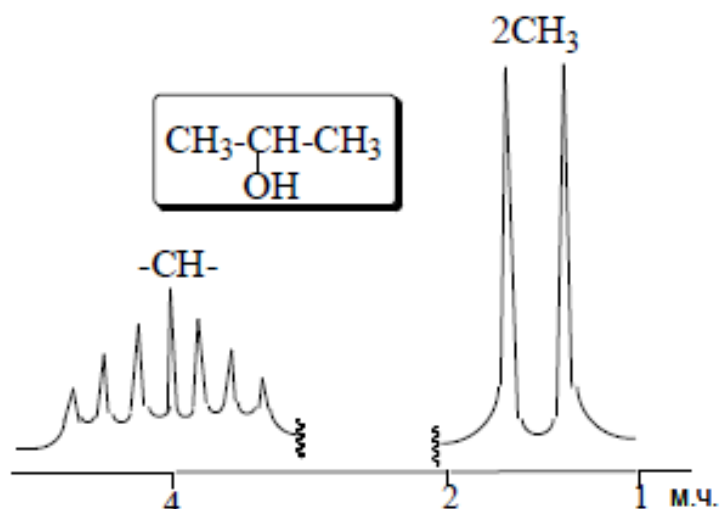


Рис.11. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ізопропілового спирту.

Розглянемо спектр ЯМР  $^1\text{H}$  етилдихлорацетата (рис. 12). Найбільш зміщеним в сильне поле сигналом є сигнал метильної групи, що є сусіднім з метиленою групою. Таке сусідство призводить до прояву метильної групи у вигляді триплетів (1: 3: 1). Сигнал метиленої групи, що є сусідньою з електронегативним атомом Оксигену, зміщується в слабке поле спектру і проявляється у формі квартету (1: 2: 2: 1). Найбільш зміщеним в слабке поле є сигнал метинового протона (-CH-), тому що він з'єднаний з двома електронегативними атомами хлору. Цей протон в спектрі проявляється у формі синглету.

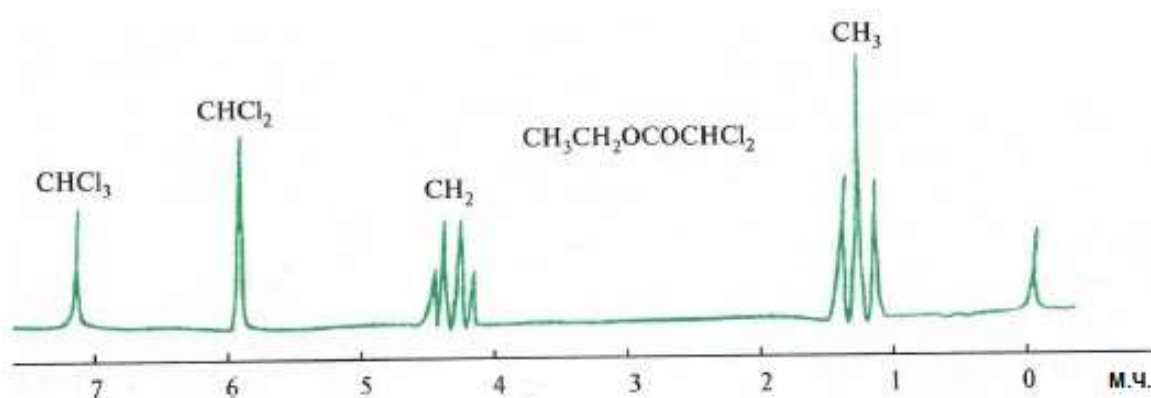


Рис. 12. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  етилдихлорацетата.

Аналогічний підхід використовуємо для інтерпретації спектра ЯМР $^1\text{H}$  п-метилкумола (рис. 13). Наявні в сполуці метильні групи в

спектрі проявляються по-різному. Сигнали двох еквівалентних метильних груп ізопропільного замісника мають форму дублета (1.22 м.ч.). Метильна група, сполучена з бензеновим кільцем проявляється у вигляді синглету (2.30 м.ч.). Метиний протон має форму септету (2.87 м.ч.). Протони ароматичного кільця майже еквівалентні, їх сигнали накладаються один на одного і мають форму інтенсивного мультиплету (7.08 м.ч.).

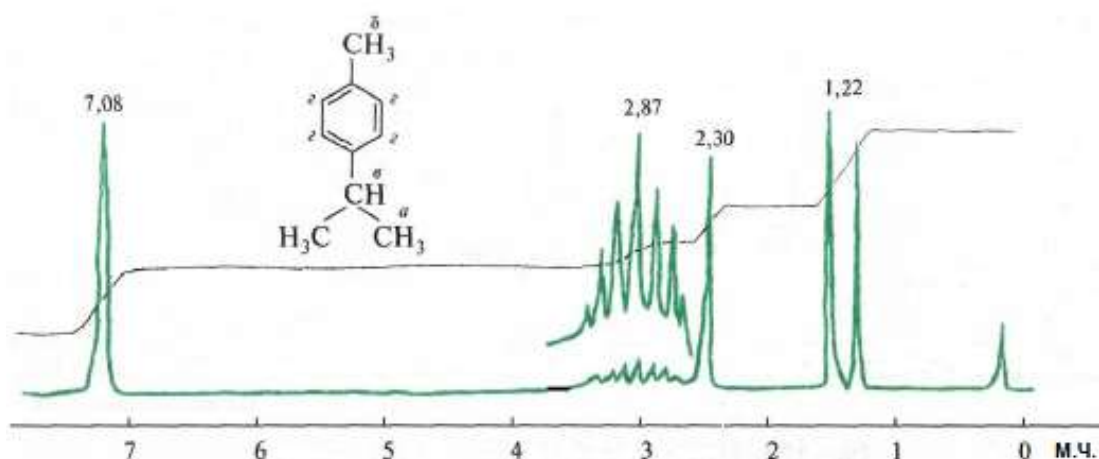


Рис.13. ЯМР<sup>1</sup>H п-метилкумола.

Однак протони ароматичного кільця не завжди проявляються мультиплеті. Так, наприклад, в молекулі п-хлорнітробензену вони мають форму двох різних дублетів. Дублет при 8.0 м.ч. належить протонам, розташованим поруч з нітрогрупою, а дублет при 7.0 м.ч. відповідає протонам, сусіднім з атомом Хлору.

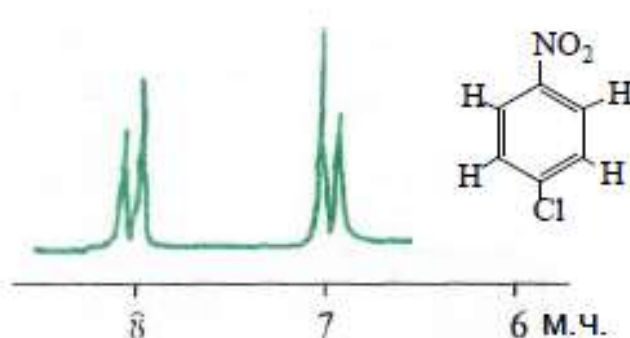


Рис. 14. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H п-хлорнітробензену.

## КОНСТАНТА СПІН-СПІНОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ (КССВ)

Константа спін-спінової взаємодії залежить найбільше від гібридизації атома Карбону (зростає зі збільшенням s-характеру зв'язку), від числа і електронегативності замісників при атомі Карбону (зростає з ростом електронегативності замісників).

Для спектрів I порядку КССВ (в Гц) знаходять прямим вимірюванням відстані між піками мультиплета. Хімічний зсув протона при наявності спін-спінової взаємодії визначається відстанню від центру мультиплета до сигналу стандарту.

Значення КССВ не залежить від напруженості зовнішнього магнітного поля  $H_0$ . Воно визначається тільки природою взаємодіючих ядер, характером і числом зв'язків через які передається ця взаємодія, а також геометрією молекули. Чим більше цих зв'язків, тим, як правило, менше константа.

Розглянемо деякі види протон-протонних КССВ і їх значення в отриманні інформації про будову досліджуваної речовини.



Рис.15. Типи КССВ і їх співвідношення.

Гемінальна протон-протонна КССВ  ${}^2J_{\text{HH}}$  змінюється в межах від -20 до 40 Гц, має високу стереоспецифічність і залежить від гібридизації атома Карбону (валентного кута), якому належать протони (рис. 16, табл.5). Наприклад, валентний кут в молекулі метану рівний  $109^{\circ}28'$ , в молекулі циклопропану -  $116^{\circ}$ , етилену -  $120^{\circ}$ . Відповідно КССВ  ${}^2J_{\text{HH}}$  для них рівні -12.4 Гц, -4.3 Гц, 2.5 Гц. Константа збільшується, тому що збільшується s-характер зв'язку та ЕН атома Карбону.



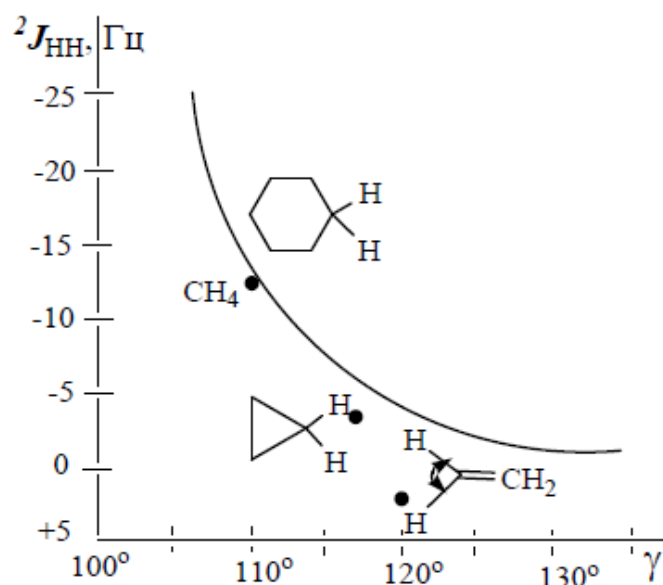


Рис.16. Залежність гемінальної константи  ${}^2J_{\text{HH}}$  від типу гібридизації і валентного кута

Таблиця 5.

Залежність КССВ  ${}^2J_{\text{HH}}$  від гібридизації атома Карбону і електронегативності замісника біля нього

Сполука	КССВ, Гц	Сполука	КССВ, Гц	Сполука	КССВ, Гц
CH <sub>4</sub>	- 12.4	циклопропан	-4.3	метиленімін	16.5
CH <sub>3</sub> Cl	-10.8	етиленоксид	5.5	формальдегід	42.2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	- 7.5	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	2.5		

Віцинальна константа  ${}^3J_{\text{HH}}$  дає важливу інформацію про просторову організацію молекули. На рис.17 наведено залежність  ${}^3J_{\text{HH}}$  від двогранного (дієдрального, торсійного) кута, виведена Мартіном Карплусом. Значення  ${}^3J_{\text{HH}}$ , на відміну від  ${}^2J_{\text{HH}}$ , зменшується зі збільшенням електронегативності замісника (криві з меншими граничними значеннями на рис.17).

Віцинальна КССВ  ${}^3J_{\text{HH}}$  використовується в конформаційному аналізі, що знаходить відображення в відмінності транс- і гош-констант (рис. 18). Якщо Х-протон, то гош-константа  ${}^3J_{\text{HH}}$  не перевищує 6 Гц (наприклад, КССВ  ${}^3J_{\text{HH}}$  аксіального і екваторіального або двох екваторіальних протонів в циклогексанових похідних). Транс-константа

в цьому випадку (наприклад, для двох осьових протонів в циклогексанових похідних) значно більше (8-14 Гц).

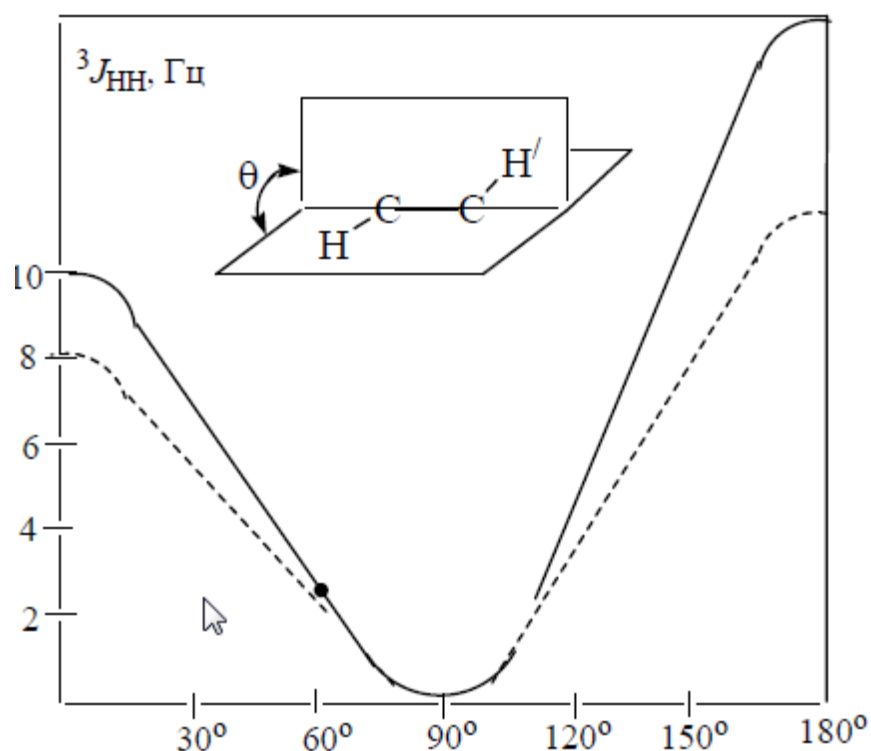


Рис. 17. Залежність віцинальної константи  $^3J_{HH}$  від величини торсійного кута  $\Theta$

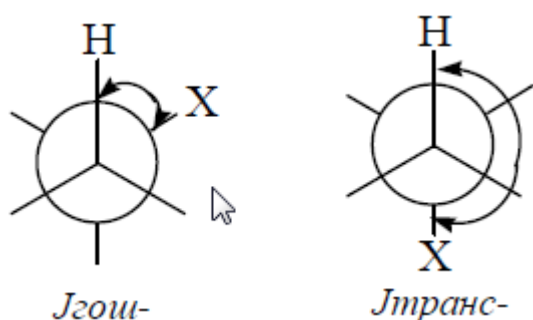


Рис. 18. Віцинальні гош- і транс-КССВ  $^3J_{HX}$ .

Істотно відрізняються також віцинальні КССВ  $^3J_{HH}$  через подвійний зв'язок, що використовуються для визначення геометрії алкенів: цис-константа становить 6-13 Гц, тобто менше, ніж транс-константа, для якої значення КССВ  $^3J_{HH}$  становить 13-21 Гц. В межах зазначених інтервалів КССВ  $^3J_{HH}$  сильно залежить від природи замісників поблизу  $C=C$  зв'язку, і як зазначалося вище, з зростанням електронегативності замісників КССВ зменшується.

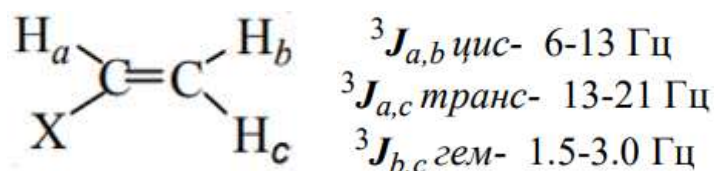
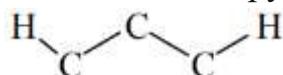


Рис.19. Залежність КССВ  $^3J_{\text{HH}}$  від геометрії алкенів.

Дальня КССВ  $^4J_{\text{HH}}$  використовується для вивчення «алільної взаємодії» у фрагментах  $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$ , а через ланцюжок  $\sigma$ -зв'язків - у фрагментах з зигзагоподібною плоскою структурою «W-взаємодія»:



Константи через чотири зв'язку (1-3 Гц) характерні для ароматичних і гетероароматичних сполук. У ненасичених сполуках часто проявляється КССВ через п'ять зв'язків, один з яких подвійний:  $\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$  «гомоалільна взаємодія». Ця КССВ ( $\sim 1$  Гц) звичайна для ароматичних і гетероароматических з'єднань.

Значення гемінальних і віцінальних констант наведені в таблицях 6-8.

Таблиця 6.

Гемінальні КССВ різних органічних сполук.

Сполука	$^2J_{\text{HH}}$ , Гц	Сполука	$^2J_{\text{HH}}$ , Гц	Сполука	$^2J_{\text{HH}}$ , Гц
$\text{CH}_4$	-12.5		-15-(-18)		-11-(-14)
$\text{CH}_3\text{Cl}$	-10.8		-1-(-10)		-12-(-15)
$\text{CH}_3\text{OH}$	-10.8				-6-(-7)
$\text{CH}_3\text{Br}$	-10.2		4-7		-12-(-15)
$\text{CH}_3\text{F}$	-9.6				$\pm 3$
$\text{CH}_3\text{J}$	-9.2		$\pm 2$		8-16
$\text{CH}_3\text{Ph}$	-14.5				42
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-7.5		0-(-1.5)		-9-(-12)
$-\text{O}-\text{CH}_2$	-16-(-20)				-6
	-12-(-15)		-12-(-15)		
	-7-(-9)		-8-(-13)		
	0-2				
	-9-(-12)				

Таблиця 7.

## Дальні КССВ різних органічних сполук

Сполука	${}^n J_{\text{HH}}$ , Гц ( $n > 3$ )	Сполука	${}^n J_{\text{HH}}$ , Гц ( $n > 3$ )
	0-3		1-2
	-1.5-(-2.5)		<i>транс, транс</i> - 1,3 <i>транс, цис</i> - 0.6
	-1-(-2)		<i>орто</i> - 6-10 <i>мета</i> - 1-3 <i>пара</i> - 0-1.5
	-2-(-3)		

Таблиця 8.

## Гемінальні КССВ різних органічних сполук.

Сполука	${}^3 J_{\text{HH}}$ , Гц	Сполука	${}^3 J_{\text{HH}}$ , Гц
	<i>гоші</i> - 6-9 <i>транс</i> - 2-7 5-1		$J_{aa'}$ 5-14 $J_{ae'}$ 0-7 $J_{ee'}$ 0-5
	3-12		6-12
	2-5		3-8
	7-9		2.5-5
	5-9		1.5-3.5
	1-5		<i>цис</i> -, <i>транс</i> - 6-12
	1-3		<i>цис</i> -, <i>транс</i> - 0-7
	5-8		7-8
	6-13		$J_{2,3}$ 5-6 $J_{3,4}$ 7-8
	13-21		

Для кожного типу ядер і зв'язків величини хімічного зсуву і КССВ є важливими параметрами спектроскопії ЯМР, що несуть інформацію про будову речовини.

## ІНТЕГРАЛЬНА ІНТЕНСИВНІСТЬ

При віднесенні сигналу в спектрі ЯМР до тієї чи іншої групи необхідно враховувати його інтенсивність, яка пропорційна числу магнітноквівалентних протонів. Інтенсивність сигналу на діаграмах можна визначити за площею відповідного сигналу. Лінію в спектрі ЯМР, за якою визначають кількість протонів Гідрогену, називають інтегральною кривою. Так, в спектрі етанолу (рис. 20) співвідношення інтегральної інтенсивності ліній, або просто інтегралів, протонів метиленової ( $\text{CH}_2$ ), гідроксильної ( $\text{OH}$ ) і метильної ( $\text{CH}_3$ ) груп становить 2: 1: 3, що відповідає числу протонів в кожній групі.

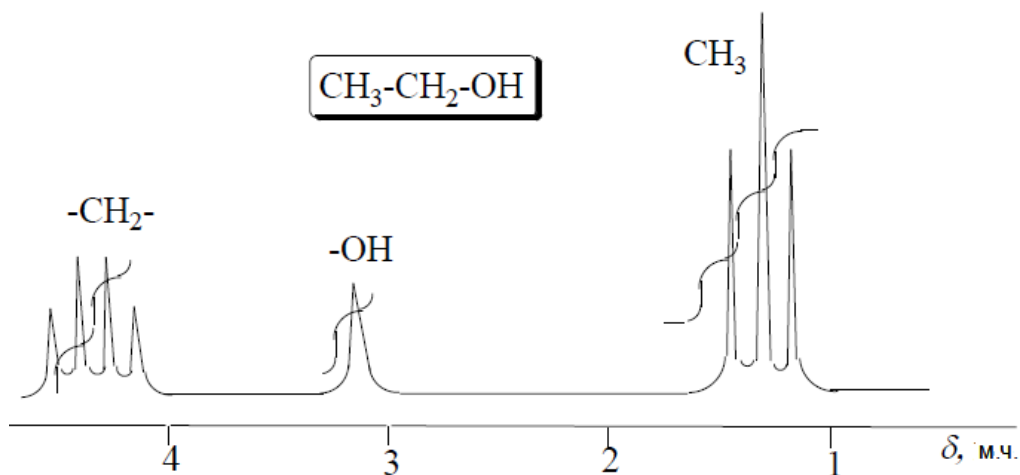


Рис. 20. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  етилового спирту.

## АНАЛІЗ СПЕКТРІВ З ВИСОКОЮ РОЗДІЛЬНОЮ ЗДАТНІСТЮ

Основна інформація, отримана з спектра ЯМР<sup>1</sup>H високої роздільності, полягає в отриманні значень хімічних зсувів, інтегральної інтенсивності і КССВ магнітних ядер, що містяться в молекулі. Визначення цих параметрів нескладне у випадку спектра I порядку. Вони підпорядковуються наступним правилам:

1. хімічний зсув ядра збігається з центром мультиплета;
2. КССВ (в Гц) знаходять прямим вимірюванням відстані між компонентами мультиплета;
3. різниця хімічного зсуву будь-якої пари нееквівалентних ядер в молекулі значно більше КССВ між ними  $\Delta\sigma \geq 6J$ ;
4. кожен протон в групі повинен однаково взаємодіяти з кожним протоном другої групи;
5. еквівалентні протони дають один сигнал, тобто резонують при однаковій частоті (при наявності спин-спінової взаємодії це може бути дублет, триплет, квартет і мультиплет).

Необхідно пам'ятати, що:

- а) хімічна еквівалентність не обов'язково призводить до магнітної еквівалентності;
- б) правила інтерпретації спектрів I порядку майже ніколи не виконуються строго, тому аналіз спектра за цими правилами можна проводити тільки наближено.

У спінових системах, що дають спектр I порядку, нееквівалентні ядра прийнято позначати літерами латинського алфавіту, далеко розташованими один від одного, наприклад, А, Х, Р. Тому розрізняють кілька типів спектрів:

А - один окремий протон;

А<sub>2</sub> - два еквівалентних протона (аналогічно А<sub>3</sub>), наприклад, HC≡CH;

АХ - два нееквівалентних взаємодіючих протона, наприклад,



А<sub>2</sub>Х - дві групи, що містять два і один протони, наприклад,



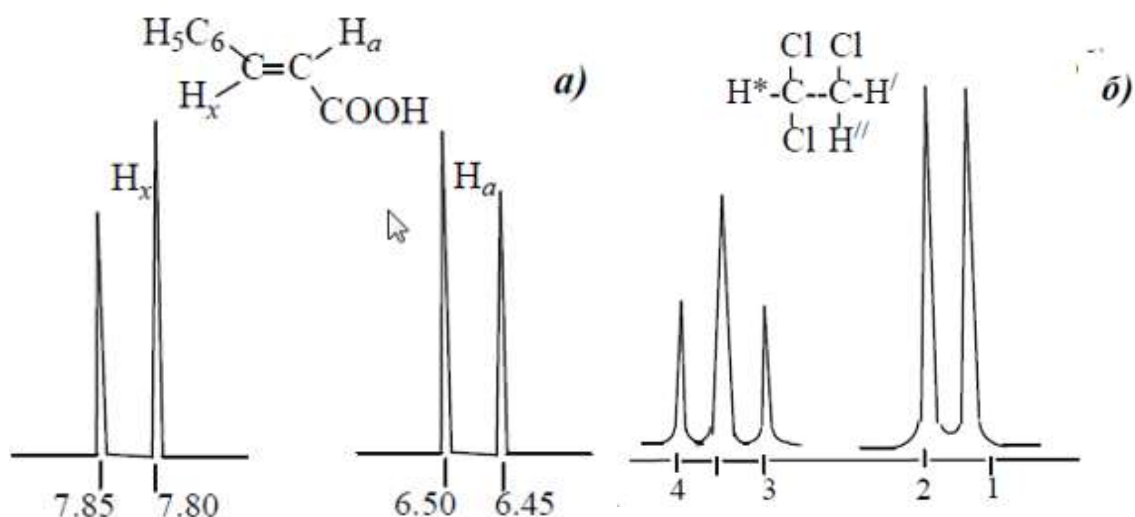


Рис. 21. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  I порядку: а) коричної кислоти, б) 1,1,2-трихлоретану

$A_3X$  - дві групи, що містять три і один протони, наприклад,  $\text{Br}_2\text{CH}_x-\text{CH}_3$  (рис. 22а).

$A_3X_2$  - дві групи, що містять три і два протони, наприклад,  $\text{BrCH}_2-\text{CH}_3$  (рис. 22б).

$AMX$  - три протона, пов'язані спін-спіновою взаємодією один з одним, а отже хімічно. Зсуви сильно розрізняються між собою, наприклад, в молекулі 1,1-дихлор-циклопропанкарбонової кислоти

$AMX_3$  - три типи протонів (1-1-3)  $\text{HOOC}-\text{CH}_A = \text{CHOC}_3$

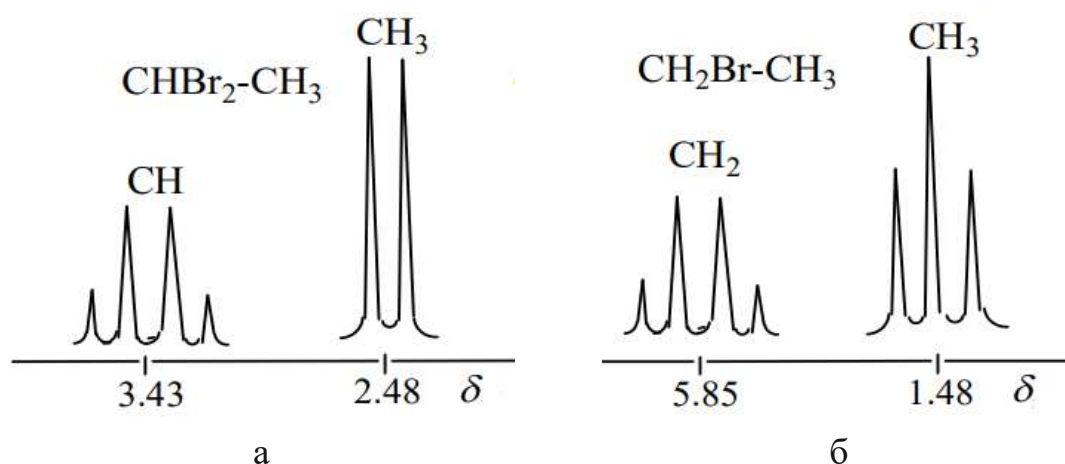


Рис. 22. Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  I порядку: а) 1,1-диброметану, б) брометану.

В спектрах I порядку різниця в значеннях хімічних зсувів протонів,

що утворюють спінову систему, значно (не менше ніж в шість разів) перевищує значення КССВ. Таким спектрам відповідають спінові системи  $A_m X_n$ .

Спектри вищого або II порядку дають спінові системи, в яких різниця між хімічними зсувами дорівнює або менше КССВ (порівнянна з константами КССВ; їм відповідають спінові системи  $A_m V_n$ . Для позначення ядер в спін-спіновій системі вищого порядку використовують сусідні літери латинського алфавіту: А, В, С. наприклад:

АВС система - три групи по одному протону, всі три ядра мають близькі хімічні зсуви,

АВХ - три групи протонів, хімічні зсуви двох (А і В) близькі, а третього значно відрізняється.

Для спектрів вищого порядку характерно порушення біноміального розподілу інтенсивності ліній в мультиплеті, поява додаткових (комбінаційних) ліній і, в загальному випадку, невідповідність відстаней між двома лініями констант КССВ. У цих умовах визначення хімічного зсуву і КССВ є не тривіальним завданням і вимагає залучення розрахункових методів або додаткових експериментів.



## ОПИС СПЕКТРА

Спектр ЯМР може бути представлений у вигляді графічного зображення (рис. 23), таблиці (табл. 9) і порядкового опису. На рис. 23 наведено приклад графічного зображення спектра ЯМР<sup>1</sup>H. У журналах графічні спектри наводяться (у рідкісних випадках) тільки в тому випадку, якщо без нього не обійтися при викладі фактів наукового дослідження. Зазвичай, в експериментальній частині використовується порядковий опис або подання результатів у вигляді таблиці, якщо наводяться дані ряду однотипних сполук. Вони містять такі відомості: величину хімічного зсуву, мультиплетність, значення КССВ, інтегральну інтенсивність, віднесення сигналів спектра.

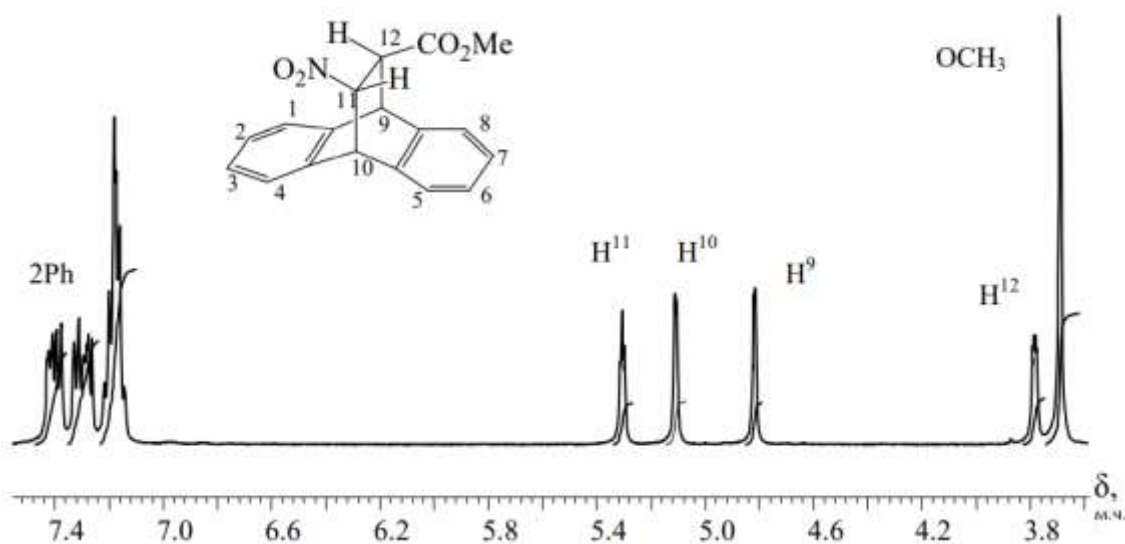


Рис. 23. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H метил-9,10-дигідро-9,10-(11-нітроетано)антрацен-12-ілкарбоксилата (VII) в розчині CDCl<sub>3</sub>.

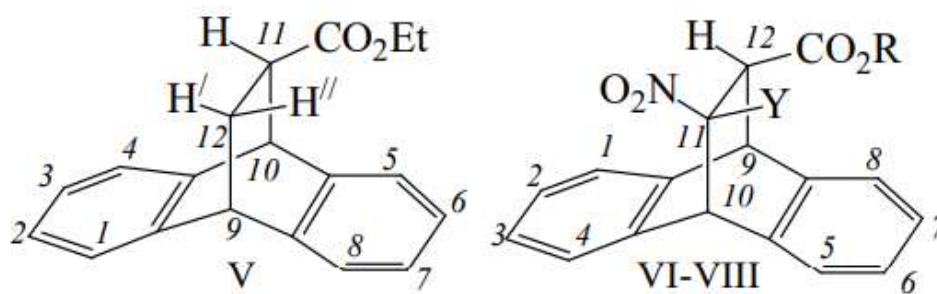
В експериментальній частині журнальних публікацій зазвичай наводять порядковий опис спектра, що включає відомості про умови зняття спектру ЯМР (частота спектрометра для протонів, розчинник, концентрація речовини, еталон для відліку хімічного зсуву, температура в датчику, діаметр ампули, один з двох режимів зйомки). Наприклад: Спектри ЯМР<sup>1</sup>H зареєстровані на приладі Bruker AC-200 (200МГц), розчинник - хлороформ d<sub>1</sub>; хімічні зсуви (ζ) визначали відносно зовнішнього (ГМДС) з точністю ± 0.5 Гц. Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (ζ, м.ч., CDCl<sub>3</sub>) сполуки (X): 5.28 з (C<sub>9</sub>H), 6.52 з (C<sub>10</sub>H), 7.2-7.4 м, 7.7-7.9 м (2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.25 (OCH<sub>2</sub>), 1.23 (CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (ζ, м.ч., CDCl<sub>3</sub>) сполуки (IX): 5.25 з

(C<sub>1</sub>H), 6.75 з (C<sub>2</sub>H), 7.30-7.60 м.ч. (2C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>10</sub>H), 4.25 к (OCH<sub>2</sub>), 1.35 т (CH<sub>3</sub>).

Таблиця 9.

Спектри ЯМР<sup>1</sup>H 9,10-дигідро-9,10-(етано)антрацен-11(12) - ілкарбоксилатів (V-VIII) в хлороформі-d

№	Спектр ЯМР <sup>1</sup> H, δ, м.д. (J, Гц)								
	R	Y	H <sup>1</sup> -H <sup>4</sup> H <sup>5</sup> -H <sup>8</sup>	H <sup>9</sup>	H <sup>10</sup>	H <sup>11</sup>	H <sup>12</sup>	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (OCH <sub>3</sub> )
V	Et	H	7.1-7.4 м	4.48 (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 2.5), (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 2.0)	4.70 (J <sub>H<sup>10</sup>H<sup>11</sup></sub> 2.0)	2.80 м (J <sub>H<sup>10</sup>H<sup>11</sup></sub> 1.0, J <sub>H<sup>12</sup>H<sup>12</sup></sub> 13.2) (J <sub>H<sup>11</sup>H<sup>12</sup></sub> 2.7, J <sub>H<sup>11</sup>H<sup>12</sup></sub> 9.5)	2.0м, 2.2м	4.12 к	1.25 т
VI	Et	H	7.20- 7.50м	4.80 д (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 1.9)	5.10 д (J <sub>H<sup>10</sup>H<sup>11</sup></sub> 2.0)	5.30 дд (J <sub>H<sup>10</sup>H<sup>11</sup></sub> 2.0) (J <sub>H<sup>11</sup>H<sup>12</sup></sub> 3.5)	3.75 дд (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 1.9)	3.48 к	1.20т
VII	Me	H	7.19м 7.29м 7.40м	4.81 д (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 1.9)	5.10 д (J <sub>H<sup>10</sup>H<sup>11</sup></sub> 2.0)	5.38 дд (J <sub>H<sup>10</sup>H<sup>11</sup></sub> 2.0) (J <sub>H<sup>11</sup>H<sup>12</sup></sub> 3.5)	3.80 дд (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 1.9)	-	(3.68с)
VIII	Et	Br	7.1-7.5м	5.10д (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 2.8) 5.15 д (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 3.0)	5.30с 5.37с	-	4.79 д (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 2.8) 4.92 д (J <sub>H<sup>9</sup>H<sup>12</sup></sub> 3.0)	4.20 к 4.32 к	1.29т 1.30 т



## ХІМІЧНІ ЗСУВИ ДЛЯ ІНШИХ ЯДЕР

Раніше ми розглядали ЯМР спектри виключно на ядрах  $^1\text{H}$ . За допомогою цих спектрів можна розв'язати багато питань, що пов'язані зі структурою молекул та їх стереохімічними особливостями. Проте на практиці використовують метод ЯМР і на ядрах інших ізотопів. Узагальнені характеристики таких досліджень подано в табл.10.

Таблиця 10

Значення хімічних зсувів для різних ядер і їх застосування в аналізі структури.

Ядро	Природний вміст, %	Відносна чутливість, %	Типовий діапазон, м. д.	Стандарт, 0 м. д.	Помітки
$^1\text{H}$ (Гідроген)	100	100	-1...14	TMS	Рутинні аналізи
$^2\text{D}$ (Дейтерій)	<1	0.965			Спеціальні застосування
$^{13}\text{C}$ (Карбон)	1	1,59	0...200	TMS	Рутинні аналізи
$^{31}\text{P}$ (Фосфор)	100	6,64	-250...300	$\text{H}_3\text{PO}_4$	ДНК, ліпіди
$^{19}\text{F}$ (Флюор)	100	83,4	-300...50	$\text{CFCl}_3$	Флюоровмісні органічні сполуки

## СПЕКТРОСКОПІЯ ЯМР НА ЯДРАХ $^{13}\text{C}$

При проведенні хімічних реакцій з відомими вихідними сполуками, у продукті реакції, як правило, містяться фрагменти вихідних речовин. Тому і в спектрах як вихідних речовин, так і продуктів реакцій можна знайти схожі спінові системи. Наявність таких фрагментів і є тим критерієм, що використовують хіміки для встановлення будови сполук. Це вірно лише у випадку, коли не відбуваються перегрупування вуглецевого скелету молекули. Між тим, реакції перегрупування є найпоширенішими в органічній хімії. Тому ніколи точно невідомо, чи зберігся при хімічній реакції вуглецевий кістяк молекули. Протонні сигнали можуть відповідати передбачуваній структурі, а реальна будова молекули може мати кардинальні відмінності. Тому вивчення вуглецевих спектрів хімічних сполук не

тільки дає додаткові докази їх будови, але й значно підвищує надійність структурних висновків.

Ядра атомів Карбону  $^{13}\text{C}$  поглинають, як правило, у діапазоні 0—250 м. ч. відносно сигналу ТМС. Загальні закономірності у зміні хімічних зсувів у вуглецевих спектрах приблизно такі ж самі, як і в протонних. Відрізняється лише масштаб зміни хімічних зсувів та КССВ при певних змінах структури молекули. У найсильнішому полі (0—60 м. ч.) поглинають ядра вуглецевих атомів насичених вуглеводневих радикалів. Перехід від четвертинного вуглецевого атома до третинного, вторинного і, нарешті, до первинного супроводжується зменшенням його хімічного зсуву.

Однак, діапазони зсувів, характерні для якогось одного типу вуглецевих атомів (наприклад групи  $\text{CH}_3$ ), перекриваються з діапазонами груп  $\text{CH}_2$  і  $\text{CH}$ . Тому на підставі тільки величин хімічних зсувів далеко не завжди вдається ідентифікувати такі атоми вуглецю.

На відміну від спектрів на  $^1\text{H}$ , спектри на  $^{13}\text{C}$ , не містять інформації про спін-спінову взаємодію. Тому мультиплетну структуру вуглецевих сигналів не можна долучити до інтерпретації спектру.

Якщо вуглеводневий радикал сполучений з функціональною групою, то зсуви його вуглецевих сигналів можуть значно змінюватися. Дія функціональної групи швидко зменшується в міру віддалення від неї, але може бути виявлена навіть на 5-му вуглецевому атомі.

Найчастіше під впливом гетероатомів сигнали ядер Карбону зміщуються в слабке поле. Винятком є атоми важких галогенів ( $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ). У сполуках, які містять такі атоми, сигнали ядер атомів Карбону, що безпосередньо зв'язані з ними, зміщуються в сильне поле відносно незаміщених сполук, причому, коли таких атомів декілька, зміщення можуть досягати сотень мільйонних часток.

Атоми Карбонів, що сполучені кратними зв'язками, поглинають в істотно слабкішому полі, ніж у відповідних насичених сполуках. Так, в олефінових, ароматичних і гетероциклічних сполуках діапазон хімічних зсувів  $^{13}\text{C}$  становить 100—140 м. ч. Сигнали алкінів розташовані в більш сильному полі (70—90 м. ч.).


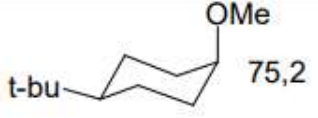
У найслабкішому полі поглинають атоми Карбону, що зв'язані подвійним зв'язком з атомами Оксигену і, особливо, Сульфуру. Так, піки ядер карбонільного атому Карбону у кетонах розташовані в області 200—250 м. ч., а в альдегідах — 180—200 м. ч. У похідних карбонових

кислот карбонільний атом Карбону поглинає в дещо більш сильному полі — при 160—180 м. ч. Карбон групи C =S поглинає в області 220—240 м. ч.

Області поглинання  $^{13}\text{C}$  у поширених молекулах наведено в таблицях.






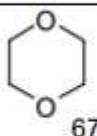
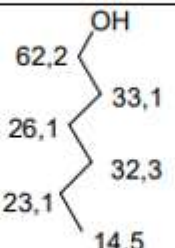

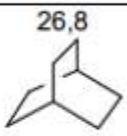


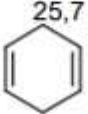


Таблиця 11.

Положення у спектрі  $^{13}\text{C}$  сигналів метильних груп (м.ч.).

$\text{CH}_4$ -2,1	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 5,9	$\text{Et-CH}_3$ 15,6	$\text{HC(CH}_3)_2$ 24,3	$\text{CH}_3\text{Cl}$ 22,0
$\text{CH}_3\text{Br}$ 14,0	$\text{CH}_3\text{I}$ -21	$\text{CH}_3\text{OH}$ 49,3	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$ 59,4	$\text{CH}_3\text{OPh}$ 54,0
$\text{CH}_3\text{OCOPh}$ 51,3	$\text{CH}_3\text{COPh}$ 24,9	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 29	$\text{CH}_3\text{Ph}$ 21,0	$\text{CH}_3\text{CN}$ 0,5
$\text{N(CH}_3)_3$ 47,5	$\text{CH}_3\text{NO}_2$ 57,3	$\text{CH}_3\text{SCH}_3$ 19,5	$\text{CH}_3\text{SOCH}_3$ 43,5	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$ 31,5
 80,1	 75,2			


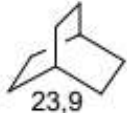
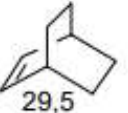

Таблиця 12.

Положення у спектрі  $^{13}\text{C}$  сигналів метиленових груп

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ 16,1	 27,7	 -2,2	 39,7	 28,7
 18,9	 67,8	 62,2 (OH), 33,1, 26,1, 32,3, 23,1, 14,5	 38,7, 30,1	 26,8
 48,8, 25,5	 75,4	 25,7	 22,3	 28,1

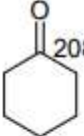
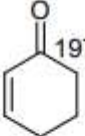
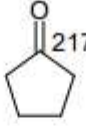
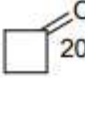
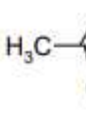
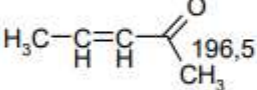
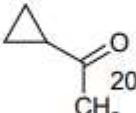
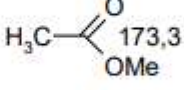
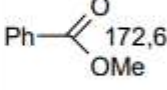
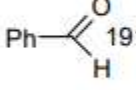
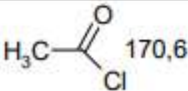
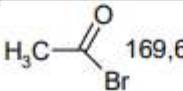
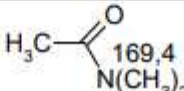
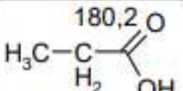
Таблиця 13.

Положення у спектрі  $^{13}\text{C}$  сигналів метинових атомів

$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ 25,2	 36,8	 23,9	 29,5	 50,9
---------------------------------	--	--	---	--

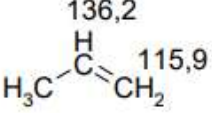
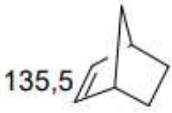
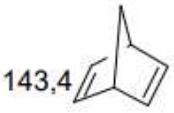
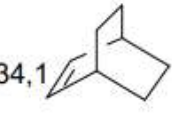
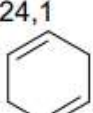
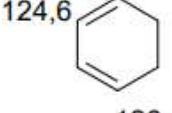
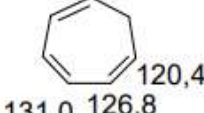
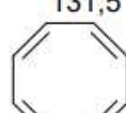
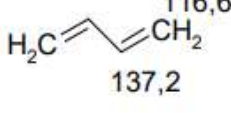
Таблиця 14.

Положення в спектрі  $^{13}\text{C}$  сигналів карбонільної групи

 208,9	 197,1	 217,2	 206,9	 200,1
 196,5	 205,9	 173,3	 172,6	 191
 170,6	 169,6	 169,4	 180,2	

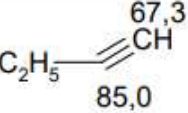
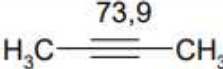
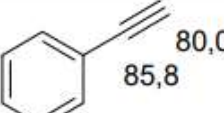
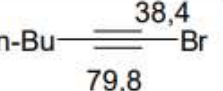


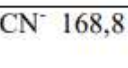
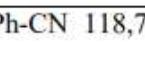
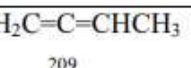
Таблиця 15.

Положення в спектрі  $^{13}\text{C}$  сигналів олефінових атомів Карбону

 136,2 115,9	 135,5	 143,4	 134,1	 124,1
 124,6 126,1	 131,0 126,8	 131,5	 116,6 137,2	

Таблиця 16.

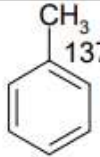
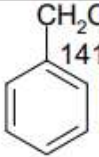
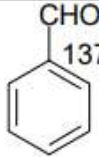
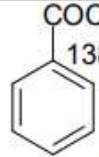
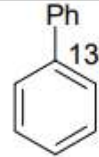
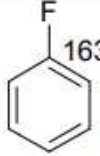
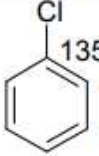
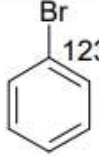
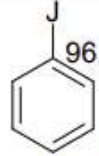
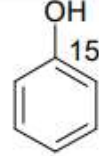
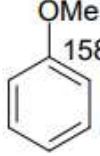
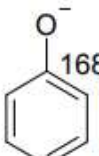
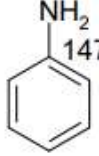
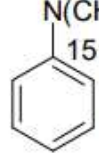
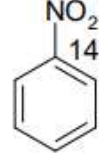
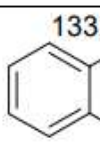
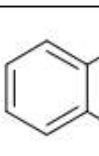
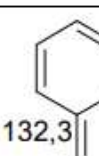
Положення в спектрі  $^{13}\text{C}$  сигналів sp-гібридизованого атому Карбону

 67,3 85,0	 73,9	 80,0 85,8	 38,4 79,8	 117,8
 109,1	 168,8	 118,7	 209	



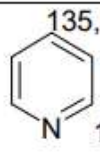
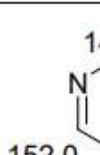
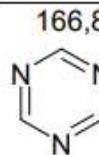
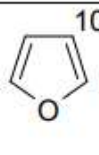
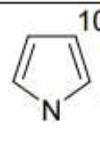
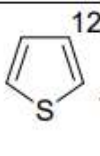
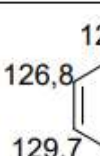
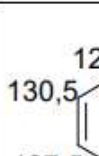
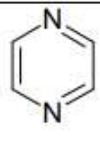
Таблиця 17.

Положення в спектрі  $^{13}\text{C}$  сигналів ароматичних атомів Карбону

 137,8 129,0 129,0 125,9	 141,0 127,3 127,3 127,3	 137,7 129,9 129,9 134,7	 138,0 128,9 128,9 132,9	 138,7 129,1 129,1 129,1
 163,8 114,1 129,6 124,3	 135,1 128,9 129,7 126,7	 123,3 132,0 130,9 127,7	 96,4 138,6 131,3 128,3	 155,6 116,4 130,4 121,4
 158,9 114,0 129,6 120,6	 168,3 120,5 130,6 115,1	 147,9 116,3 130,0 119,2	 151,3 113,0 129,5 116,9	 148,3 123,4 129,5 134,7
 133,9 126,1 128,3	 126,2 125,3 131,8 128,1	 130,0 123,0 132,3 126,7 126,7 128,9 127,3		

Таблиця 18.

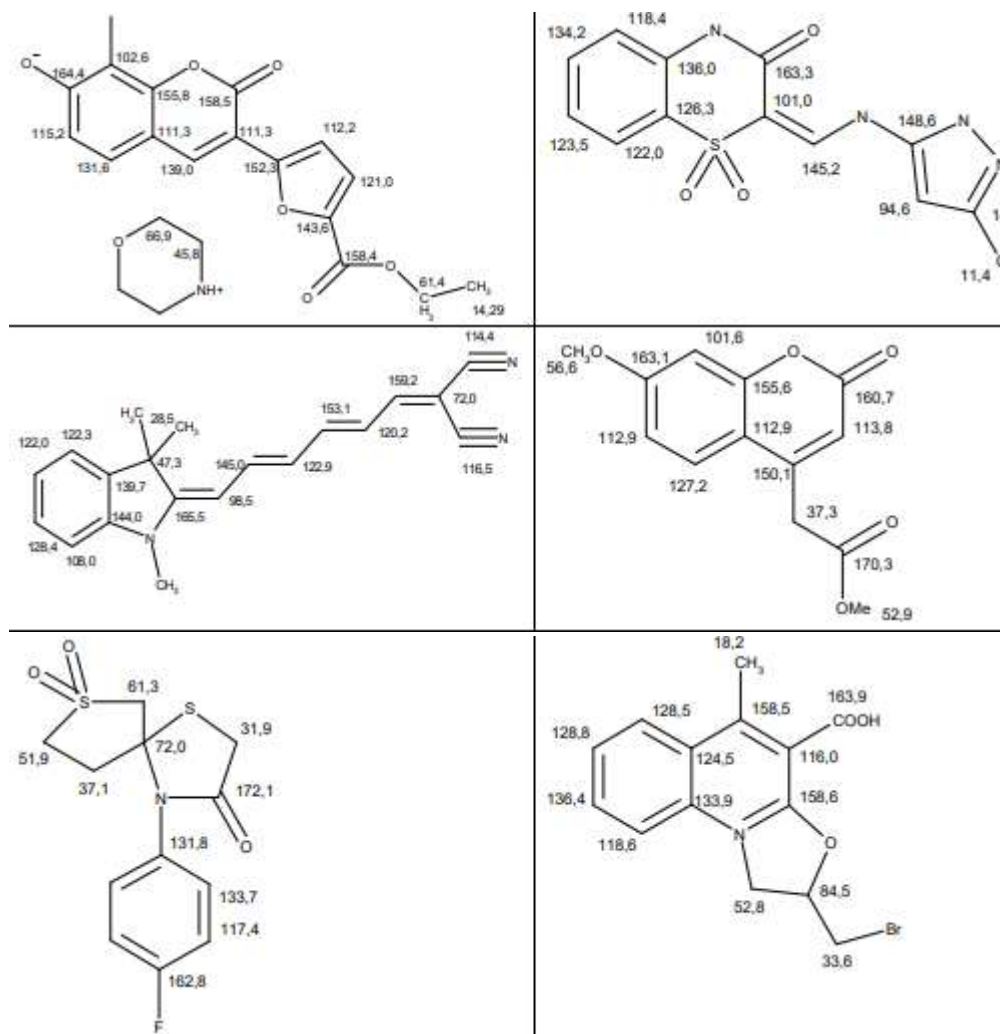
Положення в спектрі  $^{13}\text{C}$  сигналів гетероциклічних фрагментів

 135,5 123,6 149,7	 144,8 128,4 147,9 152,0 154,9	 166,8	 109,8 142,8	 108,4 118,7
 127,4 125,6	 128,3 128,7 136,0 126,8 121,5 129,7 130,1 149,0 150,9	 136,0 126,8 120,8 130,5 143,8 127,5 127,9 153,1 129,0	 145,2	

Положення в спектрі  $^{13}\text{C}$  сигналів в заміщених  
гетероциклічних сполуках




Продовження табл. 19.



Речовини у таблицях підібрано так, щоб вони містили більшість поширених структурних фрагментів органічних молекул. Використовуючи їх, можна проводити інтерпретацію нескладних спектрів ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Також за допомогою таблиць можна передбачити, де поглинають  $^{13}\text{C}$  певного типу. Але похибки знайдених таким чином хімічних зсувів можуть сягати +5м.ч. Тому у складних випадках надійно віднести сигнали вдається не завжди.

## КОНСТАНТИ СПІН-СПІНОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ ЯДЕР $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$

КССВ  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  часто використовують при з'ясуванні структури органічних сполук.

В алканах величини цих констант наближаються до 125 Гц. За наявності електронегативних замісників величина КССВ атома Карбону, що безпосередньо зв'язаний з замісником, зростає. Так, у метанолі  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 141$  Гц.

Зростання КССВ зумовлюють і зміни валентних кутів у сполуках з просторовими перешкодами. Про це свідчать константи  $^1\text{J}_{\text{CH}}$ , які спостерігають у циклічних сполуках. Так, якщо в циклогексані ця константа дорівнює 123 Гц (тут напруження кутів практично немає), то в циклобутані вона дорівнює вже 134 Гц, а в циклопропані — 161 Гц.

Отже, визначення КССВ може допомогти у віднесенні вуглецевих сигналів і визначенні геометричної форми молекул. Певну допомогу в цьому можуть надати і константи  $^{2-3}\text{J}_{\text{CH}}$  типові значення яких лежать у межах від 1 до 8 Гц. За цими константами вдається визначити, скільки протонів розташовано біля атомів Карбону, сусідніх з атомом, що розглядається.

За величинами констант  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  можна знайти величину s-характеру зв'язку С—Н. Для цього користуються емпіричним співвідношенням

$$^1\text{J}_{\text{CH}} = 500\text{S}_{\text{C-H}}$$

В алкенах, ароматичних і гетероциклічних сполуках величини  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  лежать у межах 150—200 Гц. Спостерігається залежність КССВ від електронегативності замісників і спотворення кутів між зв'язками. Наприклад, при переході від етилену до вінілхлориду  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  змінюються від 156 до 198 Гц (мається на увазі атом Карбону, що зв'язаний з Хлором).

У гетероциклічних сполуках найбільші КССВ спостерігаються для атомів С, які розташовані між двома гетероатомами. Так, у піримідині для атома 2-С  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 206$  Гц.

Найбільші КССВ спостерігаються в алкінах. Тут ці константи майже не залежать від будови молекули і лежать у межах від 248 до 252 Гц.

Проте КССВ  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  використовуються досить рідко з двох причин:

1) для отримання спектру ЯМР  $^{13}\text{C}$ , де збережена гетероядерна спін-спінова взаємодія, потрібно витратити приблизно в 10 разів більше часу, ніж для спектра за умов широкосмугового декаплінгу на протонах.

2) інтерпретація такого спектру, особливо в області поглинання ароматичних протонів, досить складна.

Натомість досить часто використовують КССВ  ${}^1J_{CC}$ , оскільки на сучасних спектрометрах з високою робочою частотою існує можливість відносно швидкого визначення цих констант для концентрованих розчинів сполук. За величинами  ${}^1J_{CC}$  можна обчислити s-характер зв'язку C—C:

$${}^1J_{CC} = 550S(i)S(j),$$

де  $S(i)$ ,  $S(j)$  — відповідно s-характер орбіталей атомів  $i$  та  $j$ , між якими спостерігається взаємодія.

Величини констант  ${}^1J_{CC}$  від сполуки до сполуки змінюються в межах від 10 до 200 Гц. Наприклад, в етані  ${}^1J_{CC}$  67,6 Гц., в ацетилені - 171,5, в ацетонітрилі- 57,3, у третбутанолі - 40 Гц.

## РОЗРАХУНОК ХІМІЧНИХ ЗСУВІВ ${}^{13}C$ ЗА ПРАВИЛОМ АДТИВНОСТІ

Кожний замісник у межах одного гомологічного ряду зумовлює цілком певні зміни хімічних зсувів сусідніх атомів Карбону. Це дозволяє передбачати хімічні зсуви  ${}^{13}C$  сполуки за її структурною формулою. Найпоширенішими є емпіричні рівняння, в яких внески до хімічних зсувів  ${}^{13}C$  від наявних у молекулі замісників підсумовуються.

Для кожного ядра C молекули можна обчислити хімічні зсуви як суму внесків (інкрементів) замісників. Вважається, що внески в хімічні зсуви одних атомів не залежать від внесків інших атомів.

Для алканів найточнішим вважається таке рівняння

$$\delta_k = T_k + \Sigma(N_{k+1}T_{k+1}) + N_{k+3}\gamma_k + N_{k+4}\Delta_k,$$

де  $\delta_k$  — обчислений хімічний зсув  $k$ -го атома;  $N_{k+1}$ ,  $N_{k+3}$ ,  $N_{k+4}$  — відповідно кількість однотипних атомів C, віддалених від  $k$ -го на один, три і чотири хімічні зв'язки;  $T_k$ ,  $T_{k+1}$  — відповідно внесок типу  $k$ -го і  $(k + 1)$ -го атома C (первинного, вторинного тощо),  $\gamma_k$  — внесок  $(k + 3)$ -го атома C (залежить від типу  $k$ -го атома);  $\Delta_k$  — внесок  $(k + 4)$ -го атома (залежить від типу  $k$ -го атома).

Величини хімічного зсуву атома C визначаються кількома внесками. Величини інкрементів подано у табл. 20. Всі внески до хімічних зсувів ядра атома C даного типу знаходяться в одному ряду.

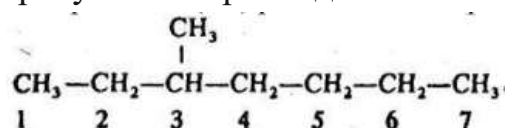
Перший внесок  $T$  визначається типом атома  $C$ , тобто тим, який він є: первинний, вторинний, третинний або четвертинний. Другий внесок враховує атоми  $C$ , віддалені від  $k$ -го одним і двома хімічними зв'язками. Оскільки з  $k$ -м атомом можуть бути сполучені атоми  $C$  різних типів, то визначають інкременти кожного типу атомів і підсумовують їх. Третій і четвертий внески відповідають впливу атомів  $C$ , віддалених від  $k$ -го атома на 3 і 4 хімічні зв'язки. Величини інкрементів також визначаються типом  $k$ -го атома і розміщені у відповідному ряду таблиці.

Таблиця 20.

Інкременти замісників при обчисленні хімічних зсувів атомів  $C$  у вуглеводнях

Тип $k$ -ого атому	$T_k$	$T_{k+1}$ для вуглецевих атомів різних типів				$\gamma_k$	$\Delta_k$
		первинні	вторинні	третинні	Четверт.		
Первинний	6,80	0	9,56	17,83	25,48	-2,99	0,4
Вторинний	15,34	0	9,75	16,70	21,43	-2,69	0,25
Третинний	23,46	0	6,60	11,14	14,70	-2,07	
Четверт.	27,77	0	2,26	3,96	7,35	+0,68	

Розглянемо розрахунок на прикладі 3-метилгептану:



Обчислимо хімічний зсув атома  $C$ -2. Це вторинний атом,  $T_k=15,34$  м. ч. Потім з формули визначимо тип вуглецевих атомів, зв'язаних з  $C$ -2. З  $C$ -2 сполучений один первинний атом ( $C$ -1) і один третинний атом ( $C$ -3).  $T_{k+1}$  для первинного атома дорівнює 0, а для третинного — 16,70. Отже,  $\Sigma(N_{k+1}T_{k+1})=1 \cdot 0 + 1 \cdot 16,70=16,70$ . Для визначення третього і четвертого внесків за структурною формулою знаходимо, що через 3 хімічні зв'язки розміщений один атом ( $C$ -5), тому  $N_{k+3\gamma_k}=1 \cdot (-2,69)$ ; аналогічно через 4 зв'язки від  $C$ -2 також знаходиться один атом ( $C$ -6), тому  $N_{k+4\gamma_k}=1 \cdot 0,25$ . Підсумуємо всі внески:

$$\delta_{C-2} = 15,34 + 1 \cdot 0 + 1 \cdot 16,70 + 1 \cdot (-2,69) + 1 \cdot 0,25 = 29,6 \text{ (м.ч.) (а)}$$

Аналогічно обчислюють хімічні зсуви інших атомів  $C$  у сполучі. В табл.21 наведені обчислені та експериментально визначені величини хімічних зсувів для 3-метилгептану.

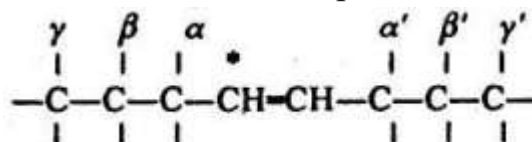
Таблиця 21.

Експериментальні та розраховані хімічні зсуви для 3-метилгептану

Хімічний зсув	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	3-CH <sub>3</sub>
Обчислений	11,3	29,7	34,7	36,6	29,7	23,3	14,1	19,3
Експеримент.	10,9	29,6	34,6	36,2	29,7	22,9	13,9	19,1

Як правило, обчислені величини хімічних зсувів відрізняються від експериментальних не більше ніж на 0,8 м.ч.

Для ненасичених сполук також існують адитивні схеми обчислення хімічних зсувів. Для олефінових атомів С визначаються інкременти відносно зсуву <sup>13</sup>С в етилені (123,3 м.ч.). Величини інкрементів для атома С, позначеного зірочкою, наведено в табл. 22.



Вони залежать від наявності і кількості насичених атомів С, але не далі, як до  $\gamma$ -атома С вуглеводневого радикала. Цис-олефіни мають додатковий інкремент.

Для обчислення хімічних зсувів використовують формулу

$$\delta = \sum N_i T_i + 123,3 \text{ м.ч. (б)},$$

де  $N_i$  — кількість атомів, розташованих у положенні  $T_i$  від того атома, зсув для якого обчислюється.

Таблиця 22.

Інкременти замісників для визначення хімічних зсувів <sup>13</sup>С в олефінах.

Положення атому, T	Інкремент, м.ч.
$\alpha$	+10,6
$\beta$	+7,2
$\gamma$	-1,5
$\alpha'$	-7,9
$\beta'$	-1,8
$\gamma'$	+1,5
Цис-	-1,1

Обчислимо хімічний зсув одного з олефінових атомів С в бутені-2. В даній сполуці відносно цього атома є один  $\alpha$ -вуглецевий атом і один  $\alpha'$ -вуглецевий атом. Отже, хімічний зсув атома С-2

$$\delta_{C-2} = 123,3 + 1 \cdot 10,6 - -1 \cdot 7,9 = 126,0 \text{ м.ч.}$$

Якщо треба знайти хімічні зсуви насичених атомів С, що входять до складу олефіну, можна скористатися рівнянням (а), однак при цьому точність розрахунку для атомів С, сусідніх з подвійним зв'язком, зменшується до  $\pm 2$  м.ч.

Сьогодні існують комп'ютерні програми, що дозволяють швидко отримувати розраховані за адитивними схемами величини хімічних зсувів атомів С. Найбільш доступна - програма фірми ICD-Labs, що міститься на сайті фірми.

## **АНАЛІЗ СПЕКТРУ ЯМР $^{13}\text{C}$ СПОЛУКИ**

На відміну від спектрів  $^1\text{H}$ , спектри  $^{13}\text{C}$ , якщо вони виміряні за стандартних умов, при дії ширококутового декаплінгу на протонах, є менш інформативними, оскільки не містять відомостей ні про КССВ, ні про мультиплетність сигналів, а отже і про кількість протонів, що зв'язані з певними атомами С.

З таких спектрів визначають кількість атомів С в різному хімічному оточенні, що входять до складу молекули. Оскільки діапазон хімічних зсувів атомів  $^{13}\text{C}$  є значно більшим, ніж у  $^1\text{H}$ , то збіг сигналів є менш ймовірним. Тому кількість піків у вуглецевому спектрі у багатьох випадках відповідає кількості атомів С в молекулі. Зараз значна кількість наукових журналів вимагає, щоб у матеріалах статей містилися відомості по вуглецевому спектру сполуки.

## **ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ**

### **Твердофазний ЯМР.**

Застосовують для аналізу нерозчинних речовин та структури в твердому стані. Внаслідок відсутності усереднення сигналу завдяки обертанню молекули в розчині дає набагато складніші для аналізу дані. Важчий для запису. Для зменшення ширини ліній зразок доводиться швидко обертати (тисячі об/с). Використання сигналу протонів сильно утруднене. В останній час набув широкого застосування для аналізу

трьохвимірної структури мембранних протеїнів, що неадекватно представляються розчинними моделями (в цьому випадку потрібне повне мічення  $^{13}\text{C}$  та  $^{15}\text{N}$ ).

### Рідкофазний ЯМР



Для дослідження методом рідкофазного ЯМР зразок розчиняють у дейтерованому розчиннику з додаванням невеликої кількості стандарту для калібрування спектру (проте спектр часто можна відкалібрувати по залишкових протонних сигналах розчинника). Основна мета використання дейтерованих розчинників - це запобігання перекриттю сигналів від розчинника із сигналами від досліджуваної речовини, проте сучасні спектрометри також використовують сигнали  $^2\text{D}$  для так званого локу (field frequency lock). Типова маса зразка для  $^1\text{H}$  ЯМР – 1-10 мг, для  $^{13}\text{C}$  ЯМР – 10-50 мг. Типовий об'єм розчинника – 0,5-0,7 мл. Для запису спектру на спектрометрах від компанії Bruker, мінімальній рівень розчину в ЯМР кюветі повинен бути 4 см.

Рис. 24. Кювета для ЯМР.

### Розчинники для ЯМР

Для ЯМР аналізу зазвичай використовують дейтеровані розчинники для того, щоб запобігти появі дуже інтенсивних сигналів від молекул розчинника, що містить протони, в спектрах  $^1\text{H}$  (найчастіше використовуваний тип експерименту). Іншою причиною використання дейтерованих розчинників є те, що сучасні спектрометри використовують сигнал від дейтерію ( $^2\text{D}$ ) для коригування магнітного поля спектрометра і покращення його роздільної здатності. Така процедура називається "локуванням" (field frequency lock) і є (зазвичай) одним з необхідних етапів налаштування спектрометра перед початком експерименту.

Будь-який дейтерований розчинник насправді не має всі 100% протонів заміщених дейтерієм. Тому невелика кількість протонуваних молекул розчинника все таки буде присутня у досліджуваному розчині, що призведе до появи малоінтенсивних сигналів від цих молекул в спектрах  $^1\text{H}$ . Хімічні зсуви залишкових сигналів  $^1\text{H}$  від дейтерованих

розчинників є затабульованими і часто використовуються для калібрування спектрів.

На практиці часто буває, що розчинник (а іноді і досліджувана речовина) містить сліди води. В наслідок цього на  $^1\text{H}$  спектрах часто можна побачити сигнал від води. Хімічний зсув цього сигналу залежить від розчинника, у якому присутні домішки води. Нижче наведена таблиця хімічних зсувів залишкових  $^1\text{H}$  сигналів та сигналів  $^{13}\text{C}$  від розчинників, а також хімічні зсуви від слідів води у цих розчинниках.

Таблиця 23.

### Характеристики розчинників для ЯМР

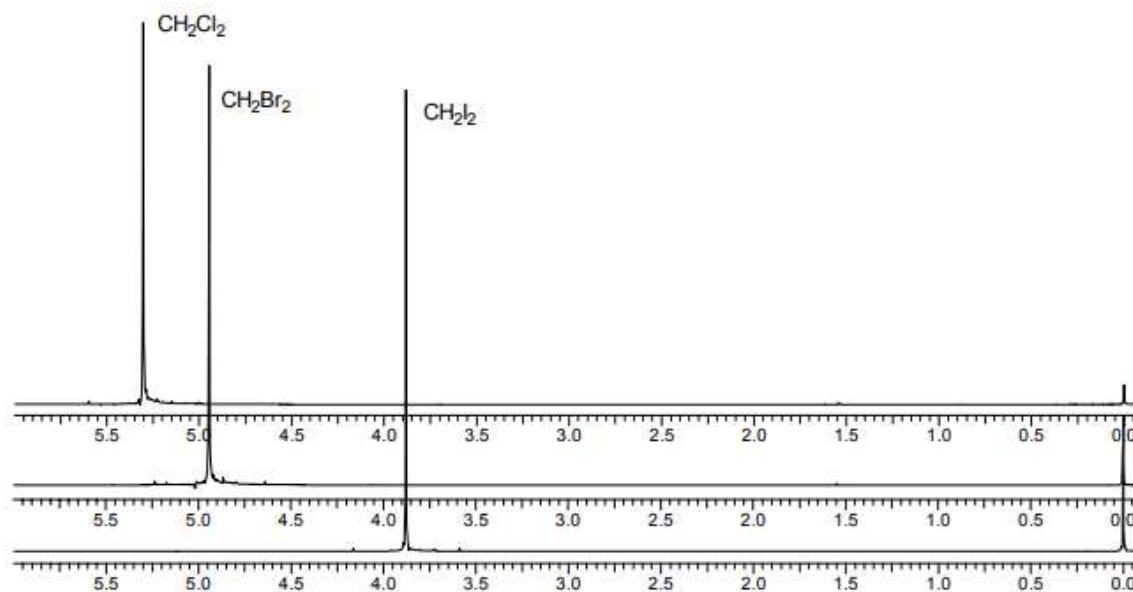
Розчинник	Хімічних зсув залишкових $^1\text{H}$ сигналів, м. д.	Хімічних зсув $^{13}\text{C}$ сигналів, м. д.	Хімічних зсув $^1\text{H}$ сигналів від води у даному розчиннику, м. д.
Ацетатна кислота - $d_4$	11,65 2,04	178,99 20,0	11.5
Ацетон - $d_6$	2,05	206,68 29,92	2,8
Ацетонітрил - $d_3$	1,94	118,69 1,39	2,1
Бензен - $d_6$	7,16	128,39	0,4
Хлороформ - $d$	7,24	77,23	1,5
Циклогексан - $d_{12}$	1,38	26,43	0,8
Дейтерій оксид ( $\text{D}_2\text{O}$ )	4,8	-	4,8
N, N диметилформамід - $d_7$	8,03 2,92 2,75	163,15 34,89 29,76	3,5
Дтметилсульфоксид - $d_6$	2,50	39,51	3,3
Етанол - $d_6$	5,19 3,56 1,11	56,96 17,31	5,3
Метанол - $d_4$	4,78 3,31	49,15	4,9
Тетрагідрофуран - $d_8$	3,58 1,73	67,57 25,37	2,4-2,5
Піридин - $d_5$	8,74 7,28 7,22	150,35 135,91 123,87	5
Толуен - $d_8$	7,09 7,00 6,98 2,09	137,86 129,24 128,33 125,49 20,4	0,4



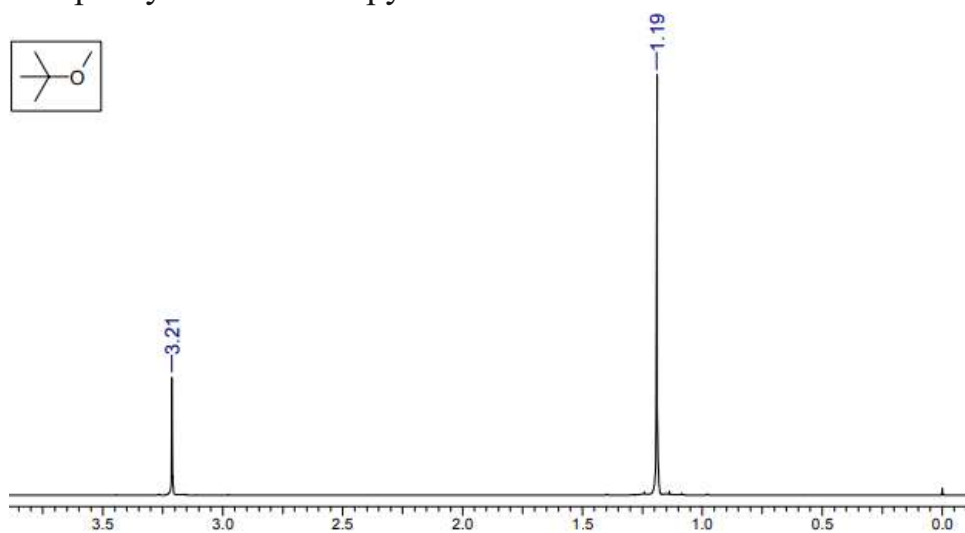
## ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ ТА КОНТРОЛЮ

1. Значення методу ЯМР.
2. Як виникають сигнали спектрів ЯМР?
3. Які ядра атомів дають сигнали ЯМР, а які ні? Вкажіть причину.
4. Які умови необхідні для виникнення спектрів ЯМР?
5. Як Ви розумієте розгортку спектру за частотою і розгортку за полем?
6. Назвіть основні параметри ЯМР спектроскопії.
7. Що таке хімічний зсув? Від чого залежить його положення в спектрі?
8. Як впливає екранування ядра і гібридизація атома Карбону, при якому знаходиться протон, на положення сигналу в спектрі?
9. Що таке магнітна анізотропія, діамагнітне і парамагнітне екранування?
10. Що являє собою спектр ЯМР?
11. Яку інформацію несе хімічний зсув?
12. Вкажіть залежність положення хімічного зсуву від електронегативності сусідніх атомів або функціональних груп. Наведіть приклад.
13. Як Ви розумієте ефект «електронегативності» і ефект анізотропії в ЯМР спектроскопії?
14. Чому при описі спектру необхідно вказувати умови його запису?
15. Як за допомогою ЯМР спектрів можна довести наявність водневого зв'язку в досліджуваній сполуці?
16. Що таке КССВ? Що вона виражає? В яких одиницях вимірюється?
17. Чому КССВ є важливим параметром спектрів ЯМР?
18. Від чого залежить величина КССВ? Наведіть приклад.
19. Яку форму мають сигнали протонів і від яких чинників вона залежить?
20. Чи пов'язано кількість сигналів в мультиплеті з кількістю протонів в функціональній групі?
21. Як визначити мультиплетність сигналу протона?
22. Які протони називаються еквівалентними? Чому протони однотипних груп в різних сполуках мають неоднакові значення хімічного зсуву?
23. Що таке інтегральна інтенсивність і від чого вона залежить?

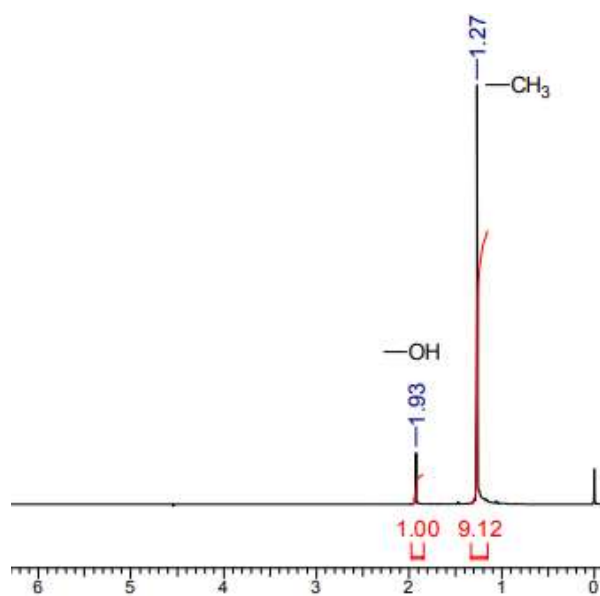
24. Які спектри називаються спектрами I і II порядку? Чим вони характеризуються?
25. Які позначення для нееквівалентних протонів прийняті для спектрів I і II порядку?
26. Використовуючи літери латинського алфавіту дайте характеристику спінових систем наведених нижче речовин: оцтового альдегіду, хлороформу, етилену, трихлоретану, хлоретану, акрилової кислоти, 2-метил- і 3-метилакрилової кислоти.
27. Визначте кількість і мультиплетність сигналів в ПМР спектрах наведених нижче речовин: оцтового альдегіду, третбутилового спирту, диметилкетона, пропанолу-1, пропанолу-2. Відповідь обґрунтуйте і приведіть схеми ПМР спектрів цих сполук.
28. В чому особливості спектрів ЯМР  $^{13}\text{C}$ ? Які значення хімічних зсувів в цьому методі?
29. Чим обумовлена необхідність використання ЯМР  $^{13}\text{C}$  для аналізу структури молекул?
30. Яку інформацію можна отримати з КССВ  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  та  $^1\text{J}_{\text{CC}}$ ?
31. Як розраховують хімічні зсуви  $^{13}\text{C}$  згідно схеми адитивності? Наведіть приклади.
32. Яку інформацію отримують з спектрів ЯМР  $^{13}\text{C}$ ?
33. Охарактеризуйте практичні аспекти отримання ЯМР спектрів (твердофазних зразків та розчинів).
34. Які розчинники використовують для отримання спектрів ЯМР?
35. Поясніть спектри ЯМР  $^1\text{H}$ 
  - a) сполук  $\text{CH}_2\text{Hal}_2$



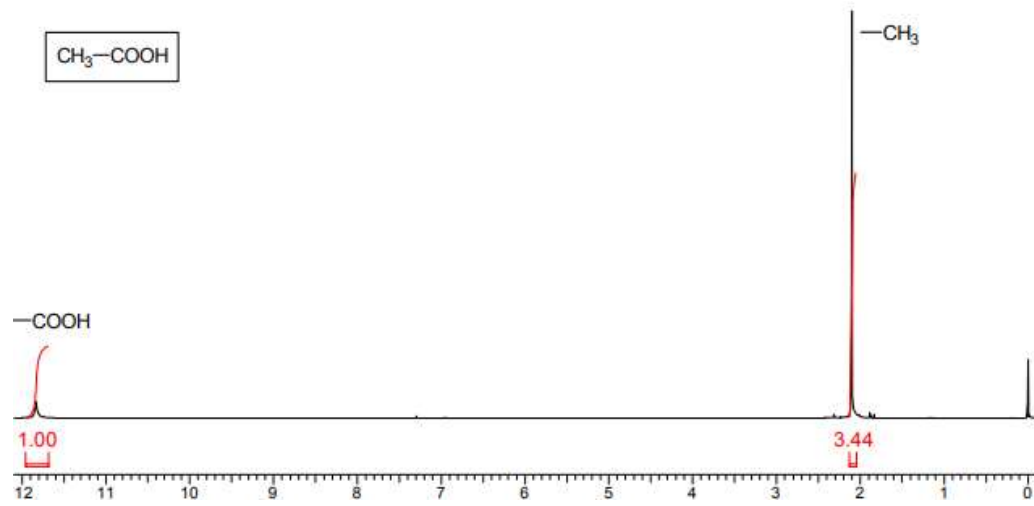
б) метил-третбутилового етеру



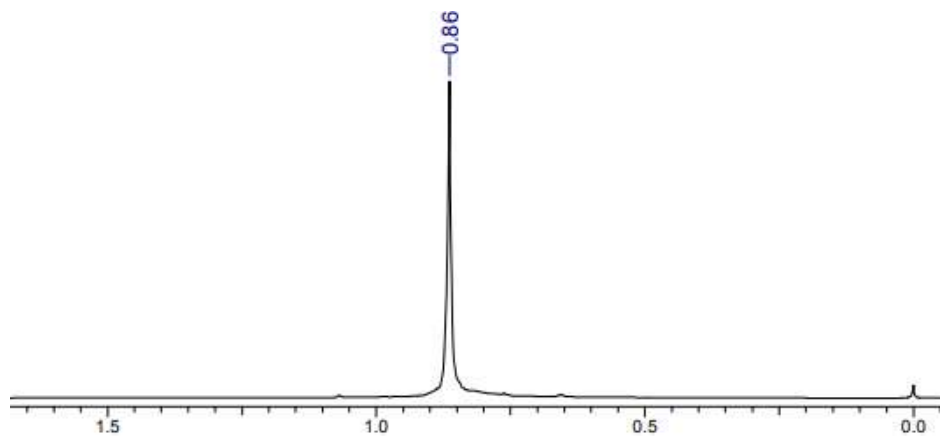
в) третбутанолу



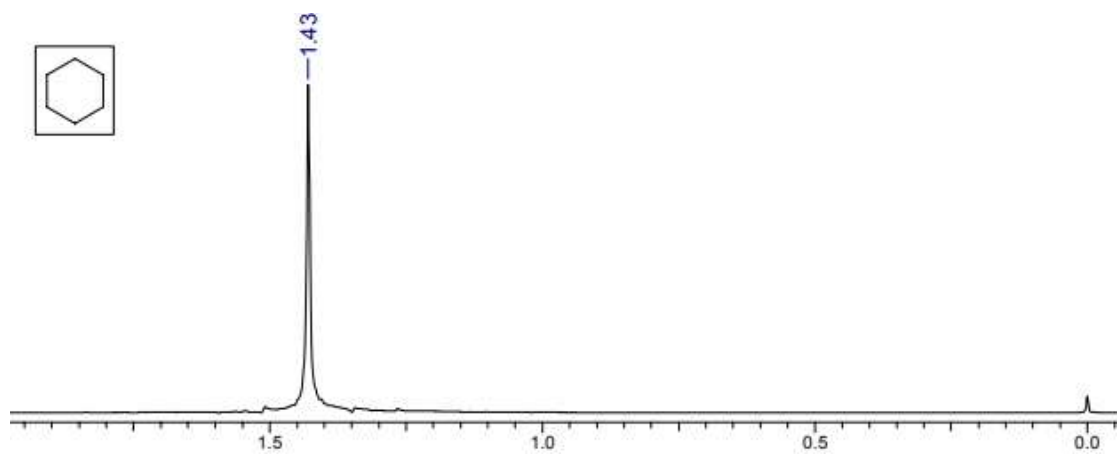
г) оцтової кислоти



д) тетраметилбутану

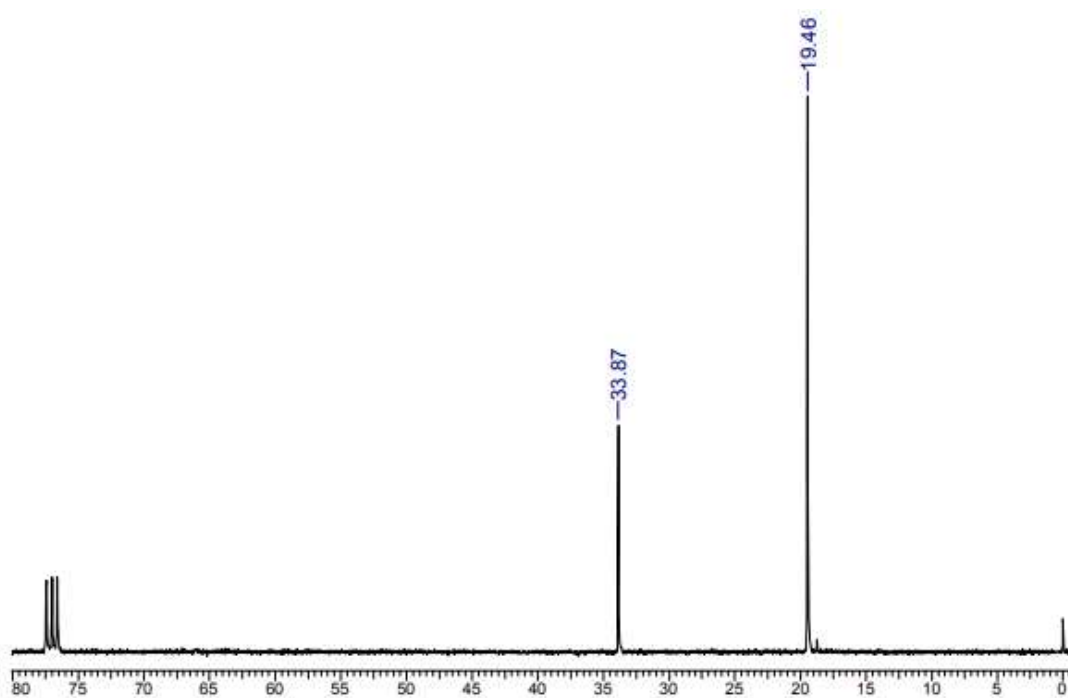
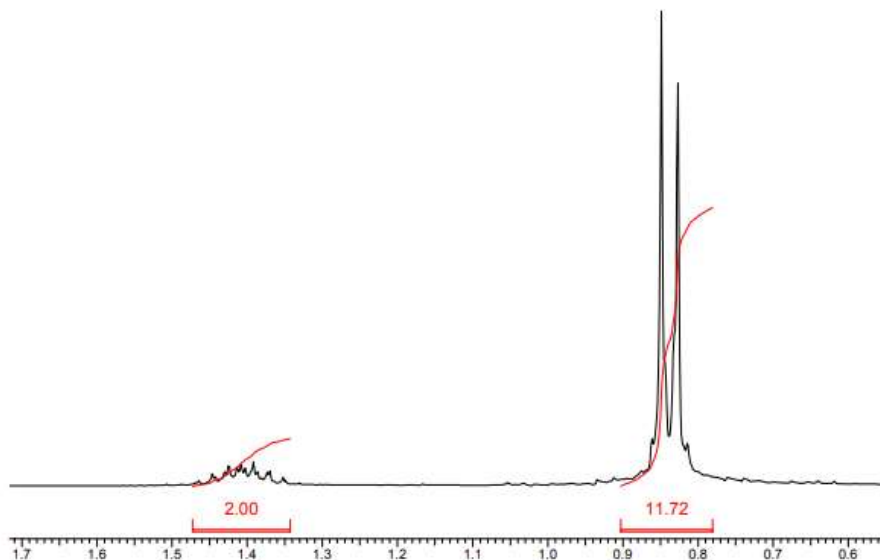


е) циклогексану

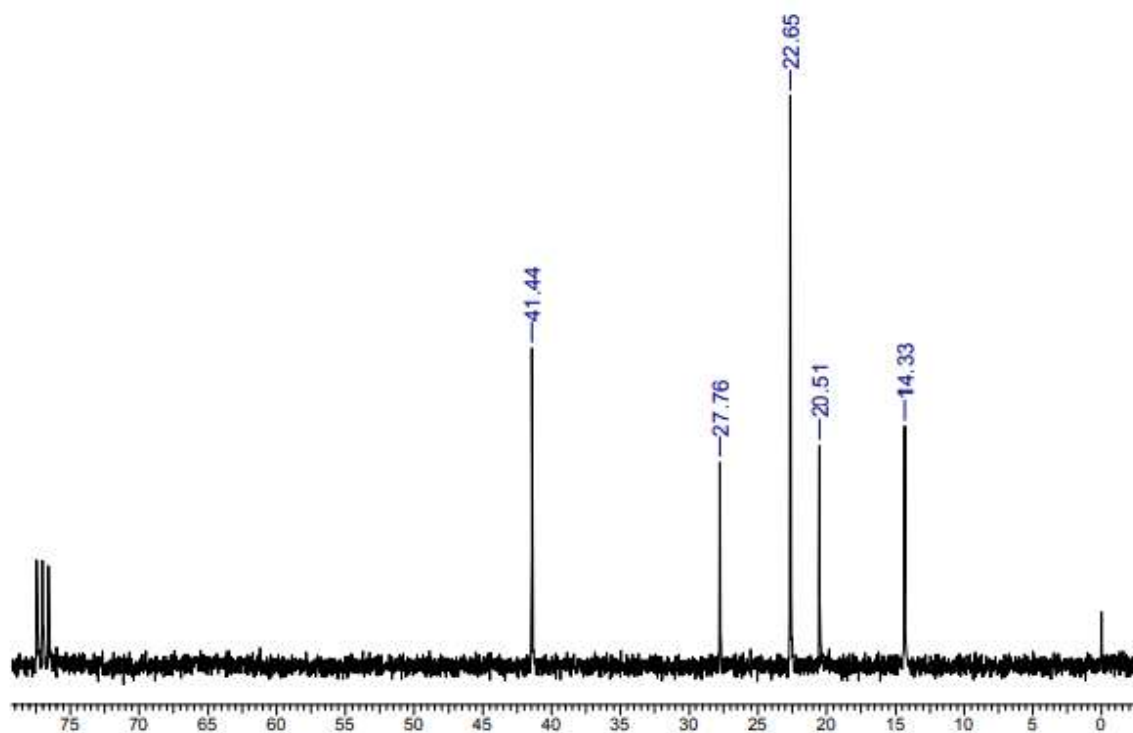
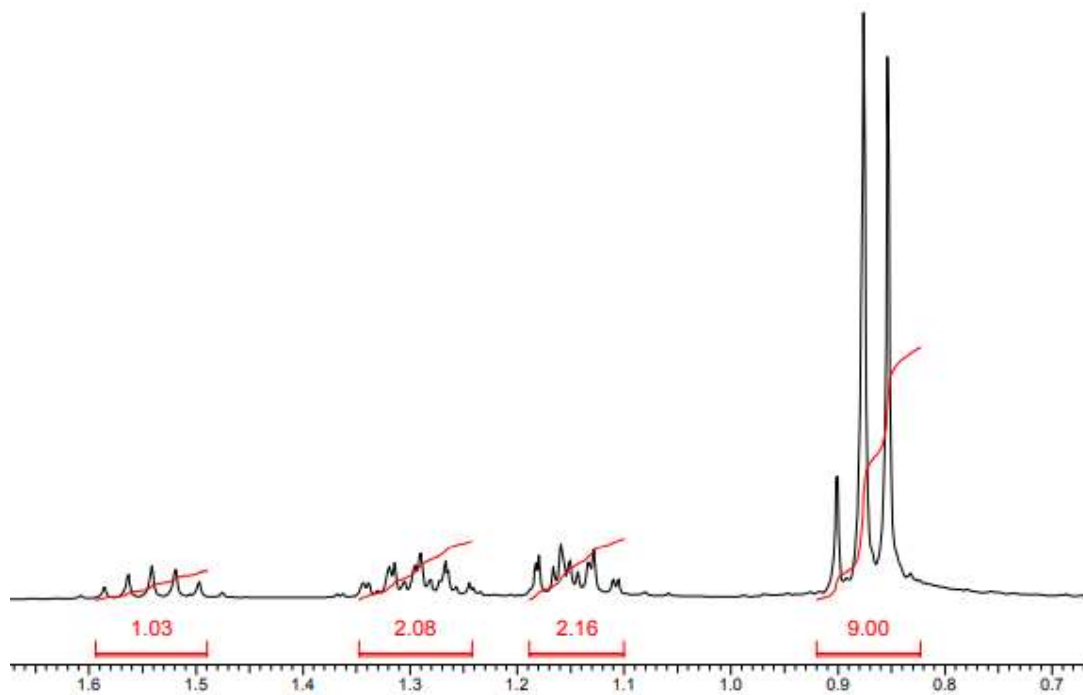


## ЗАДАЧІ

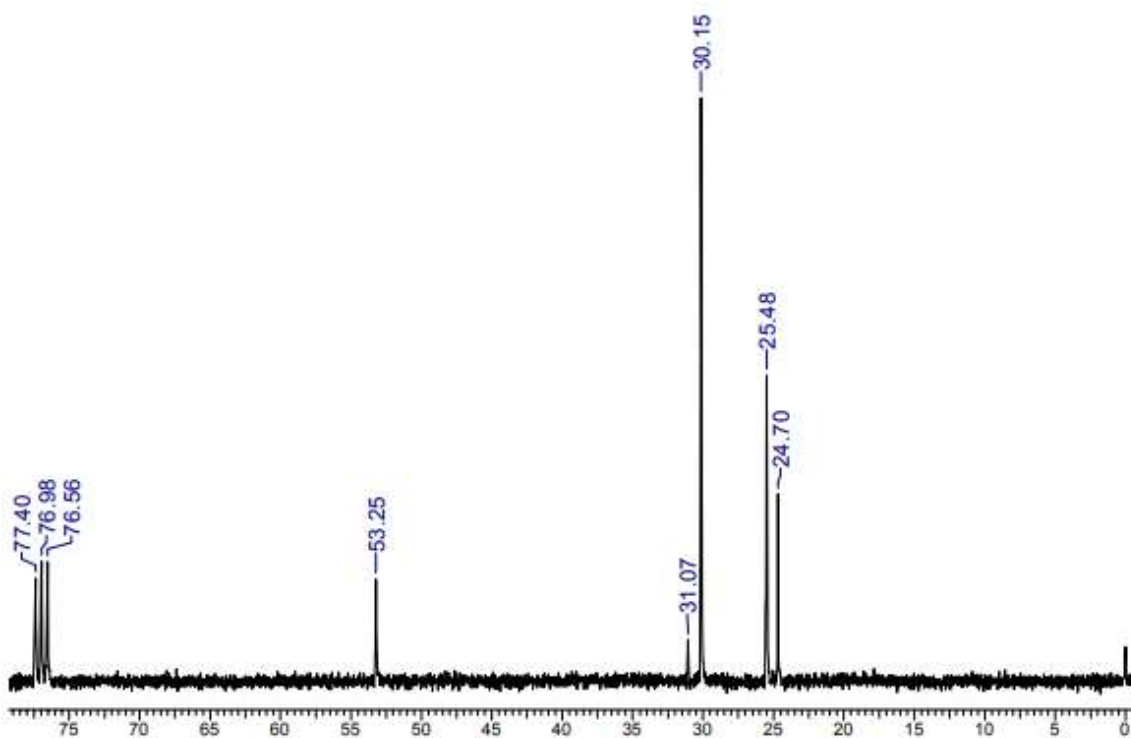
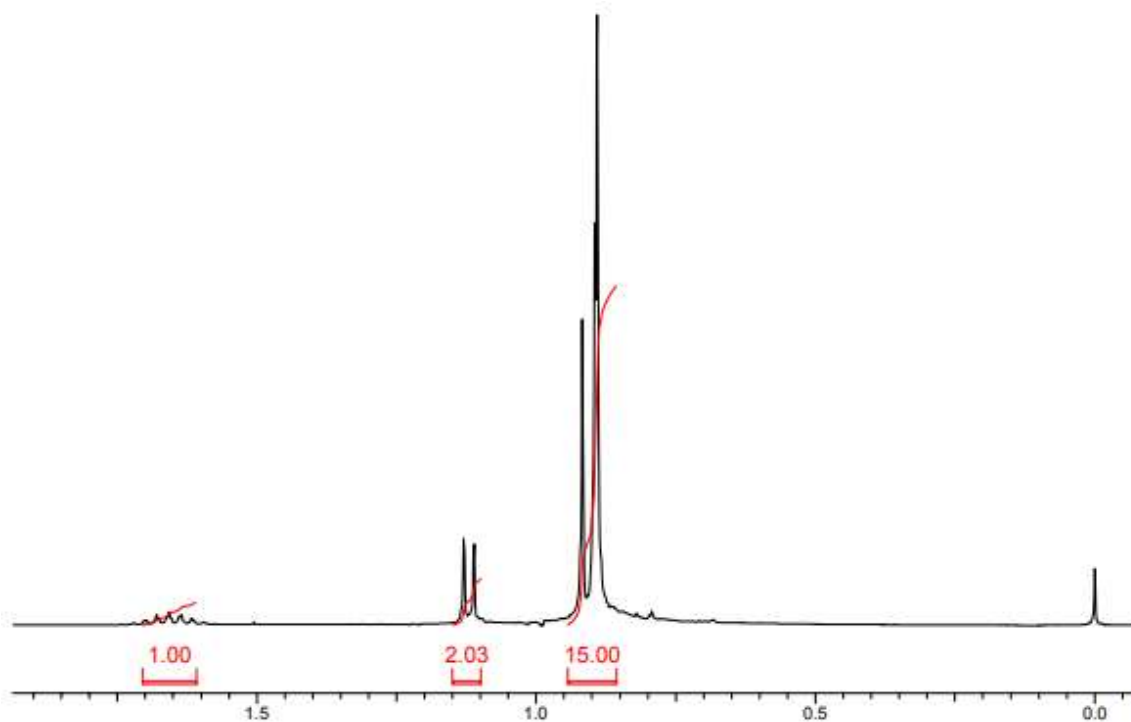
1. Сполука  $C_6H_{14}$  має спектри, наведені нижче. Встановіть її структуру.



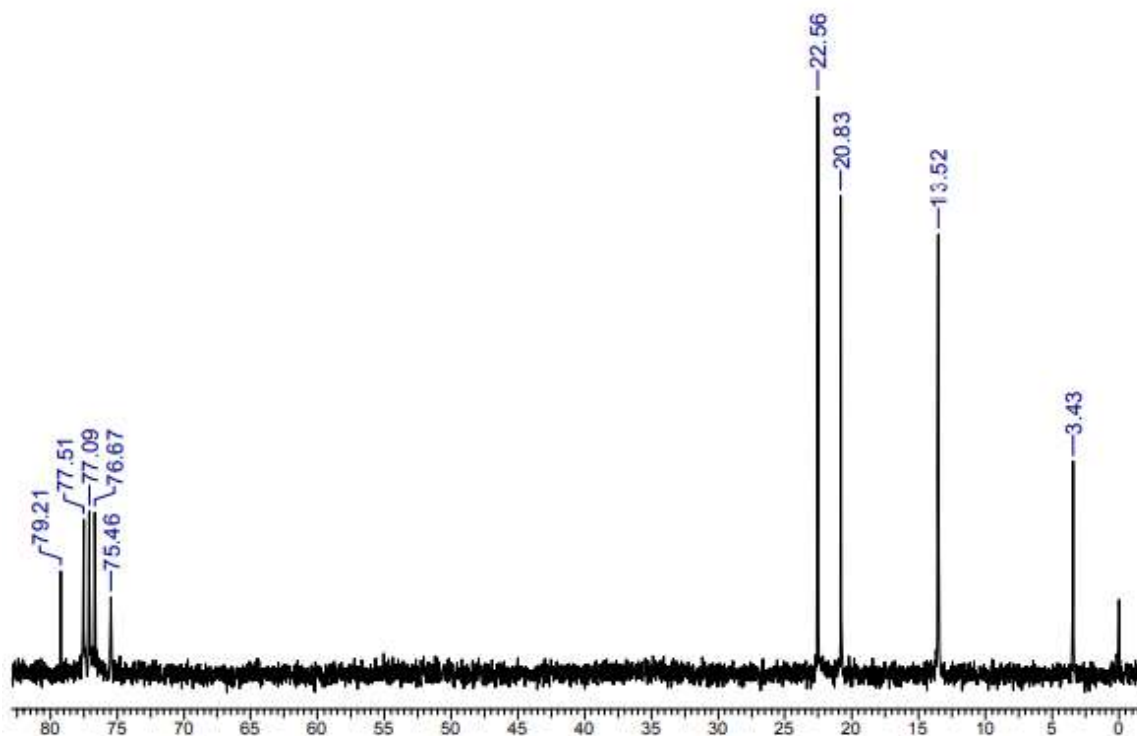
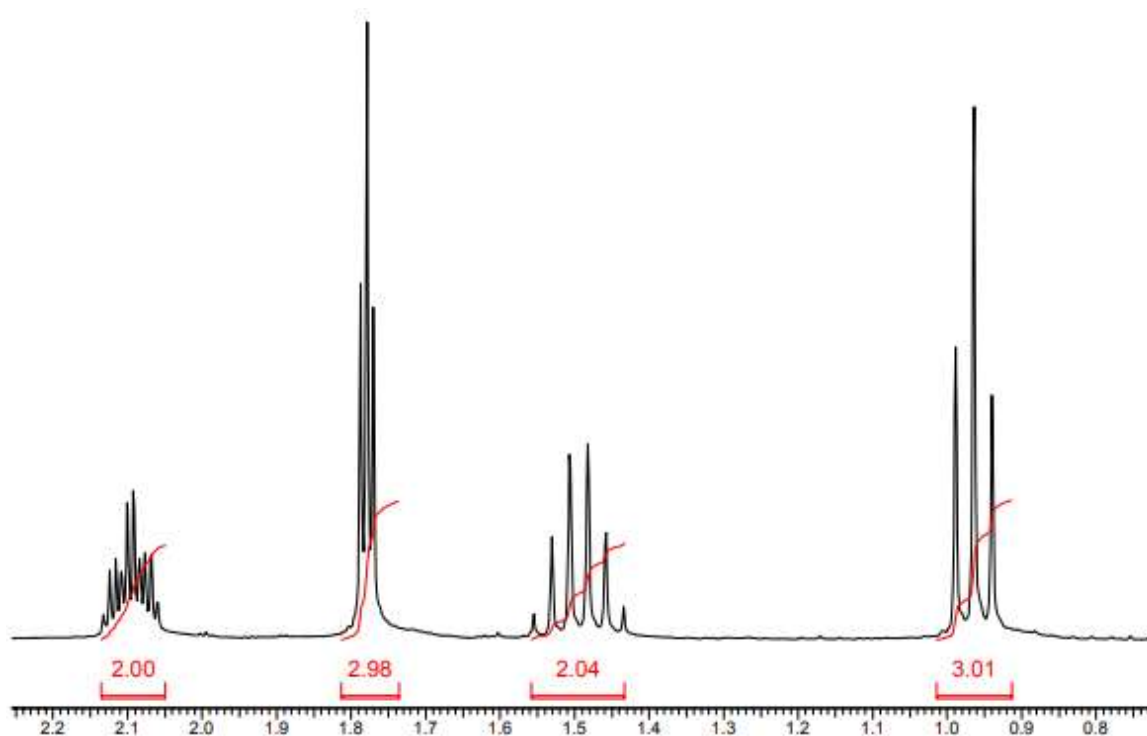
2. Сполука  $C_6H_{14}$  має спектри, наведені нижче. Встановить її структуру.



3. Кислотно каталізована димеризація ізобутилена з наступним гідруванням приводить до вуглеводня складу  $C_8H_{18}$ , спектри якого приведені нижче. Інтерпретуйте ці спектри.

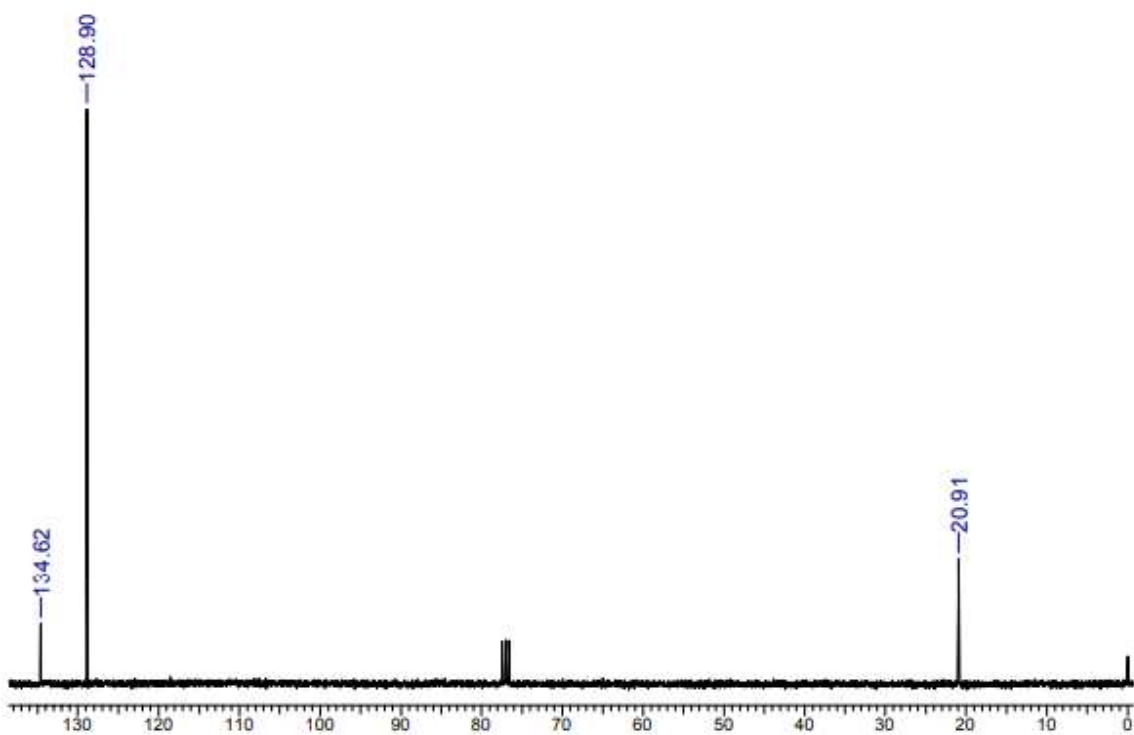
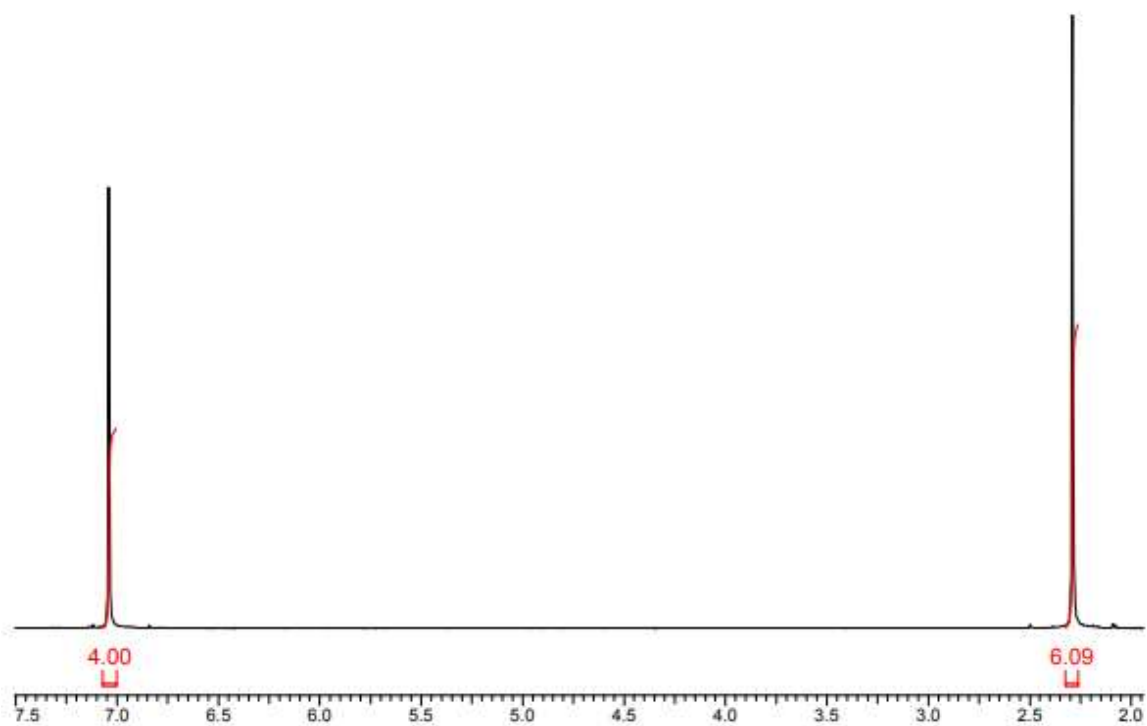


4. Сполука  $C_6H_{10}$  має спектри, наведені нижче. Визначте структуру сполуки, проведіть віднесення сигналів в спектрах і поясніть форму сигналів в спектрі  $^1H$  ЯМР.

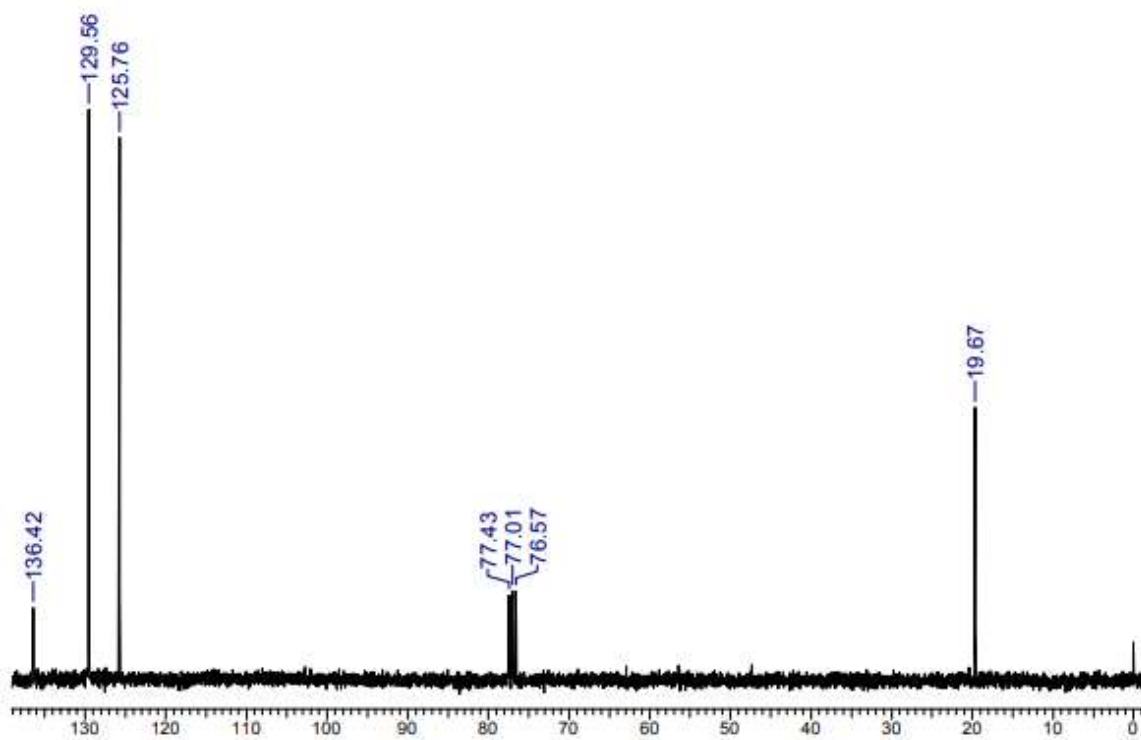




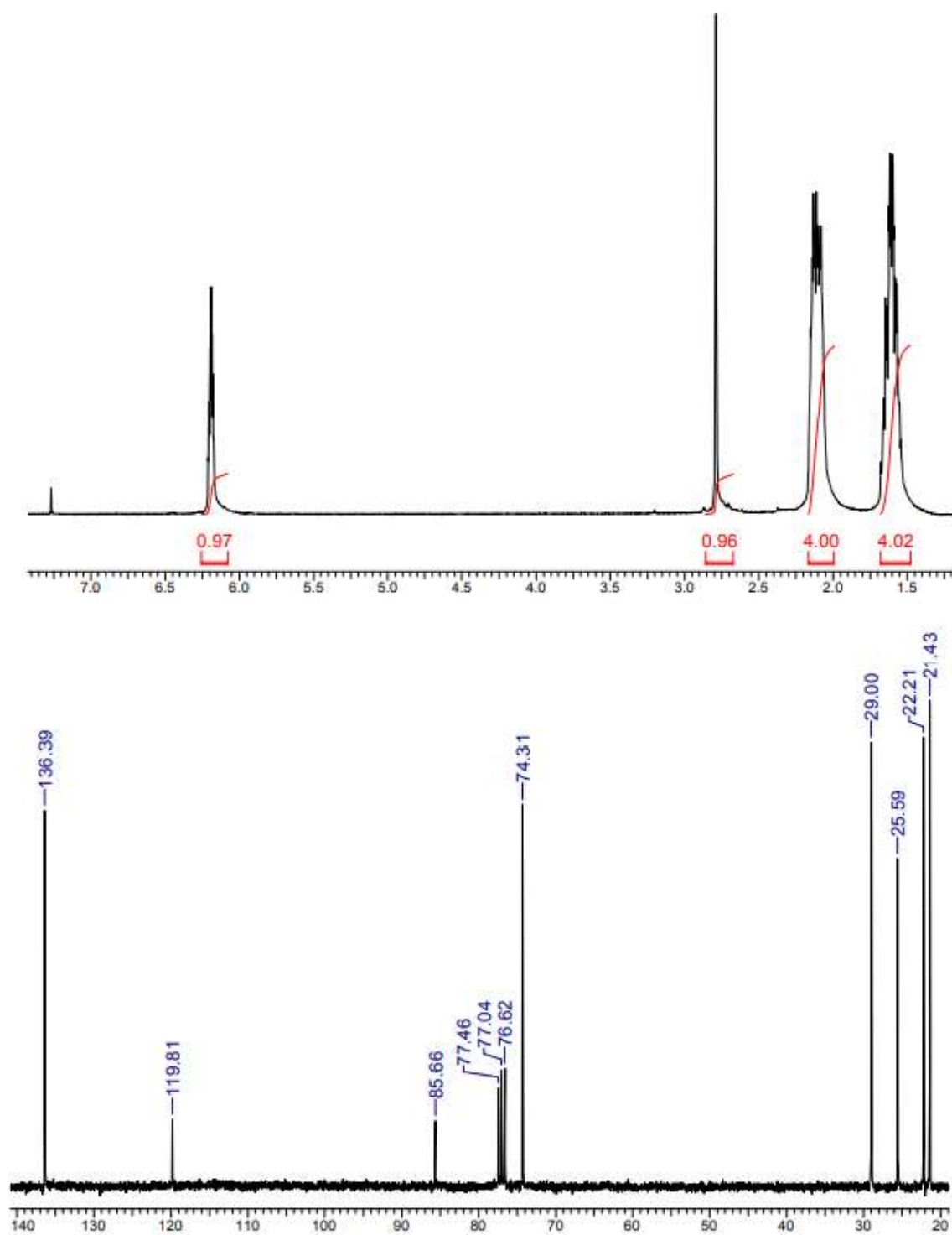
5. Сполука А складу  $C_8H_{10}$  має спектри ЯМР, зображені нижче.



Ізомерна їй сполука Б має близькі фізичні властивості, не реагує з бромною водою. Її спектр:



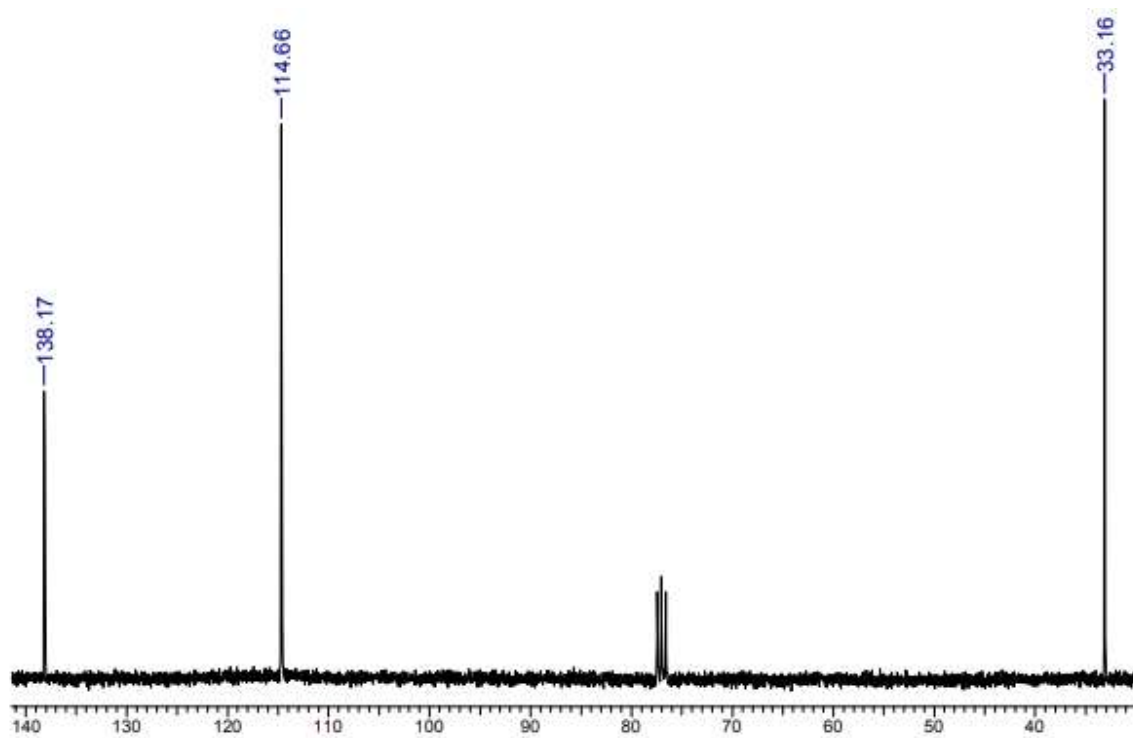
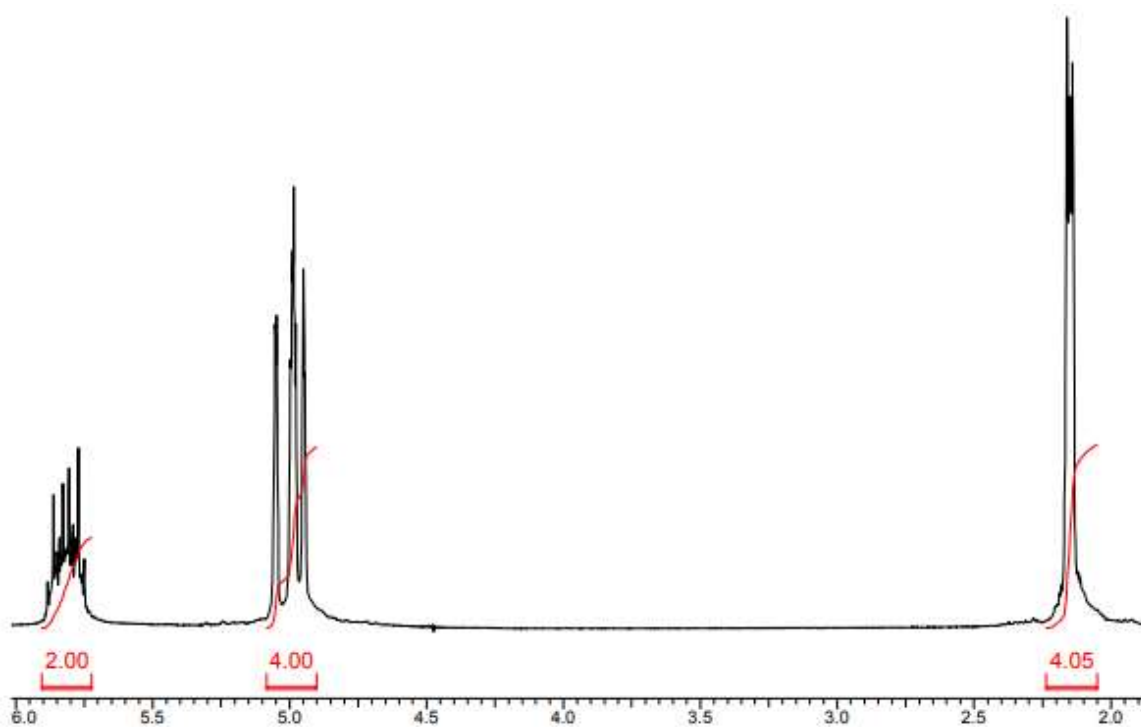
Ізомер В, легко взаємодіє з бромною водою, має більш складні спектри.



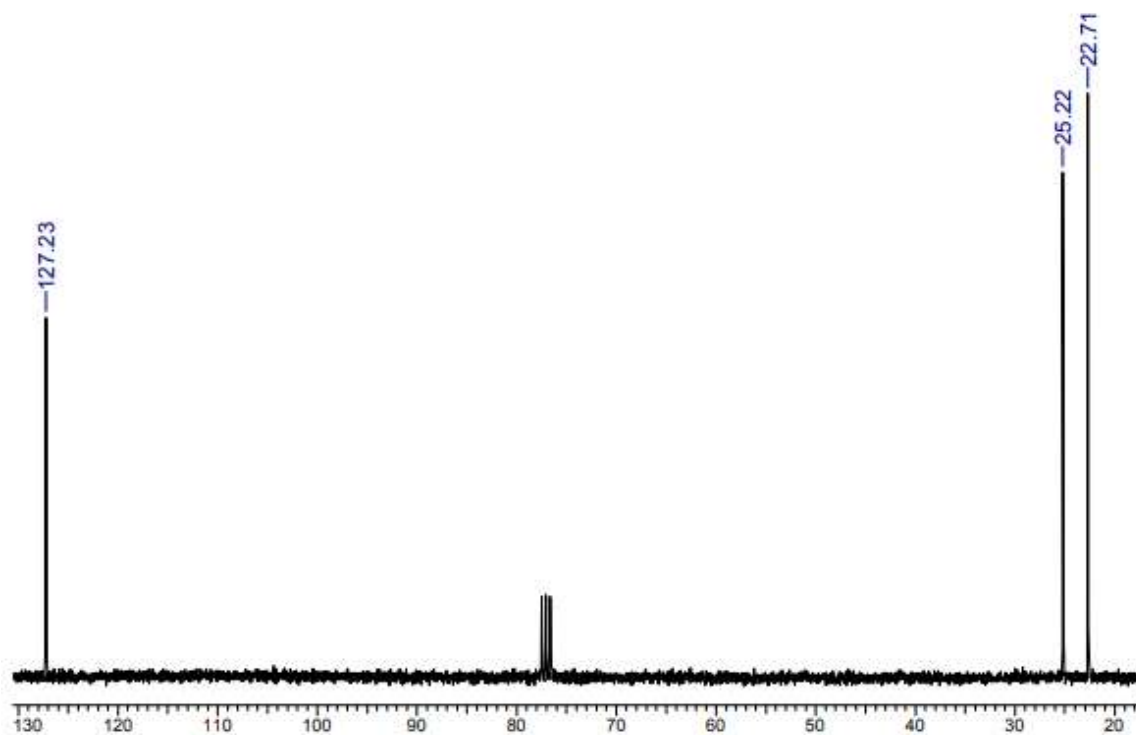
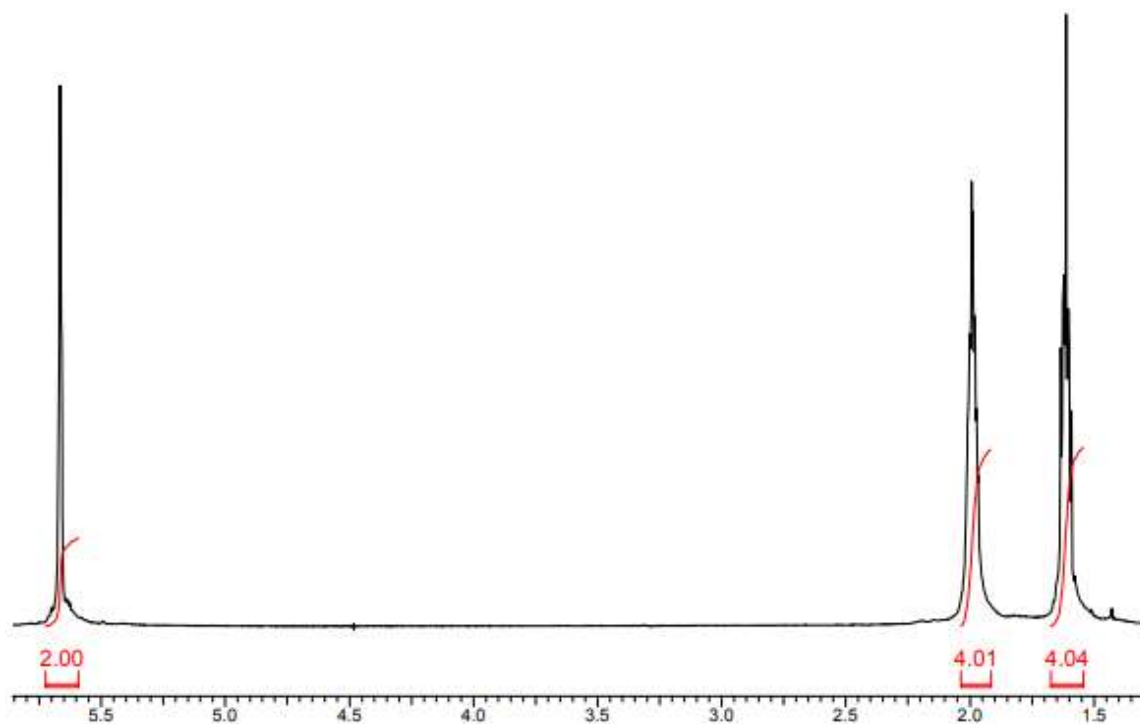
Встановіть структурні формули сполук А, Б, В.

6. Сполуки А і Б – це вуглеводні складу  $C_6H_{10}$ . Встановіть їх структуру за наведеними нижче спектрами.

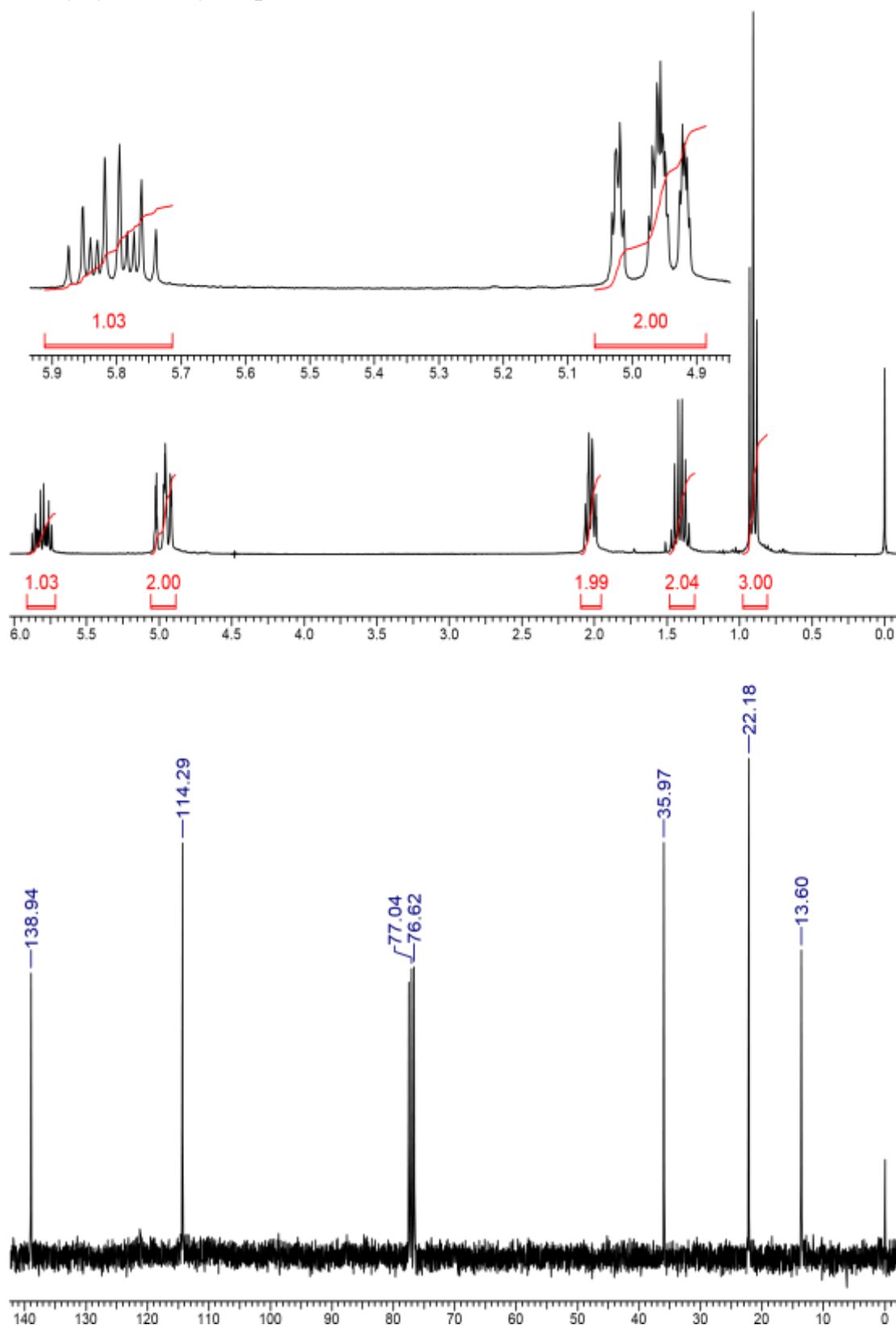
Сполука А:



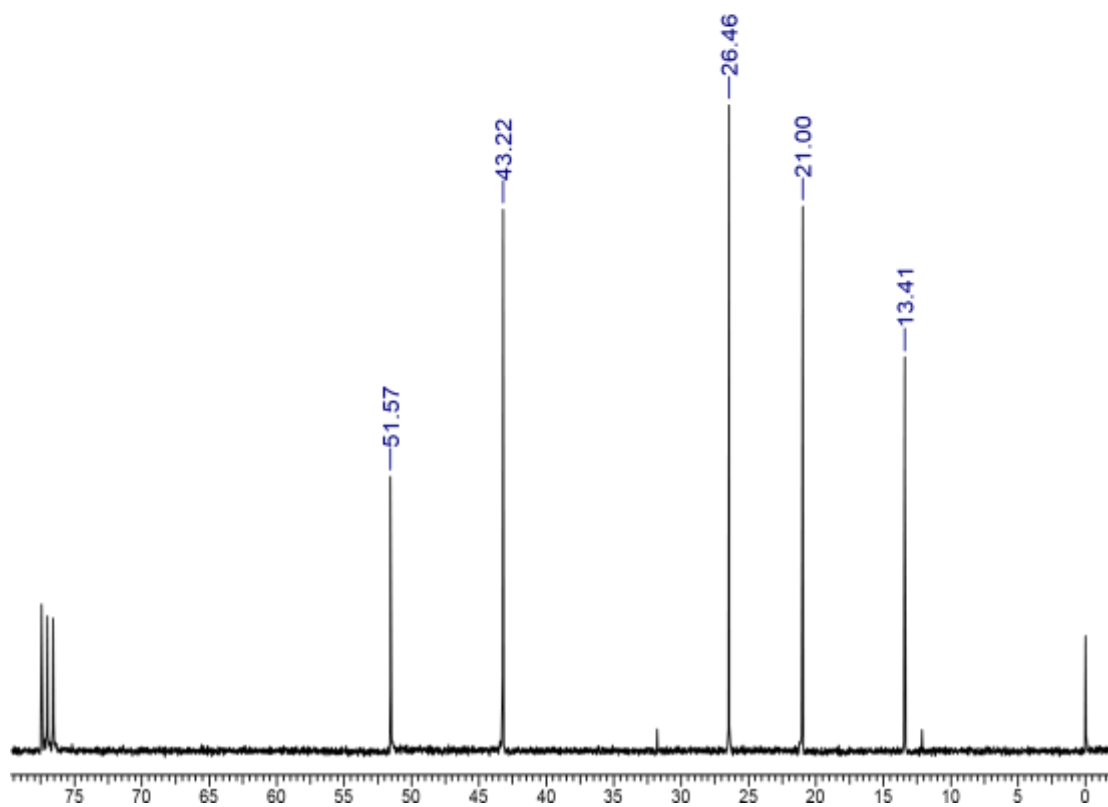
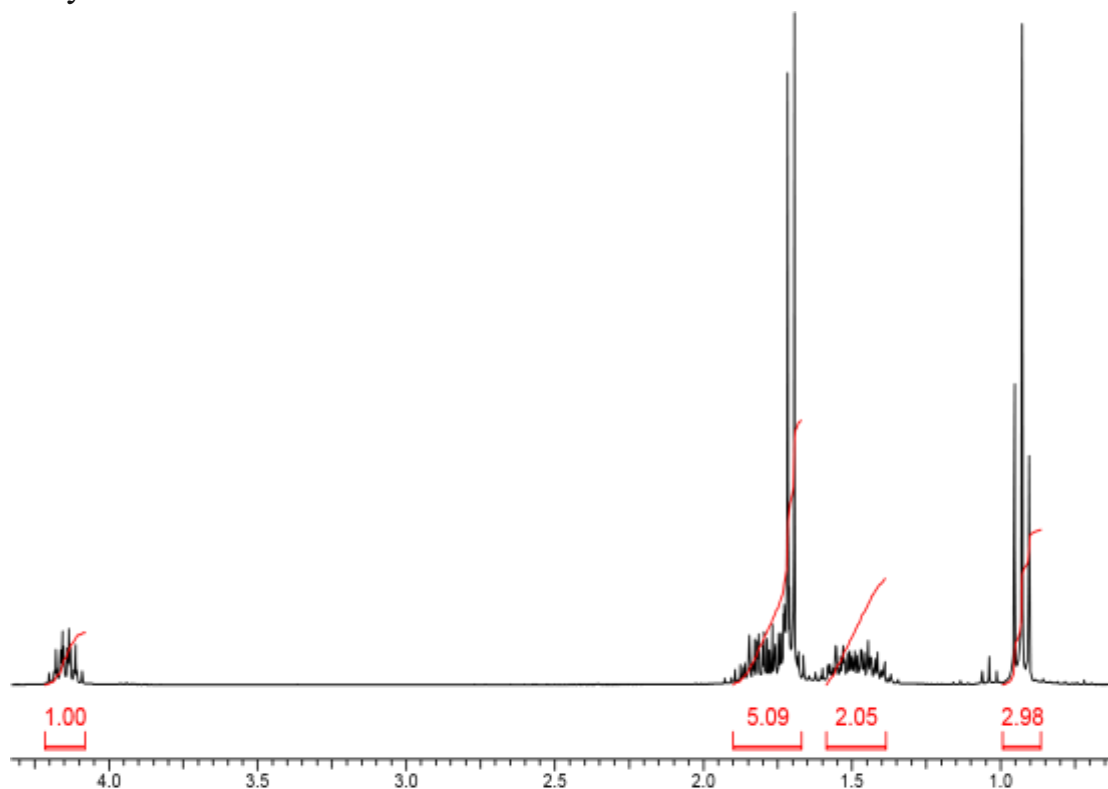
Сполука Б:



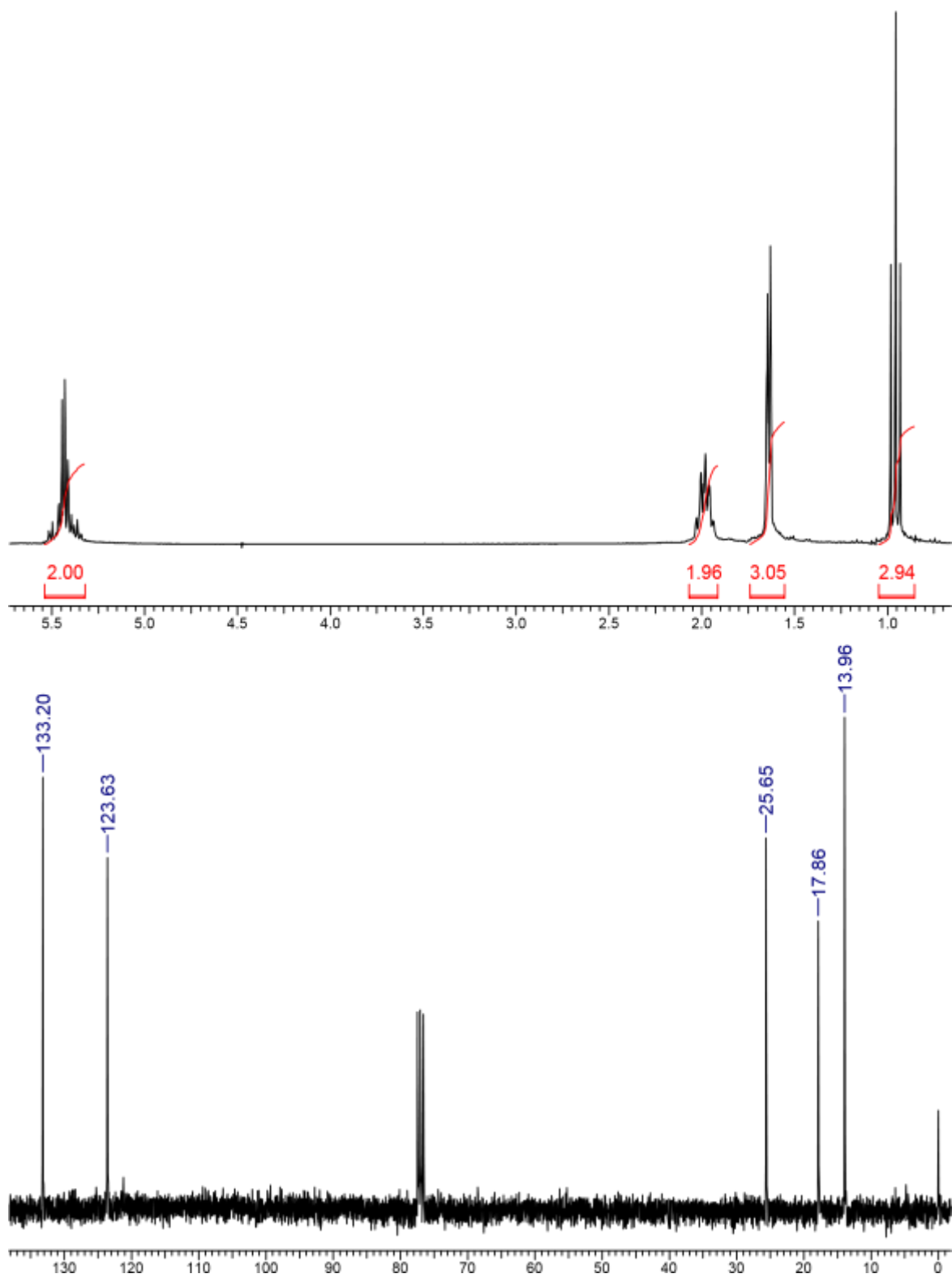
7. Вуглеводень А, спектри якого наведені нижче, приєднує одну молекулу НВг з утворенням Б.



Сполука Б:



8. В присутності водно-спиртового розчину лугу Б відщеплює НВг з утворенням сполуки В:

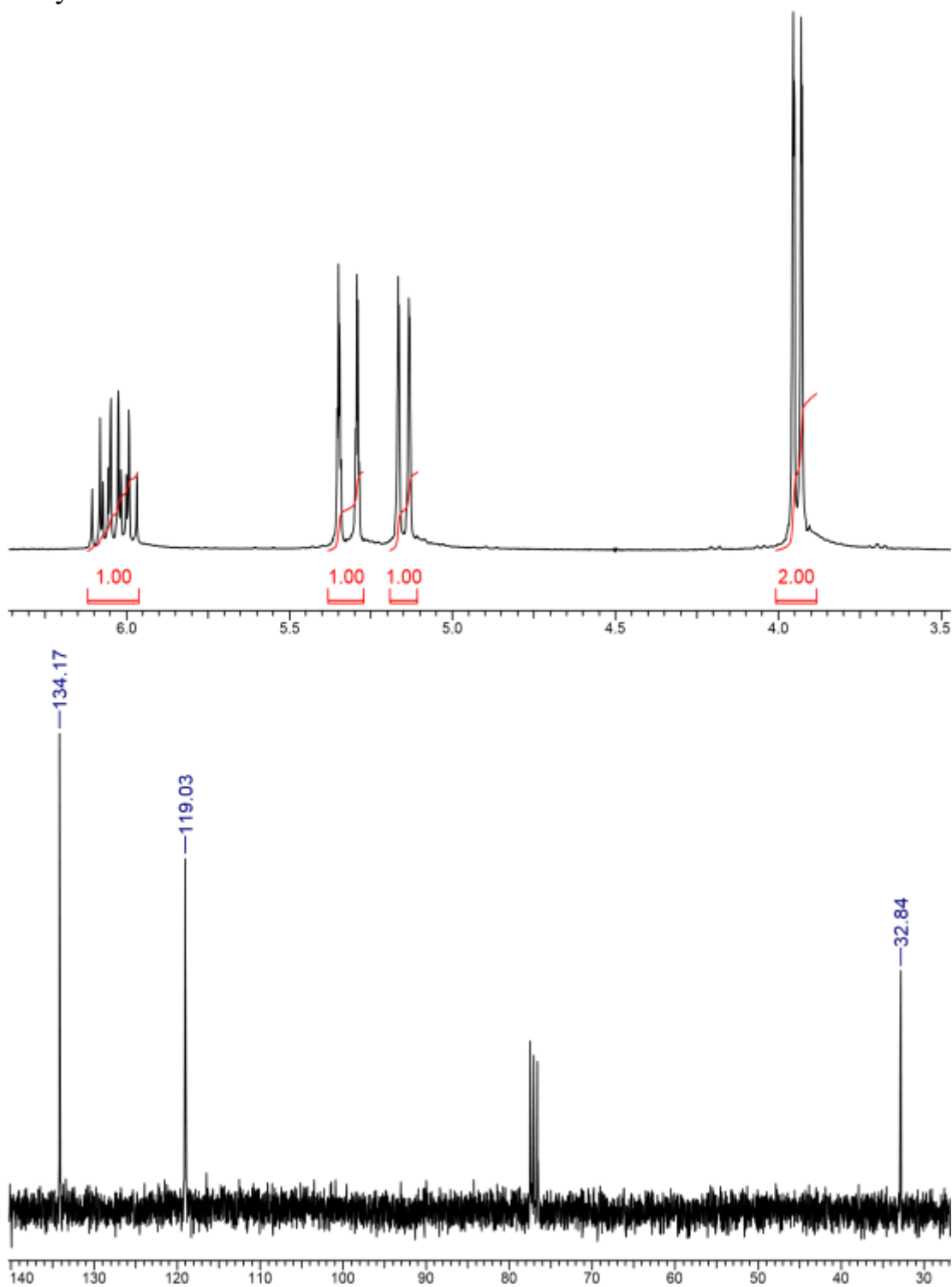


Які структури цих сполук?

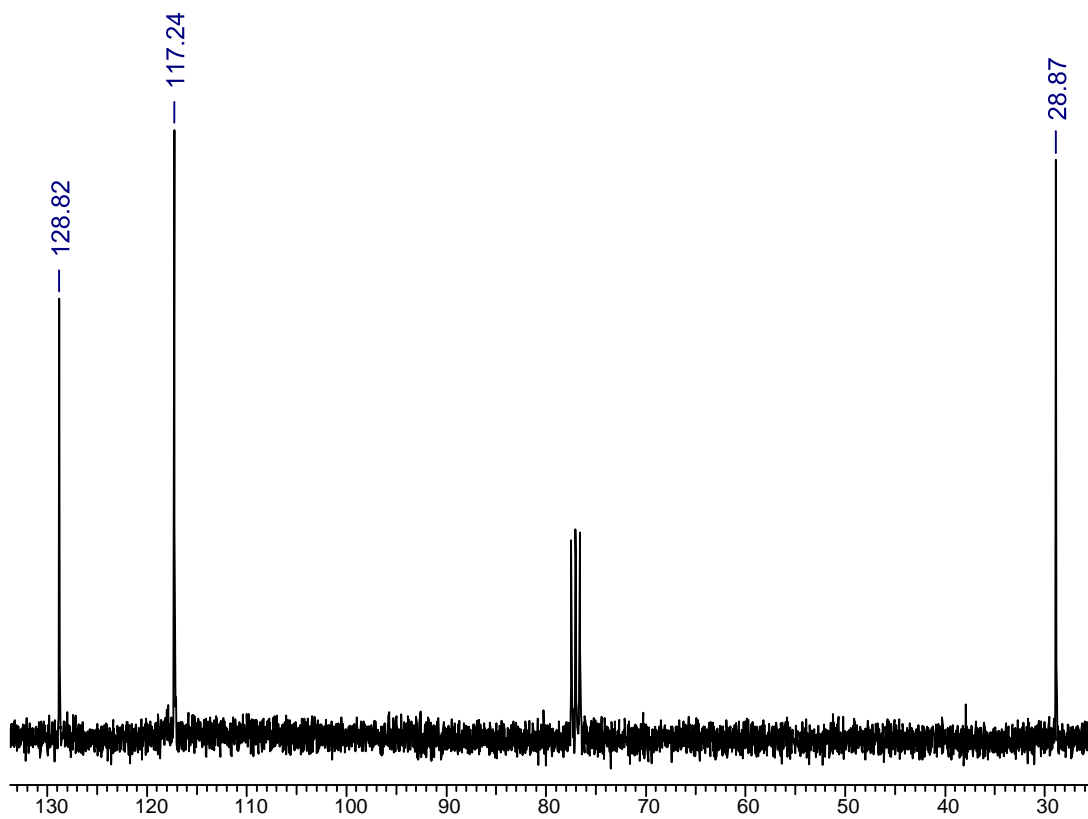
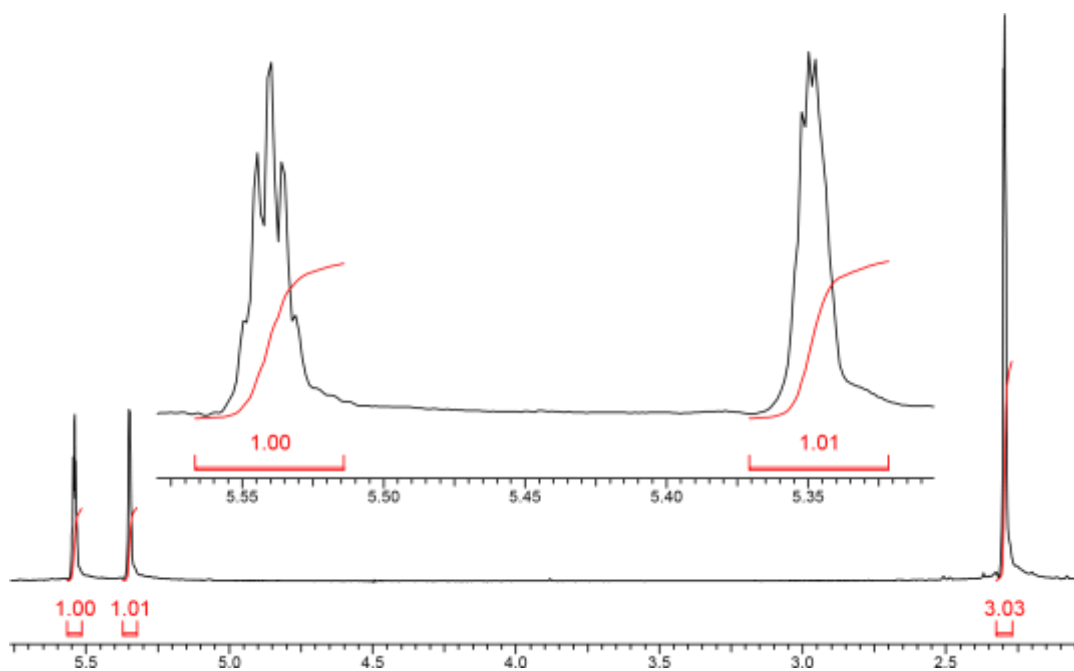


9. Наведені спектри сполук А і Б з молекулярною формулою  $C_3H_5Br$ . Встановіть їх будову. Проведіть віднесення всіх сигналів в спектрі А.

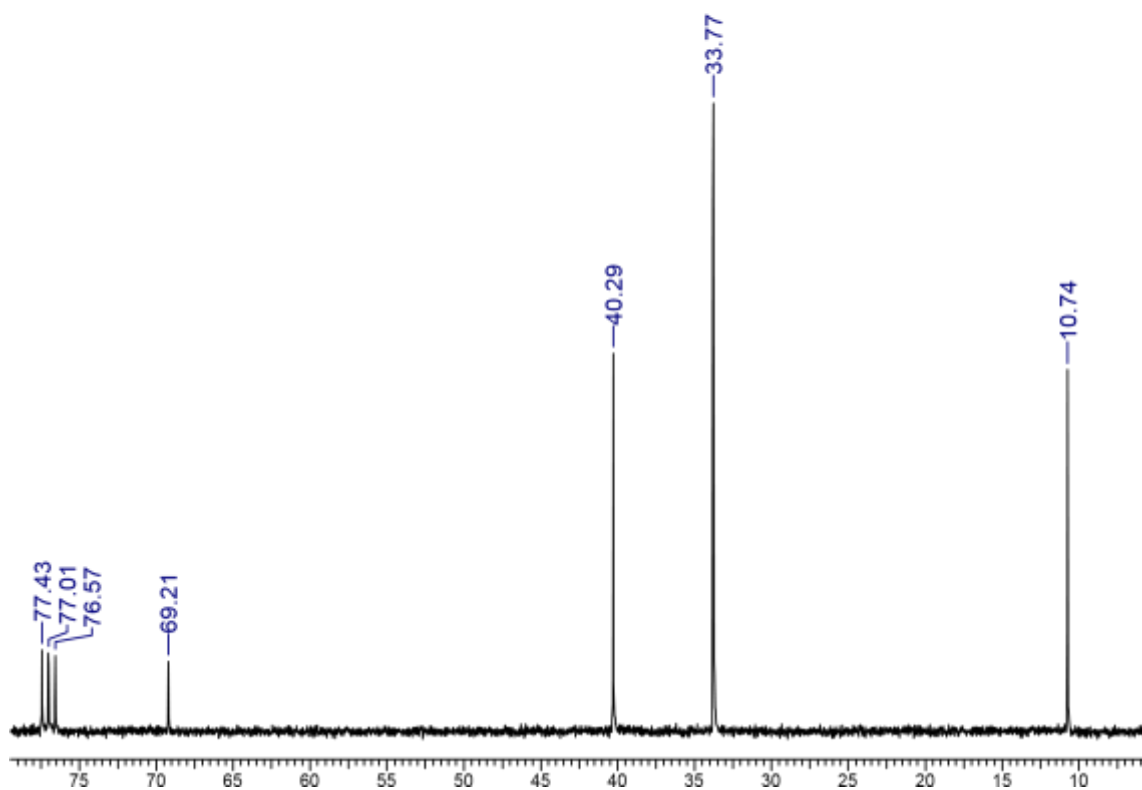
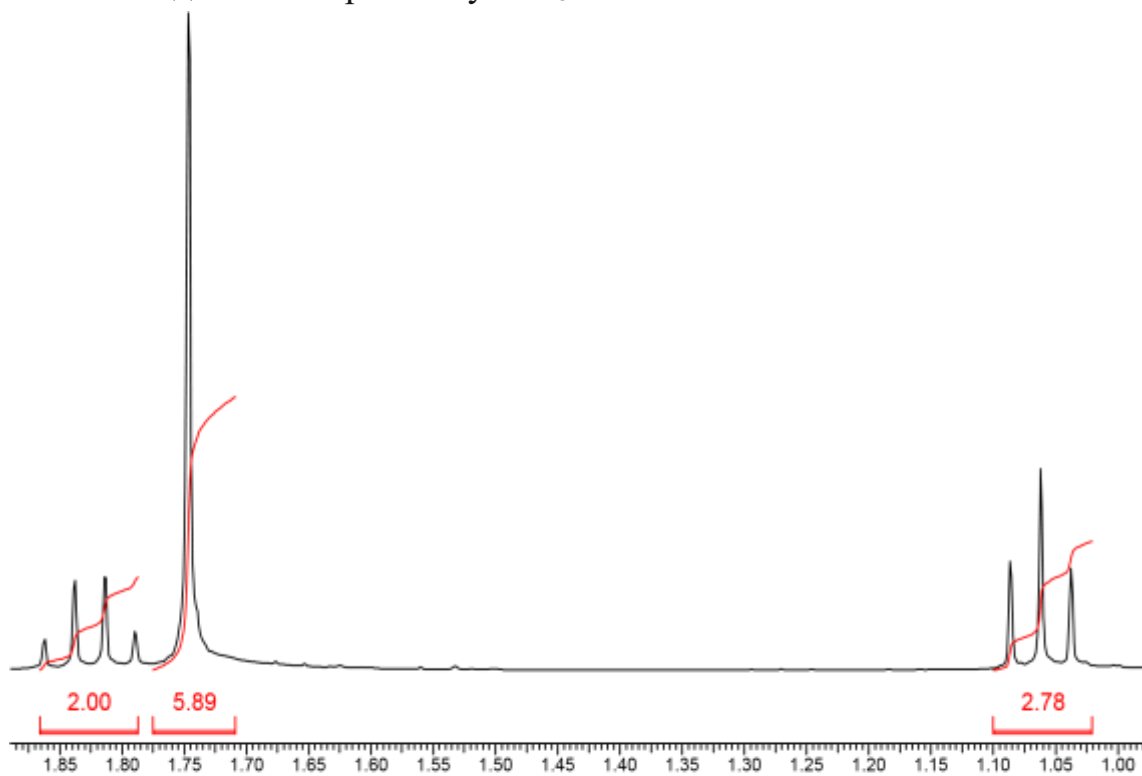
Сполука А:



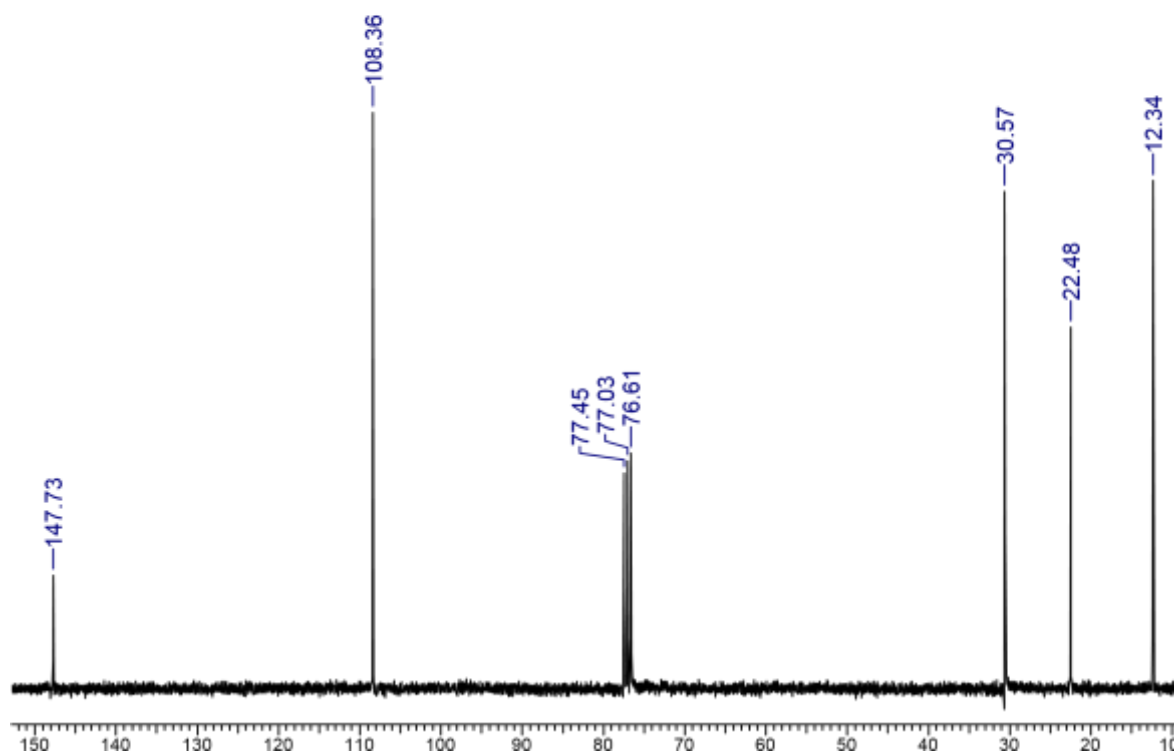
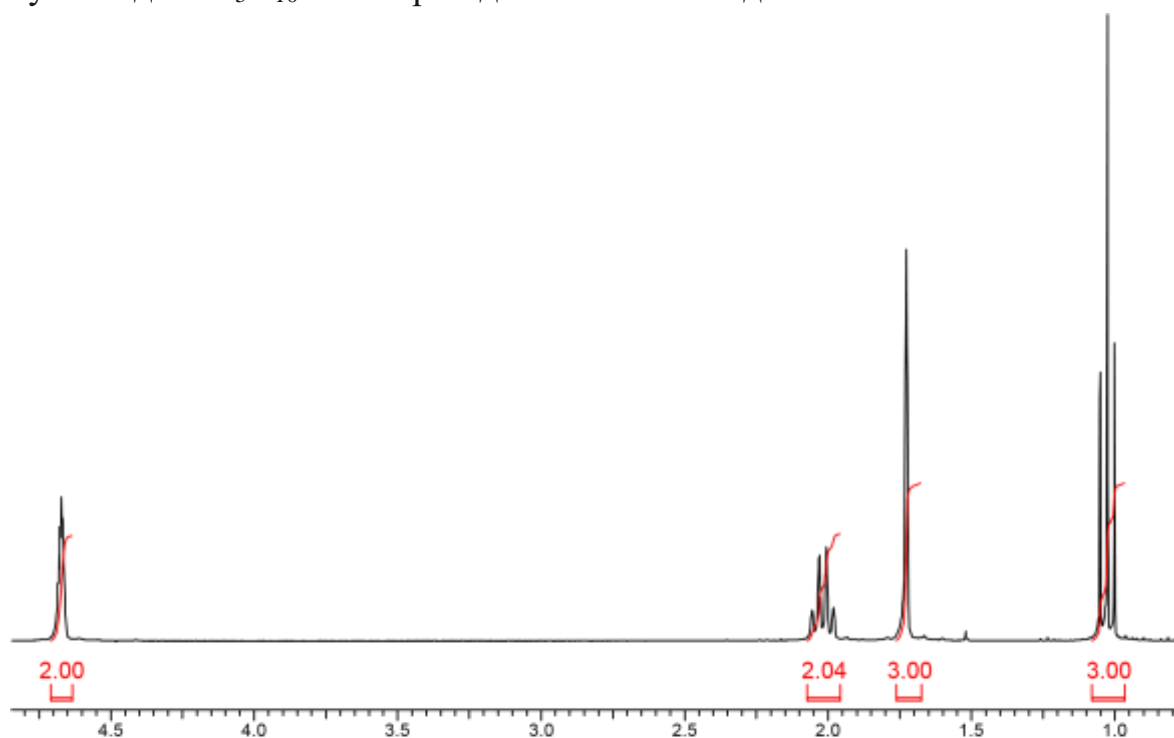
Сполука Б:



10. Наведені спектри сполуки  $C_5H_{11}Br$ .



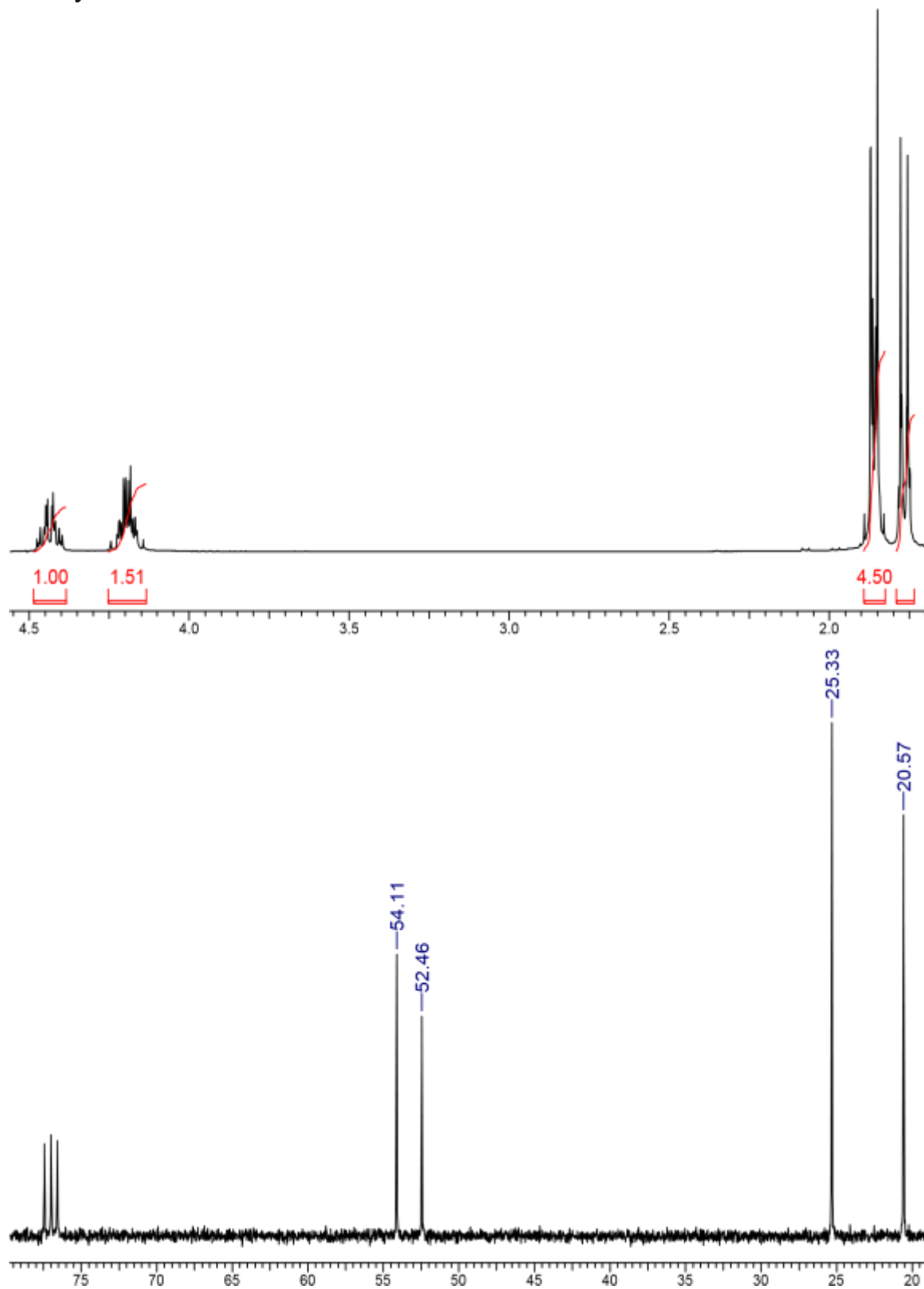
Ця сполука є основним продуктом при приєднанні НВг до двох різних вуглеводнів  $C_5H_{10}$ . Спектри одного з них наведені нижче.



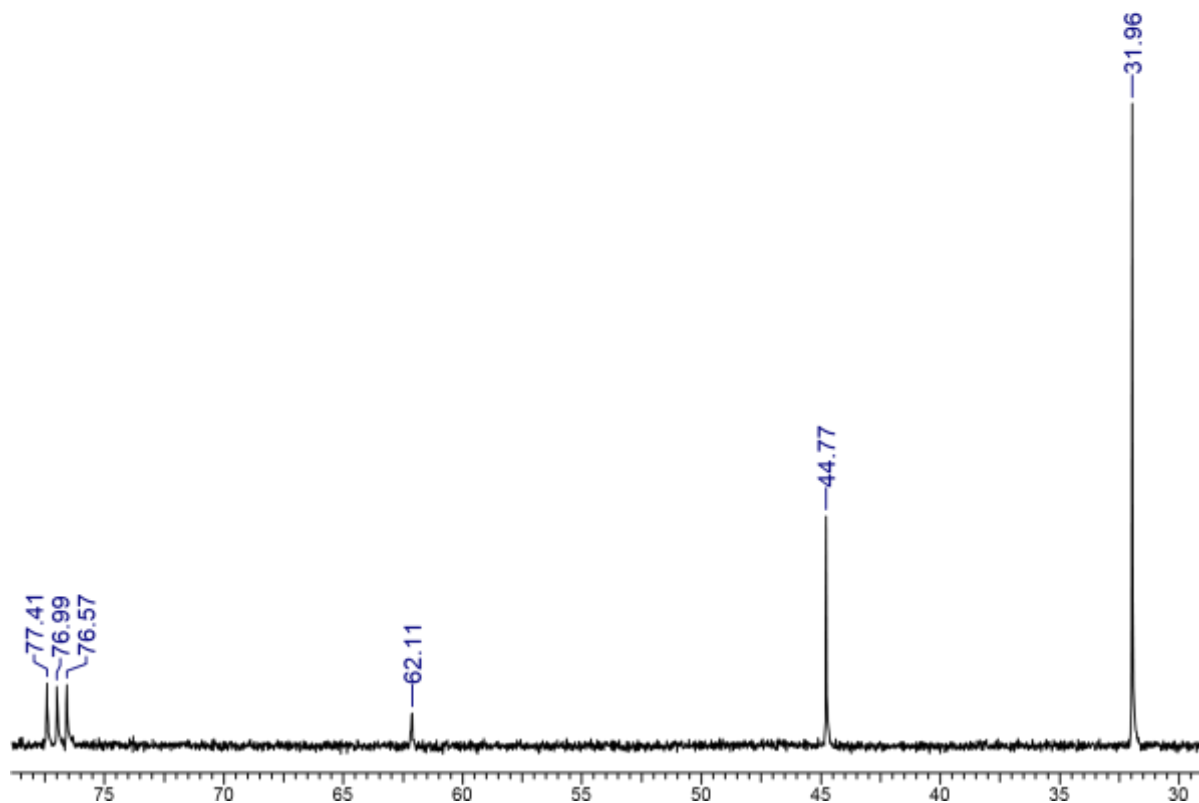
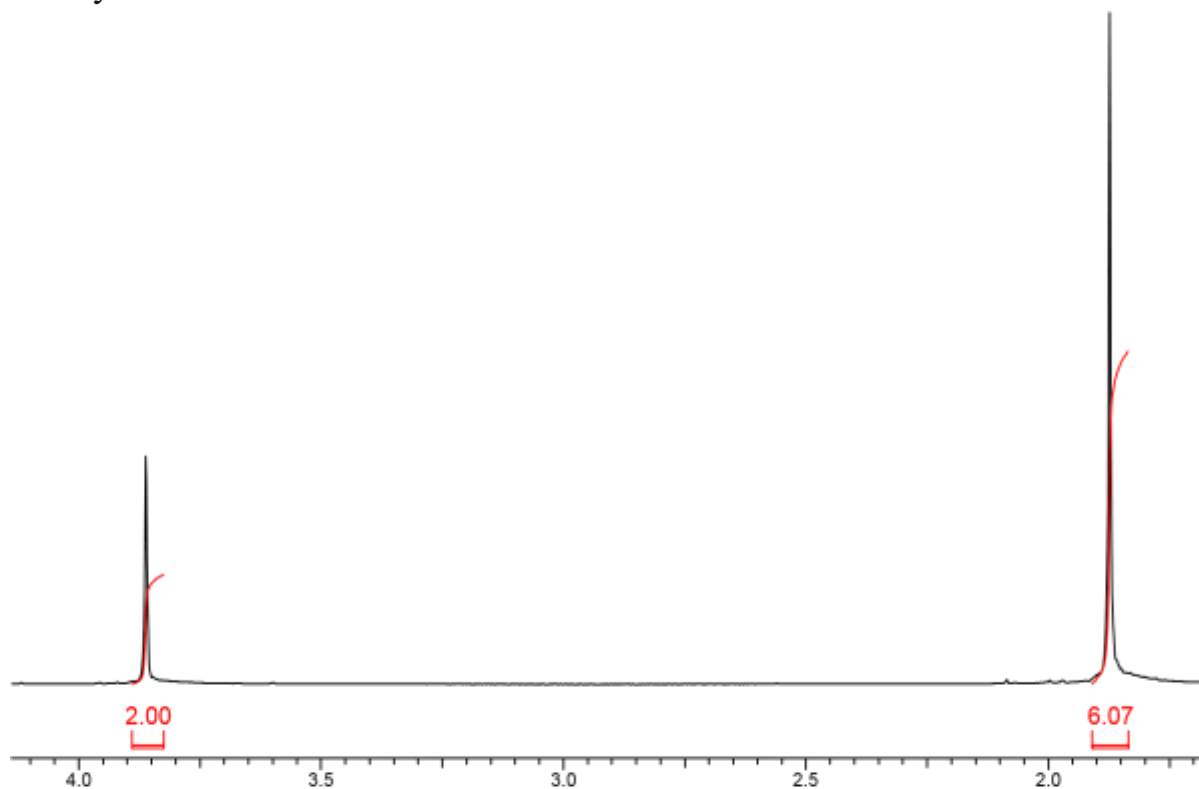
Встановіть будову цього вуглеводня і продукту його гідробромовання.

11. Вуглеводні А і Б складу  $C_4H_8$ , що мають різні структурні формули, приєднують по одній молекулі брому з утворенням сполук В і Г, спектри яких наведено нижче.

Сполука В:

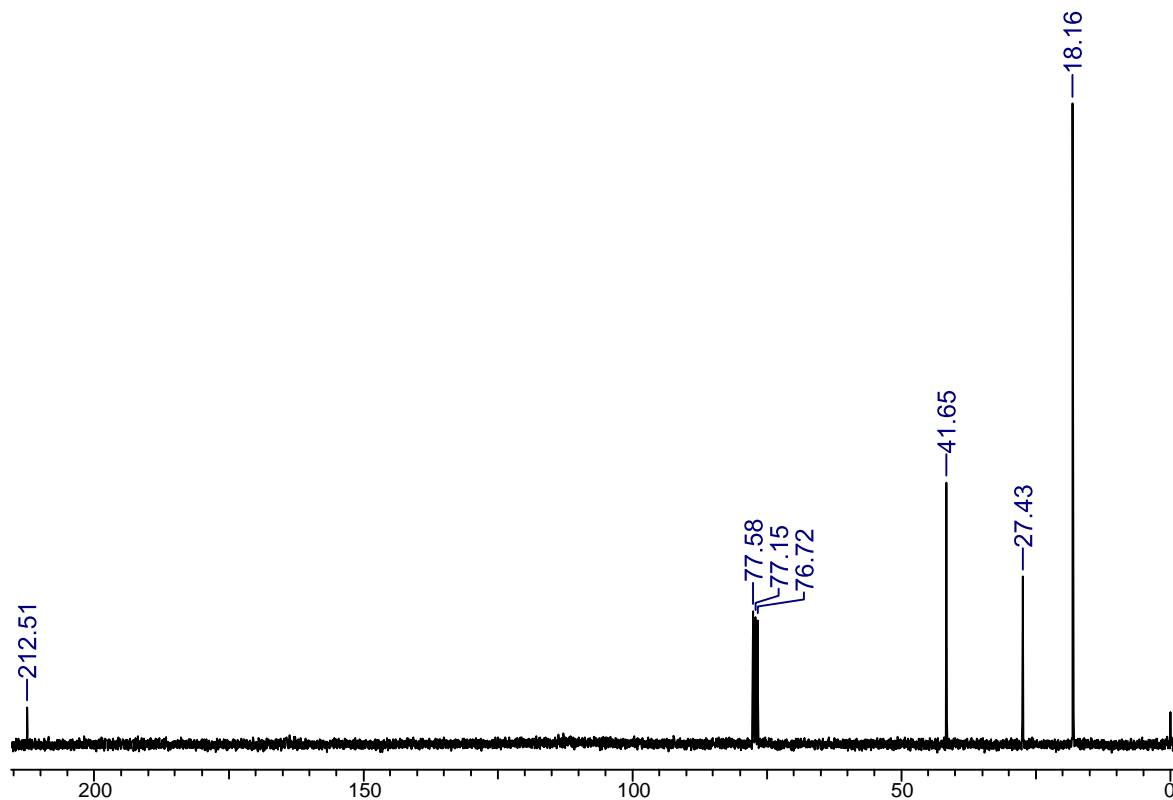
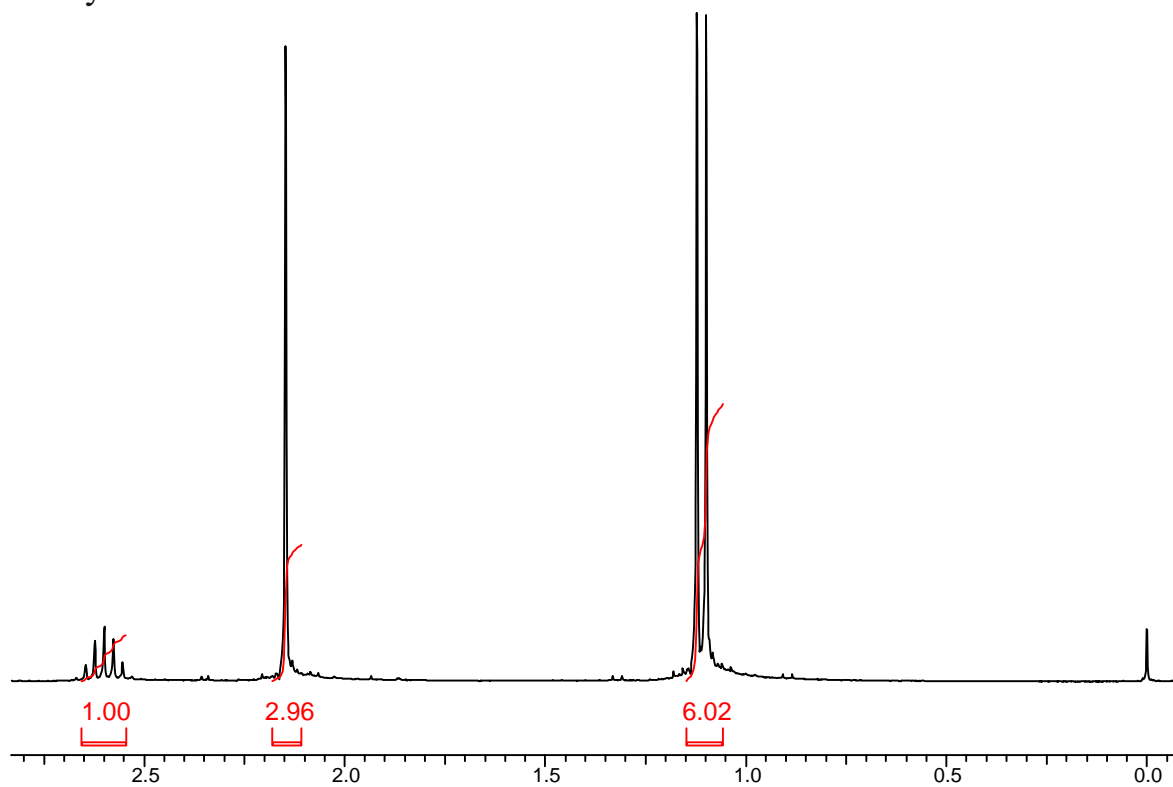


Сполука Г:

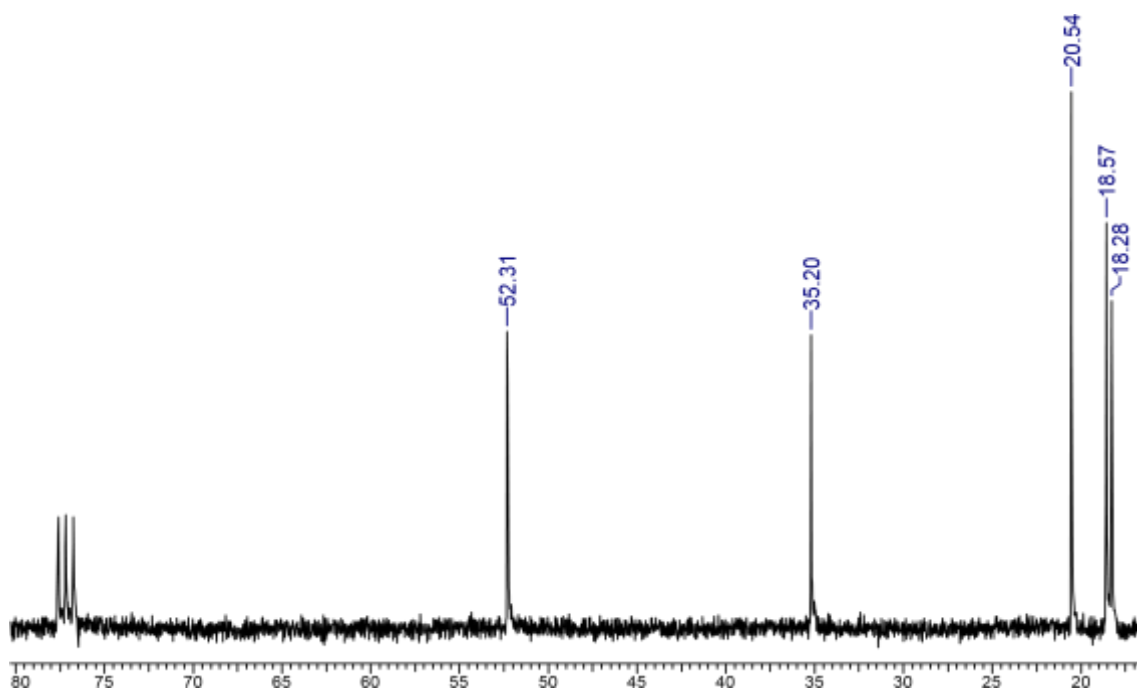
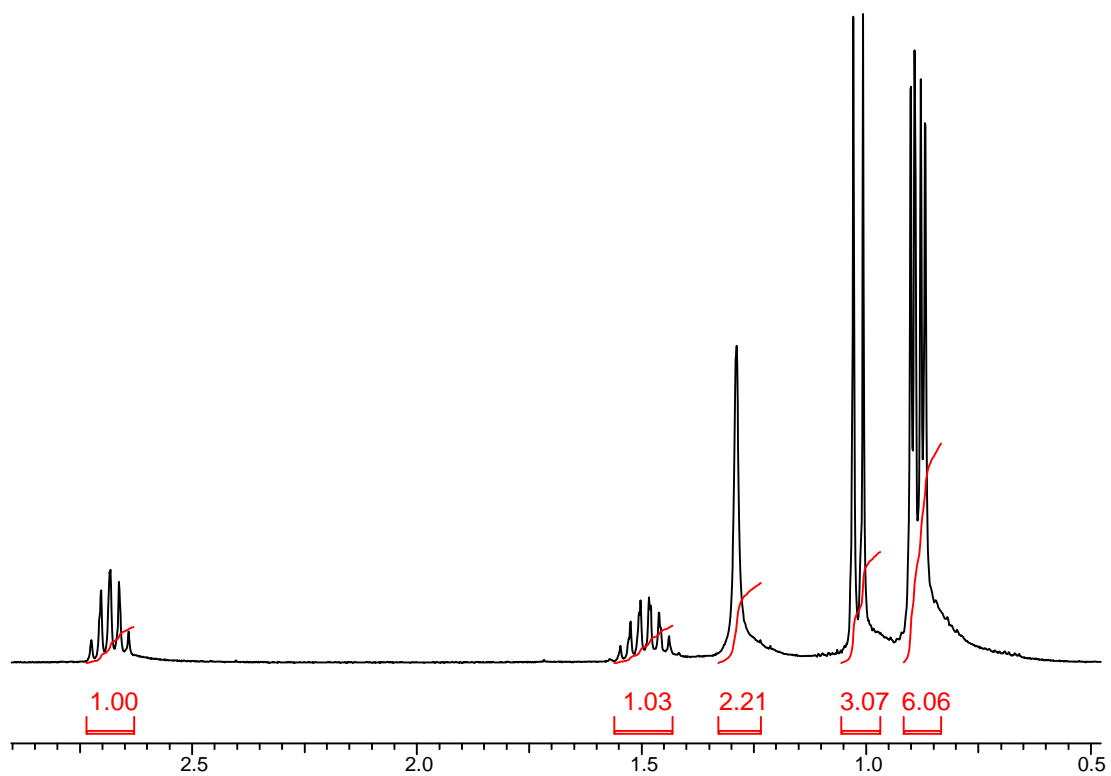


Встановіть будову всіх сполук, інтерпретуйте спектри дибромпохідних.  
Чи є А і В індивідуальними сполуками?

12. Продуктом окиснення насиченого спирту є карбонільна сполука, спектри якої наведені нижче. Інтерпретуйте їх, встановіть структуру вихідного спирта і продукта його окиснення. Чи можливо з використанням спектроскопії ЯМР розрізнити ізомери цієї карбонільної сполуки?

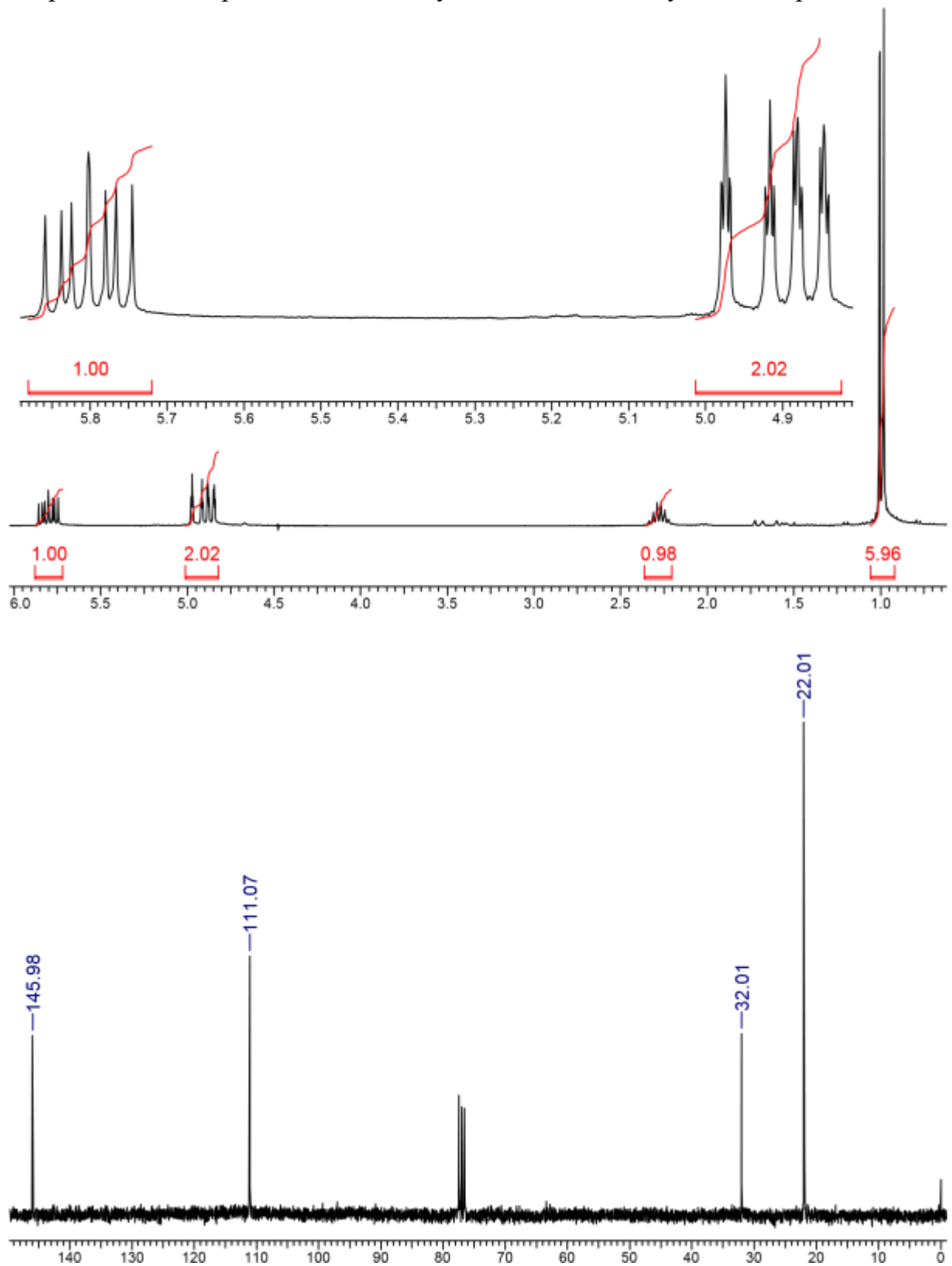


13. Сполука А складу  $C_5H_{15}N$  має наступні спектри.

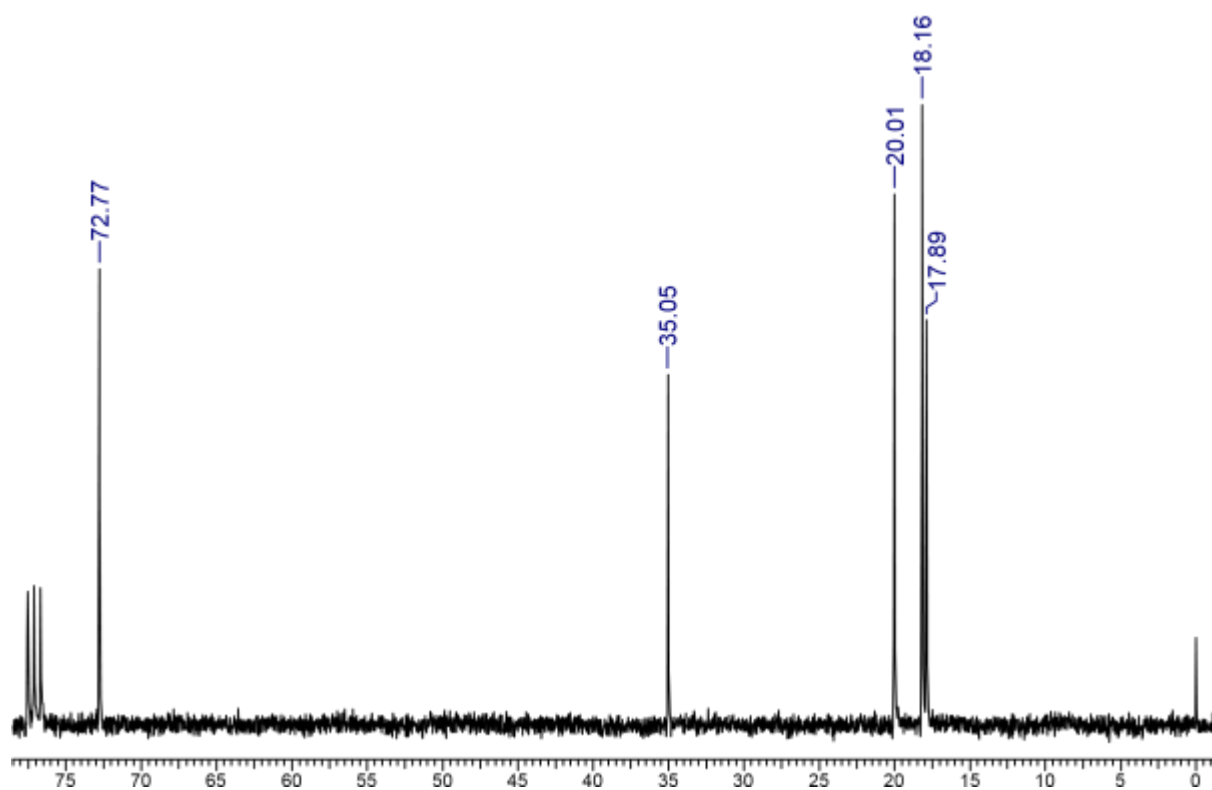
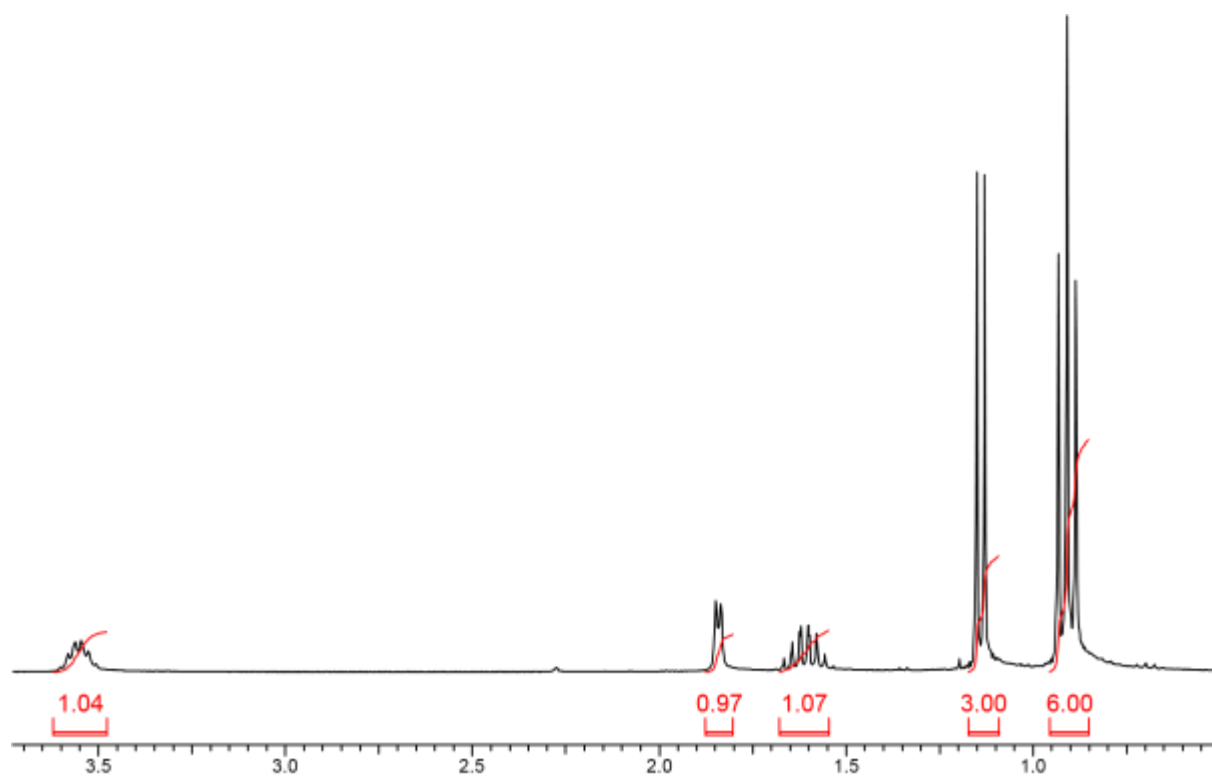




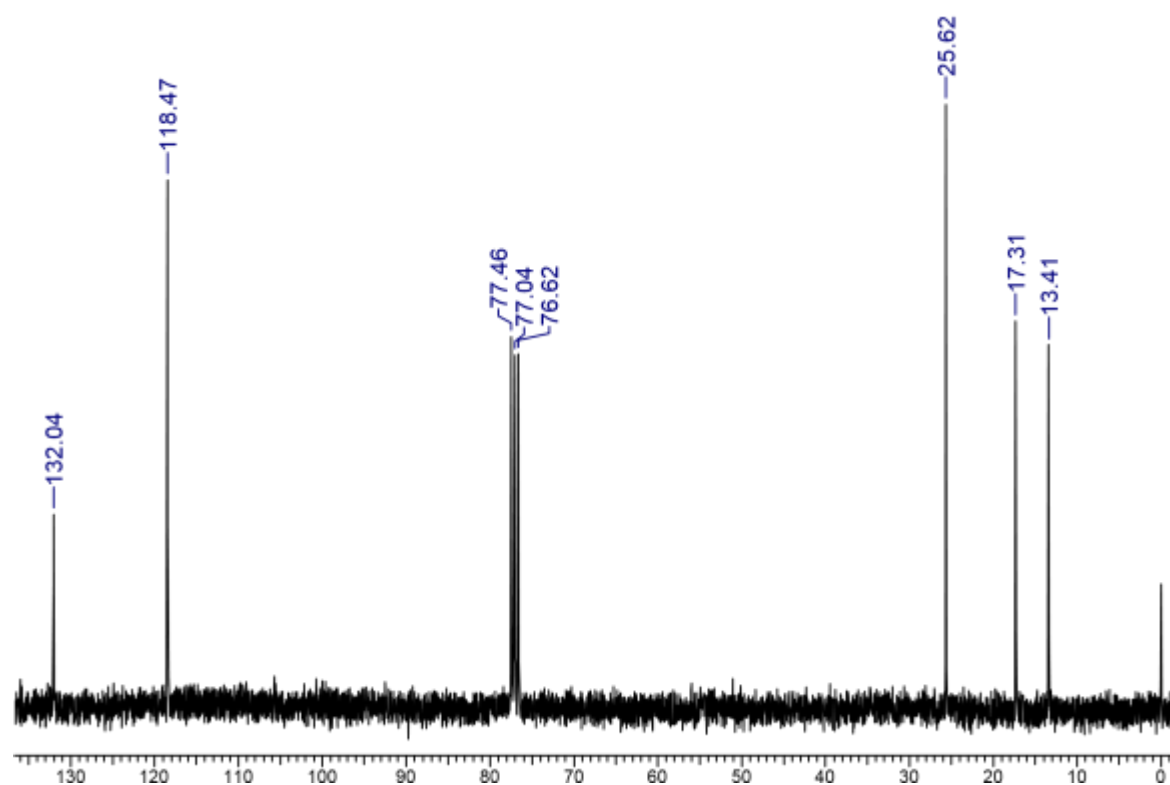
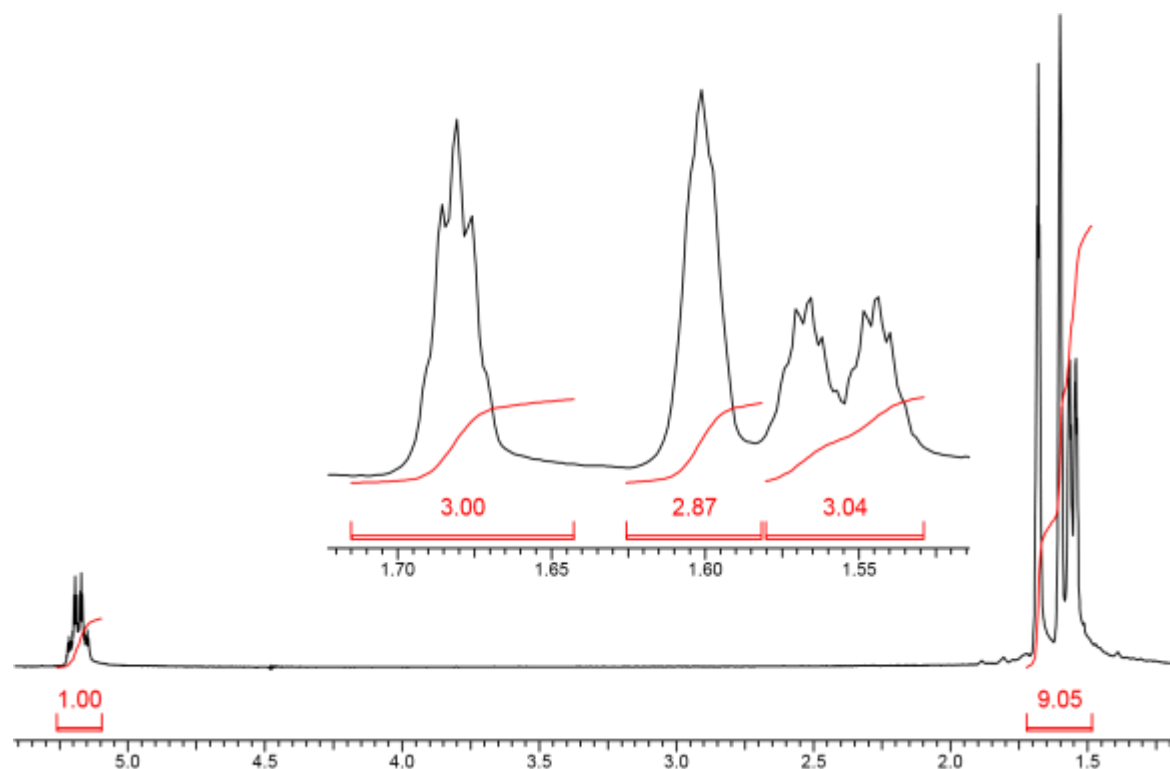
Під дією надлишку  $\text{CH}_3\text{I}$  в присутності основи і наступної обробки свіжоосадженим Аргентум оксидом, утворюється сполука  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO}$ , нагрівання якої приводить до сполуки Б, що має наступні спектри:



Приєднання води до Б приводить до сполуки В:



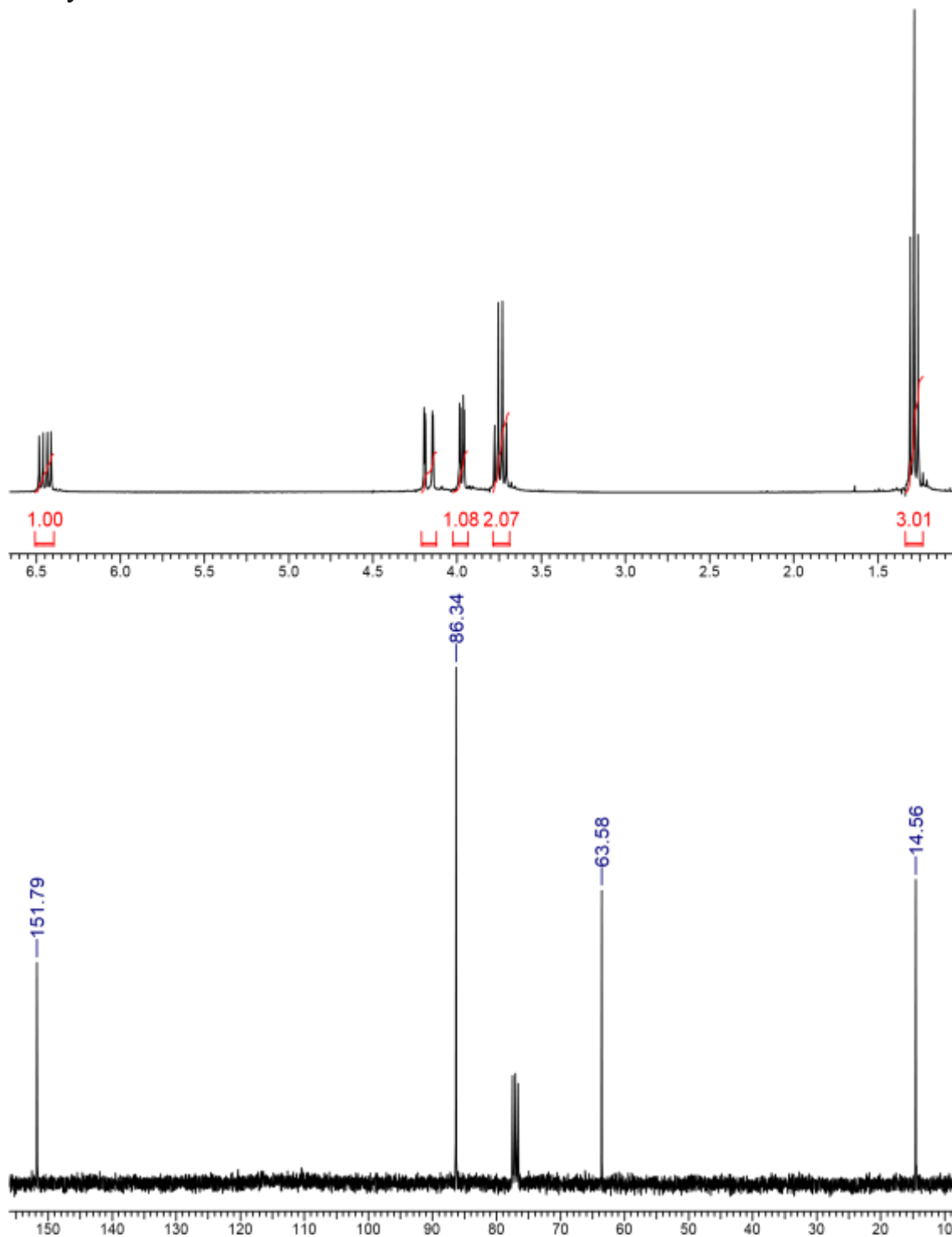
Дегідратація останньої - до сполуки Г:



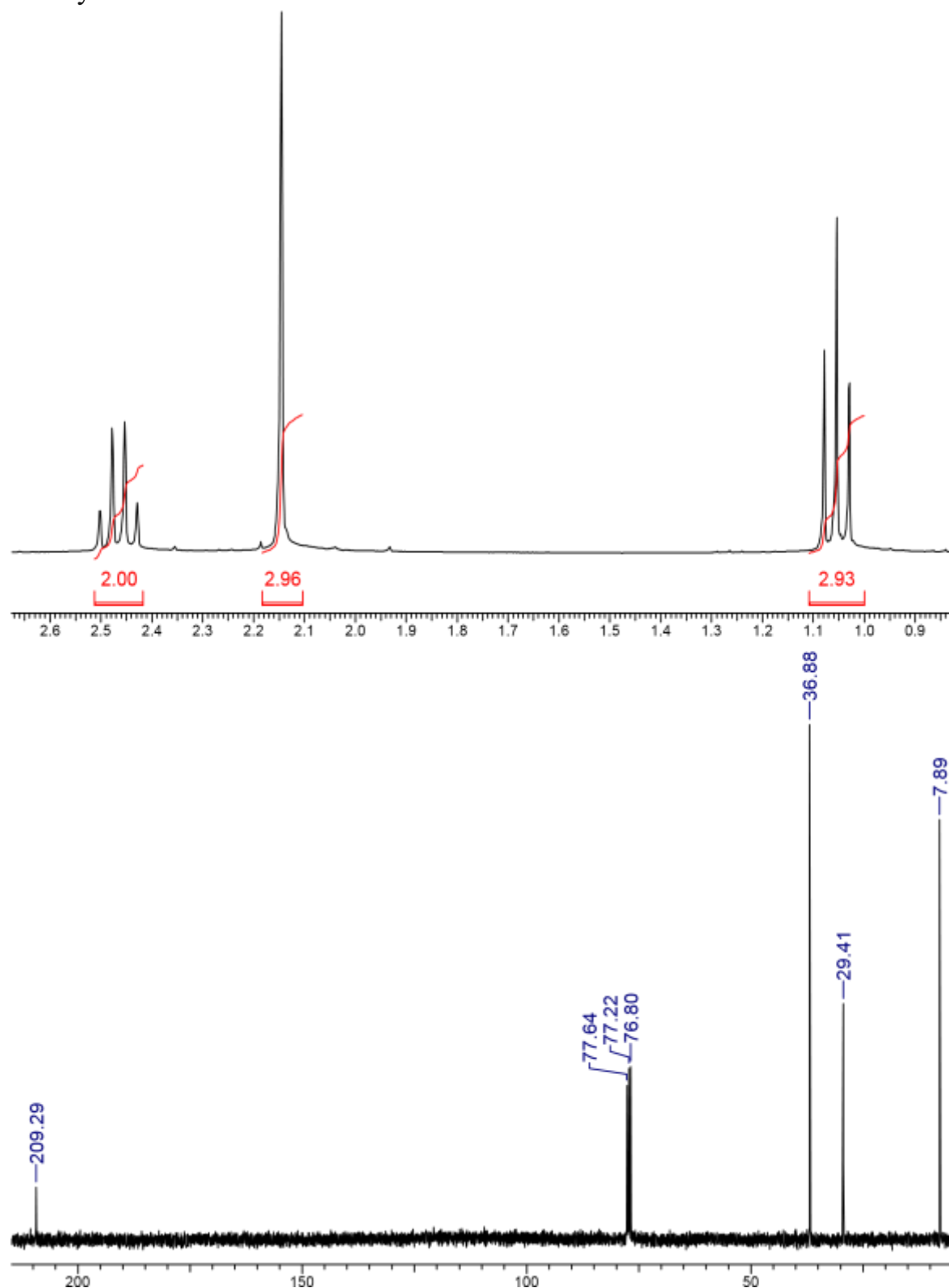
Встановіть структури цих сполук і інтерпретуйте спектри.

14. Нижче наведені спектри трьох ізомерних сполук А, Б і В з молекулярною формулою  $C_4H_8O$ . Визначте їх будову.

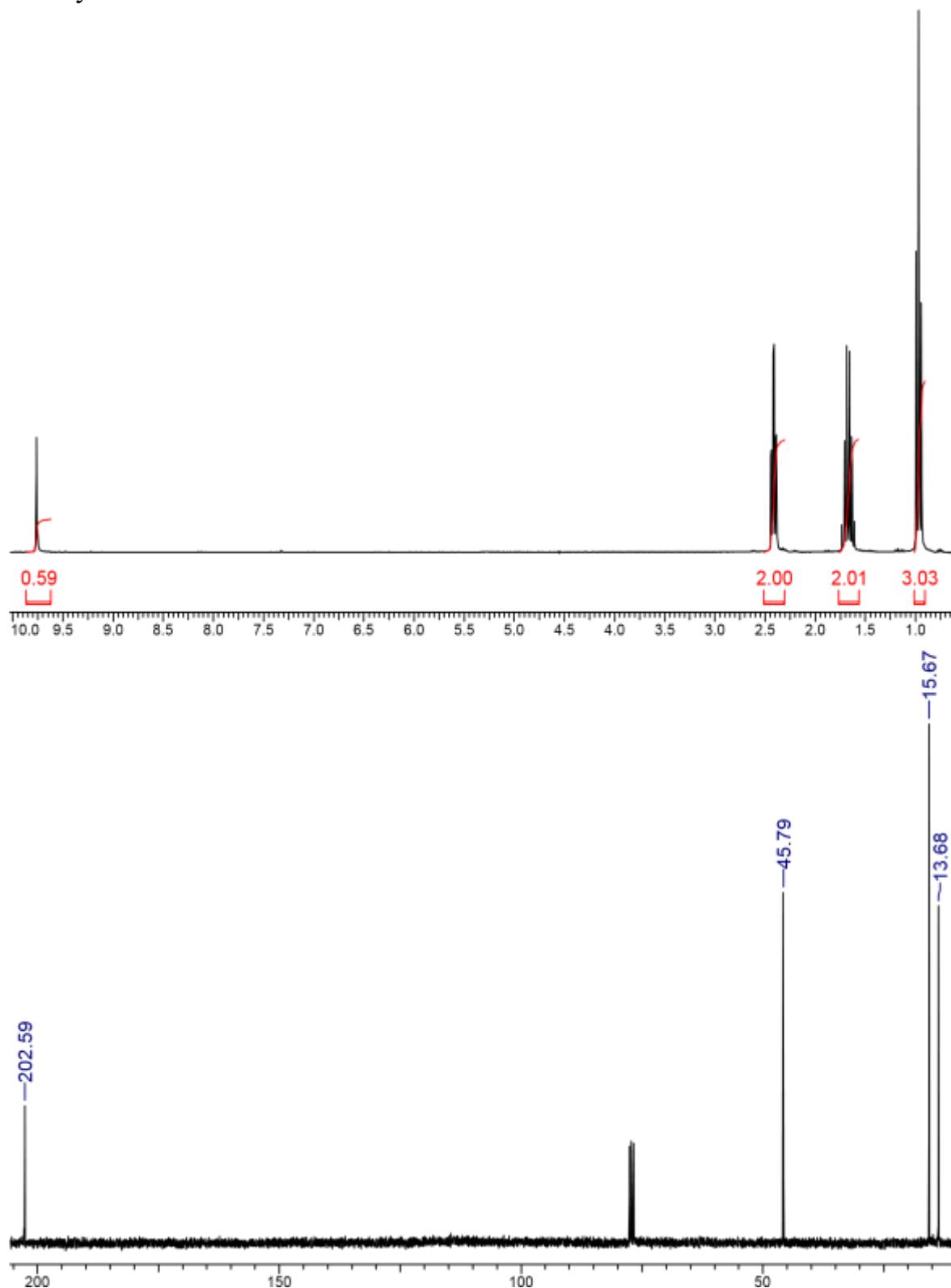
Сполука А:



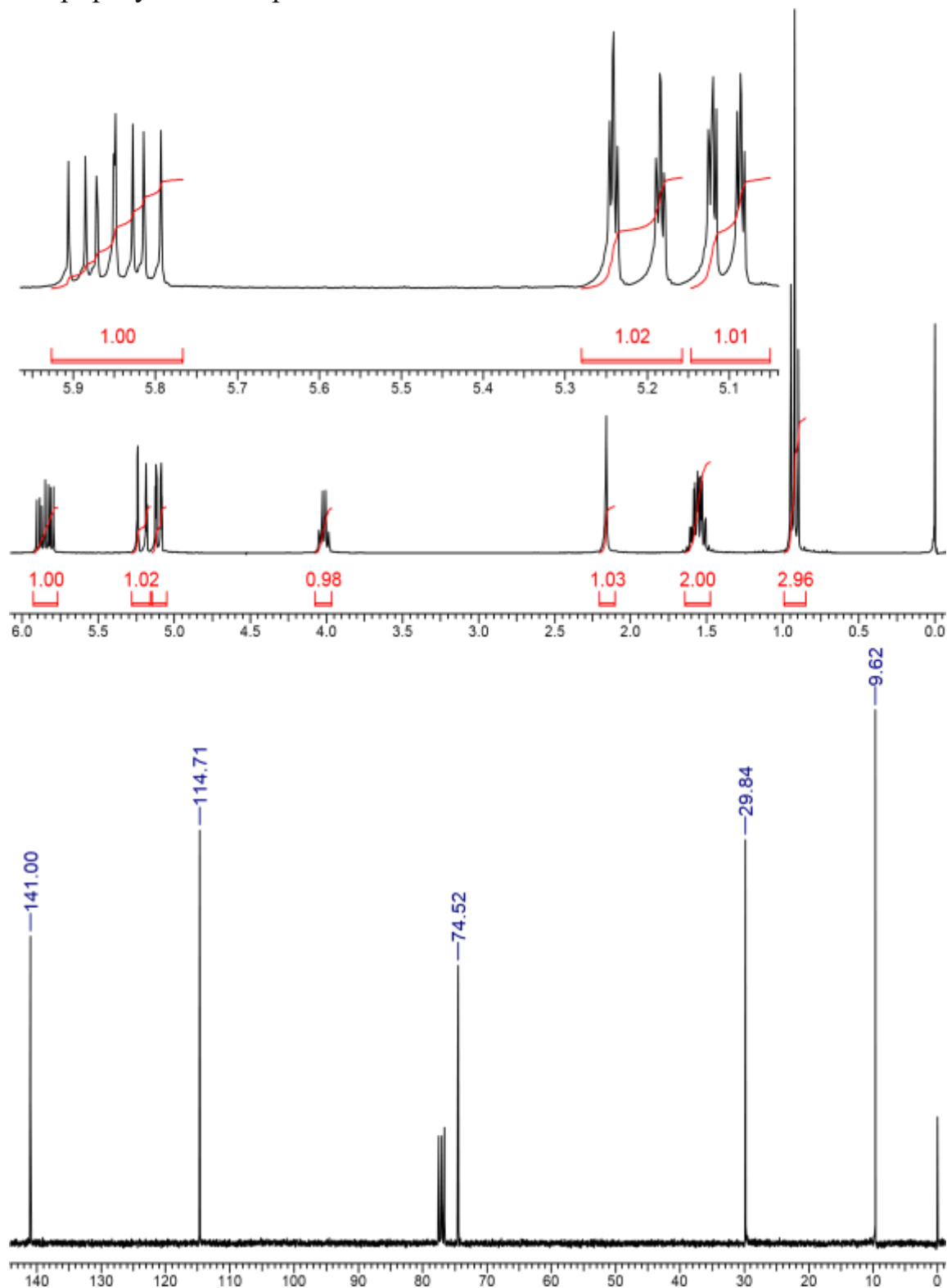
Сполука Б:



Сполука В:

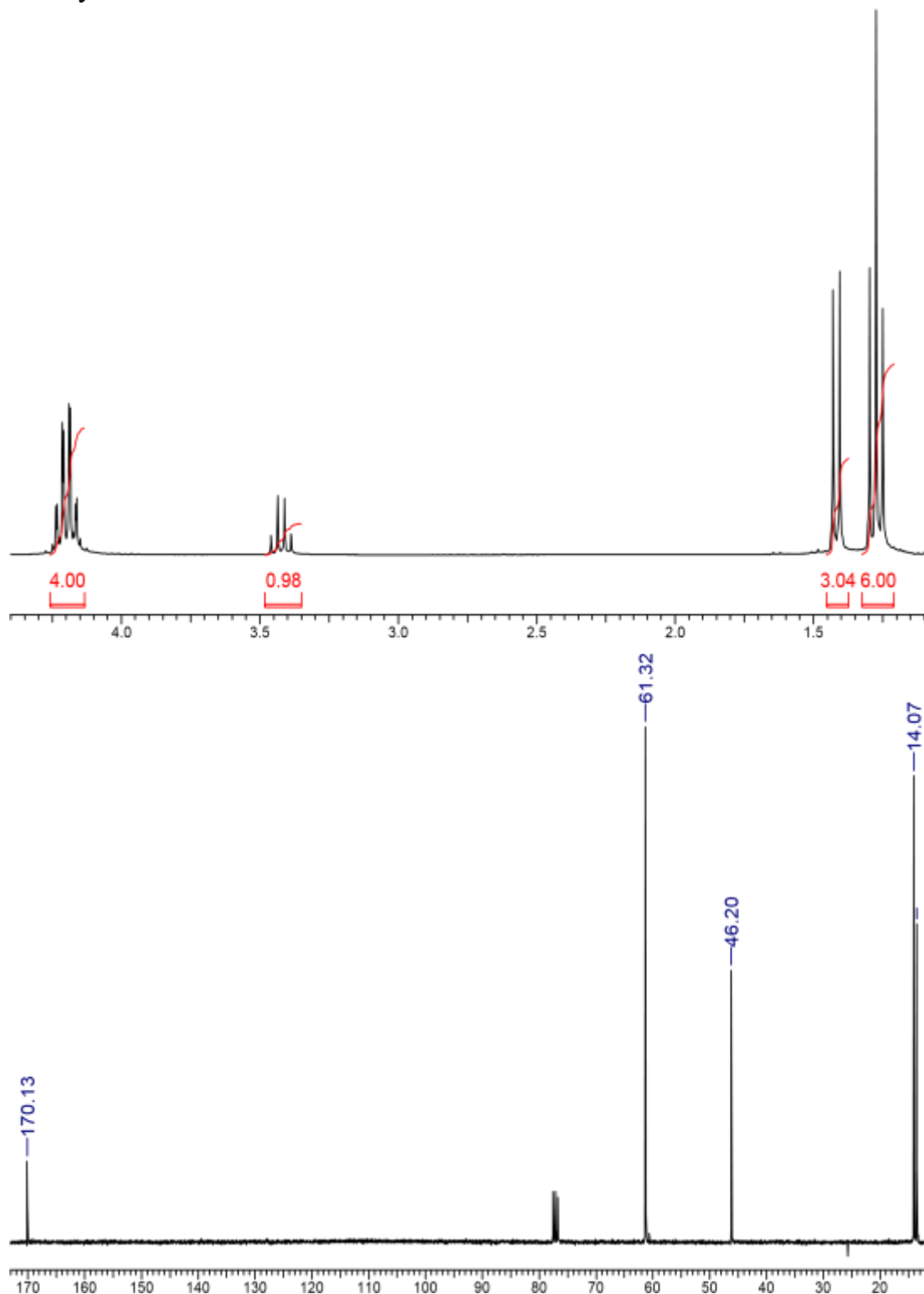


15. Етилмагнійбромід при взаємодії з карбонільною сполукою після гідролізу утворив сполуку  $C_5H_{10}O$ , спектри ЯМР якої наведені нижче. Наведіть формули карбонільної сполуки і продукта реакції, інтерпретуйте спектри.



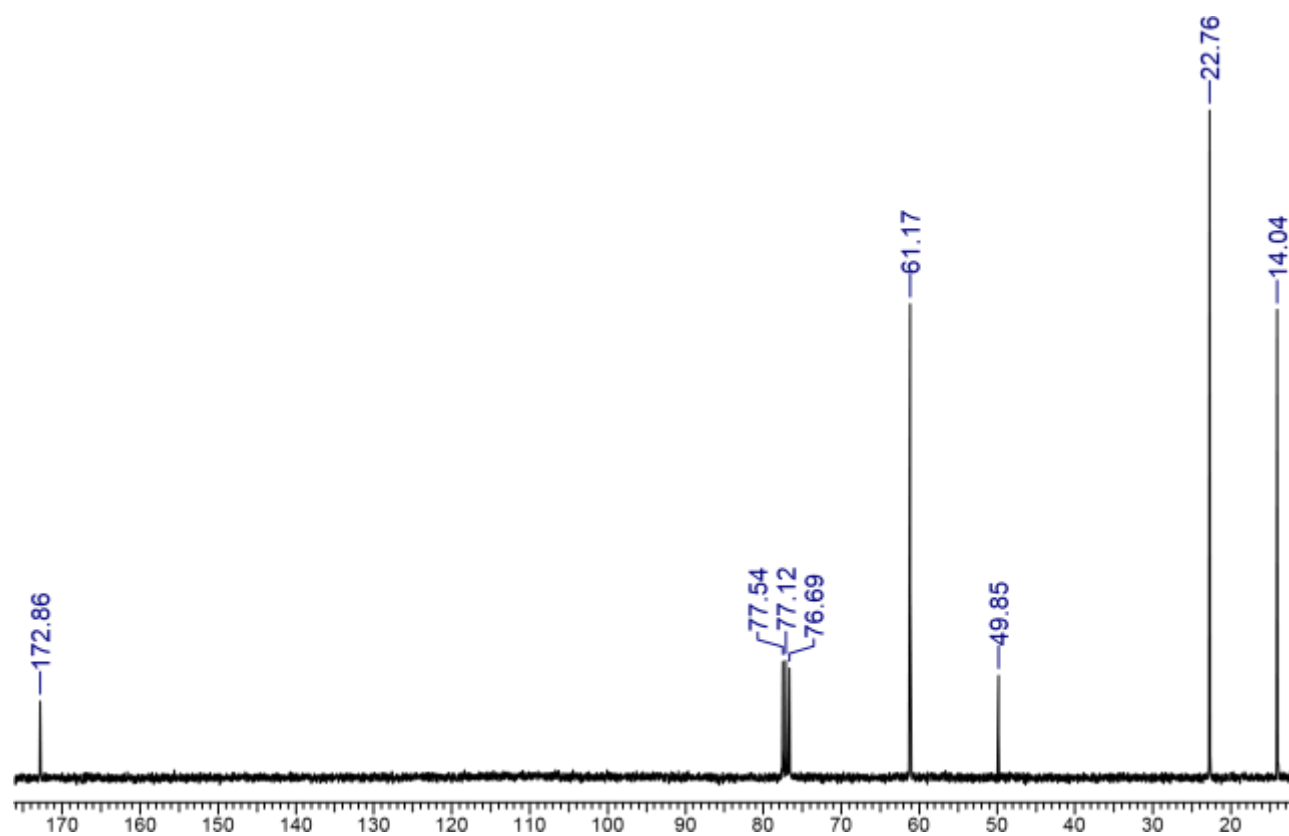
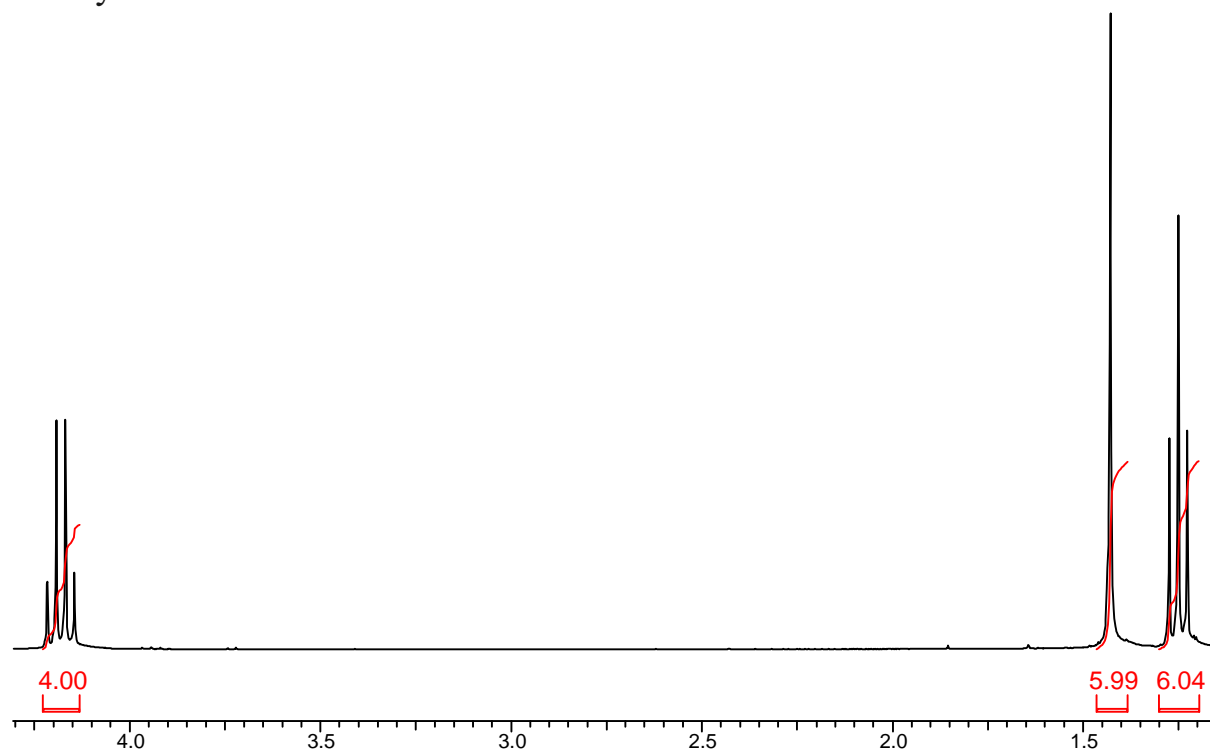
16. Сполука  $C_7H_{12}O_4$  взаємодіє в присутності основи з  $CH_3I$ , утворюючи сполуку А. З надлишком  $CH_3I$  утворюється сполука Б. Які структури цих сполук?

Сполука А:

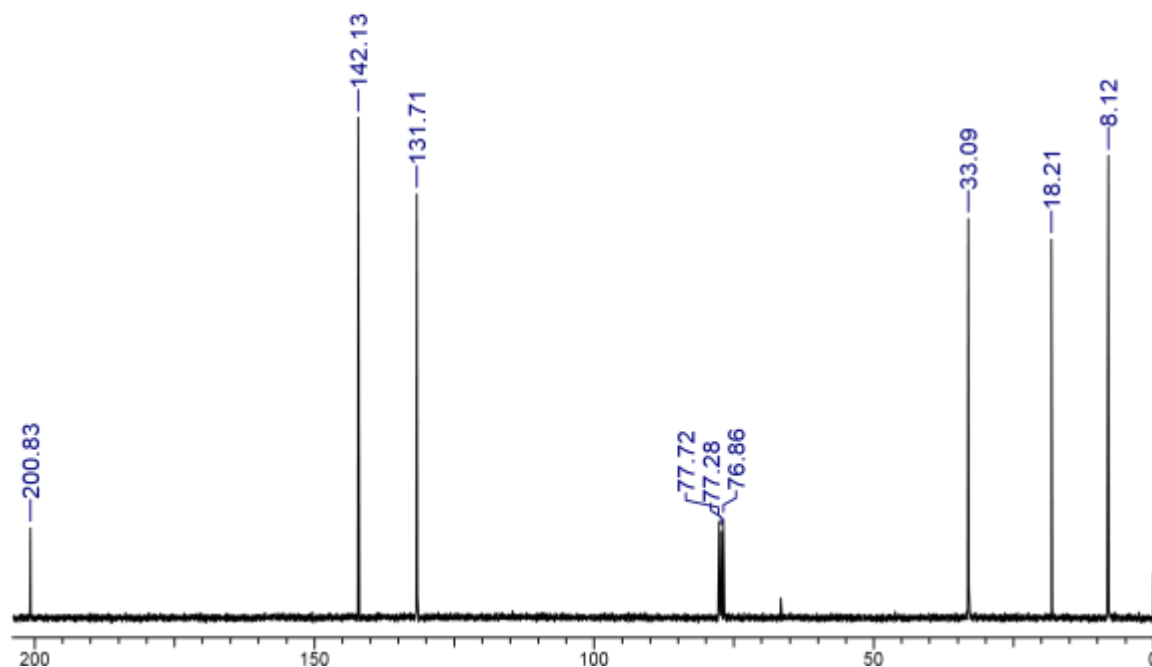
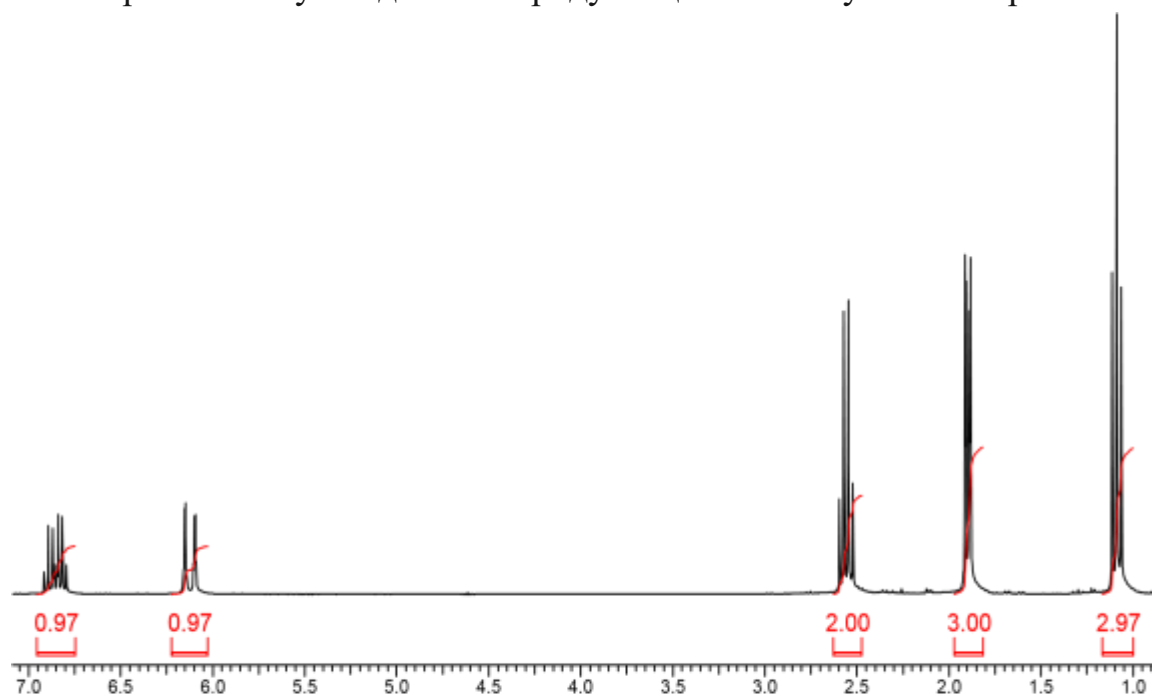




Сполука Б:



17. При альдольно-кетоновій конденсації метилетилкетона з ацетальдегідом в якості метиленової компоненти завжди виступає  $-\text{CH}_3$  чи  $-\text{CH}_2-$  група кетона. При цьому можливе утворення двох ізомерних продуктів конденсації з однаковою брутто-формулою  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ . В одному з експериментів був виділений продукт що має наступні спектри:

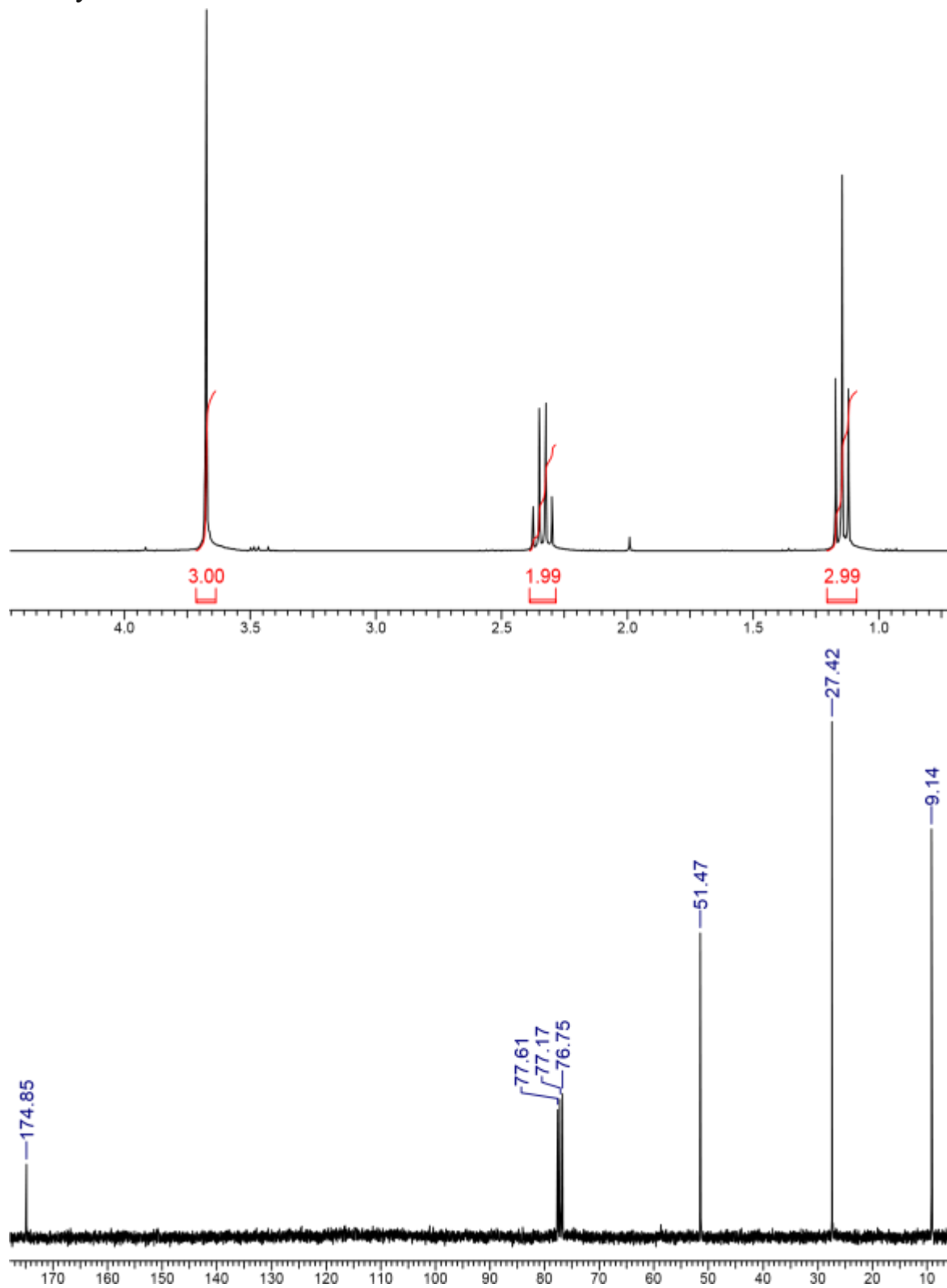


Встановіть структуру сполуки, якщо відомо, що вона не містить фрагмента  $\text{CH}_3\text{CO}$ .

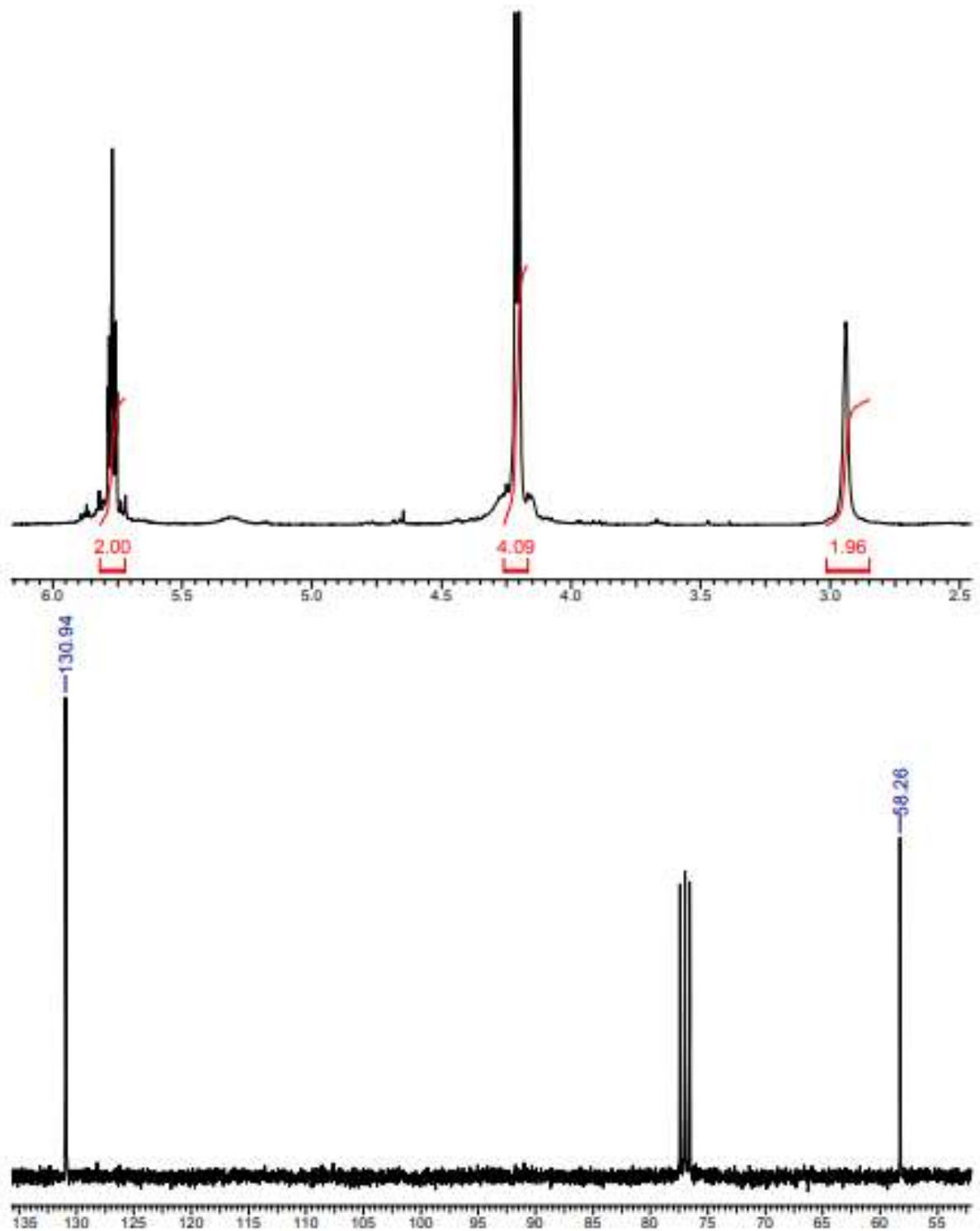
Наведіть схему реакції. Яка структура ізомерного продукту реакції  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ?

18. Встановіть структурні формули і проведіть порівняльний аналіз спектрів сполук  $C_4H_8O_2$ .

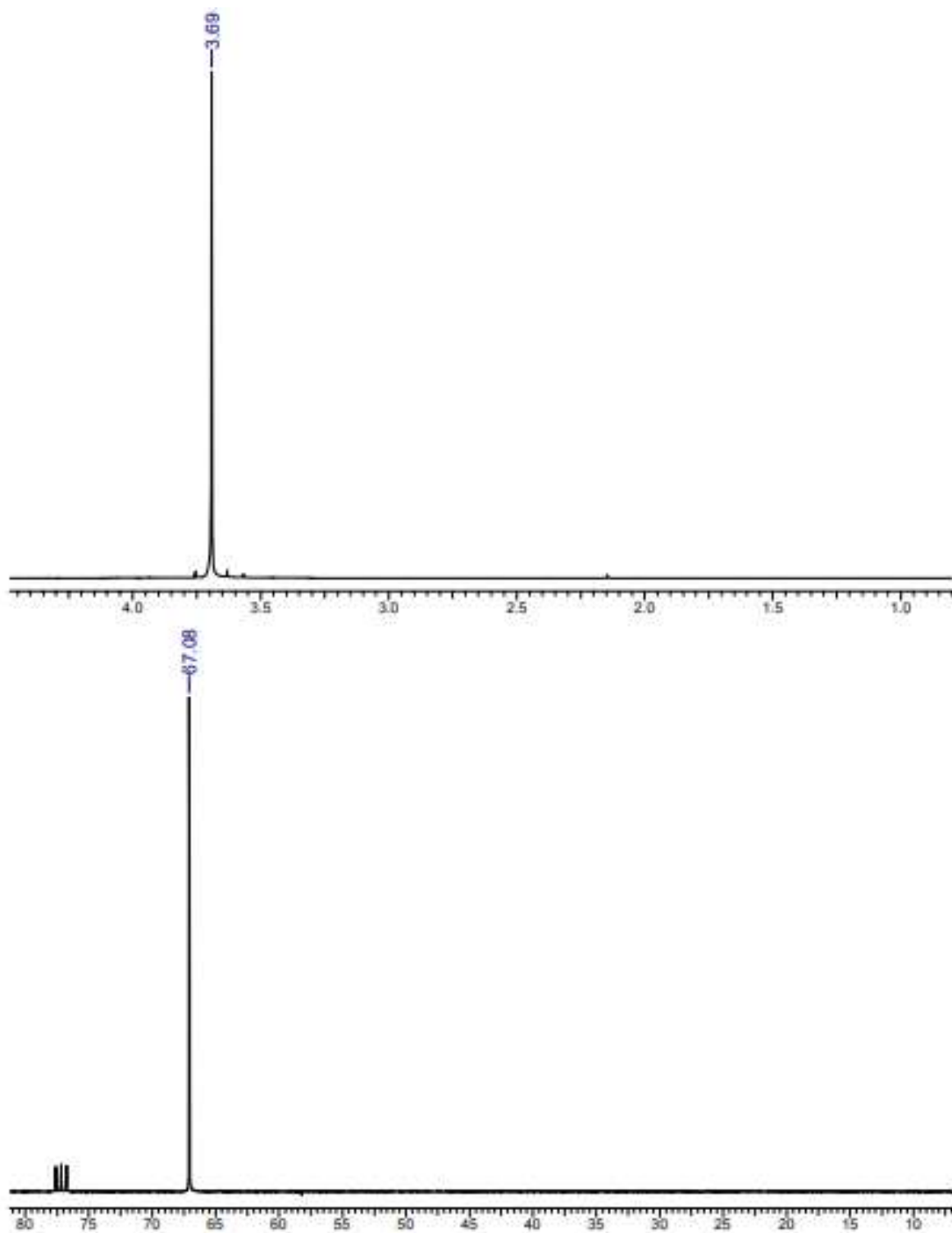
Сполука А:



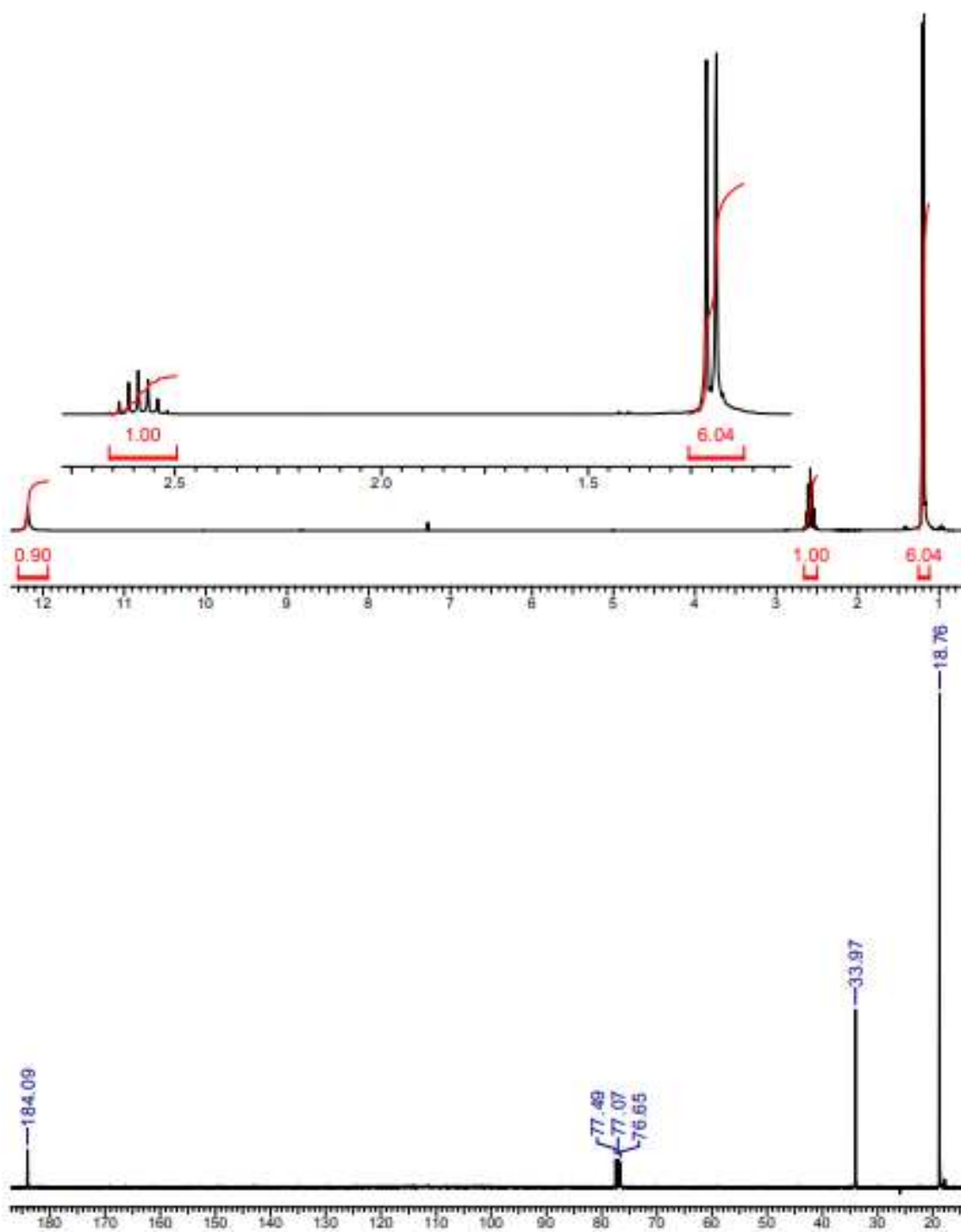
Сполука Б



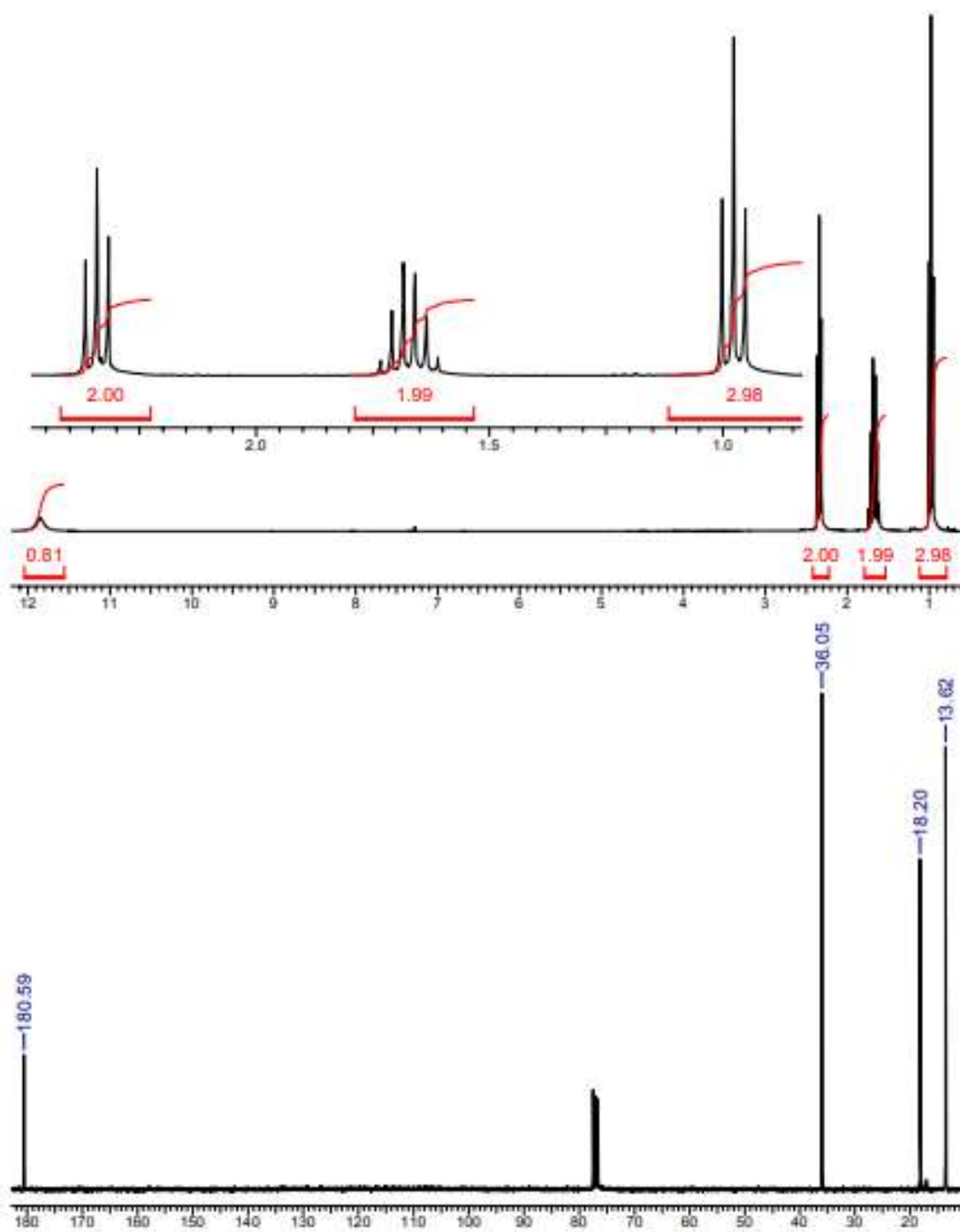
Сполука В



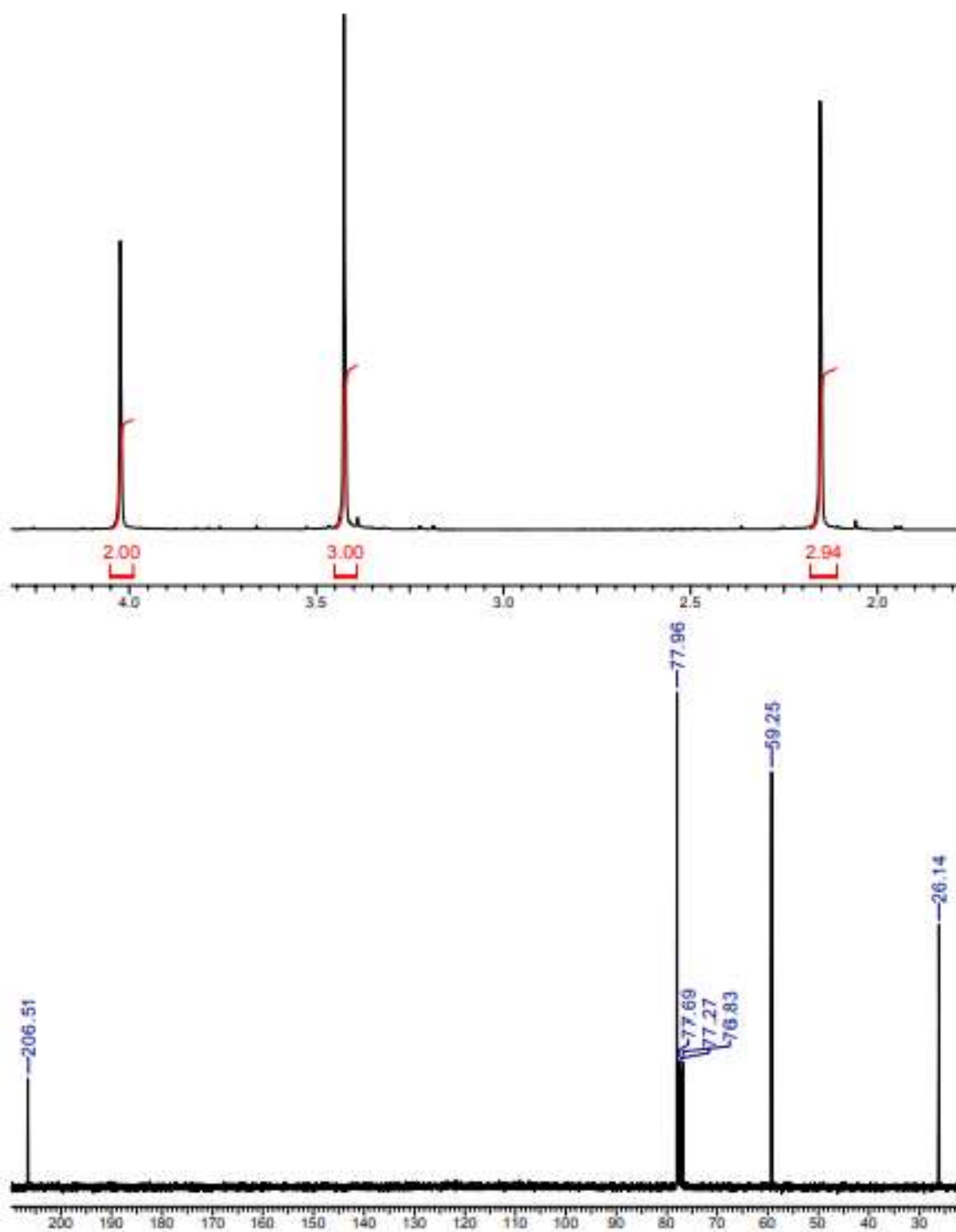
Сполука Г



Сполука Д

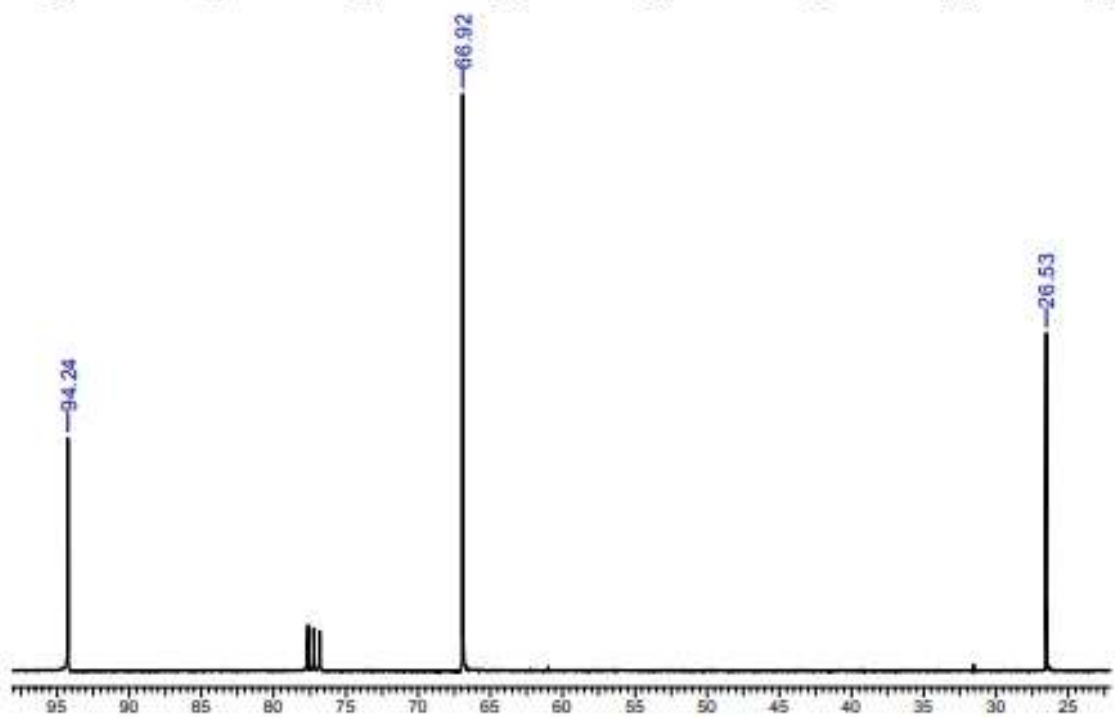
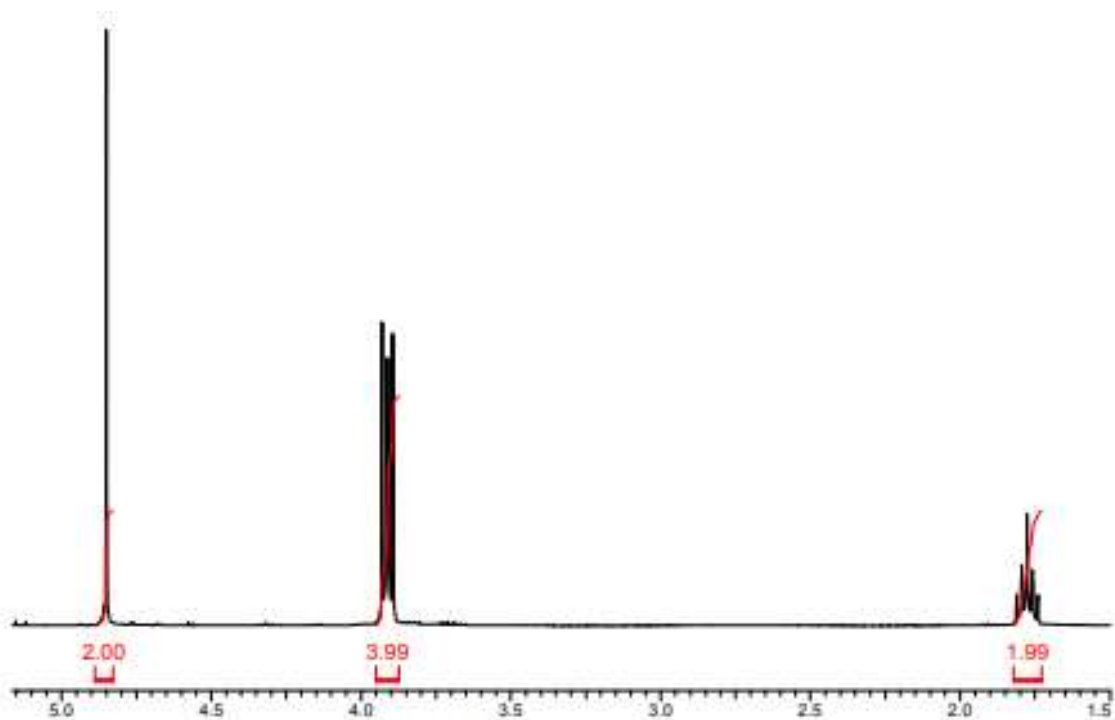


Сполука Е

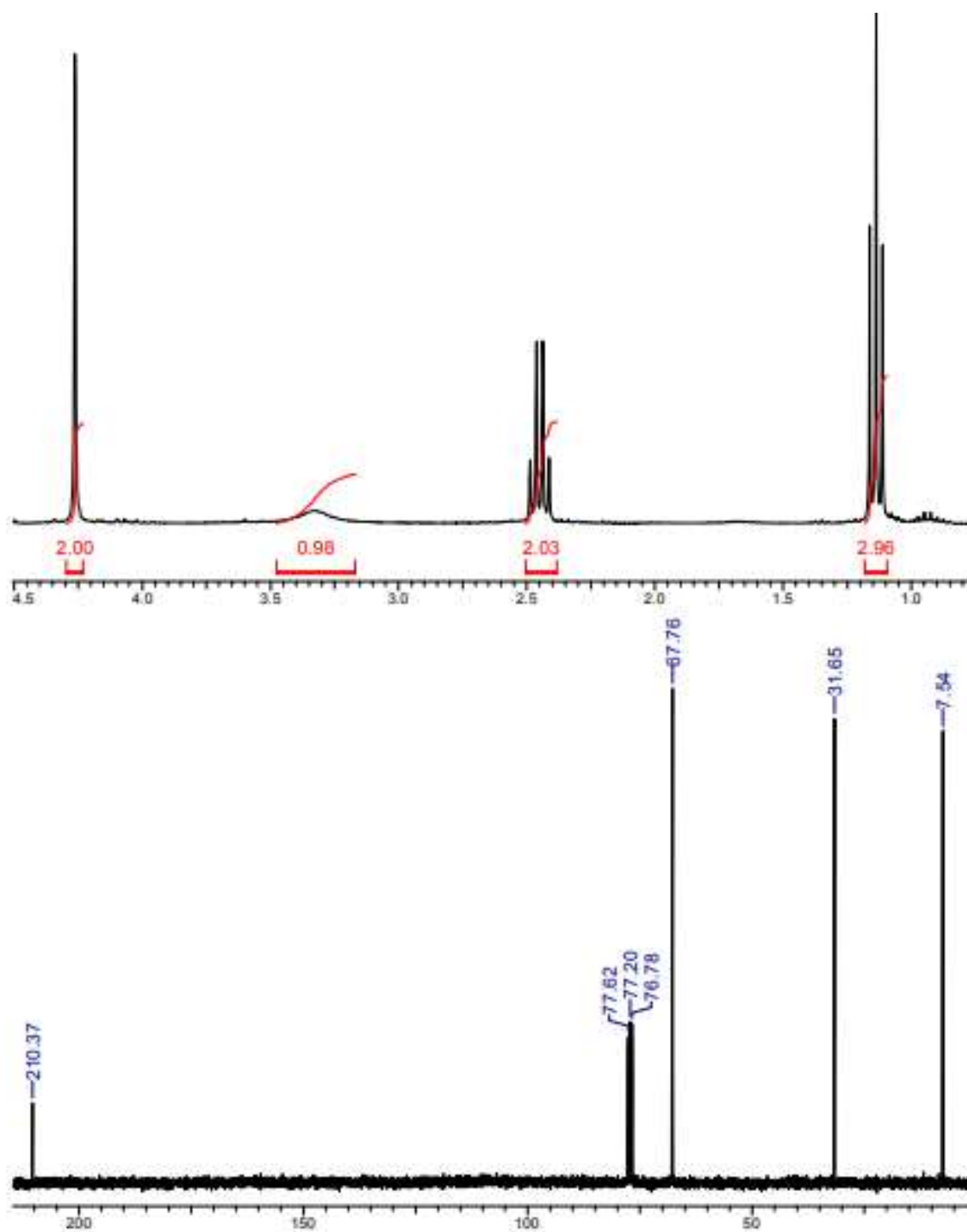




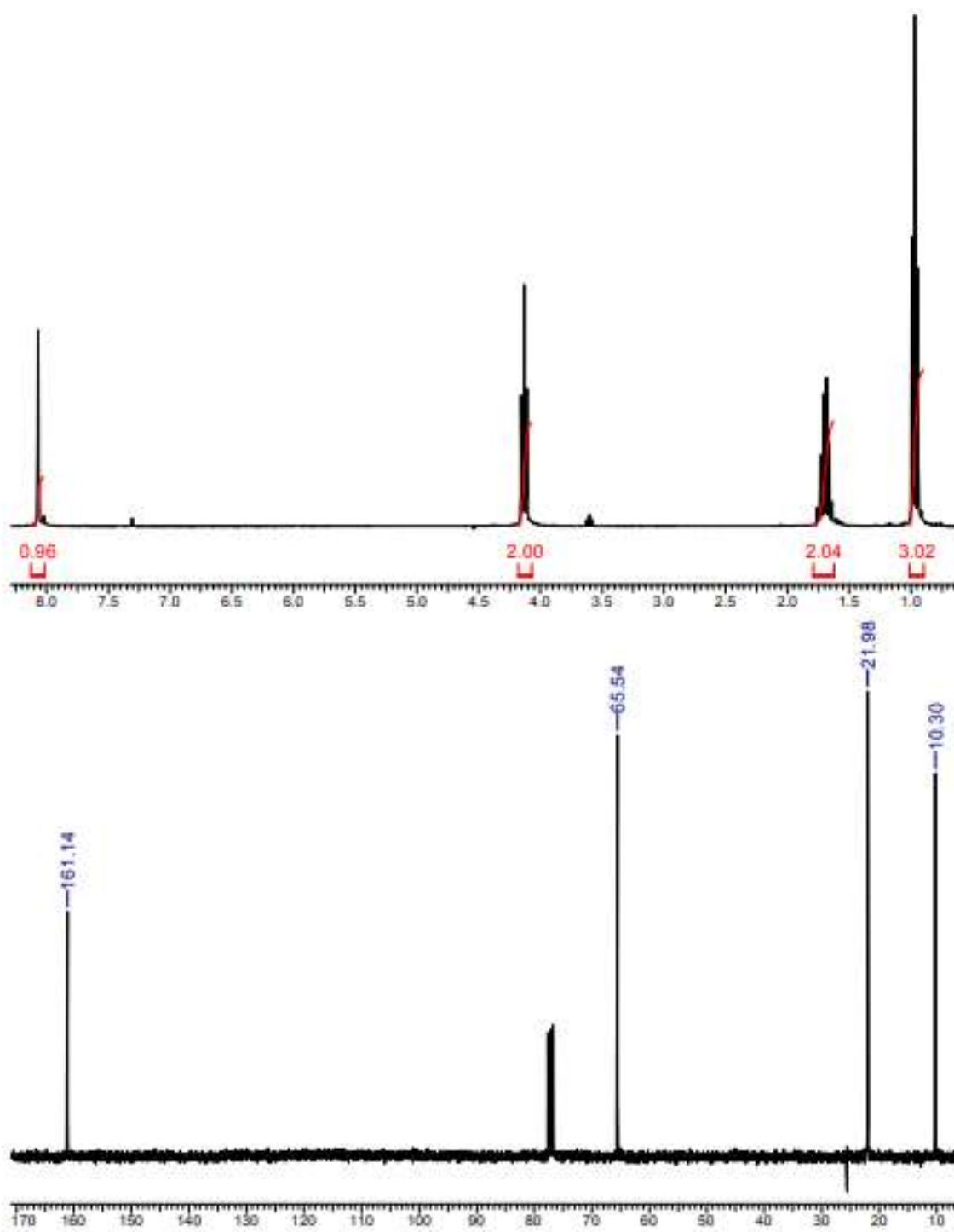
Сполука Ж



Сполука 3

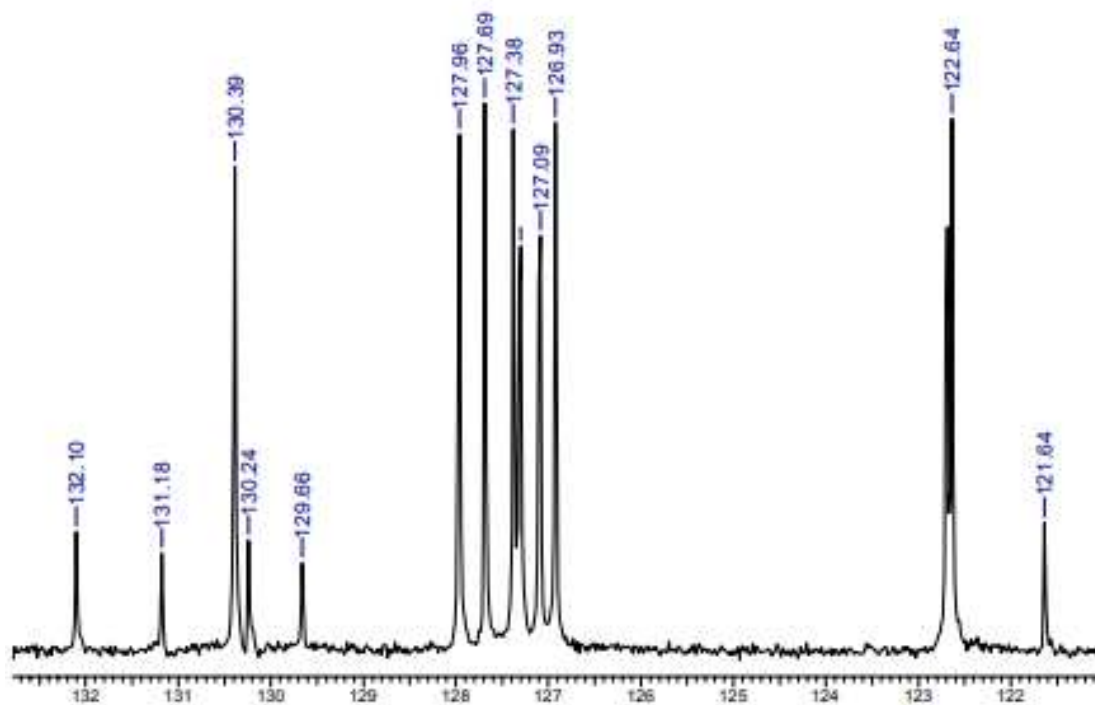
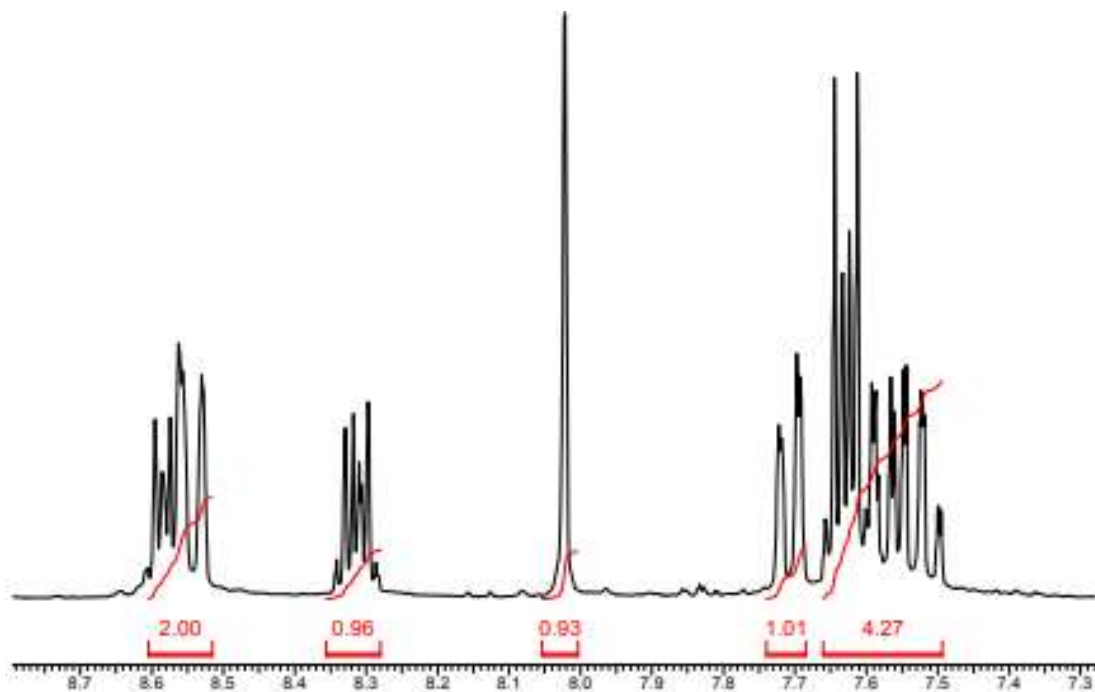


Сполука И

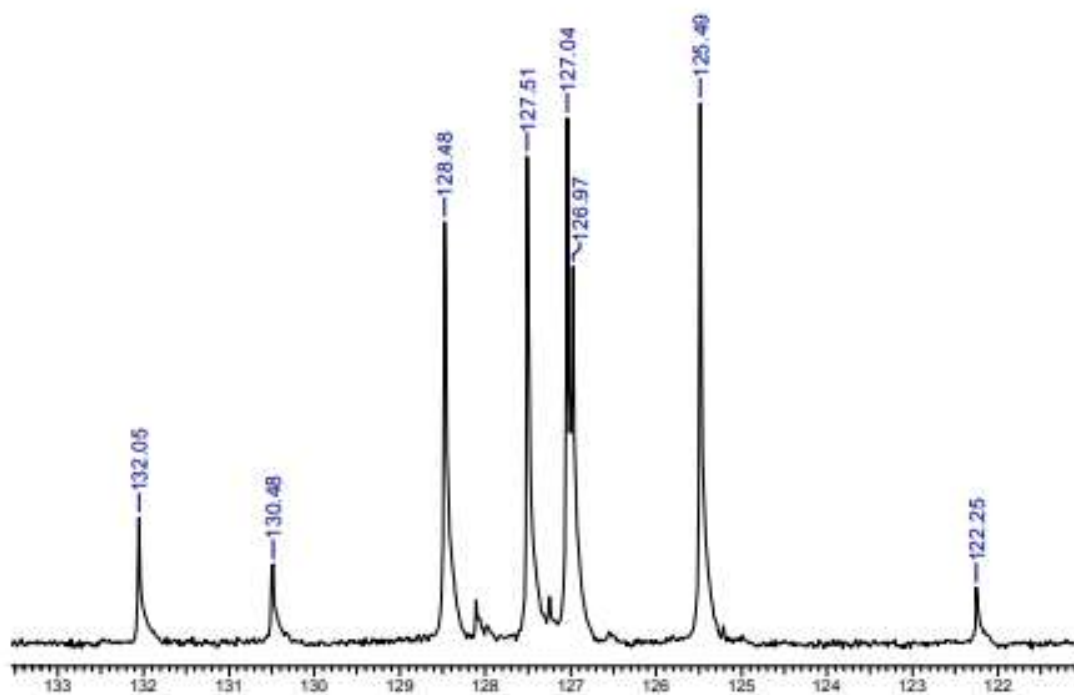
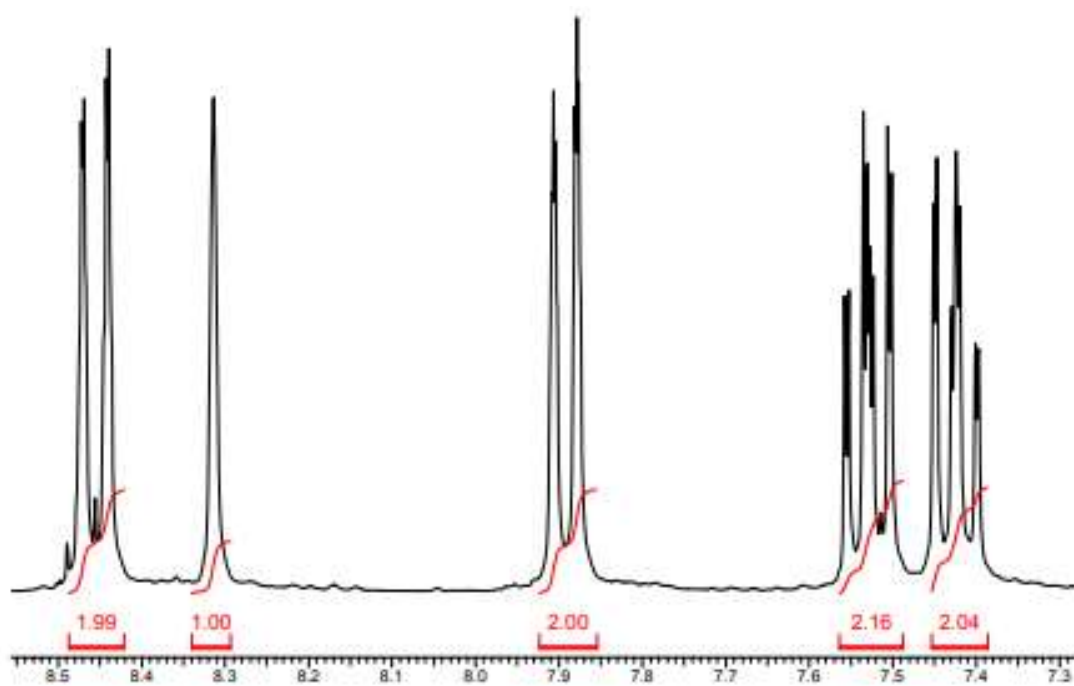


19. Продукты монобромовання антрацена і фенантрена мають спектри, наведені нижче. Яка пара спектрів належить 9-бромантрацену, а яка - 9-бромфенантрени?

Сполука А:



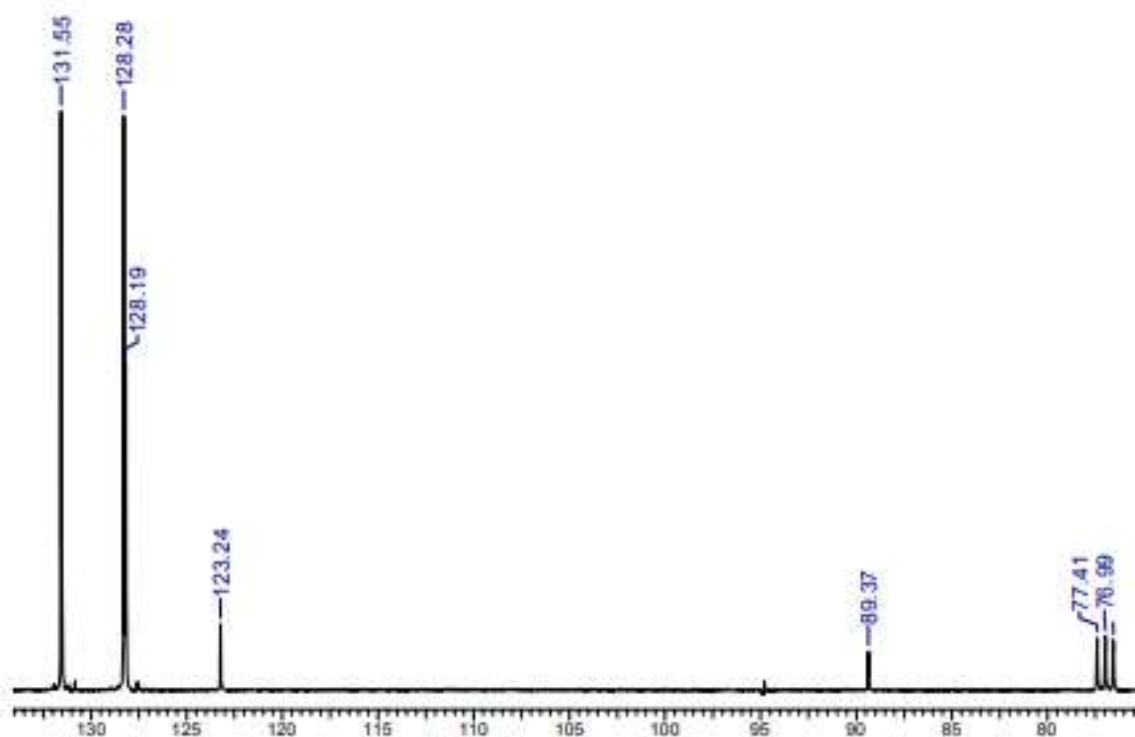
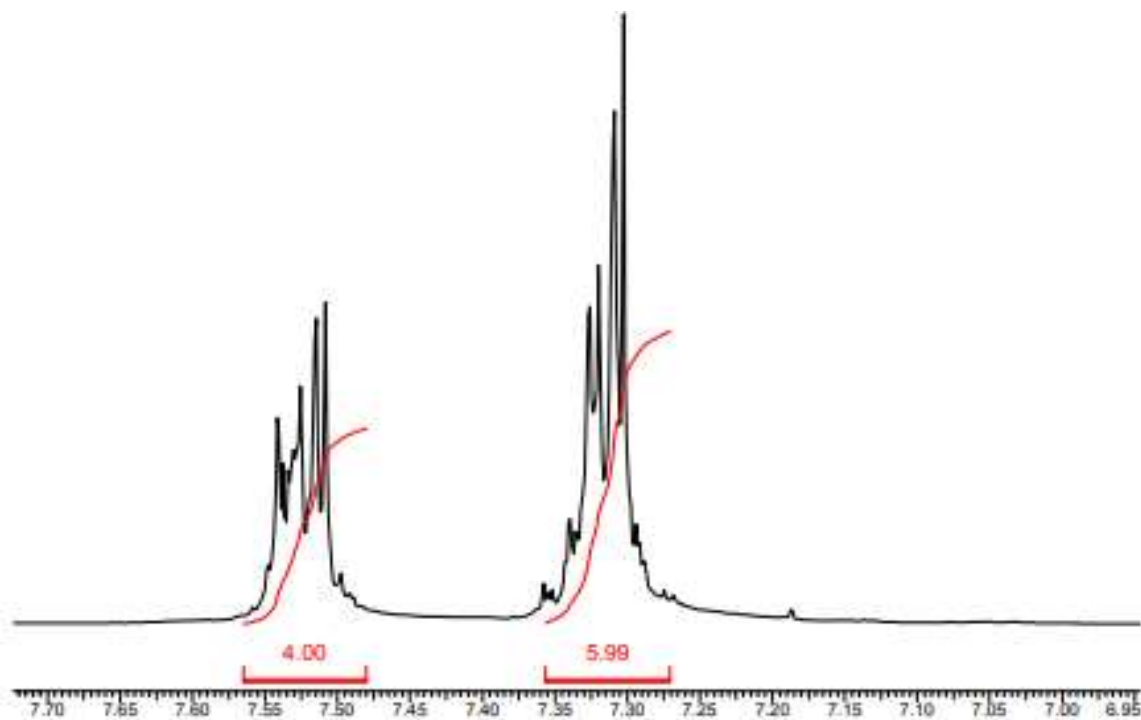
Сполука Б:



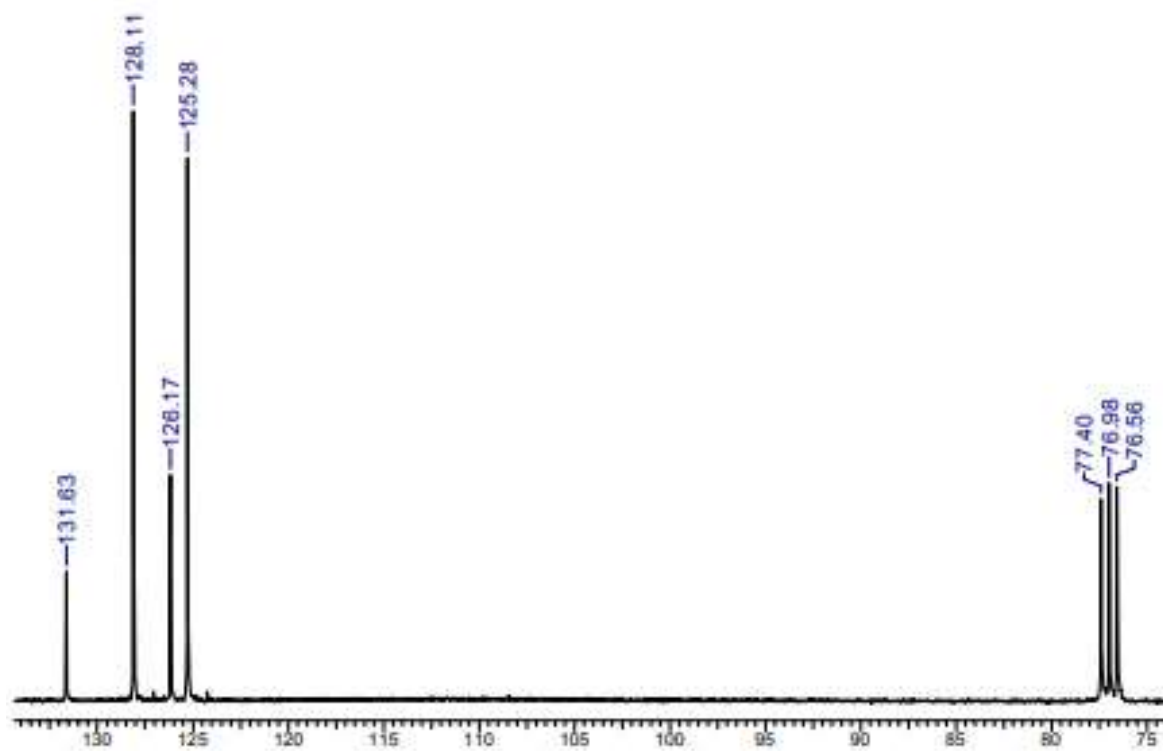
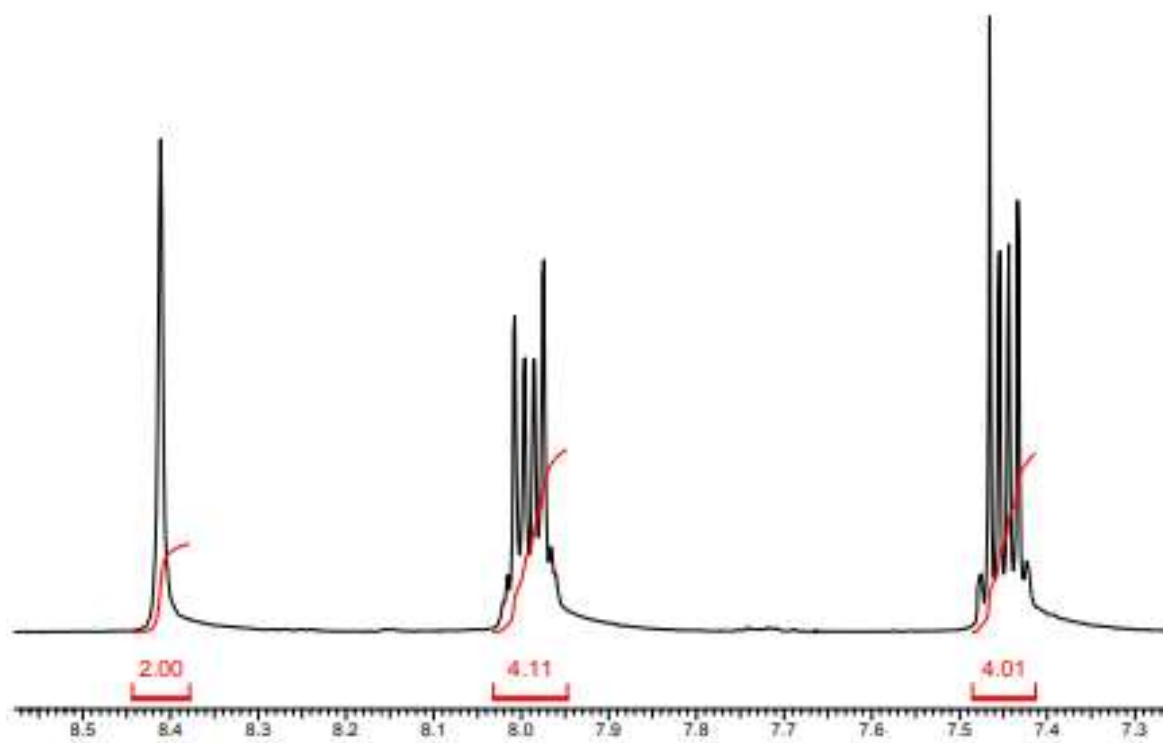
Інтерпритуйте сигнали в спектрі ЯМР  $^1\text{H}$  9-бромфенантрону.

20. Нижче наведені спектри двох вуглеводнів А і Б складу  $C_{14}H_{10}$ . Встановіть їх структуру.

Сполука А:

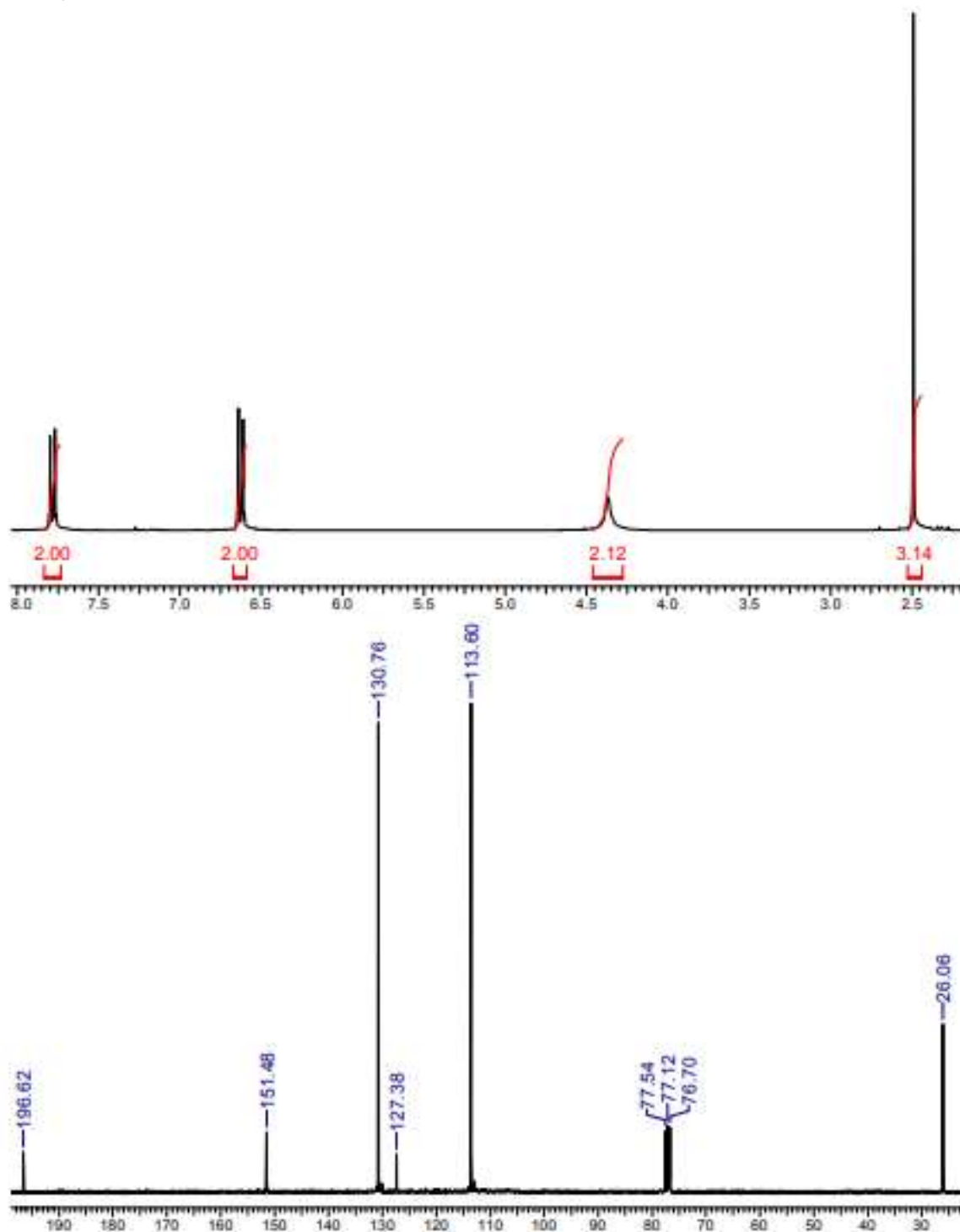


Сполука Б:



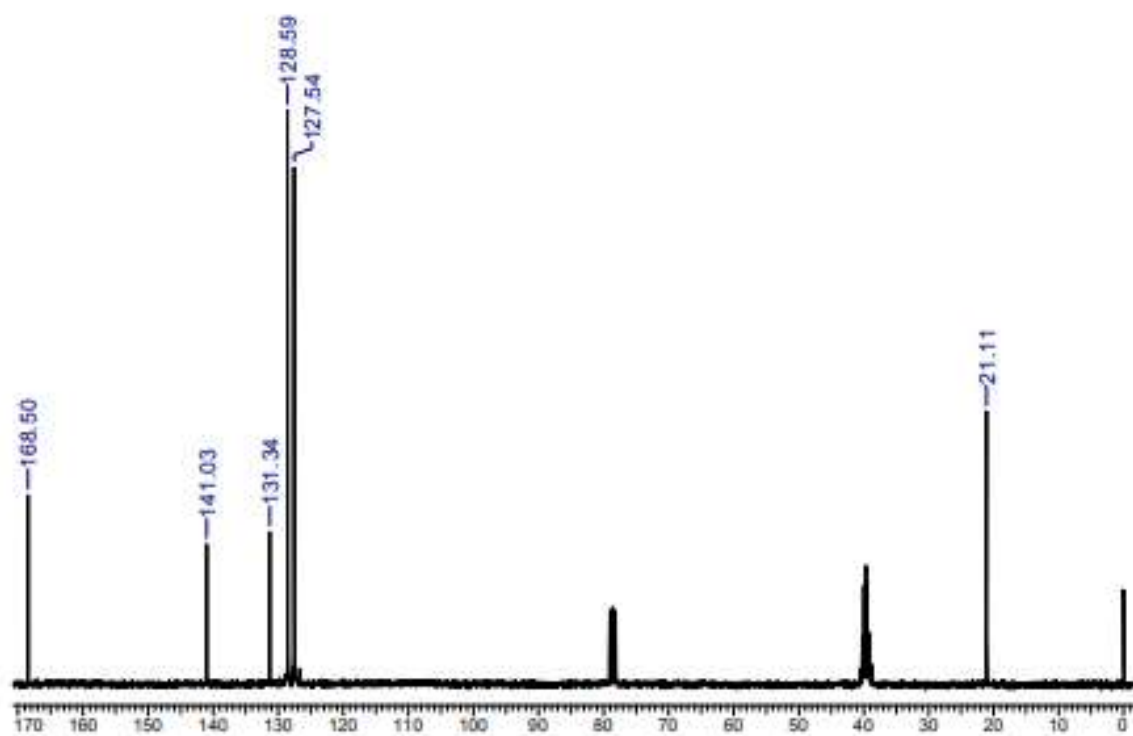
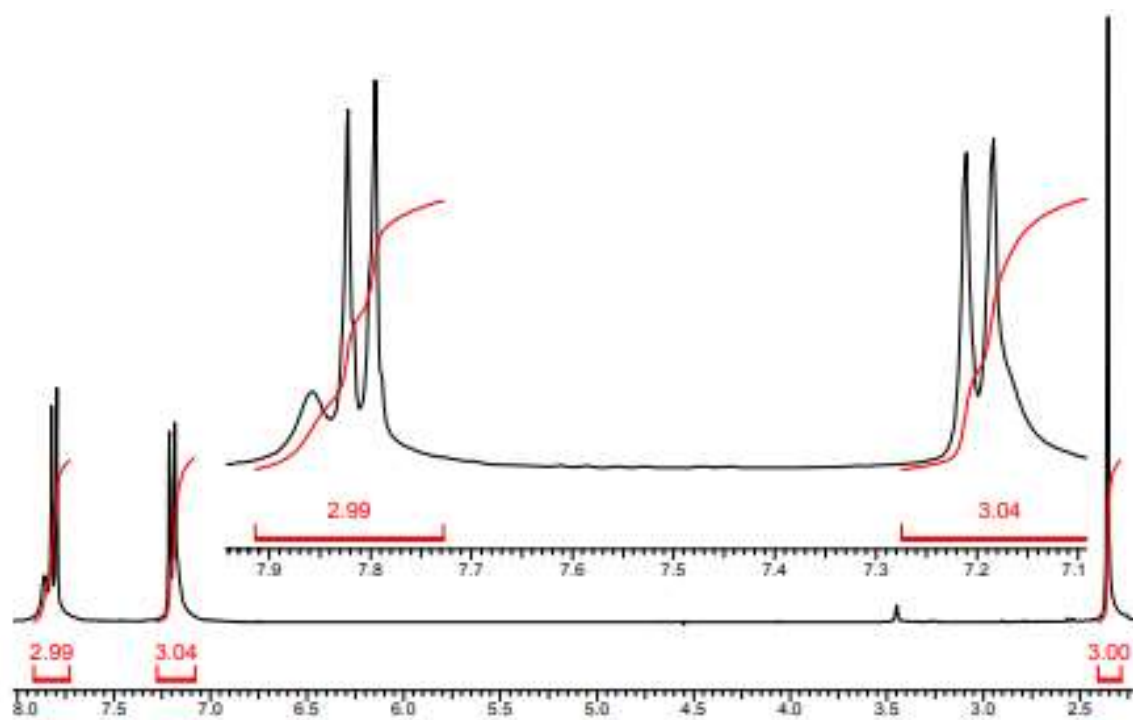
21. Ізомерні сполуки А і Б складу  $C_8H_9NO$  мають наведені нижче спектри. Яка їх структура?

Сполука А:

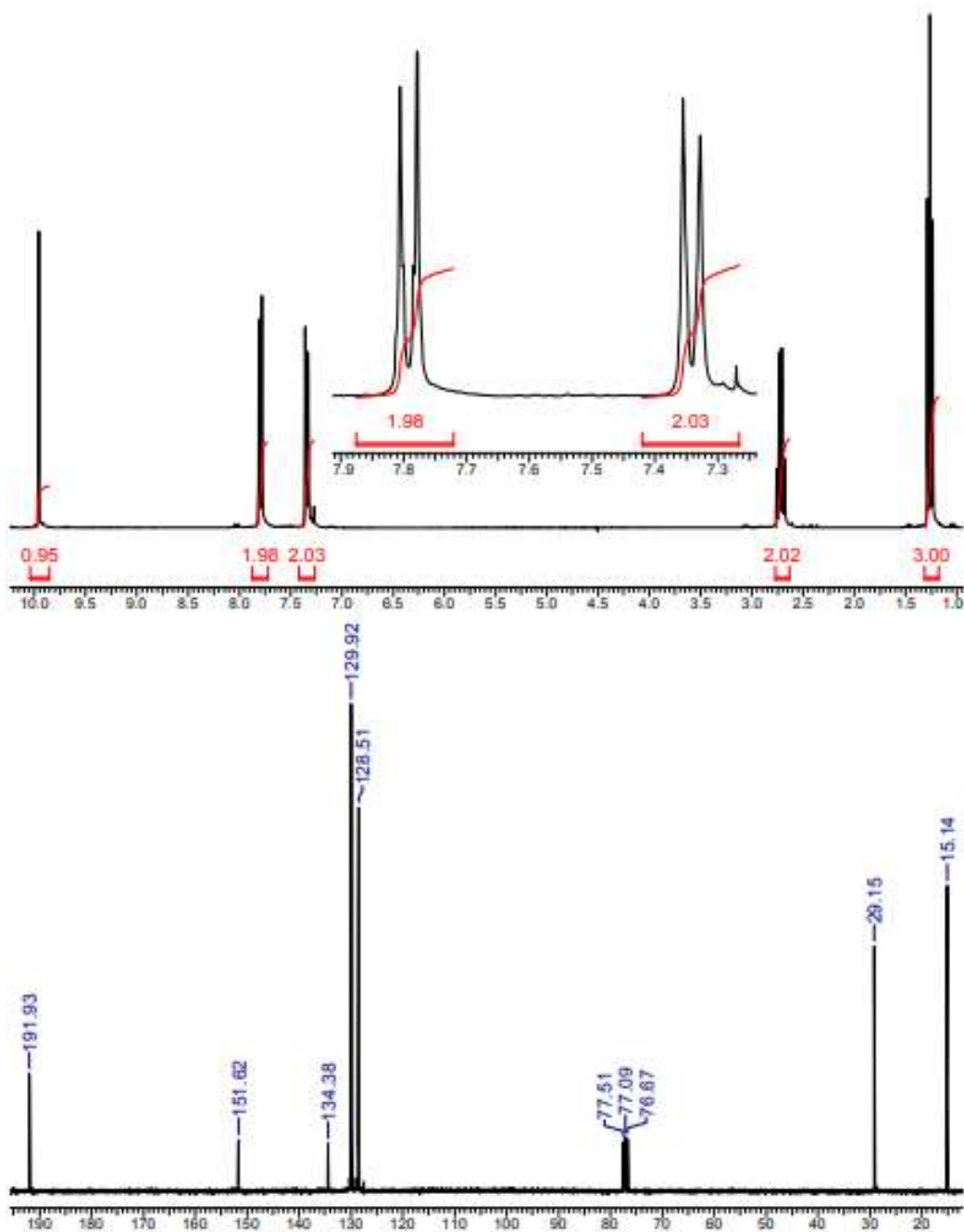




Сполука Б:

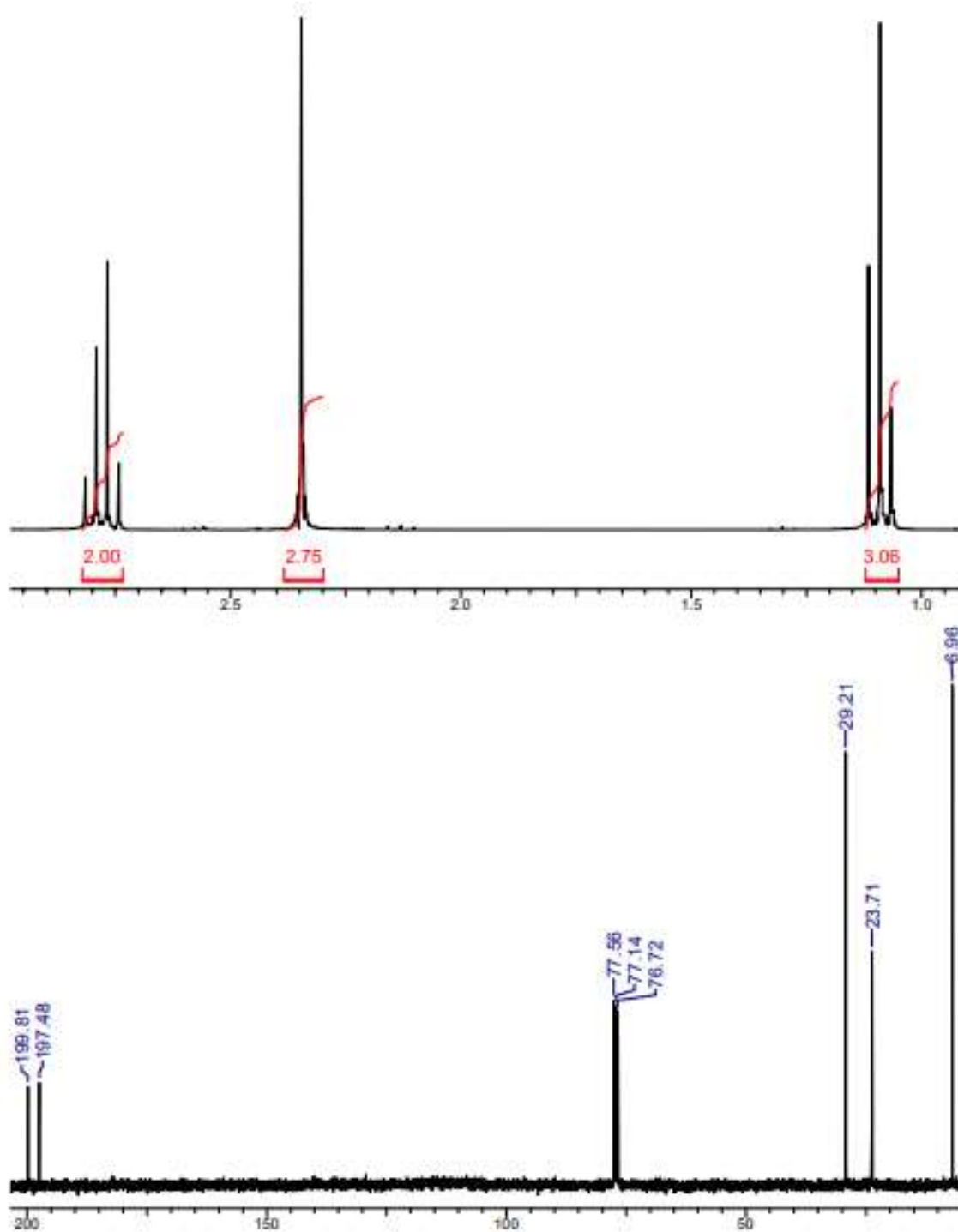


22. Ароматична сполука має молекулярну формулу  $C_9H_{10}O$  і наступні спектр:

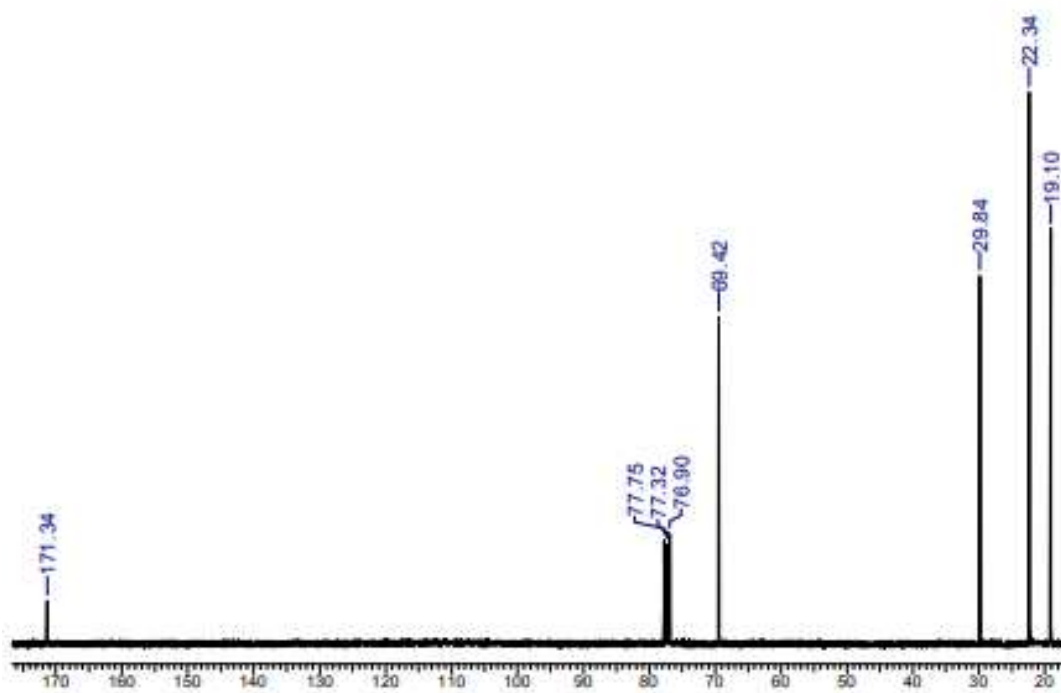
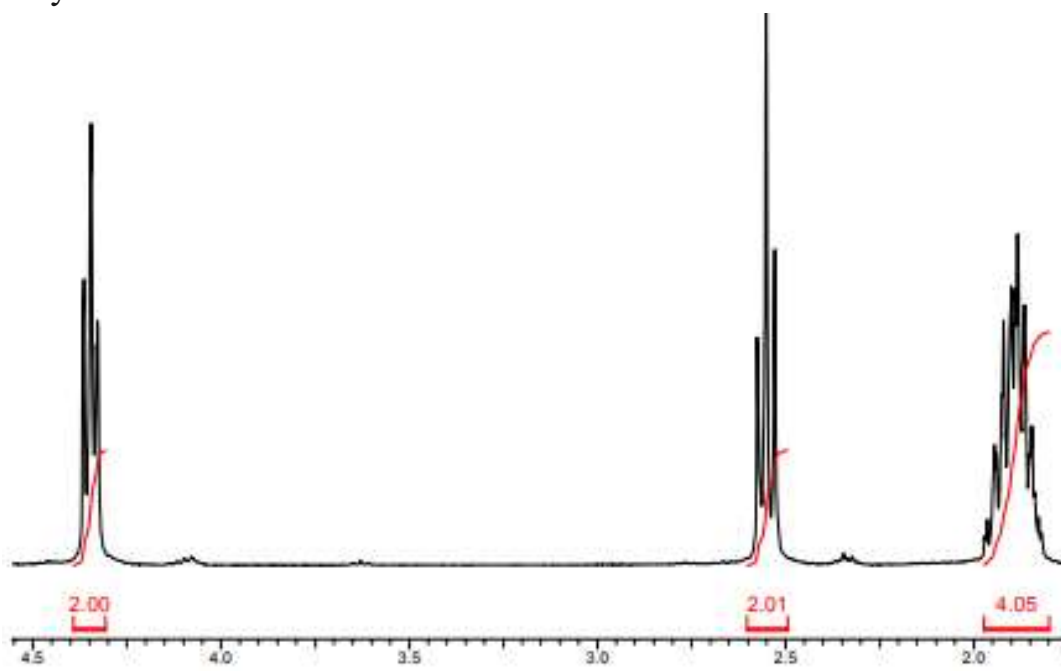


Встановіть її структуру.

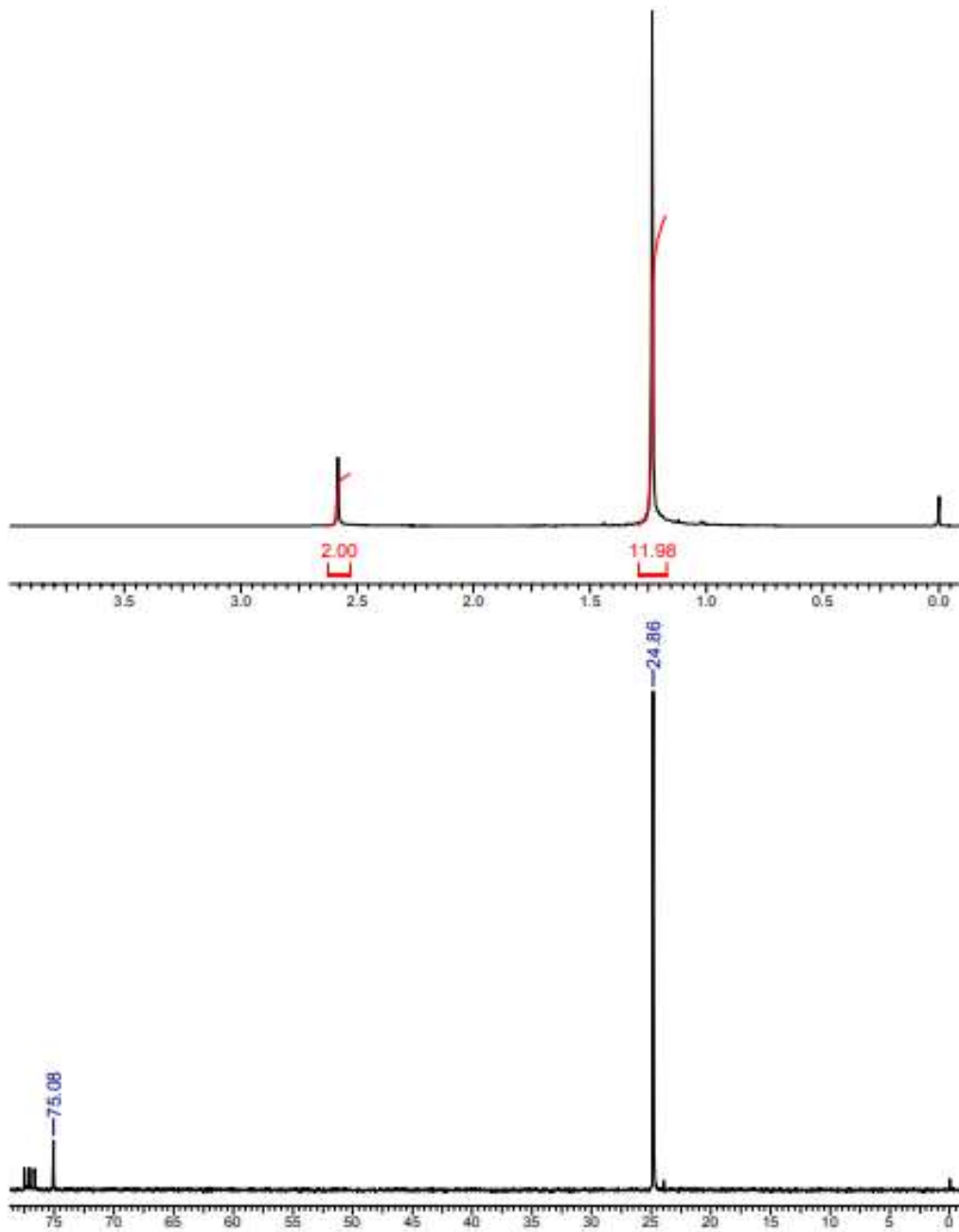
23. Наведені спектри сполук  $C_5H_8O_2$ . Встановіть їх будову.  
Сполука А. Легко окиснюється з утворенням  $C_3H_4O_2$  і  $C_3H_6O_2$ .



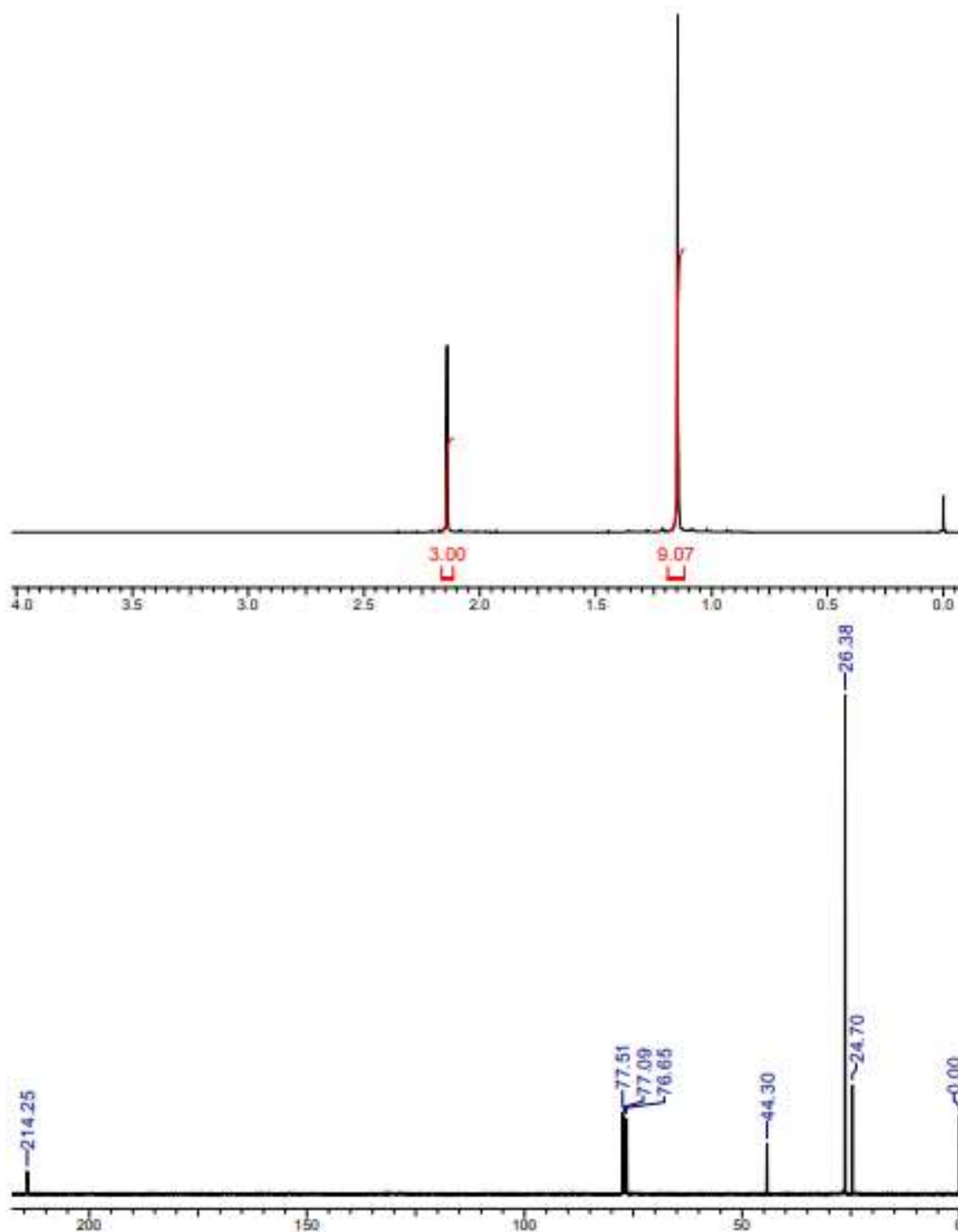
Сполука Б.



24. Продуктом відновлення ацетона магнієм є сполука, ЯМР спектри якої наведені нижче.

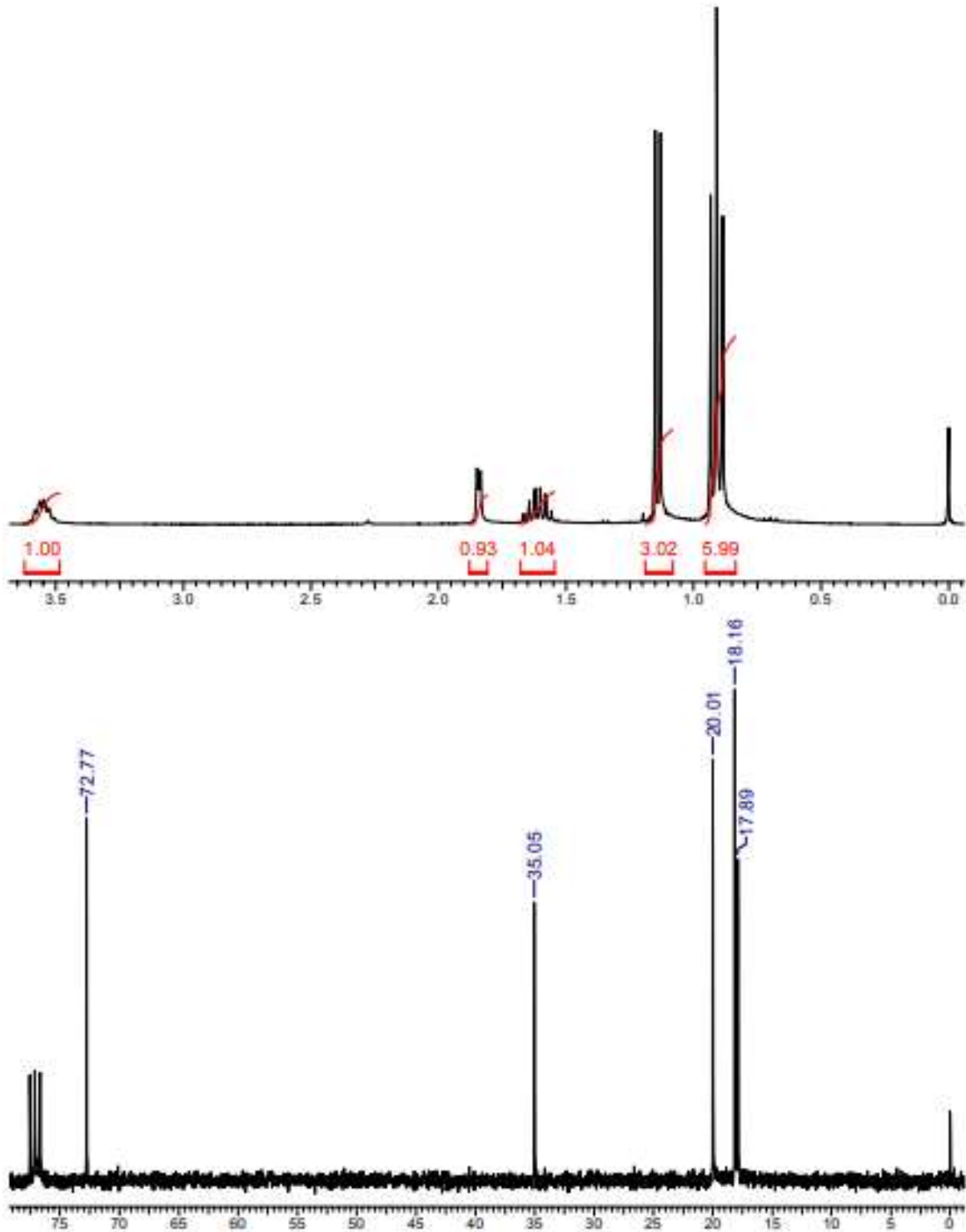


Под впливом кислот вона перетворюється в іншу сполуку, що має наступні спектри ЯМР:

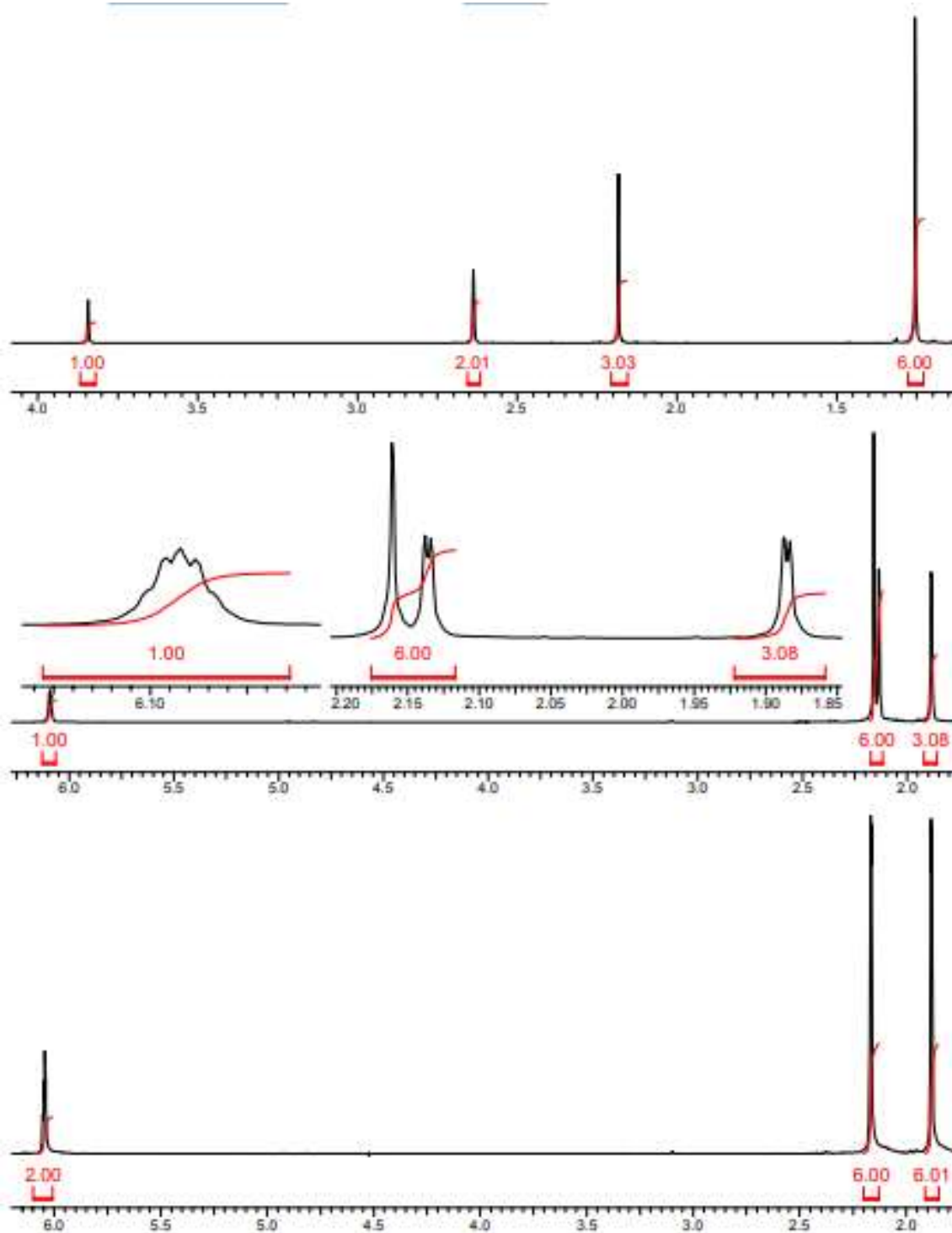


Встановіть структури цих сполук. Наведіть рівняння реакцій. Інтерпретуйте спектри.

25. Карбонільна сполука  $C_5H_{10}O$  при відновленні утворює спирт, спектри ЯМР якого приведені нижче. Інтерпретуйте ці спектри, встановіть структуру карбонільної сполуки і продукта її відновлення, враховуючи, що сполука  $C_5H_{10}O$  дає галоформну реакцію.



26. Альдольно-кетонова самоконденсація ацетона залежно від умов приводить до різних основних продуктів. В присутності основ спочатку утворюється сполука А ( $C_6H_{12}O_2$ ). В присутності кислот утворюється суміш сполук Б ( $C_6H_{10}O$ ) і В ( $C_9H_{14}O$ ). Інтерпретуйте наведені по порядку спектри  $^1H$  ЯМР цих сполук.





Додаток 1. Хімічні зсуви протонів різних груп

Тип протона	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
<chem>CC(C)O</chem>												■
<chem>CC(C)OC</chem>												■
<chem>CC(O)C</chem>						■	■					
<chem>c1ccc(O)cc1</chem>				■								
<chem>C#CO</chem>									■			
<chem>CC(=O)C</chem>										■		
<chem>CC(=O)OC</chem>										■		
<chem>CC(=O)OC(C)C</chem>										■		
<chem>COCC(C)C</chem>									■			
<chem>CC(C)OC(C)C</chem>										■		
<chem>CC(=O)OC(C)C</chem>										■		
<chem>CC(=O)O</chem>												
<chem>CC(=O)OC(O)C</chem>												
<chem>CO</chem>												
<chem>NC</chem>												

спирти

аміди

феноли

аміни

## ЛІТЕРАТУРА

1. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. –М.: Высшая школа, 1984. –336 с.
2. Казицына Л.А., Куплецкая Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. –М.: Изд-во Моск. унта, 1979. –240 с.
3. Воловенко Ю.М., Туров О.В. Ядерний магнітний резонанс. – К.: Перун, 2007, –480 с.
4. Х.Гюнтер, Введение в курс спектроскопии ЯМР. М. "Мир", 1984.
5. Э.Дероум. Современные методы ЯМР для химических исследований. М., "Мир", 1992.
6. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Часть I. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  : Учебное пособие/ Ф.Х. Каратаева, В.В. Ключков. – Казань: Казанский федеральный университет, 2013. - 129 с.
7. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. - М.: Мир, 1970. - 448 с.
8. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. - Л.: Химия, 1983. - 272 с.
9. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. - М: Мир, 1992. - 403 с.
10. Корнілов М. Ю., Туров О. В., Борсдорф Р., Клейнпетер Е. Ядерний магнітний резонанс. – К.: Вища шк.. 1995. – 288 с.

## ЗМІСТ

1. ПЕРЕДМОВА	3
2. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ	4
3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ МЕТОДУ ЯМР	4
4. ЧУТЛИВІСТЬ ДО РІЗНИХ ЯДЕР	5
5. ВЗАЄМОДІЯ ЗОВНІШНЬОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ З ЯДРАМИ	6
6. ЯМР $^1\text{H}$ . ХІМІЧНИЙ ЗСУВ	8
7. ФОРМА СИГНАЛУ (МУЛЬТИПЛЕТНІСТЬ)	16
8. КОНСТАНТА СПІН-СПІНОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ (КССВ)	21
9. ІНТЕГРАЛЬНА ІНТЕНСИВНІСТЬ	26
10. АНАЛІЗ СПЕКТРІВ З ВИСОКОЮ РОЗДІЛЬНОЮ ЗДАТНІСТЮ	27
11. ОПИС СПЕКТРА	30
12. ХІМІЧНІ ЗСУВИ ДЛЯ ІНШИХ ЯДЕР	32
13. СПЕКТРОСКОПІЯ ЯМР НА ЯДРАХ $^{13}\text{C}$	32
14. КОНСТАНТИ СПІН-СПІНОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ ЯДЕР $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$	39
15. РОЗРАХУНОК ХІМІЧНИХ ЗСУВІВ $^{13}\text{C}$ ЗА ПРАВИЛОМ АДТИВНОСТІ	40
16. АНАЛІЗ СПЕКТРУ ЯМР $^{13}\text{C}$ СПОЛУКИ	43
17. ПРАКТИЧНІ АСПЕКТИ	43
18. ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ ТА КОНТРОЛЮ	46
19. ЗАДАЧІ	50
20. ДОДАТОК1. Хімічні зсуви протонів для різних груп	102
20. ЛІТЕРАТУРА.	103

Навчально-методичне видання

Автори: **Юрченко** Оксана Миколаївна  
**Кормош** Жолт Олександрович  
**Савчук** Тетяна Іванівна  
**Корольчук** Світлана Іванівна

**Методичні рекомендації**  
**до вивчення теми «Спектроскопія ЯМР»**  
**з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»**  
  
**для студентів спеціальностей 102 «Хімія»,**  
**014 «Середня освіта (Хімія)»**