

Andrzej Ejchart

BADANIA NIERÓWNOGENNOŚCI MAGNETYCZNEJ GRUP
GEMINALNYCH

A-21-6

K-C-123

K-C-119

H

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.43/1970



80000000227625

Praca wykonana
w Instytucie Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk
pod kierunkiem
Prof.dr Janusza Dąbrowskiego

W a r s z a w a 1970



B. org. 43/70

Profesorowi Januszowi Dąbrowskiemu
dziękuję za wskazanie tematu, pomoc
okazaną podczas wykonywania pracy
oraz cenne uwagi przy opracowaniu
wyników

Dziękuję dr W.Biernackiemu, mgr inż.M.Chmielewskiemu,
dr J.Jurczakowi, R.Stachurze i K.Świebodzie za przygo-
towanie badanych w pracy związków.

Dr P.Gluzińskiemu dziękuję za wykonanie obliczeń nu-
merycznych układów trójspिनowych.

S p i s t r e ś c i

Str.

1. Wstęp	1
2. Wpływ symetrii na nierównocенność magnetyczną grup geminalnych	3
2.1. Cząsteczki sztywne	3
2.2. Cząsteczki, w których zachodzą ruchy wewnętrz- cząsteczkowe	5
2.3. Wpływ rozpuszczalnika na wzajemną relację pomię- dzy grupami geminalnymi	12
3. Zależność kinetyczna nierównocенności magnetycznej w układach acyklicznych	14
3.1. Rotacja zachodząca z małą prędkością	15
3.2. Szybka rotacja	16
3.3. Analiza zależności temperaturowej parametru widma MRJ	17
3.4. Jakościowa dyskusja zależności temperaturowej pa- rametru widma MRJ	22
4. Przegląd dotychczasowych obserwacji nierównocенności magnetycznej	28
4.1. Asymetryczny atom węgla	29
4.2. Asymetryczny heteroatom	32
4.3. Inne typy dyssymetrii	34
4.4. Związki niedyssymetryczne /achiralne/	36
5. Czynniki wpływające na wartości nierównocенności magne- tycznej	39
5.1. Czynniki wewnętrzcząsteczkowe	39
5.2. Czynniki międzycząsteczkowe	42
6. Metodologiczny podział grup geminalnych w ^1H MRJ	44
6.1. Geminalne atomy wodoru /grupa metylenowa/	44
6.2. Grupy geminalne zawierające metyle	50
7. Próby obserwacji wewnętrznej różnicy przesunięć che- micznych - $\Delta\delta_{\text{int}}$	54
8. Anizochronizm grup metylowych w związkach typu RCH/OR'/C/NO ₂ /Me ₂	57

8.1. Alkohole	57
8.2. Formylowe pochodne alkoholi	65
9. Nierównocенność magnetyczna w związkach typu $R_1R_2COHCH_2OR$	70
9.1. Grupa izopropylowa sąsiadująca z asymetrycznym atomem węgla	71
9.2. Grupa izopropylowa oddzielona fragmentem OCH_2 od asymetrycznego atomu węgla	74
9.3. Grupa metylenowa sąsiadująca z asymetrycznym atomem węgla	77
9.4. Badania ^{13}C MRJ geminalnych atomów węgla grupy izopropylowej	82
10. Anizochronizm grup metylowych w związkach typu $R_1R_2CHCH/YMe/2$ /Y:O, CO, COO/	83
11. Podsumowanie	89
12. Część doświadczalna	91
12.1. Otrzymanie badanych związków	91
12.2. Otrzymanie danych widmowych i ich opracowanie..	93
12.3. Widma MRJ wybranych związków	95
13. Literatura	100

1. W S T Ę P

Dwie grupy połączone wiązaniami chemicznymi z tym samym atomem, które po wyizolowaniu z cząsteczki są identyczne, będziemy nazywali grupami geminalnymi, zaś atom, z którym są połączone - atomem centralnym. Zróżnicowanie parametrów charakteryzujących w widmie MRJ grupy geminalne jest zjawiskiem częstym. Zróżnicowanie to może dotyczyć zarówno przesunięć chemicznych rozpatrywanych grup - zjawisko to nosi nazwę anizochronizmu, jak i sprzężeń spinowych pomiędzy rozpatrywanymi grupami a innym fragmentem cząsteczki - wtedy mówimy o nierównocенności sprzężeń spinowych. Zjawiska anizochronizmu oraz nierównocенności sprzężeń spinowych będziemy łącznie nazywać zjawiskiem nierównocенności magnetycznej.

Zostały zdefiniowane kryteria związane z symetrią badanej struktury określające warunki konieczne do wystąpienia nierównocенności magnetycznej grup geminalnych. Spełnienie tych kryteriów pozwala oczekiwać pojawienia się nierównocенności magnetycznej. Należy jednak podkreślić, że mimo spełnienia tych kryteriów zróżnicowanie przesunięć chemicznych czy sprzężeń spinowych nie zawsze jest na tyle duże, aby można je było obserwować doświadczalnie.

Jednym z zadań badania zjawiska nierównocенności magnetycznej jest określenie przyczyn oraz czynników strukturalnych powodujących powstawanie mierzalnego zróżnicowania parametrów. Wyniki takich badań pozwalają na określenie pewnych warunków empirycznych których spełnienie znacznie zwiększa prawdopodobieństwo zaobserwowania zjawiska nierównocенności magnetycznej. W badaniach kinetycznych oraz stereochemicznych tego zjawiska można uzyskać informacje o parametrach termodynamicznych określających izomerię rotacyjną wokół pojedynczych wiązań pomiędzy atomami wielu pierwia-

stków a także o wartościach nierównocennosci magnetycznej w różnych rotamerach tej samej cząsteczki.

Z praktycznego punktu widzenia istotne jest, że zaobserwowanie nierównocennosci magnetycznej pozwala niejednokrotnie na dokonanie jednoznacznego wyboru spośród alternatywnie możliwych struktur przestrzennych.

2. WPLYW SYMETRII NA NIERÓWNOCENNOŚĆ MAGNETYCZNĄ GRUP GEMINALNYCH

Grupy geminalne mogą być zróżnicowane w doświadczeniu MRJ. Zróżnicowanie lub jego brak są określone zarówno przez typ symetrii, jaki posiada cząsteczka zawierająca te grupy jak i przez ruchy wewnątrzcząsteczkowe, które przy określonej szybkości mogą doprowadzić do uśrednienia obserwowanych wartości parametrów. Istnieją trzy typy wzajemnej relacji pomiędzy grupami geminalnymi; mogą one być równocenne, enancjotopowe lub diastereotopowe.

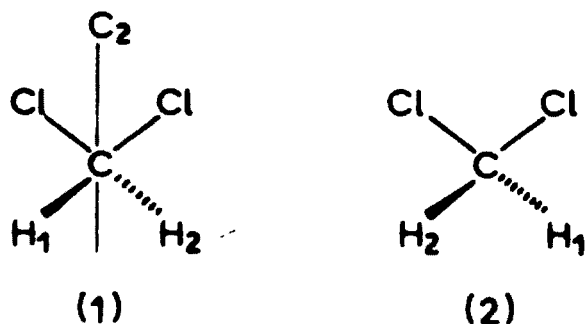
Geminalne grupy równocenne i enancjotopowe są izochronowe /tzn. nie wykazują zróżnicowania przes.chem./, zaś geminalne grupy diastereotopowe mogą wykazywać anizochronizm /zróżnicowanie przes.chem./. Geminalne grupy równocenne i enancjotopowe mogą wykazywać nierównocенność sprzężeń spinowych z innym układem równocennych lub enancjotopowych grup, natomiast nie mogą wykazywać tej nierównocенności w przypadku sprzężenia z jedną grupą. Na możliwość wystąpienia nierównocенności sprzężeń spinowych geminalnych grup diastereotopowych nie są narzucone żadne warunki ograniczające.

2.1. Cząsteczki sztywne

W przypadku analizy sztywnych cząsteczek, w których nie zachodzą zmiany konformacyjne prowadzące do zmian współrzędnych wewnętrznych zostały zdefiniowane warunki określające zależność pomiędzy symetrią cząsteczki a relacją dla grup geminalnych, które ta cząsteczka zawiera¹.

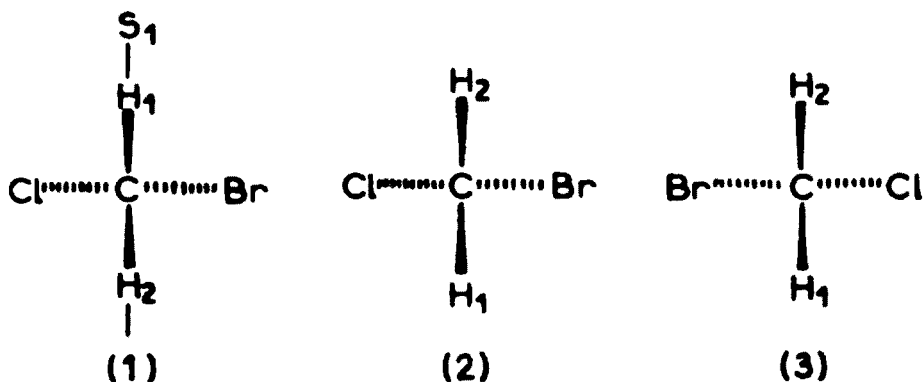
Grupy są równocenne, jeżeli po wykonaniu na cząsteczce operacji symetrii C_2 otrzymujemy cząsteczkę identyczną z początkową a

Jedyna zmiana dotyczy wzajemnej zamiany miejsc rozpatrywanych grup. Np. w cząsteczce chlorku metylenu atomy wodoru są równocennymi grupami geminalnymi, gdyż wykonanie obrotu o 180° wokół osi C_2 zaznaczonej na rysunku 1 pozwala przejść od struktury /1/ do struktury /2/ lub odwrotnie, zaś /1/ \equiv /2/.



Rys. 1.

Grupy są enancjotopowe, jeżeli wzajemna zamiana miejsc tych grup przy zachowaniu niezmięnionej struktury cząsteczki jest możliwa jedynie przez poddanie cząsteczki operacji symetrii S_1 /odbicie w płaszczyźnie \perp do osi i obrót o 360° wokół tej osi podczas gdy wykonanie operacji C_2 nie spełnia wymienionych założeń/. Np. w chlorobromometanie zastosowanie operacji symetrii S_1 przekształca strukturę /1/ w strukturę /2/ /rysunek 2/, które różnią się jedynie zamianą położeń geminalnych atomów wodoru. Zastosowanie operacji C_2 ,

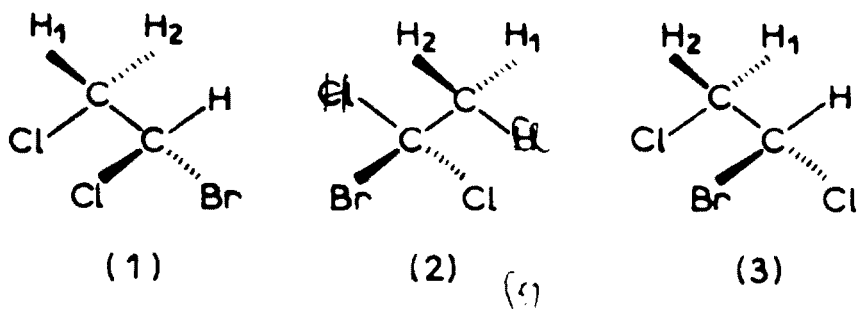


Rys. 2.

która zamienia miejscami geminalne atomy wodoru, a której oś jest

prostopadła do płaszczyzny rysunku, daje strukturę /3/. Struktura ta różni się od struktur /1/ i /2/. Zatem atomy wodoru w chlorobromometanie nie są równocenne lecz enancjotopowe.

Grupy są diastereotopowe, jeżeli nie istnieje operacja symetrii, która prowadzi do zamiany położenia grup, przy zachowaniu identycznej struktury cząsteczki zawierającej te grupy. Przykładem cząsteczki zawierającej geminalne atomy wodoru, które są diastereotopowe, może być 1-bromo-1,2-dwuchloroetan. Operacje C_2 lub S_1 , które zamieniają miejscami geminalne atomy wodoru dają struktury /2/ i /3/ różniące się od wyjściowej struktury /1/ /rysunek 3/. Oś C_2 leży w płaszczyźnie rysunku, zaś oś S_1 jest prostopadła do płaszczyzny rysunku. Przechodzą one przez atom węgla C_2 .



Rys. 3.

2.2. Cząsteczki, w których zachodzą ruchy wewnątrzcząsteczkowe

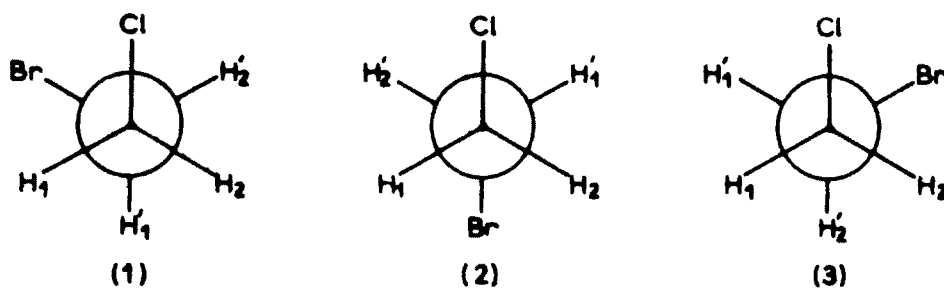
Gdy dopuszczamy możliwość ruchów wewnątrzcząsteczkowych, to w zależności od prędkości tych ruchów mogą one w różny sposób wpływać na relacje pomiędzy grupami. Gdy ruchy są na tyle wolne, że nie prowadzą do uśrednienia obserwowanych parametrów, to każdy z konformerów cząsteczki można traktować jako sztywną cząsteczkę i

stosować podane poprzednio kryteria. Gdy ruchy są na tyle szybkie, że zachodzi uśrednienie wartości przesunięć chemicznych i sprzężeń spinowych po wszystkich konformacjach, to relacje pomiędzy grupami mogą ulec zmianie.

Zostaną teraz omówione zmiany wprowadzone przez takie ruchy wewnątrzcząsteczkowe jak szybki obrót wokół pojedynczego wiązania oraz szybka inwersja. Wymienione ruchy wewnątrzcząsteczkowe lub ich superpozycje prowadzą do powstania nowych konformacji cząsteczki.

Gdy w zbiorze wszystkich możliwych konformerów istnieją konformery, w których grupy geminalne są diastereotopowe, oraz każdy z tych konformerów poddany działaniu operacji S_1 wytwarza indywidualnie różniące się od innego istniejącego konformeru rozpatrywanej cząsteczki jedynie zamianą położeń grup geminalnych, to przy szybkich w skali czasów MRJ ruchach wewnątrzcząsteczkowych grupy geminalne będą enancjotopowe.

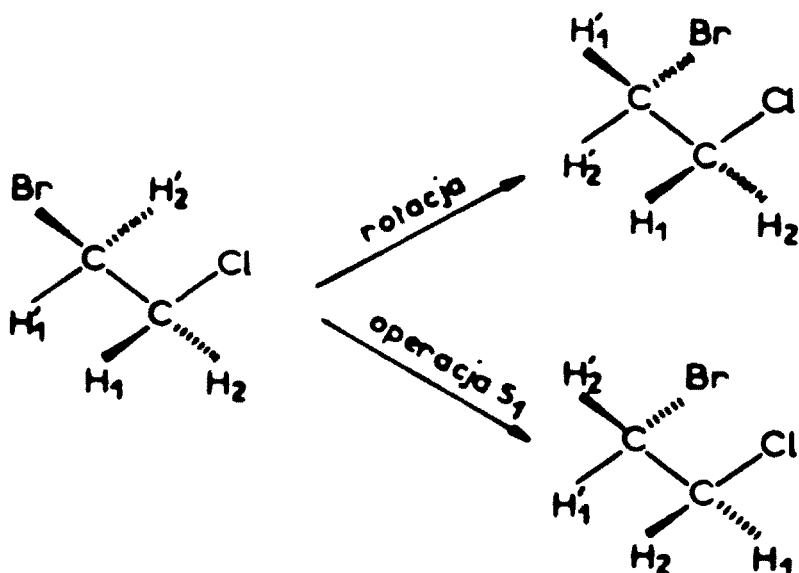
Kiedy ruchem wewnątrzcząsteczkowym jest obrót wokół wiązania pojedynczego, za przykład może służyć cząsteczka 1-chloro-2-bromoetanu, która posiada dwa konformery zawierające diastereotopowe atomy wodoru grup metylenowych /Rys. 4 rotamery /1/ i /3//. Poddanie jednego z tych konformerów operacji S_1 daje twór różniący się



Rys. 4.

od drugiego z tych konformerów zamianą położeń atomów wodoru w gru-

pach metylenowych /Rys. 5/. Szybka rotacja wokół wiązania C-C w rozpatrywanej cząsteczce prowadzi do wystąpienia relacji enancjotopowości pomiędzy atomami wodoru w każdej z grup metylenowych.

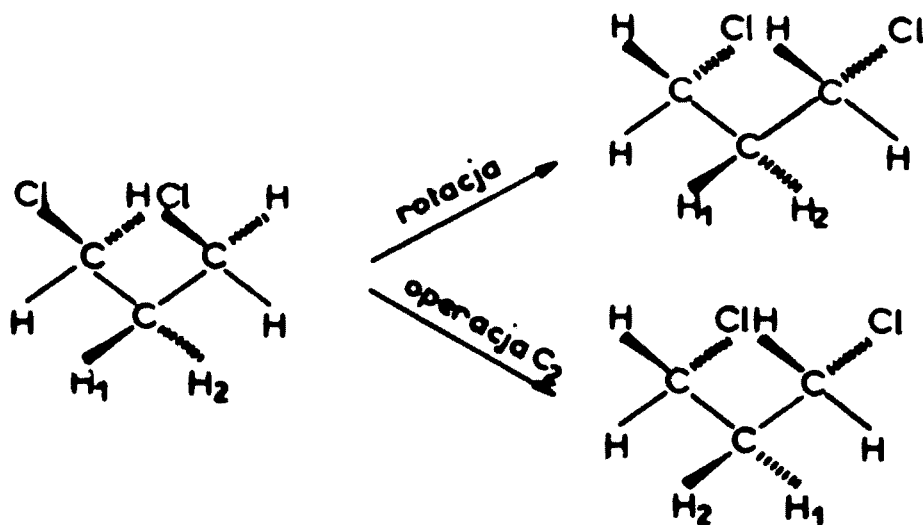


Rys. 5.

Gdy w zbiorze wszystkich możliwych konformerów istnieją takie, w których grupy geminalne są diastereotopowe, oraz każdy z tych konformerów poddany działaniu operacji C_2 wytwarza indywidualium różniące się od innego istniejącego konformera rozpatrywanej cząsteczki jedynie zamianą położenia grup geminalnych, to przy szybkich w skali czasów MRJ ruchach wewnątrzcząsteczkowych grupy geminalne będą równocenne.

Dla obrotu wokół wiązania pojedynczego przykładem takiej cząsteczki jest 1,3-dwuchloropropan, w którym atomy wodoru środkowej grupy metylenowej w pewnych konformerach mogą być diastereotopowe. Poddanie tych konformerów rotacji wewnątrzcząsteczkowej /a zatem utworzenie innego konformera/ lub operacji C_2 prowadzi do powstania tworów różniących się jedynie zamianą położenia atomów wodoru

rozpatrywanej grupie metylenowej /Rys. 6/.

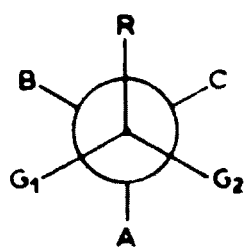


Rys. 6.

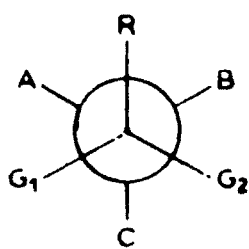
Zatem w przypadku szybkiej rotacji wokół wiązań C-C atomy wodoru środkowej grupy metylenowej 1,3-dwuchloropropanu będą równocenne.

Nie zawsze szybki obrót wokół pojedynczego wiązania prowadzi do zmiany relacji pomiędzy diastereotopowymi grupami geminalnymi. Np. w związkach o ogólnej postaci przedstawionej na rysunku 7, którego dyskutowanym przykładem był 1-bromo-1,2-dwuchloroetan, żadnego z konformerów /1/ - /3/ nie można przekształcić przy pomocy operacji C₂ lub S₁ przeprowadzonej na sztywnej cząsteczce w konformer /1a/. Grupy geminalne w związkach tego typu bez względu na prędkość obrotu wokół rozpatrywanego wiązania będą diastereotopowe.

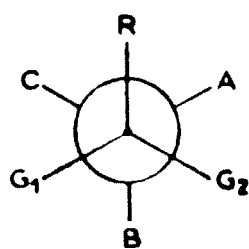
Szybka inwersja konfiguracji np. na atomie azotu połączona z równoczesnym obrotem wokół pojedynczego wiązania prowadzi do zmiany relacji pomiędzy grupami geminalnymi, które pozostawały diastereotopowe nawet przy szybkim obrocie wokół wiązania pojedynczego.



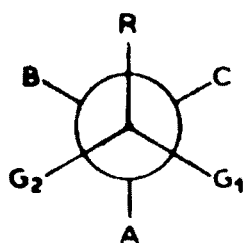
(1)



(2)



(3)



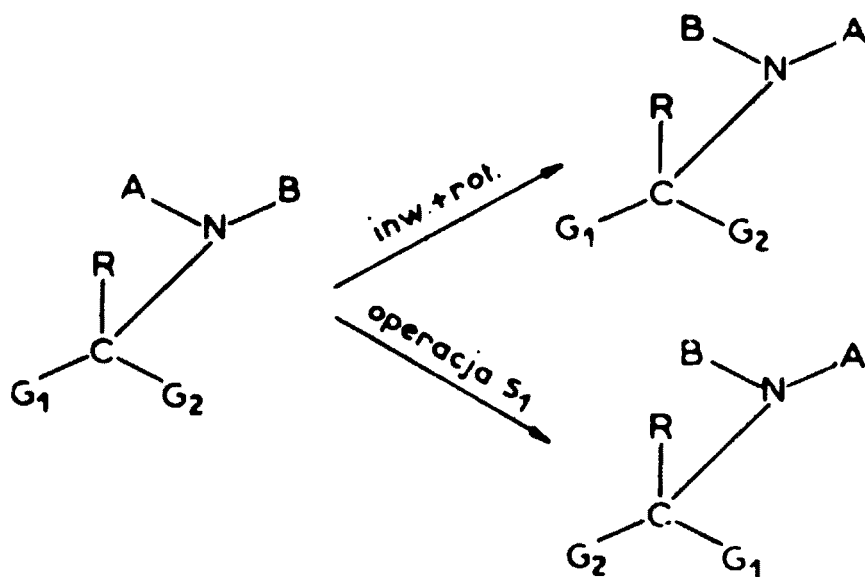
(1a)

Rys. 7.

W cząsteczkach typu RG_1G_2C-NAB szybki obrót wokół wiązania C-N nie zmienia relacji diastereotopowości pomiędzy grupami G_1 i G_2 , gdyż jest to przykład analogiczny do przedstawionego na rys.7. W tym przypadku rolę podstawnika C odgrywa wolna para elektronów atomu azotu. Tym niemniej poddanie konformacji, w których grupy geminalne są diastereotopowe, inwersji atomu azotu oraz obrotowi o 180° wokół wiązania C-N lub operacji S_1 prowadzi do powstania tworów różniących się jedynie zamianą położenia grup geminalnych /Rys. 8/.

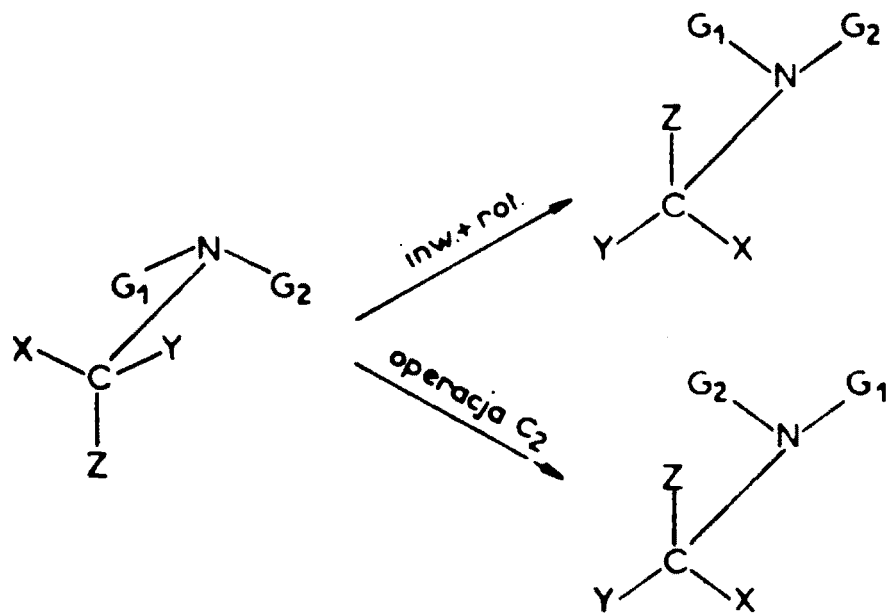
Zatem w omawianym typie cząsteczek w przypadku szybkiej inwersji połączonej z rotacją grupy geminalne staną się enancjotopowe podczas gdy w przypadku jedynie szybkiej rotacji będą nadal diastereotopowe.

Połączenie szybkiej inwersji atomu azotu z równoczesnym obrotem wokół wiązania C-N może również zmieniać relacje pomiędzy grupami geminalnymi w cząsteczkach typu $G_1G_2N-CXYZ$. Istniejące konformery posiadają diastereotopowe grupy geminalne. Poddanie tych kon-



Rys. 8.

Operacje inwersji atomu azotu oraz obrotowi o 180° wokół wiązania C-N lub operacji C_2 prowadzi do powstania tworów różniących się jedynie zamianą położeń grup geminalnych /Rys. 9/.

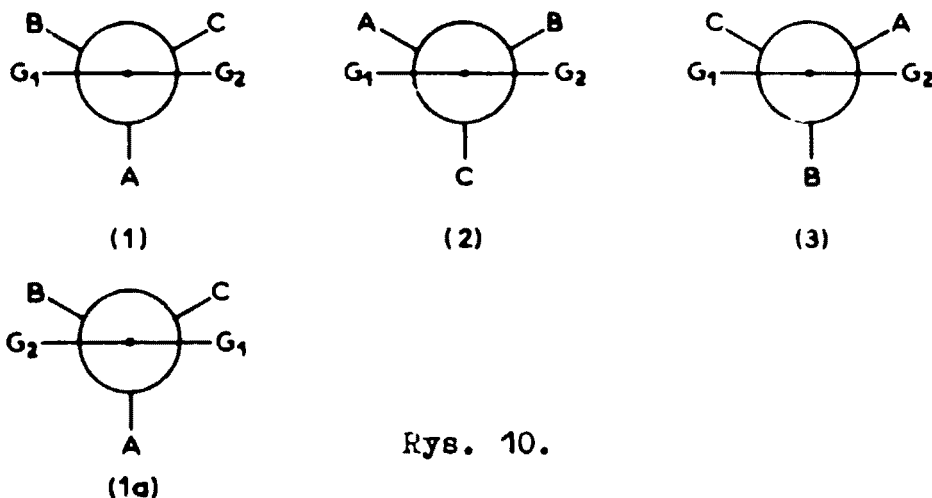


Rys. 9.

Zatem szybki obrót połączony z szybką inwersją prowadzi do relacji równocенności w rozważanym typie cząsteczek, podczas gdy jedynie szybki obrót nie zmienia relacji diastereotopowości grup geminalnych.

Doświadczalne potwierdzenie tego faktu zaobserwowali M.G. Barlow i K.W.Cheung² w związkach należących do omawianego typu, rejestrując anizochronizm grup geminalnych przy braku inwersji oraz obserwując jego znikanie przy wystarczająco szybkiej inwersji.

Należy tu zwrócić uwagę na pewien wniosek wynikający z podanych reguł. Planarne grupy geminalne^x są równocenne, gdy zachodzi wystarczająco szybka rotacja wewnętrzna. Obrót o 180° wokół wiązania łączącego fragment planarny z pozostałą częścią cząsteczki /rotamery /1/ i /1a/ na rys. 10/ daje strukturę różniącą się od



Rys. 10.

wyjściowej jedynie zamianą położeń grup geminalnych. Ta sama sytuacja występuje w każdym innym rotamerze. Wprowadzona zostaje zatem relacja równocенności.

W przypadku określania relacji diastereotopowości grup geminalnych złożone operacje dokonywane na całych cząsteczkach, których

^{x/} Grupy geminalne są planarne jeżeli wiązania łączące je z atomem centralnym oraz wiązania łączące atom centralny z pozostałymi fragmentami cząsteczki leżą w jednej płaszczyźnie.

celem jest określenie wzajemnej relacji pomiędzy grupami geminalnymi można zastąpić przez zbadanie elementów symetrii niektórych fragmentów cząsteczek³.

Do tego by w cząsteczkach typu $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ \swarrow \end{matrix} X \begin{matrix} \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} G_1 \\ G_2 \end{matrix}$ grupy geminalne były diastereotopowe muszą być spełnione równocześnie dwa warunki: 1/ grupy R_1 i R_2 nie są identyczne /różnią się przynajmniej konfiguracją/, 2/ jedna lub obydwie grupy R są pozbawione płaszczyzny symetrii, na której leży os wiązania X-R /mówiąc inaczej są pozbawione elementu symetrii S_1 o osi \perp do wiązania X-R/.

Podane ujęcie obejmuje szczególny przypadek związków, w których warunek 2/ jest spełniony lecz R_1 i R_2 mają nie tylko jednakową strukturę lecz i konfigurację⁴ / $R_1 \equiv R_2$, tj. przypadek konfiguracji RR lub SS /; w tym przypadku warunek 1/ nie jest spełniony i grupy G_1 i G_2 są równocenne - zamiana ich położeń następuje po dokonaniu na cząsteczce operacji symetrii C_2 .

2.3. Wpływ rozpuszczalnika na wzajemną relację pomiędzy grupami geminalnymi

Podana na str. 3 zależność nierównocенności magnetycznej od wzajemnej relacji pomiędzy grupami geminalnymi nie jest ogólna i dotyczy jedynie roztworów w rozpuszczalnikach złożonych z cząsteczek niedyssymetrycznych /tzn. achiralnych/ lub z racemicznej mieszaniny cząsteczek dyssymetrycznych /tzn. chiralnych/.

Gdy jednak rozpuszczalnik stanowi nieracemiczną mieszaninę cząsteczek dyssymetrycznych /optycznie czynny rozpuszczalnik/, to na skutek oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji a cząsteczkami rozpuszczalnika, które mogą prowadzić do powstania układów solwacyjnych - cząsteczki substancji są częściej solwatowane przez cząsteczki tego enancjomeru rozpuszczalnika, który występuje w

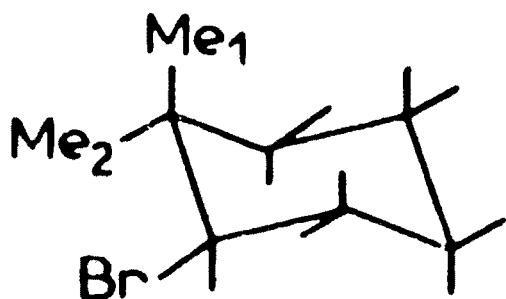
przewadze. Powstające układy solwatacyjne, charakteryzować się będą zmienionymi relacjami pomiędzy grupami geminalnymi badanej substancji wchodzącej w skład układu. Geminalne grupy enancjotopowe stają się diastereotopowe; grupy równocenne i diastereotopowe nie zmieniają wzajemnej relacji.

Jednak każda z tych grup geminalnych, która stała się diastereotopowa w stosunku do drugiej z grup, po utworzeniu nowego układu solwatacyjnego z cząsteczką enancjomeru rozpuszczalnika o przeciwnej skręcalności przechodzi w drugą z geminalnych grup diastereotopowych. Ponieważ średni czas życia dynamicznego układu solwatacyjnego jest zazwyczaj znacznie krótszy od czasu obserwacji w MRJ jąder ulegających absorpcji rezonansowej, zatem obserwujemy uśrednienie parametrów widmowych charakteryzujących rozpatrywane grupy geminalne w układach solwatacyjnych utworzonych z różnymi enancjomerami rozpuszczalnika. Uśrednienie to zależy od czystości enancjomerycznej rozpuszczalnika i jest całkowite w przypadku mieszaniny racemicznej, zaś częściowe w przypadku mieszaniny wzbogaconej w jeden z enancjomerów; w przypadku optycznie czystego rozpuszczalnika uśrednienie nie zachodzi.

Konsekwencją tego zjawiska jest możliwość obserwowania anizochronizmu takich grup geminalnych, które w wyizolowanej cząsteczce pozostawały enancjotopowe /a więc izochronowe/. Potwierdzeniem doświadczalnym podanych rozważań była obserwacja różnicy przes. chem. enancjotopowych grup metylowych w cząsteczce dwumetylosulfotlenku, gdy jako optycznie czynnego rozpuszczalnika użyto (-) α -fenyloetyloaminy⁵.

3. ZALEŻNOŚĆ KINETYCZNA NIERÓWNOCENNOŚCI MAGNETYCZNEJ W UKŁADACH ACYKLICZNYCH

Cząsteczki zawierające diastereotopowe grupy geminalne połączone z atomem nie będącym fragmentem pierścienia będą stanowiły przedmiot dalszych rozważań obejmujących dynamiczne zależności wewnętrzzcząsteczkowe. Jako przykład takiej cząsteczki może służyć wspomniany poprzednio 1-bromo-1,2-dwuchloroetan, w którym badania temperaturowe anizochronizmu grup metylowych dają informacje o izomerii rotacyjnej wokół pojedynczego wiązania C-C. Nie będą natomiast rozważane problemy zmiany równowagi konformacyjnej pierścienia j.n.p. w 1-bromo-2,2-dwumetylocykloheksanie, gdzie badania temperaturowe anizochronizmu grup metylowych



dają informacje o przejściach konformacyjnych.

Rozpatrywane układy mogą zawierać heteroatomy, przy czym zarówno grupy geminalne mogą być połączone z heteroatomem jak i ten fragment cząsteczki, który powoduje powstanie nierównocенności magnetycznej może być połączony z atomem centralnym dla grup geminalnych poprzez heteroatom. Zatem możliwe staje się również badanie izomerii rotacyjnej wokół pojedynczych wiązań C-N, C-P, C-Si, P-N itp.

Zbiór cząsteczek badanej substancji składa się z mieszaniny wszystkich możliwych rotamerów, z których każdy charakteryzuje się własnymi wartościami parametrów występujących w widmie MRJ oraz parametrów termodynamicznych. Dalsza analiza rozbiła się na dwa jakościowo różne problemy zależnie od prędkości rotacji wokół rozpatrywanego wiązania^{6,7}.

3.1. Rotacja zachodząca z małą prędkością

Gdy czasy życia poszczególnych rotamerów są znacznie dłuższe niż czasy obserwacji jąder ulegających absorpcji rezonansowej /potocznie - długie czasy życia w skali MRJ/, to obserwowane widmo składa się z osobnych sygnałów charakteryzujących każdy z rotamerów. Widmo jest równoważne widmu mieszaniny substancji - w tym przypadku różnych rotamerów tej samej substancji - zaś stosunki intensywności sygnałów poszczególnych rotamerów odpowiadają stosunkom populacji tych rotamerów.

Przykładem może być obserwowane przez Newmarka i Sederholma⁸ widmo $\text{CF}_2\text{BrCFBrCl}$ w temperaturze 150°K w postaci trzech układów ABX, o różnych intensywnościach, odpowiadające trzem możliwym rotamerom różniącymi się populacjami. W takim przypadku wyznaczenie wszystkich parametrów charakteryzujących każdy z rotamerów nie jest trudnym problemem. Problem natomiast stanowi uzyskanie w doświadczeniu temperatur, dla których następuje tak znaczne wydłużenie czasów życia poszczególnych rotamerów.

Typowe wartości wysokości barier rotacji wokół wiązania C-C dla pochodnych etanu, w których nie wszystkie podstawniki przy obu atomach węgla silnie z sobą oddziałują /jak to miało miejsce w przypadku $\text{CF}_2\text{BrCFBrCl}$ /, są rzędu kilku kilokalorii na mol: etan - 3,0 kcal/mol, propan - 3,3 kcal/mol, butan - do 6,0 kcal/mol⁹. Biorąc pod uwagę, że wielkości zmian przesunięcia chemicznego rozpatrywanej grupy geminalnej w ^1H MRJ są rzędu 0,2 ppm, to szacowanie na podstawie znanych zależności¹⁰:

$$k_c = \frac{kT_c}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G}{RT_c}\right] = \frac{\pi \Delta \delta}{\sqrt{2}}$$

temperatury koalescencji - T_c dla bariery o wysokości 6,0 kcal/mol

oraz zmiany przesunięcia chemicznego $\Delta\delta = 15$ Hz daje wartość $T_c = 123^\circ\text{K} / -150^\circ\text{C}$.

Ponieważ wybrane do szacunkowych obliczeń wartości są typowe, zatem dopiero w temperaturach rzędu 120°K istnieje możliwość uzyskania widm poszczególnych rotamerów większości związków wykazujących anizochronizm grup geminalnych. Tylko nieliczne substancje są w tych temperaturach jeszcze cieczami i mogą być użyte jako rozpuszczalniki, przy czym można przewidzieć, że zaistnieją trudności związane ze słabą rozpuszczalnością badanych substancji organicznych w tych kilku wybranych rozpuszczalnikach w tak niskich temperaturach. Należy również wspomnieć, że uzyskanie temperatury -150°C w sondzie spektrometru stanowi obecnie dolny kres możliwości aparaturowych i zazwyczaj wymaga indywidualnej adaptacji spektrometru.

Ostatnio w pracy Kesslera¹¹ przytoczono przykłady ominięcia zobrazowanych powyżej trudności dzięki zwiększeniu różnicy przesunięć chemicznych na skutek zastosowania spektrometru na 220 MHz.

3.2. Szybka rotacja

Gdy czasy życia poszczególnych rotamerów są znacznie krótsze niż czasy obserwacji jąder ulegających absorpcji rezonansowej /potocznie - krótkie czasy życia w skali MRJ/ to obserwowane widmo charakteryzuje się wartościami parametrów, które są średnimi ważonymi wartościami charakteryzujących trwałe rotamery.

Dowolny parametr występujący w widmie MRJ może być przedstawiony wyrażeniem⁷:

$$\rho = \sum_{i=1}^n x_i p_i \quad /1/$$

gdzie x_i jest populacją, p_i wartością rozpatrywanego parametru w "i-tym" rotamerze, zaś n - ilością trwałych rotamerów.

Ponieważ ogólnie biorąc zarówno populacje x_1 jak i wartości parametru p_1 zależą od temperatury, zatem również średnia wartość parametru p jest złożoną funkcją temperatury.

Jeżeli znamy z doświadczenia zbiór parametrów p_1 to przy założeniu, że nie zależą one od temperatury, co często jest ściśle, a w większości przypadków jest dobrym przybliżeniem, można z zależności p/T uzyskać wartości x_1 .

Zazwyczaj jednak wartości zbioru parametrów p_1 nie są znane i z zależności p/T należy uzyskać informacje o wartościach obu zbiorów, zarówno p_1 jak i x_1 . Metoda dopasowania parametrów w taki sposób, by uzyskać minimalną wartość sumy kwadratów odchyłeń zależności teoretycznej od zależności doświadczalnej jest często zawodna. Właściwe rozwiązanie można uzyskać jedynie wtedy, gdy przybliżenie zerowe, od którego rozpoczęto obliczenia numeryczne było wystarczająco dobre. Przykładowo Gutowsky, Belford i Mc Mahon¹² uzyskali błędne przypisanie szukanych parametrów w $CF_2BrCFBrCl$. Poprawione wartości podali dopiero Newmark i Sederholm⁸ oraz Dean i Lee¹³, gdy wyznaczyli wartości p_1 po udanym "zamrożeniu" rotamerów i zarejestrowaniu widma dla każdego z nich.

Drugą alternatywą jest uzyskanie z innego doświadczenia informacji o wartościach zbioru x_1 przynajmniej dla n różnych temperatur. Wtedy wyznaczenie niezależnych od temperatury wartości zbioru p_1 sprowadza się do rozwiązania układu n niejednorodnych równań liniowych.

3.3. Analiza zależności temperaturowej parametru widma MRJ

Przedstawiona teraz zostanie próba bardziej ściślej niż dotychczas analizy temperaturowej zależności p/T oraz omówiony zostanie charakter założeń upraszczających, koniecznych dla uzyskania

rozwiązania końcowego w postaci wygodnej do praktycznego zastosowania.

Stosunek populacji dwóch rotamerów jest równy stosunkowi funkcji rozkładu - Q dla tych rotamerów^{7,12}

$$\frac{x_i}{x_j} = \frac{Q^i}{Q^j} \quad /2/$$

zaś funkcja rozkładu jest dana przez wyrażenie:

$$Q = \sum_i g_i \exp\left[-\frac{\xi_i}{kT}\right] \quad /3/$$

gdzie sumowanie zachodzi po wszystkich możliwych poziomach energetycznych cząsteczki - ξ_1 , zaś czynnik g określa stopień degeneracji danego poziomu energetycznego.

Jeżeli energię całkowitą cząsteczki można przedstawić w postaci sumy różnych rodzajów energii, których stany nie są z sobą sprzężone, to całkowita funkcja rozkładu może być przedstawiona w postaci iloczynu cząstkowych funkcji rozkładu¹⁴

$$Q = \prod_k Q_k \quad /4/$$

W przypadku badania równowagi konformacyjnej w cząsteczkach organicznych, cząstkowe funkcje rozkładu odpowiadające energii jądrowej, elektronowej oraz ruchu postępowego można pominąć, gdyż z dokładnością wystarczającą do dalszych obliczeń przyjmują taką samą postać dla wszystkich rotamerów.

Pozostają zatem do rozpatrzenia następujące funkcje cząstkowe:

Q_d - funkcja rozkładu stanów drgań deformacyjnych;

Q_v - " " " " walencyjnych;

Q_t - " " " " torsyjnych;

Q_r - " " " " ruchu obrotowego.

Całkowita funkcja rozkładu przy założeniu separowalności każdego

rodzaju drgań - co jest przybliżeniem - przyjmuje postać:

$$Q = Q_d \cdot Q_v \cdot Q_t \cdot Q_T \quad /5/$$

W dotychczasowych badaniach izomerii rotacyjnej wokół pojedynczego wiązania C-C w MRJ dokonywano dwóch drastycznych i wprowadzających poważne ograniczenia założeń upraszczających. Przyjmowano^{12,15,16,17}, że stosunek populacji dwóch rotamerów jest dany przez wyrażenie:

$$\frac{x_i}{x_j} = \exp\left[-\frac{\Delta E_o^{ij}}{RT}\right] \quad /6/$$

gdzie: ΔE_o^{ij} jest różnicą energii pomiędzy zerowymi poziomami drgań torsyjnych, które zachodzą wokół położen równowagi odpowiadających trwałym rotamerom.

Wymaga to przyjęcia, że iloraz $K_{dvr} = \frac{Q_d^i Q_v^i Q_T^i}{Q_d^j Q_v^j Q_T^j} = 1$, chociaż

Mizushima¹⁸, wychodząc ze znanych z doświadczenia częstości drgań oraz momentów bezwładności, obliczył, że dla cząsteczki 1,2-dwuchloroetanu K_{dvr} rotamerów gauche i trans nie tylko ma wartość różną od 2 /czynnik opisujący stopień degeneracji wynosi 2, gdyż występują dwa równoważne rotamery gauche/, ale jest także wolno-zmienną funkcją temperatury. Tym niemniej, ponieważ w wielu przypadkach trudności obliczeniowe są poważne, uproszczenie to stosuje się powszechnie gdy badany zakres temperatur nie jest zbyt szeroki.

Drugie założenie upraszczające dotyczy przyjęcia funkcji rozkładu stanów drgań torsyjnych - Q_t w postaci:

$$Q_t = \exp\left[-\frac{E_e}{RT}\right] \quad /7/$$

Konsekwencją tego założenia jest model, w którym wszystkie cząsteczki danego rotameru okupują zerowy poziom drgań torsyjnych dla minimum odpowiadającego rozpatrywanemu rotamerowi. Założenie takie

jest słuszne jedynie w temperaturze zera bezwzględnego przy równoczesnym zachowaniu równowagi konformacyjnej odpowiadającej różnej od zera temperaturze T.

W rzeczywistości w każdej temperaturze różnej od zera bezwzględnego, gdy stosujemy jedynie pierwsze z założeń upraszczających

$$\frac{x_i}{x_j} = \frac{Q_t^i}{Q_t^j} = \frac{\sum_k g_k^i \exp[-\frac{\epsilon_k^i}{kT}]}{\sum_l g_l^j \exp[-\frac{\epsilon_l^j}{kT}]} \exp[-\frac{\Delta \epsilon_0^{ij}}{kT}] = Q_t^{ij} \exp[-\frac{\Delta E_0^{ij}}{RT}] \quad /8/$$

gdzie sumowanie zachodzi po wszystkich obsadzonych stanach drgań torsyjnych dla "i-tego" oraz "j-tego" rotamerów.

Ponieważ iloraz sum $- Q_t^{ij}$ wchodzący do podanego wyrażenia /8/ jest funkcją temperatury, więc iloraz populacji dwóch rotamerów wykazuje bardziej złożoną zależność od temperatury niż wynikałoby to z relacji /6/.

Niezgodność z danymi doświadczalnymi próbowano ominąć^{19,20,21} zakładając, że w rozpuszczalniku o stałej dielektrycznej $-\epsilon$, wartość ΔE_0^{ij} jest zależna od temperatury, gdyż poszczególne rotamery różnią się momentami dipolowymi. W modelu tym jednak zakładano, że ΔE_0^{ij} w fazie gazowej nie zależy od temperatury; konsekwencją tego założenia jest ponowne pominięcie wyższych poziomów drgań torsyjnych.

Wyznaczenie wartości oraz zależności temperaturowej parametrów Q_t^{ij} jest do pomyślenia jedynie przy założeniu zależności energii potencjalnej od kąta obrotu $V = V / \varphi /$. Wydaje się, że przyjęcie postaci $V / \varphi /$ możliwie dobrze oddającej rzeczywiste oddziaływania w cząsteczce prowadzi do zbyt skomplikowanych wyrażeń i tym samym uniemożliwia znalezienie wartości poziomów energetycznych drgań torsyjnych na drodze analitycznej. Schug, Mc Mahon i Gutowsky²² wykonali obliczenia stałej sprzężenia J_{vic}^{H-H} dla prostego

przypadku cyjanku etylu. Mimo wysokiej symetrii obu rotujących grup oraz założeń upraszczających dotyczących kształtu funkcji energii potencjalnej autorzy ci napotkali na wiele trudności rachunkowych. Podkreślają oni, że efektu związanego z drganiami torsyjnymi nie można zaniedbywać, o ile analiza danych doświadczalnych ma być dokładna, oraz że waga tego efektu wzrasta gdy różnice energii między rotamerami zbliżają się wartościami do barier rotacji. Próby uwzględnienia wyższych poziomów drgań torsyjnych w przypadku cząsteczki $\text{CFCl}_2\text{CHCl}_2$ przy założeniu harmoniczności drgań oraz osi symetrii C_3 grup drgających nie dały wyników zgodnych z eksperymentem²³, prawdopodobnie ze względu na zbyt drastyczne założenia upraszczające.

Drogą, która prowadzi do uwzględnienia wyższych poziomów drgań torsyjnych wydaje się być zastosowanie następującej procedury. Należy założyć rozsądną postać funkcji V/ϕ , a następnie korzystając z obliczeń numerycznych znaleźć wartości liczbowe poziomów energetycznych drgań torsyjnych.

Uwzględnienie tych poziomów, które będą wystarczająco licznie obsadzone, pozwoli wyznaczyć zależność $Q_t^{i,j}$ od temperatury i następnie, korzystając z równania /8/, stosunki populacji rotamerów. W tych przypadkach, kiedy będzie to możliwe należy także uwzględnić wpływ funkcji rozkładu stanów drgań deformacyjnych, walencyjnych oraz ruchu obrotowego na stosunki populacji rotamerów.

Przy znajomości populacji rotamerów można wyznaczać wartości średnie parametrów molekularnych np. momentów dipolowych, przesunięć chemicznych lub stałych sprzężeń spinowych korzystając z rozwiniętej postaci wyrażenia /1/

$$P = \frac{p_1 K_{dvr}^{11} Q_t^{11} \exp\left[-\frac{\Delta E_1^{11}}{RT}\right] + p_2 K_{dvr}^{23} Q_t^{23} \exp\left[-\frac{\Delta E_2^{23}}{RT}\right] + p_3}{K_{dvr}^{11} Q_t^{11} \exp\left[-\frac{\Delta E_1^{11}}{RT}\right] + K_{dvr}^{23} Q_t^{23} \exp\left[-\frac{\Delta E_2^{23}}{RT}\right] + 1} \quad /10/$$

gdzie mianownik wynika z warunku normalizacji: $x_1 + x_2 + x_3 = 1$.
Położenie $K_{dvr}^{13} Q_t^{13} = K_{dvr}^{23} Q_t^{23} = 1$ przeprowadza wyrażenie /10/ w powszechnie stosowane przy badaniu izomerii rotacyjnej wyrażenie:

$$\rho = \frac{p_1 \exp\left[-\frac{\Delta E_o^{13}}{RT}\right] + p_2 \exp\left[-\frac{\Delta E_o^{23}}{RT}\right] + p_3}{\exp\left[-\frac{\Delta E_o^{13}}{RT}\right] + \exp\left[-\frac{\Delta E_o^{23}}{RT}\right] + 1} \quad /11/$$

3.4. Jakościowa dyskusja zależności temperaturowej parametrów widma MRJ

Jak pokazano, problem pojawienia się nierównocенności magnetycznej grup geminalnych oraz jej zależności temperaturowej w przypadku rotacji zachodzącej z dużą prędkością jest złożony i zależy od wielu czynników strukturalnych, toteż nie zawsze możliwe jest ilościowe opracowanie wyników. Wtedy pozostaje możliwość przeprowadzenia jakościowej dyskusji wyników, która często pozwala uzyskać wiele cennych wniosków.

Dyskusję jakościową najlepiej przeprowadzić wychodząc z podanego już ogólnego wyrażenia /1/ opisującego wartość średnią parametru - ρ :

$$\rho(T) = \sum_{i=1}^n x_i(T) p_i \quad X$$

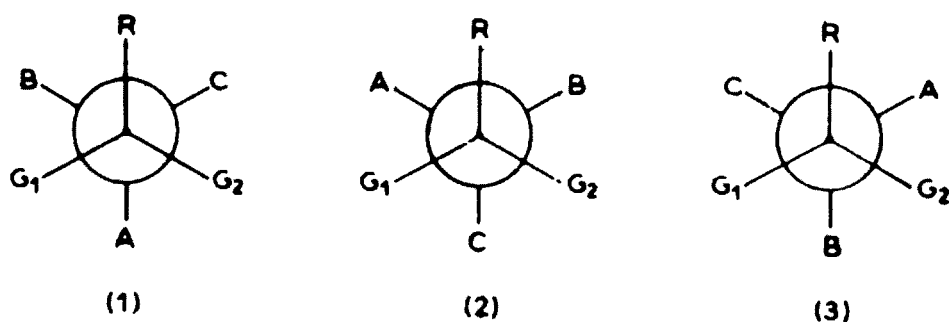
Poszczególne elementy struktury cząsteczki zawierającej anizochronowe grupy geminalne w różny sposób wpływają na wartości elementów zbiorów p_i oraz x_i .

W każdym z rotamerów wartości p_i zależą głównie od budowy dyssymetrycznego fragmentu cząsteczki oraz jego odległości i usytuowania przestrzennego względem każdej z grup geminalnych. Atom chiralny lub prochiralny będzie wywoływał inny efekt niż chiralny fragment allenowy, zaś każdy z nich w zależności od odległości do

X/ Zakładamy, że $p_i = \text{const}$ co jest nie zawsze słuszne, ale zazwyczaj jest wystarczająco dobrym przybliżeniem.

grup geminalnych oraz rodzaju grup oddzielających będzie zmieniał wielkość wywoływanego efektu. Istotne z punktu widzenia zależności p/T jest czy wszystkie p_i mają ten sam znak, czy też efekt zmienia swój kierunek przy przejściu od rotameru do rotameru. Dalej będzie przedstawione wyjaśnienie tej tezy.

Populacje rotamerów - $x_i /T/$ zależą od wszystkich czynników strukturalnych w cząsteczce wpływających na oddziaływania określające różnice energii pomiędzy trwałymi rotamerami danego związku. Wpływ czynników strukturalnych /na które składają się zarówno oddziaływania steryczne związane z wielkością podstawników jak i oddziaływania dipolowe/ na wartości zbioru $x_i/T/$ można przykładowo przedyskutować na przykładzie pochodnej etanu, której trzy trwałe rotamery są przedstawione na rys. 11. Wzajemne relacje pomiędzy populacjami p_1 , p_2 i p_3 oraz ich zmiany temperaturowe zależą głów-



Rys. 11.

nie od oddziaływań synklinalnych pomiędzy podstawnikami A, B i C oraz podstawnikami G_1 , G_2 i R. Oddziaływania te nie są wprawdzie identyczne w poszczególnych rotamerach, lecz różnice nie są istotne i w opisie jakościowym mogą być pominięte.

Jeżeli np. suma oddziaływań podstawników w poszczególnych parach GA, RB itd., w rotamerze /2/ jest najmniejszą, zaś w rotamerze /1/ - największą, czego konsekwencją jest spełnienie dwóch nie-

równości:

$$\left. \begin{array}{l} 2 \cdot GA + GB + GC + RB + RC > 2GB + GA + GC + RA + RC \\ 2 \cdot GB + GA + GC + RA + RC > 2GC + GA + GB + RA + RB \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} GA + RB > GB + RA \\ GB + RC > GC + RB \end{cases}$$

to $p_2 > p_3 > p_1$.

Jeżeli ograniczyć się do przypadku, w którym odgrywają rolę jedynie oddziaływania związane z rozmiarami podstawników, to opisany przypadek będzie zrealizowany wówczas, gdy $G > R$ oraz $A > B > C$. Przykładem cząsteczki odpowiadającej temu modelowi może być 2,3,4-trójmetylopentan, w którym $G = \text{Me}$, $R = \text{H}$, $A = i\text{-Pr}$, $B = \text{Me}$ i $C = \text{H}$.

Gdy zachodzą relacje:

$$GA + RB < GB + RA$$

oraz $GB + RC < GC + RB$

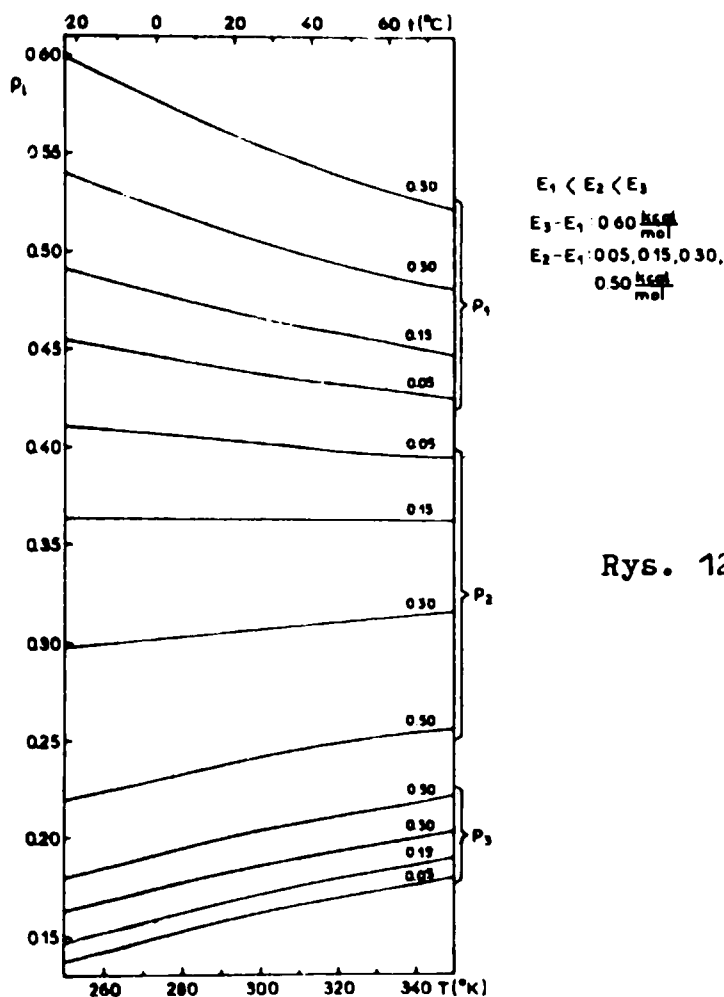
to $p_1 > p_3 > p_2$. Przypadek taki zachodzi np. gdy $G < R$ zaś $A > B > C$.

Przykładem może być 3-metylopentan, w którym $G = \text{H}$, $R = \text{Me}$, $A = \text{Et}$, $B = \text{Me}$ oraz $C = \text{H}$.

Zależność temperaturowa populacji rotamerów - p_i/T - jest określona przez różnice energii pomiędzy poszczególnymi rotamerami. Ze wzrostem temperatury populacja rotameru obdarzonego najmniejszą wartością energii /najbardziej stabilnego/ będzie zawsze malała, podczas gdy populacja rotameru najmniej stabilnego będzie zawsze zwiększała się. Populacja rotameru pośredniego zależnie od wartości różnic $E_3 - E_1$ oraz $E_2 - E_1$ w pewnym zakresie temperatur może rosnać, maleć lub nie ulegać zmianom. Ilustruje to rys. 12 dla kilku dowolnie wybranych wartości różnic $E_3 - E_1$ oraz $E_2 - E_1$.

Połączenie dyskusji zależności x_i/T z wartościami p_i prowadzi do dalszych wniosków dotyczących zależności p/T .

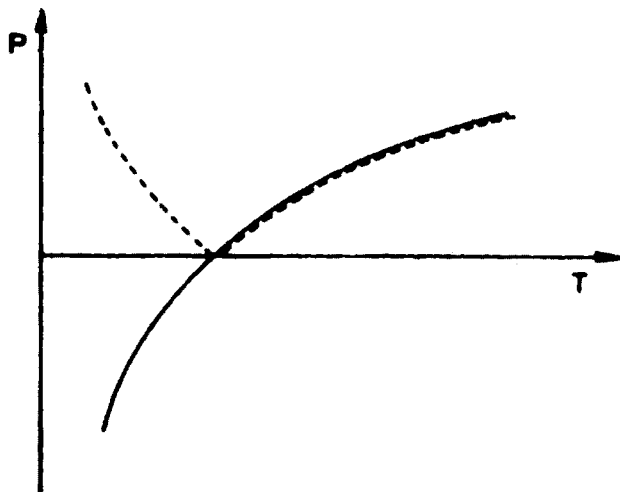
Gdy najmniejszą /w znaczeniu algebraicznym/ wartością ze zbioru parametrów p_i jest obdarzony najbardziej stabilny rotamer lub



Rys. 12.

rotamer, którego populacja maleje ze wzrostem temperatury, zaś największą wartością ze zbioru parametrów p_i - rotamer najmniej stabilny lub rotamer, którego populacja wzrasta ze wzrostem temperatury, to obserwujemy wzrost /znowu w znaczeniu algebraicznym/ wartości średniej parametru p . Gdy wszystkie wartości p_i są dodatnie to wzrost p/T jest ewidentny. Natomiast gdy p_i mają różne znaki, może zdarzyć się, że w pewnym zakresie temperatur wartość średnia p będzie przyjmowała wartości ujemne. Ponieważ doświadczenie pozwala określić jedynie moduł mierzonej wartości a nie daje informacji o jego znaku - algebraiczny wzrost ujemnych wartości badanego parametru będzie rejestrowany jako malenie aż do wartości

zerowej i dopiero następnie wzrost /rysunek 13/.



Rys. 13.

Powyższe rozważania dotyczą zwłaszcza takiego parametru jak różnica przesunięć chemicznych $-\Delta\delta$ /np. grup geminalnych/.

Podobnie dla przypadku malenia wartości średniej parametru^x w pewnych zakresach temperatur gdy wartość ta osiąga wartości ujemne doświadczenie wykaże wzrost wartości bezwzględnej parametru.

Ponieważ w przypadku różnicy przesunięć chemicznych określenie, czy mamy do czynienia z jej wzrostem czy maleniem jest umowne i zależy jedynie od wyboru kolejności grup geminalnych, wprowadzanie pojęcia wzrostu czy malenia $\Delta\delta$ nie ma ściśle określonego znaczenia.

Należy w tym miejscu podkreślić, że obserwacja wzrostu modułu $\Delta\delta$ ma duże znaczenie w zupełnie innym aspekcie i to bez względu na to, czy jest ona przejawem wzrostu wielkości dodatniej czy malenia wielkości ujemnej. Wynika to stąd, że problem możliwości usrednienia do wartości zerowej różnicy przesunięć chemicznych diastereotopowych grup geminalnych był szeroko dyskutowany^{24,25}.

^{x/} malenie wartości średniej występuje gdy populacja rotameru, obdarzonego największą wartością ze zbioru parametrów p_i , maleje zaś populacja rotameru obdarzonego najmniejszą wartością ze zbioru p_i rośnie.

Wartość graniczna $\Delta\delta/T/$ zwana wewnętrzną różnicą przesunięć chemicznych

$$\Delta\delta_{int} \stackrel{ozn.}{=} \lim_{T \rightarrow \infty} \Delta\delta(T) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta\delta_i \quad /12/$$

na podstawie rozważań teoretycznych powinna być różna od zera, lecz jednoznaczne doświadczalne stwierdzenie tego faktu okazało się trudne gdyż temperatury, przy których zachodzi wyrównanie populacji rotamerów są zazwyczaj nieosiągalne ze względów aparaturowych lub z powodu termicznej niestrawności substancji.

Tymczasem wzrost wartości bezwzględnej różnicy przesunięć chemicznych, zwłaszcza gdy istnieje możliwość ekstrapolacji przebiegu do zakresu temperatur, w którym zachodzi wyrównanie populacji rotamerów, świadczyłby o istnieniu różnej od zera /ujemnej lub dodatniej - zależnie od umowy/ wartości $\Delta\delta_{int.}$, czyli byłby doświadczalnym potwierdzeniem przewidzianego na podstawie ogólnych rozważań anizochronizmu diastereotopowych grup geminalnych, niezależnego od równowagi konformacyjnej.

4. PRZEGLĄD DOTYCHCZASOWYCH OBSERWACJI NIERÓWNOCENNOŚCI MAGNETYCZNEJ

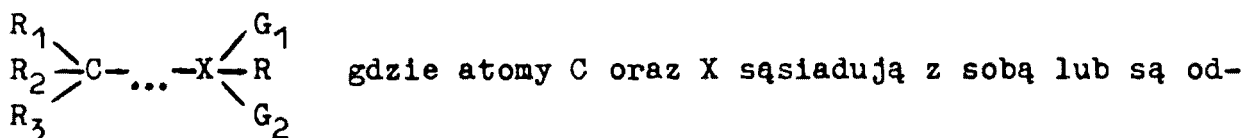
Zjawisko nierównocенności magnetycznej /tzn. anizochronizmu oraz nierównocенności sprzężeń spinowych/ grup geminalnych w MRJ było tematem wielu komunikatów a także dużych prac zbiorczych^{26,27} Usystematyzowanie tego obszernego materiału wymaga zastosowania pewnego podziału. Za kryteria podziału można przyjąć typ jąder lub grup, na których dokonano obserwacji nierównocенności magnetycznej rodzaj atomu centralnego dla grup geminalnych lub atomu łączącego tenże atom z dyssymetrycznym fragmentem cząsteczki, a także charakter dyssymetrii powodującej wystąpienie w cząsteczce nierównocенności magnetycznej.

W przedstawionym tu materiale wprowadzono podział biorący za podstawę wyłącznie charakter dyssymetrii w cząsteczce. Dlatego celowym wydaje się przypomnienie w tym miejscu, że grupy geminalne w cząsteczkach typu $\begin{array}{c} R_1 \\ R_2 \end{array} \text{---} X \text{---} \begin{array}{c} G_1 \\ G_2 \end{array}$ są diastereotopowe, a zatem mogą być nierównocenne magnetycznie, jeżeli zachodzą równocześnie dwa warunki: 1/ grupy R_1 i R_2 nie są identyczne oraz 2/ przynajmniej jedna z grup R jest pozbawiona płaszczyzny symetrii, na której leży oś wiązania X-R. Zatem w głównej mierze budowa dyssymetrycznej grupy R warunkuje nierównocенność magnetyczną w cząsteczce.

Nierównocенność magnetyczna grup geminalnych zazwyczaj występuje w dyssymetrycznych cząsteczkach optycznie czynnych substancji lecz może również wystąpić w związkach, których cząsteczki jako całość posiadają płaszczyznę symetrii np. w ketalach lub diastereoisomerach mezo. Ten potwierdzony eksperymentalnie fakt wynika z podanych wyżej warunków.

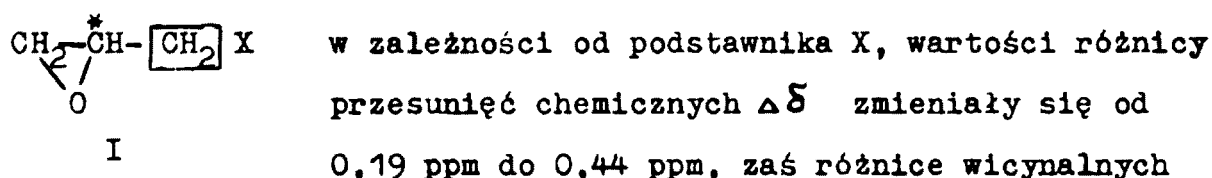
4.1. Asymetryczny atom węgla

Najczęstszą przyczyną pojawienia się nierównocенności magnetycznej grup geminalnych jest obecność w cząsteczce atomu węgla zawierającego cztery różne podstawniki, z których jeden zawiera owe grupy. Mamy wtedy do czynienia z cząsteczką typu

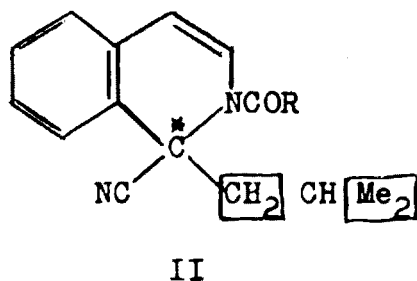


dzielone jednym lub kilkoma innymi atomami. Grupami geminalnymi mogą być zarówno atomy wodoru lub fluoru jak i grupy metylowe, które wykazywały anizochronizm w rezonansie ^1H i ^{13}C oraz grupy fenylowe. W zasadzie i inne geminalne atomy lub grupy atomów mogą wykazywać nierównocенność magnetyczną, lecz dotychczas nie zostało to zaobserwowane.

Oto kilka przykładów cząsteczek, w których grupy metylenowe wykazywały anizochronizm lub nierównocенność sprzężeń spinowych. Grupa metylenowa może sąsiadować z węglem asymetrycznym, który stanowi fragment pierścienia jak np. w związkach typu I²⁸, przy czym



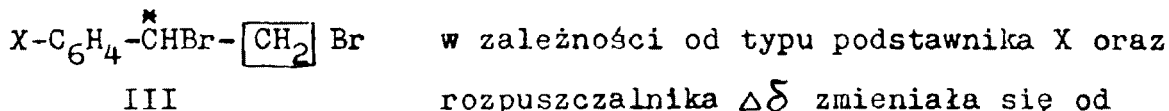
0,19 ppm do 0,44 ppm, zaś różnice wicynalnych stałych sprzężenia od 1,8 Hz do 3,2 Hz.



Także w związkach typu II²⁹ obserwowano różnice przesunięć chemicznych protonów metylenowych /0,27-0,59 ppm/. Równocześnie obserwowano anizochronizm grup metylowych /0,02-0,16 ppm/.

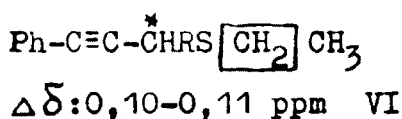
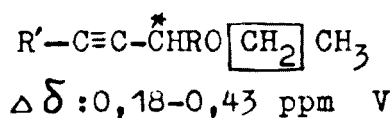
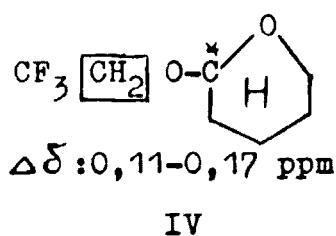
Węgiel asymetryczny sąsiadujący z grupą metylenową może być fragmentem łańcucha jak np. w serynie³⁰, $\text{H}_2\text{N}^*\text{CH}/\text{COOH}/ \boxed{\text{CH}_2} \text{OH}$, gdzie

w zależności od pH wodnego roztworu wartości $\Delta\delta$ zmieniały się w granicach od -0,175 ppm do +0,060 ppm, zaś wartości $\Delta J_{\text{H}-\overset{*}{\text{C}}-\text{CH}}$ od 0,0 Hz do 2,7 Hz lub w związkach typu III³¹; tutaj

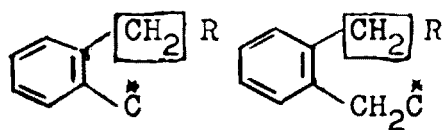


-0,107 ppm do +0,143 ppm zaś $\Delta J_{\text{H}-\overset{*}{\text{C}}-\text{C}-\text{H}}$ od 4,79 Hz do 6,78 Hz.

Grupa metylenowa może być oddzielona od węgla asymetrycznego jednym lub większą ilością atomów. Mogą to być atomy tlenu,



jak w związkach IV³² lub V^{33,34}, siarki, jak w związkach VI³⁴, a także węgla jak w związkach typu VII³⁵.



$\Delta\delta: 0,13-0,64$ ppm

VII

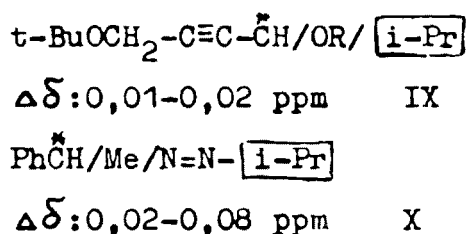
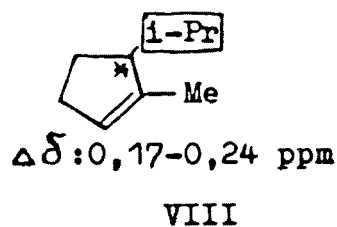
W szczególnym przypadku, jeżeli do asymetrycznego atomu węgla dołączony jest układ zawierający grupy geminalne, z których każda posiada jeszcze układ grup geminalnych, każda z czterech grup dwóch układów jest w stosunku do pozostałych diastereotopowa. Mamy wtedy do czynienia z podwójną nierównocенnością magnetyczną. Zjawisko takie było obserwowane na protonach grup metylenowych w związku³⁶

$\text{PhCHMe}-\text{CH}/\text{S}-\boxed{\text{CH}_2}\text{Ph}/_2$. W benzenie protony jednej z grup metylenowych posiadały przesunięcia chemiczne $\delta_1=3,51$ ppm i $\delta_2=3,61$ ppm / $\Delta\delta_{12}=0,10$ ppm/ zaś dla drugiej grupy metylenowej $\delta_3=3,44$ ppm

$$\delta_4 = 3,59 \text{ ppm} / \Delta\delta_{34} = 0,15 \text{ ppm}.$$

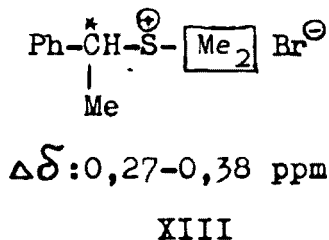
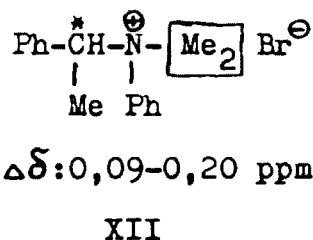
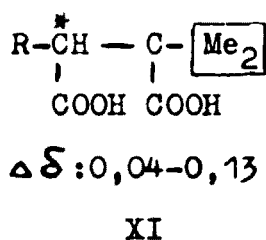
Równie często jak dla geminalnych atomów wodoru w grupie metylenowej, nierównocенność magnetyczna występuje dla geminalnych grup metylowych lub dwu większych a identycznych grup zawierających grupy metylowe.

Typowymi przykładami są metyle grup izopropylowych, które sąsiadują bezpośrednio z węglem asymetrycznym, np. związki VIII³⁷ lub IX³⁴,

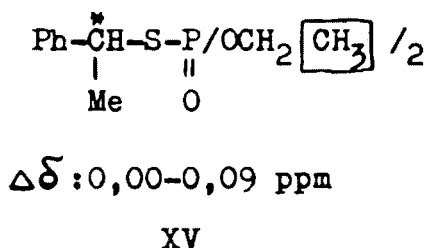
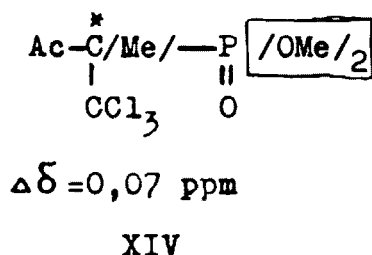


bądź też są od niego oddalone, np. związek X³⁸.

Grupy metylowe mogą być także połączone z czwartorzędowym atomem węgla³⁹ /XI/ lub nawet z heteroatomem⁴⁰ /XII i XIII/.



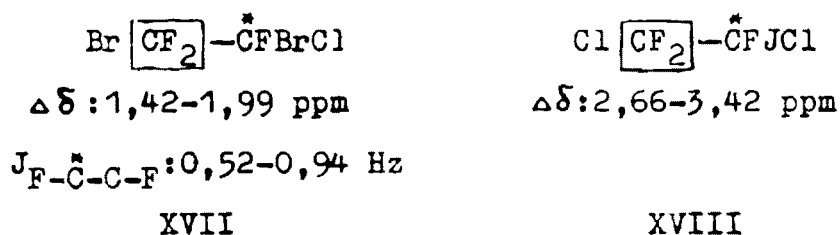
Obserwowano także anizochronizm metyli wchodzących w skład grup metoksyowych⁴¹ lub etoksyowych⁴² /związki XIV i XV/.



Anizochronizm grup metylowych obserwowano także w rezonansie

jąder ^{13}C , co ze względu na większe wartości różnic przesunięć chemicznych^{43,44} stwarza perspektywy badań tego zjawiska w związkach, które nie wykazały go w rezonansie jąder ^1H ⁴⁴. Badane⁴³ związki $\overset{\bullet}{\text{R}}\text{CH}/\text{OH}/\text{CH} \boxed{\text{Me}_2}$ typu XVI wykazały różnice przesunięć chemicznych od 0,2 ppm do 6,9 ppm.

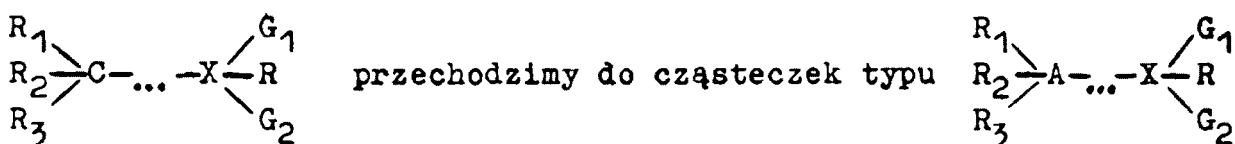
Znane są także liczne przykłady nierównocenności magnetycznej geminalnych atomów fluoru, np. w związkach XVII⁸ i XVIII¹³



Wszystkie wymienione tu cząsteczki wykazujące nierównocennność magnetyczną - a więc posiadające diastereotopowe grupy geminalne - były asymetryczne, tzn. nie posiadały żadnego elementu symetrii /wyluczając C_1 /. Przyczynę asymetrii można było łatwo zlokalizować; stanowił ją "asymetryczny" atom węgla.

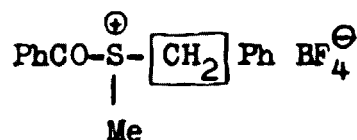
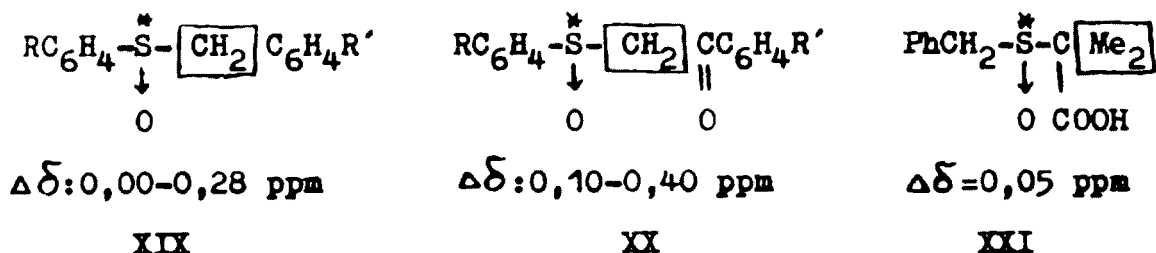
4.2. Asymetryczny heteroatom

Przyczynę braku jakiegokolwiek elementu symetrii /poza C_1 / w cząsteczce nie musi stanowić jedynie asymetryczny atom węgla; atomem tym może być heteroatom np. atom krzemu, fosforu, siarki itp. Od cząsteczek typu



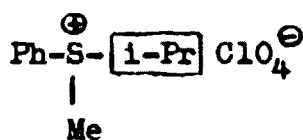
Oto kilka przykładów cząsteczek, gdzie centrum asymetrii jest związane z atomem siarki. Atom siarki może wchodzić w skład ugrupowania sulfotlenkowego i wywoływać anizochronizm atomów wodoru w grupie metylenowej⁴⁵ /związki XIX i XX/ lub anizochronizm grup

metylowych³⁹ /związek XXI/. Atom siarki może być także asymetryczny w solach sulfonowych⁴⁶ /XXII lub XXIII/.



$$\Delta\delta=0,11 \text{ ppm}$$

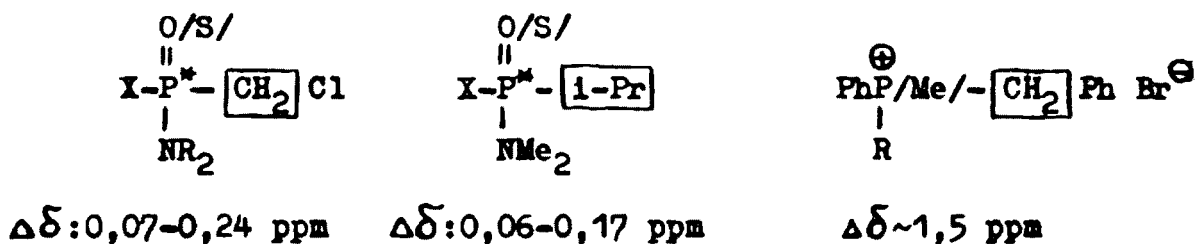
XXII



$$\Delta\delta=0,21 \text{ ppm}$$

XXIII

Asymetria cząsteczki powodująca powstawanie nierównocенności magnetycznej może być także spowodowana obecnością asymetrycznego atomu fosforu jak w związkach XXIV i XXV⁴⁷ lub XXVI⁴⁸.



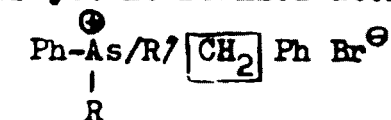
$$\Delta J_{\text{H-C-P}^*}: 1,8-3,1 \text{ Hz} \quad \Delta J_{\text{H-C-C-P}^*}: 1,2-2,4 \text{ Hz}$$

XXIV

XXV

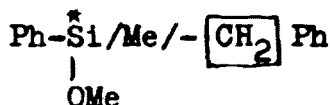
XXVI

Obserwowano również anizochronizm w grupie metylenowej związków różniących się od ostatnio wymienionych tym, że atomem asymetrycznym jest atom arsenu⁴⁸ /związki XXVII/. Jako centrum asymetrii wykorzystano również atom krzemu⁴⁹ /XXVIII/.



$$\Delta\delta: 0,1-0,4 \text{ ppm}$$

XXVII

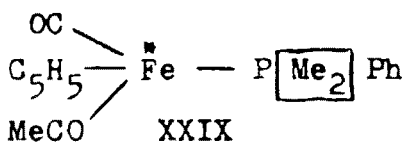


$$\Delta\delta: 0,18-0,07 \text{ ppm}$$

XXVIII

Bardzo ciekawy jest przykład wystąpienia nierównocенności magnetycznej grup metylowych połączonych z atomem fosforu w związku gdzie centrum asymetrii jest związane z atomem żelaza XXIX⁵⁰.

W omawianej cząsteczce

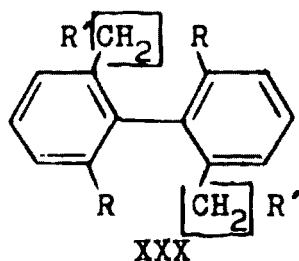


różnica przes.chem. $\Delta\delta$ wynosiła 0,26 ppm
 zaś różnica sprzężeń spinowych
 $\Delta J_{\text{H-C-P}} = 0,7 \text{ Hz.}$

4.3. Inne typy dyssymetrii

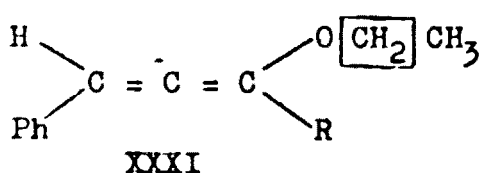
Dotychczas omawiane były cząsteczki, które zawierały atom asymetryczny, co było przyczyną, iż nie posiadały one poza C_1 żadnego elementu symetrii. Poza tym istnieje wiele typów cząsteczek, w których brak elementów symetrii S_n nie jest związany z jednym atomem, lecz dotyczy większego fragmentu cząsteczki. Zjawisko takie ma miejsce np. w allenach, spiranach, podstawionych odpowiednio przynajmniej dwoma różnymi podstawnikami, w skręconych dwufenylach, w helicenach, oraz różnego typu związkach kompleksowych.

Przykładem, w którym anizochronizm protonów metylenowych wywołany jest obecnością skręconego układu dwufenylowego mogą być cząsteczki o strukturze XXX⁵¹



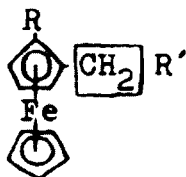
W związkach tych w zależności od podstawników R i R' różnica przes.chem. $\Delta\delta$ zmieniła się w granicach od 0,06 ppm do 0,17 ppm.

Podobnie jak dwufenyle, alleny posiadające podstawnik zawierający grupy geminalne mogą wykazywać ich anizochronizm.



W związkach o strukturze XXXI³⁴ dotyczy to protonów grupy metylenowej gdzie $\Delta\delta$ jest rzędu 0,09 ppm.

Także związki będące kompleksami metali, o ile posiadają ligandy zawierające grupy geminalne oraz jako całość spełniają wymagane warunki symetrii, mogą wykazywać nierównocенność magnetyczną owych grup, tak jak ma to miejsce w związkach XXXII⁵².



Obserwowane wartości różnicy przes.chem. były znaczne i zawierały się w granicach od 0,112 ppm do 1,575 ppm.

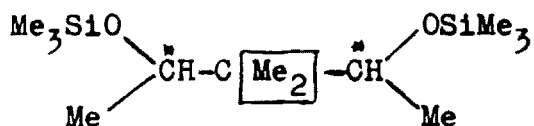
XXXII

Wszystkie przedstawione dotychczas przykłady łączyła jedna wspólna właściwość. Występowały w nich związki posiadające zbiór stereoisomerów składający się jedynie z cząsteczek pozostających względem siebie w relacji enancjomerycznej. Nierównocенność magnetyczna grup geminalnych może być także zaobserwowana w związkach, które posiadają bardziej liczny zbiór stereoisomerów, tzn. zawierających również izomery pozostające względem siebie w relacji diastereoizomerycznej.

W najprostszym przypadku dwóch centrów chiralnych w cząsteczce mamy następujące możliwości:

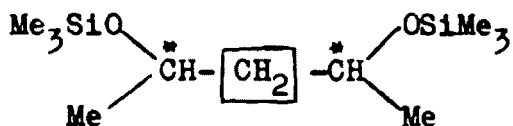
- a/ istnienie stereoisomerów o konfiguracji absolutnej centrów RR, SS i RS gdy są one takie same;
- b/ istnienie stereoisomerów o konfiguracji absolutnej centrów RR, SS, RS i SR gdy są one różne.

Przy analizie pierwszego przypadku należy przypomnieć, że gdy oba centra chiralne mają prócz budowy także identyczną konfigurację, to grupy geminalne są równocenne. Zatem w stereoisomerach RR i SS nie można obserwować nierównocенności magnetycznej; można natomiast ją obserwować w diastereoizomerze RS /tzn. mezo/ jak to miało miejsce w związkach XXXIII, XXXIV⁴ i XXXV⁵³.



$$\Delta\delta = 0,11 \text{ ppm}$$

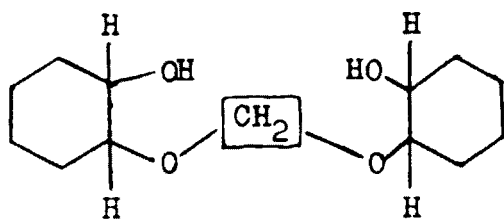
XXXIII



$$\Delta\delta = 0,30 \text{ ppm}$$

$$\Delta J_{\text{H-C-C-H}} = 0,3 \text{ Hz}$$

XXXIV

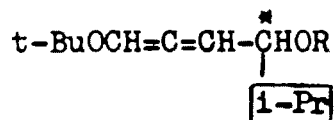


$$\Delta\delta = 0,24 \text{ ppm}$$

XXXV

Dla drugiego przypadku zarówno w każdym z diastereoizomerów treo /tzn. RR i SS/ jak i w każdym z diastereoizomerów erytro /tzn. RS i SR/ można obserwować nierównocennność magnetyczną a jej wartości po-

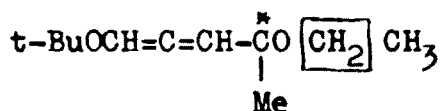
winny być różne dla treo i erytro, jak miało to miejsce w związkach typu XXXVI, XXXVII³³ i XXXVIII³⁵.



$$\Delta\delta_1 = 0,02 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_2 = 0,03 \text{ ppm}$$

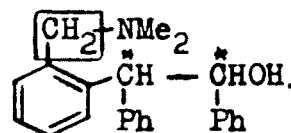
XXXVI



$$\Delta\delta_1 = 0,23 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_2 = 0,19 \text{ ppm}$$

XXXVII



$$\Delta\delta_1 = 0,31 \text{ ppm}$$

$$\Delta\delta_2 = 0,79 \text{ ppm}$$

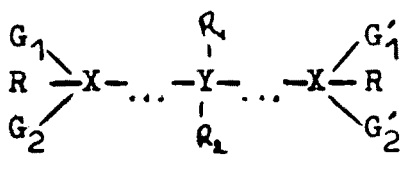
XXXVIII

4.4. Związki niedyssymetryczne /achiralne/

Omówione przykłady dotyczyły cząsteczek, które były dyssymetryczne, tzn. nie posiadały elementu symetrii S_n . Jedynym wyjątkiem były związki typu mezo posiadające płaszczyznę symetrii /element S_1 /.

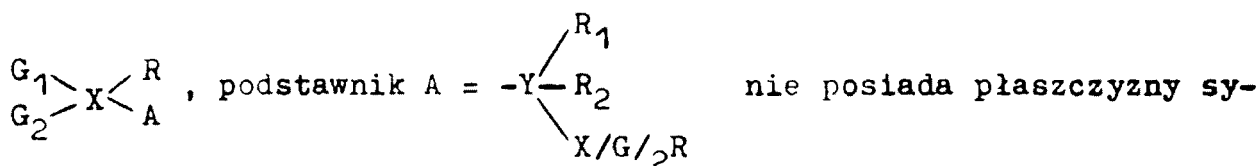
Teraz zostaną przedstawione przykłady związków których grupy geminalne są diastercotopowe mimo, że związki te posiadają element

symetrii S_n oraz nie posiadają stereoizomerów pozostających do nich w relacji diastereoizomerycznej /jak to miało miejsce w przypadku związków typu mezo/. Związki takie zazwyczaj posiadają strukturę



gdzie G_1 i G_2 oraz G'_1 i G'_2 są diastereotopowymi grupami geminalnymi mimo, że R , R_1 i R_2 posiadają element symetrii S_n .

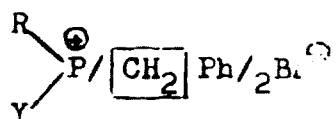
G_1 i G'_1 oraz G_2 i G'_2 są względem siebie grupami enancjotopowymi - zatem są izochronowe/. Również i tu ogólna reguła określania diastereotopowości grup geminalnych jest spełniona gdyż rozpatrując przedstawioną strukturę w postaci



metrii, na której leżałaby oś wiązania X-Y /warunek 2, str.12 /.

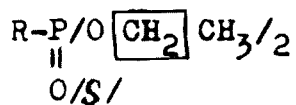
Przykłady tego typu związków są liczne, poczynając od ketali a kończąc na związkach fosforoorganicznych. Atom oznaczony przez Y może być zarówno atomem węgla jak i heteroatomem.

Oto kilka przykładów związków posiadających omawiane własności. Gdy $Y=C$ obserwowano nierównocенność magnetyczną w ketalach⁵⁴, np. w $CH_3CH/O \boxed{CH_2} CH_3/2$ $\Delta\delta = 0,15$ ppm zaś $\Delta J_{H-^{13}C} = 1,37$ Hz, oraz związkach $RCH/SC \boxed{Me_2} COOH/2$ gdzie zależnie od podstawnika R oraz użytego rozpuszczalnika, $\Delta\delta$ przyjmowała wartości od 0,01 ppm do 0,16 ppm. Również liczne są przykłady gdy $Y=P$. Np. w fosfinie⁵⁵ $PhP/CH \boxed{Me_2} /2$ obserwowano różnicę przes.chem. $\Delta\delta = 0,17$ ppm oraz różnicę sprzężeń spinowych $\Delta J_{H-C-C-P} = 3,7$ Hz. Nierównocенność magnetyczną obserwowano również w solach fosfoniowych⁴⁸ /XXXIX/ oraz związkach typu XL⁵⁶



$\Delta\delta: 0,00-0,91$ ppm

XXXIX



$\Delta\delta: 0,03-0,04$ ppm

$\Delta J_{\text{H-C-O-P}}: 0,0-1,4$ Hz

XL

Również gdy atomem Y był atom siarki obserwowano anizochromizm grup geminalnych. Np. w związkach $^{46}\text{RS}^{\oplus} / \boxed{\text{CH}_2} \text{R}' / 2 \text{ClO}_4^{\ominus}$ $\Delta\delta: 0,12-0,16$ ppm, zaś w związku $\text{PhS}^{\oplus} / \text{CH} \boxed{\text{Me}_2} / 2 \text{BF}_4^{\ominus}$ $\Delta\delta=0,19$ ppm.

5. CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA WARTOŚCI NIERÓWNOCENNOŚCI MAGNETYCZNEJ

W rozdziale tym zostaną przedstawione dane doświadczalne oraz płynące z nich wnioski ogólne dotyczące wpływu struktury chemicznej na wartości nierównocенności magnetycznej. Zostanie także omówiony wpływ efektów rozpuszczalnikowych. Zależność nierównocенności magnetycznej od zjawiska izomerii rotacyjnej została przedstawiona w rozdziale 3.

Nierównocенność sprzężeń spinowych wynika głównie z różnic w charakterze wiązań łączących grupy geminalne z atomem centralnym, gdyż właśnie charakter wiązań chemicznych determinuje wartości sprzężeń spinowych. Różnice te powstają na skutek tego, że wiązania podobnie jak i same grupy znajdują się w różnych otoczeniach chemicznych. Sprzężenie "przez przestrzeń" - o ile w danej strukturze istnieje - wnosi mały udział do całkowitej wartości stałej sprzężenia.

Do anizochronizmu grup geminalnych, prócz różnic w charakterze wiązań łączących te grupy z atomem centralnym, wnoszą udział pozostałe fragmenty cząsteczki, które na skutek anizotropii magnetycznej w różny sposób ekranują grupy diastereotopowe⁵⁷. Także cząsteczki rozpuszczalnika oddziałując z substancją /oddziaływania van der Waalsa, dipolowe, wiązania wodorowe i inne/ mogą wносить swój udział do całkowitej wartości różnicy przesunięć chemicznych diastereotopowych grup geminalnych.

5.1. Czynniki wewnątrzcząsteczkowe

Zróżnicowanie charakteru wiązań C-H w grupie metylenowej najłatwiej można badać obserwując sprzężenia $^{13}\text{C-H}$. W związku⁵⁴

$\text{CH}_3\text{CH/O CH}_2 \text{ CH}_3/2$ $\Delta J_{^{13}\text{C-H}} = /1,37 \pm 0,14/ \text{ Hz}$, podczas gdy nie ma

obserwowalnych różnic wicynalnych stałych sprzężenia $J_{\text{H-C-C-H}}$.

Podobnie w związkach³² $\text{R} \boxed{\text{CH}_2} \text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, gdy $\text{R}=\text{CF}_3$ to

$\Delta J_{\text{F-C-C-H}}=0,36$ Hz, zaś gdy $\text{R}=\text{CH}_3$ to $\Delta J_{\text{H-C-C-H}}=0,01$ Hz. Wicynalna stała sprzężenia wodór-fluor jest bardziej czuła na zmiany występujące w wiązaniach chemicznych niż stała sprzężenia wodór-wodór.

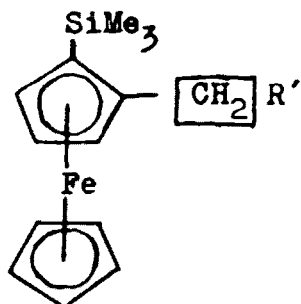
Przedstawione tu różnice stałych sprzężenia mogą być wynikiem różnych kątów między wiązaniami C-H a wiązaniami C- grupa asymetryczna. Udział do omawianych różnic mogą również wносить różne długości wiązań, różnice hybrydyzacji wiązań oraz różnice kątów między wiązaniem H-C a wiązaniem C-R.

Wpływ poszczególnych fragmentów cząsteczek na anizochronizm najłatwiej śledzić w seriach podobnych związków, aczkolwiek zmiany nie zawsze mają charakter systematyczny. Np. w grupie związków²⁴ $\text{RCH/Me/O} \boxed{\text{CH}_2} \text{Ph}$ obserwowano monotoniczny wzrost różnicy przes. chem. w szeregu: $\text{R}=\text{Et}$, $\Delta\delta=0,097$ ppm; $\text{R}=\text{i-Pr}$, $\Delta\delta=0,147$ ppm; $\text{R}=\text{cykloheksyl}$, $\Delta\delta=0,162$; $\text{R}=\text{t-Bu}$, $\Delta\delta=0,247$ ppm zaś dla $\text{R}=\text{Ph}$, $\Delta\delta=0,170$ ppm.

Mimo dość znacznej odległości pomiędzy podstawnikami przy atomie węgla asymetrycznego a podstawnikami przy atomie węgla grupy metylenowej benzylu wydaje się, że wzrost różnicy przes. chem. w przedstawionym szeregu spowodowany jest głównie zmianami populacji rotamerów a dopiero w drugim rzędzie anizotropią magnetyczną fragmentu asymetrycznego, aczkolwiek na pewno wpływa ona na wielkość efektu.

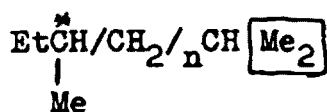
Oprócz wpływu grupy dyssymetrycznej na wielkość anizochronizmu również grupa sąsiadująca z grupami geminalnymi może powodować zmiany różnicy przes. chem. $\Delta\delta$

W związkach typu XLI⁵² uzyskano następujące wyniki:



R' = NEt ₂	$\Delta\delta = 0,59$ ppm
R' = NMe ₂	$\Delta\delta = 0,44$ ppm
R' = NHPPh	$\Delta\delta$ niemierzalne
R' = OPh	$\Delta\delta = 0,16$ ppm
R' = OH	$\Delta\delta$ niemierzalne

Istotne znaczenie posiada także odległość grup geminalnych od grupy dyssymetrycznej. W związkach typu XLII⁴³ obserwowano anizochronizm atomów węgla grup metylowych w MRJ jąder ¹³C. Różnica przes.chemicznych malała monotonicznie ze wzrostem liczby n - czyli ze zwiększeniem odległości pomiędzy grupami geminalnymi a grupą asymetryczną.



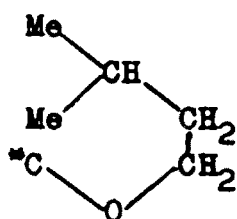
XLII

Natomiast w MRJ jąder ¹H obserwowana zależność różnicy przesunięć chemicznych od odległości pomiędzy grupą asymetryczną a grupami geminalnymi nie była taka prosta. W związkach typu XLIII²⁴

gdy n=0	$\Delta\delta = 0,013$ ppm	$\text{Ph}-\overset{*}{\text{C}}\text{H}\text{O}/\text{CH}_2/\text{n}\overset{\square}{\text{C}}\text{H} \text{Me}_2$
n=1	$\Delta\delta = 0,008$ ppm	 Me
n=2	$\Delta\delta = 0,030$ ppm	

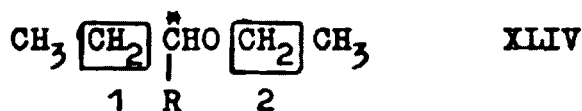
XLIII

Autorzy tłumaczyli takie wyniki możliwością zbliżenia grupy



izopropylowej do fragmentu asymetrycznego na skutek zagięcia długiego łańcucha.

Podobne zjawisko wystąpienia większej wartości różnicy przes.chem.w grupie metylenowej bardziej oddalonej od centrum asymetrii obserwowano w związkach typu XLIV⁵⁸.

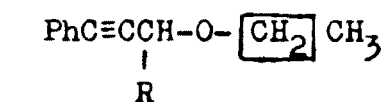


R	$\Delta\delta_1$	$\Delta\delta_2$
Me	< 0,02	0,14
Cl	< 0,05	0,41

/Wyniki w ppm/

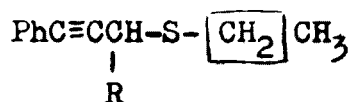
Wyniki te wykazują, że grupa metylenowa oddzielona od asymetrycznego atomu węgla atomem tlenu wykazuje znacznie większe wartości $\Delta\delta$. Autorzy tłumaczą to zjawisko przy pomocy mechanizmu indukcji asymetrii w orbitalach wolnych par elektronów tlenu przez centrum asymetryczne. Zachodzące tu zwiększenie asymetrii okazują się wystarczające do wystąpienia mierzalnych wartości $\Delta\delta$.

Podobna sytuacja występuje w związkach typu V i VI³⁴. Jest prawdopodobne, że zmalenie $\Delta\delta$ jest częściowo związane z większym wymiarem atomu siarki, który bardziej oddala protony metylenowe od centrum asymetrii. Istnieje również możliwość, że w wolnych parach elektronowych atomu siarki zachodzi słabsza indukcja asymetrii niż w wolnych parach elektronowych atomu tlenu.



$$\Delta\delta: 0,379-0,430 \text{ ppm}$$

V



$$\Delta\delta: 0,103-0,111 \text{ ppm}$$

VI

5.2. Czynniki międzycząsteczkowe

Do czynników międzycząsteczkowych wpływających na wielkość nierównocенności magnetycznej należy zaliczyć zarówno oddziaływanie cząsteczek substancji między sobą jak i oddziaływanie cząsteczek substancji z cząsteczkami rozpuszczalnika, ewentualnie oba te zjawiska występujące równocześnie.

Oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami substancji można wyelimi-

nować badając roztwory rozcieńczone^{34,37}. Badania rozcieńczeniowe np. w przypadku możliwości tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami substancji, mogą wykazać, w jaki sposób tworzenie asocjatów wpływa na wielkość nierównocенności magnetycznej³.

Substancja posiadająca pierścień /lub pierścienie/ aromatyczny, badana w znacznych stężeniach może wykazywać przesunięcia rozpuszczalnikowe charakterystyczne dla rozpuszczalników aromatycznych. Przesunięcia te znikną w wystarczająco rozcieńczonych roztworach w rozpuszczalnikach niearomatycznych.

Zależność nierównocенności magnetycznej od charakteru rozpuszczalnika była obserwowana wielokrotnie. Często badana substancja wykazywała nierównocенność magnetyczną jedynie w niektórych rozpuszczalnikach^{36,42}. Brak określonego charakteru zależności nierównocенności magnetycznej od stałej dielektrycznej rozpuszczalnika⁵⁹ świadczy o złożonym charakterze oddziaływań w roztworze. Jedynie w przypadku, gdy można traktować roztwór jako środowisko jednorodne z mikroskopowego punktu widzenia, w którym indukowane są pola elektryczne przez dipole elektryczne, jakie stanowią cząsteczki badanej substancji można mówić o określonej zależności parametrów widm MRJ od stałej dielektrycznej roztworu. Zadowalającą zgodność wyników tej zależności z obliczeniami teoretycznymi uzyskano jedynie w przypadku bardzo prostych cząsteczek^{19,20,21}.

6. METODOLOGICZNY PODZIAŁ GRUP GEMINALNYCH W ^1H MRJ

Grupami geminalnymi, które wykazały nierównocенność magnetyczną w ^1H MRJ, są w dotychczas opublikowanej literaturze atomy wodoru lub grupy metylowe, co było dokładnie omówione w rozdziale 4. Teraz przeprowadzona zostanie analiza przydatności poszczególnych ugrupowań zawierających grupy geminalne z punktu widzenia dogodności przeprowadzenia pomiarów nierównocенności magnetycznej /NM/, opracowania wyników oraz ilości uzyskanych informacji.

6.1. Geminalne atomy wodoru /grupa metylenowa/

Izolowana^x grupa metylenowa wykazująca anizochronizm daje układ AB. Warunkiem wyznaczenia różnicy przes.chem. - $\Delta\delta$ pomiędzy jądrami A i B jest określenie położenia trzech kolejnych linii. Aby ten warunek został spełniony, odległość pomiędzy liniami wewnętrznymi wynosząca⁶⁰ $\sqrt{J^2 + \Delta\delta^2} - J$, musi być większa od rozdzielczości aparatu - r

$$\sqrt{J^2 + \Delta\delta^2} - J > r \Rightarrow \Delta\delta > \sqrt{r/r + 2J}$$

Zazwyczaj występujące wielkości to $r \sim 0,4$ Hz oraz $|J_{\text{gem.}}|$ rzędu 10-15 Hz⁶¹. Zatem w najbardziej sprzyjających warunkach, najmniejsza możliwa do wykrycia wielkość $\Delta\delta$ wynosi ok. 2,5 Hz, zaś średnio przekracza 3 Hz. Wszystkie przypadki występowania mniejszej $\Delta\delta$ objawiają się tylko w postaci poszerzenia singletowego sygnału grupy metylenowej. Z tego powodu obserwowanie różnicy przes.chem. w izolowanej grupie metylenowej jest niedogodne, gdyż unyka obserwacji wiele przypadków małych wartości $\Delta\delta$.

Grupa metylenowa może sąsiadować z atomem węgla, przy którym znajduje się jeden atom wodoru. Gdy fragment $\text{>CH-CH}_2\text{-}$ jest w cza

^{x/} brak sprzężeń spinowych z innymi jądrami w cząsteczce.

steczce izolowany, to w przypadku występowania nierównocенności magnetycznej, daje układ ABC.

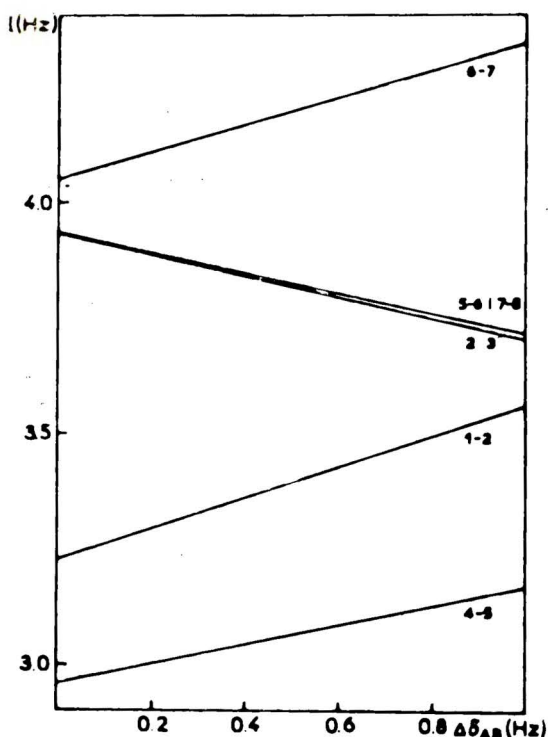
Jeżeli założymy typowe wartości stałych sprzężenia^{61,62}:

$J_{gem} = -12,0$ Hz, $J_{vic} = 9,0$ Hz i $J'_{vic} = 3,0$ Hz oraz przyjmiemy rozsądną wartość $\frac{1}{2}(\delta_A + \delta_B) - \delta_C = 10,0$ Hz, to obliczając widma teoretyczne dla różnych wartości $\Delta\delta_{AB} = \delta_A - \delta_B$ i uwzględniając tylko linie o mierzalnej intensywności /układ ABC posiada 15 linii/, uzyskujemy możliwość śledzenia zmian w widmie w zależności od wartości $\Delta\delta_{AB}$. Oto dane liczbowe częstości i ich intensywności dla trzech różnych wartości $\Delta\delta_{AB}$ /punkt odniesienia $\frac{1}{2}(\delta_A + \delta_B) = 100,00$ Hz/

$\Delta\delta_{AB} = 0,0$ Hz	$\Delta\delta_{AB} = 0,6$ Hz	$\Delta\delta_{AB} = 1,0$ Hz
94,64-0,665	94,55-0,661	94,49-0,660
97,87-1,279	97,97-1,227	98,05-1,276
101,80-2,698	101,76-2,699	101,75-2,698
102,62-3,156	102,57-3,192	102,54-3,212
105,58-2,208	105,66-2,251	105,71-2,276
109,51-0,959	109,46-0,948	109,42-0,943
113,56-0,376	113,68-0,374	113,76-0,373
117,49-0,297	117,48-0,300	117,47-0,302

Zależności różnic pomiędzy kolejnymi liniami - l_i od parametru $\Delta\delta_{AB}$ są przedstawione na rys. 14.

Bardzo słaba intensywność pozostałych linii teoretycznie nie umożliwia wyznaczenia dowolnej wartości przes.chem. $\Delta\delta_{AB}$ poczynając od wartości zerowej pod warunkiem, że obserwowane linie zostaną przypisane właściwym przejściom. Zmiany $\Delta\delta_{AB}$ o 1,0 Hz powodują wystąpienie zmian różnic pomiędzy liniami - l_i rzędu 0,2 Hz. Te zmiany różnic są z dobrym przybliżeniem liniowo zależne od $\Delta\delta_{AB}$. Ponieważ możliwe jest oznaczenie odległości pomiędzy liniami układu z dokładnością rzędu 0,05 Hz - oznaczenie różnicy przes.chem.



Rys. 14.

między jądrami A i B, której wartość będzie przewyższała błąd z jakim jest wyznaczona, będzie możliwa gdy $\Delta\delta_{AB}$ będzie nie mniejsza niż 0,3 Hz.

W szczególnym przypadku wystarczająco dużej różnicy przesunięć chemicznych pomiędzy protonami metylenowymi a protonem metinowym, układ ABC przechodzi w znacznie prostszy do analizy układ ABX. Część AB układu ABX składa się z ośmiu linii. Degeneracja układu polegająca na nałożeniu się czterech środkowych linii w taki sposób, że dają one tylko dwa sygnały, uniemożliwia dokładne wyznaczenie różnicy przesunięć chemicznych pomiędzy jądrami A i B^{60,63}. Istnieją dwa układy warunków narzuconych na parametry układu, które prowadzą do podanej degeneracji:

$$\frac{1}{4}/2J_{AB}-J_{AX}-J_{BX}/-D_{-} = \frac{1}{4}/2J_{AB}+J_{AX}+J_{BX}/-D_{+}$$

$$\frac{1}{4}/2J_{AB}+J_{AX}+J_{BX}/-D_{-} = \frac{1}{4}/2J_{AB}-J_{AX}-J_{BX}/-D_{+}$$

/13/

$$\frac{1}{4} / 2 J_{AB} - J_{AX} - J_{BX} / -D_- = \frac{1}{4} / 2 J_{AB} + J_{AX} + J_{BX} / +D_-$$

/14/

$$\frac{1}{4} / 2 J_{AB} + J_{AX} + J_{BX} / -D_+ = \frac{1}{4} / 2 J_{AB} - J_{AX} - J_{BX} / +D_+$$

gdzie $D_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\Delta\delta_{AB} \pm \frac{1}{2} / J_{AX} - J_{BX} / \right]^2 + \frac{1}{2} J_{AB}^2}$

Analiza układu /13/ prowadzi do warunku $J_{AX} = J_{BX} = 0$. Równoważny jest on istnieniu izolowanej grupy metylenowej, zatem dalej rozpatrywany nie będzie.

Układ /14/ prowadzi do warunku: $D_+ = D_- = \frac{1}{2} J_{AB}$. Rozpatrzmy teraz, jakie zależności pomiędzy parametrami charakteryzującymi układ ABX prowadzą do wystąpienia takiej równości.

Rozwinięcie w szereg wyrażenia opisującego D_{\pm} daje:

$$D_{\pm} = \frac{1}{2} J_{AB} / 1 + \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta\delta_{AB} \pm \frac{1}{2} / J_{AX} - J_{BX} /}{J_{AB}} \right]^2 + \dots / \quad /15/$$

gdzie $\left[\frac{\Delta\delta_{AB} \pm \frac{1}{2} / J_{AX} - J_{BX} /}{J_{AB}} \right]^2 \ll 1$

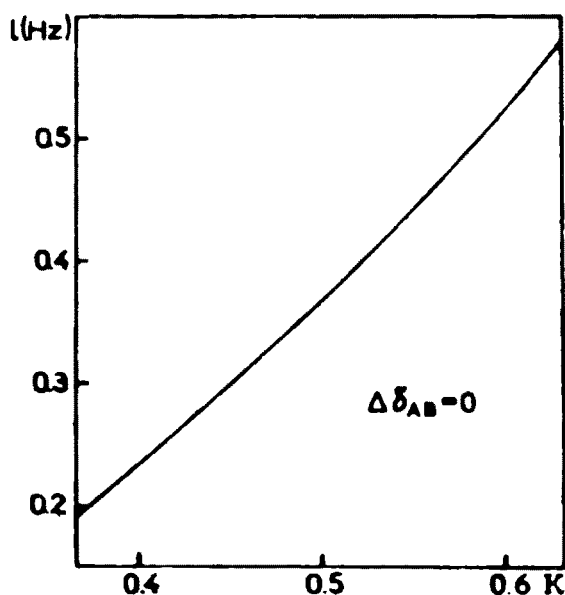
Z uzyskanego wyrażenia widać, że warunek $D_+ = D_- = \frac{1}{2} J_{AB}$ jest spełniony gdy

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\Delta\delta_{AB} \pm \frac{1}{2} / J_{AX} - J_{BX} /}{J_{AB}} \right]^2 \ll 1$$

W interesujących nas przypadkach $\Delta\delta_{AB}$ przyjmuje małe wartości, więc można je w wypisanym wyrażeniu pominąć i wprowadzić oznaczenie

$$K = \frac{J_{AX} - J_{BX}}{-J_{AB}}. \text{ Wtedy } D_{\pm} = \frac{1}{2} J_{AB} / 1 + \frac{1}{8} K^2 + \dots / \quad /16/$$

Zatem warunkiem znoszącym degenerację w części AB układu ABX, co umożliwia dokładne oznaczenie różnicy przesunięć chemicznych pomiędzy jądrami A i B, jest przyjmowanie przez parametr K dostatecznie dużych wartości. Zależność odległości - l pomiędzy ulegającymi degeneracji liniami od wartości parametru K przy $\Delta\delta_{AB}=0$ /układ AA'X/ jest dana przez wykres na rys. 15.



Rys. 15.

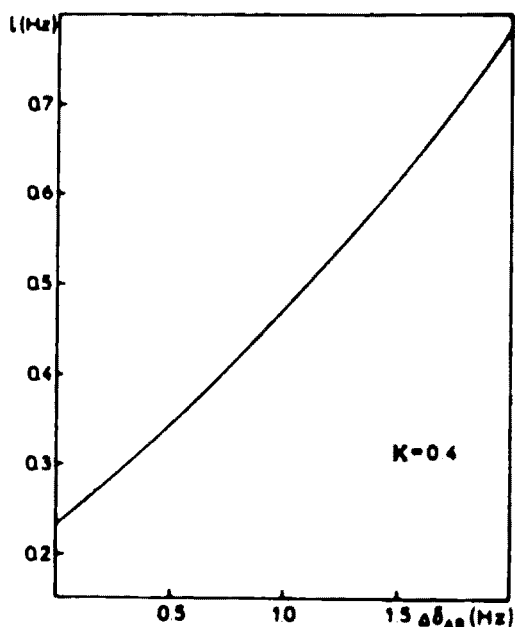
Przy rozdzielczości r rzędu 0,3-0,4 Hz do rozdzielenia tych linii jest wystarczająca wartość parametru K rzędu 0,5.

Dla większości związków typu $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ CH-CH_2R'' \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$ zachodzi nierówność

$$0,4 < K < 0,6^{1,62}.$$

Zatem nie dla wszystkich związków można dokładnie wyznaczyć dowolną wartość $\Delta\delta_{AB}$. Rys. 16 przedstawia zależność odległości pomiędzy ulegającymi degeneracji liniami od wartości $\Delta\delta_{AB}$ gdy $K = 0,4$. Rozdzielczość rzędu 0,3-0,4 Hz pozwala zatem wyznaczyć dokładnie wartości $\Delta\delta_{AB}$ rzędu 0,3-0,7 Hz.

Z przeprowadzonej dyskusji układów ABC i ABX wynika, że fragment $>CH-CH_2$ jest znacznie bardziej przydatny do obserwacji anizochronizmu geminalnych atomów wodoru, zwłaszcza gdy przybiera on



Rys. 16.

nieduże wartości, od izolowanej grupy metylenowej mimo, iż wymaga większego wkładu pracy przy przeprowadzeniu analizy. Z analizy układu trójspinowego uzyskujemy także informacje o nierównocенności sprzężeń spinowych, która nie może występować w układzie AB.

Prócz wymienionych układów mogą występować fragmenty cząsteczek typu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ lub $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, w których grupa metylenowa wykazuje NM. W przypadku fragmentu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ najprostszym możliwym układem /gdy występuje NM/ jest układ ABXX' zaś najbardziej złożonym - układ ABCD. Podczas analizy zagadnienia prostego dla układu ABXX' należy rozwiązać 1 równanie 4 stopnia, zaś podczas analizy układu ABCD - 1 równanie 6 stopnia i dwa równania 4 stopnia. Dokładne dopasowanie parametrów dokonywane w procesie iteracyjnym jest dla takich układów bardzo pracochłonne i wymaga stosowania maszyn cyfrowych; jest to przyczyną, dla której we fragmentach typu $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ zazwyczaj nie bada się NM. Gdy grupa metylenowa w podstawniku etylowym wykazuje NM mamy do czynienia z układem ABC_3 . Analiza takiego układu jest również złożona jak układu ABCD /zagadnienie proste wymaga rozwiązania 2 równań 7 stopnia, 2 równań 4 stopnia i 2 równań 3 stopnia/; zatem przydatność takiego fragmentu

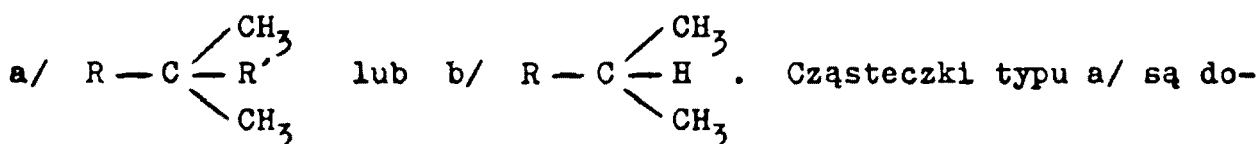
do badania NM bez możliwości dostępu do maszyn cyfrowych jest nieduża.

Gdy grupa metylenowa w etylu sąsiaduje z podstawnikiem silnie zwiększającym różnicę przesunięć chemicznych między CH_2 a CH_3 , to fragment ten daje widmo typu ABX_3 , dla którego istnieją ściśle wyrażenia określające częstości poszczególnych linii układu. Widmo takie pozwala na oznaczenie małych wartości różnicy przes.chem. - $\Delta\delta_{\text{AB}}$. Na skutek tego używano grup metylenowych podstawników etylowych do badań nierównocенności magnetycznej w pewnych typach cząsteczek^{33,34,54}.

6.2. Grupy geminalne zawierające metyle

Grupami geminalnymi zawierającymi metyle mogą być albo same metyle, albo grupy w skład których wchodzi metyle, jak np.: grupy metoksyłowe, karbometoksyłowe itp.

Gdy grupami geminalnymi są wprost metyle to istnieją dwa możliwe typy cząsteczek:



godniejsze do badań anizochronizmu, gdyż grupy metylowe można uważać w przybliżeniu za izolowane. Dają one dwa pojedyncze sygnały, odległość między którymi daje wprost wartość różnicy przes.chem.

W cząsteczkach typu b/, o ile R jest podstawnikiem silnie odsłaniającym proton metinowy izopropylu, izopropyl daje układ, który można z dobrym przybliżeniem jako AX_3Y_3 gdzie zazwyczaj $J_{\text{XY}} < r$. Protony metyli w przypadku występowania NM dają układ czterech linii, z którego można wyznaczyć wartości $\Delta\delta_{\text{XY}}$ oraz J_{AX} i J_{AY} .

Gdy grupa izopropylowa jest układem silnie sprzężonym, zastosowanie

spektrometru o większej wartości natężenia pola magnetycznego zazwyczaj umożliwia przeprowadzenie prostej analizy układu. Tabela 1 przedstawia wartości typowych różnic przesunięć chemicznych między protonami metylowymi i metinowym grupy izopropylowej w zależności od podstawnika R^{63,64}, oraz podaje najniższą wartość częstości rezonansowej spektrometru, dla którego układ można z dobrym przybliżeniem traktować jako słabo sprzężony

$$\frac{J_{\text{CH}_3 - \text{CH}}}{\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}}} < 0,1 \text{ przy założeniu } J_{\text{CH}_3 - \text{CH}} = 6,5 \text{ Hz/}$$

Tabela 1

R	$\delta_{\text{CH}_3} - \delta_{\text{CH}}$ /ppm/	δ_0
alkil	~ 0,7	100 MHz
-COR'; -C≡CR'	1,2 - 1,7	60 MHz
-OR'	2,4 - 2,6	40 MHz
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}' \quad \text{R}'' \end{array}$	~ 2,6	40 MHz
$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ -\text{N} \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	~ 2,8	40 MHz
-OCOR'	3,5 - 3,7	40 MHz

Z tabeli tej wynika, że zastosowanie spektrometru 100 MHz pozwala przeprowadzać uproszczoną analizę układu pochodzącego od grupy izopropylowej niezależnie od typu podstawnika R.

W cząsteczkach typu a/ lub b/ można obserwować różnicę przes.chem. geminalnych metyli, o ile jej wartość jest większa od szerokości połówkowej sygnałów grup metylowych. Wielkość ta w omawianych

związkach zazwyczaj jest rzędu 0,6 - 0,8 Hz. Tak znaczna różnica pomiędzy szerokością połówkową a zwykle osiągalną rozdzielczością /0,3 - 0,4 Hz/ jest spowodowana obecnością sprzężeń spinowych przez 4 wiązania pojedyncze, których wartość jest rzędu 0,2 Hz, a w szczególnych przypadkach może być nawet większa od zdolności rozdzielczej spektrometru⁶⁵. Występujące tu poszerzenie sygnałów pozwala na badanie różnicy przes.chem. o wartościach zazwyczaj nie mniejszych niż 0,8 Hz. Dogodność stosowania cząsteczek typu a/ lub b/ do badań anizochronizmu polega na tym, że wartości $\Delta\delta$ odczytuje się wprost z widma, co przy zastosowaniu spektrometru z wewnętrzną stabilizacją protonową pozwala na wykonanie pomiarów obarczonych błędem bezwzględnym rzędu jedynie 0,01 Hz. Tak duża dokładność przy analizie układów silnie sprzężonych jest osiągnięta bardzo rzadko.

Jak już powiedziano różnice przes.chem. mogą również występować pomiędzy sygnałami grup metylowych wchodzących w skład większych ugrupowań, do których można zaliczyć geminalne grupy acetylowe, metoksyłowe oraz karbometoksyłowe /rozdział 10/. Cząsteczki zawierające takie grupy posiadają omówione powyżej zalety cząsteczek typu a/ i b/ wynikające z prostoty opracowania wyników zaś nie posiadają ich wad, ponieważ wymienione grupy są zawsze izolowane w cząsteczce i ich szerokość połówkowa jest limitowana przez rozdzielczość spektrometru. Wymienione grupy geminalne pozwalają na bezpośredni odczyt różnicy przes.chem., jeżeli jej wartość jest większa od rozdzielczości spektrometru.

Wyniki powyższej dyskusji przydatności pewnych typowych fragmentów cząsteczek organicznych do obserwacji anizochronizmu /AN/ oraz nierównocенności sprzężeń spinowych /NSS/ zestawiono w tabeli 2 wraz z podaniem wykrywalnych wartości różnic przesunięć che-

micznych. Wykrywalne różnice wartości sprzężeń spinowych mogą ulegać znacznym zmianom zależnie od stosowanej metody analizy danego układu.

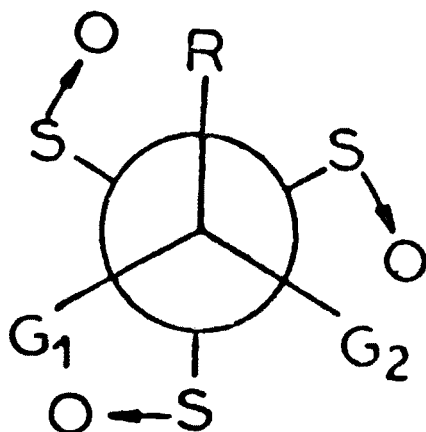
Tabela 2

izolowana grupa $>CH_2$	AN > 2,5 Hz	-
izolowany fragment $>CH-CH_2-$	AN > 0,3 Hz	NSS
izolowany fragment $-CH_2CH_3$	AN > 0,3 Hz	NSS
izolowany fragment $-C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	AN > 0,8 Hz	-
grupa $-CH \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	AN > 0,8 Hz	NSS
grupa $-C \begin{array}{l} \diagup XCH_3 \\ \diagdown XCH_3 \end{array}$	AN > 0,3 Hz	-

7. PRÓBY OBSERWACJI WEWNĘTRZNEJ RÓŻNICY PRZESUNIĘĆ CHEMICZNYCH - $\Delta\delta_{int}$.

Jak podano wcześniej /str. 27/, przeprowadzenie doświadczenia wykazującego, że istnieją związki, w których wewnętrzna różnica przesunięć chemicznych - $\Delta\delta_{int}$ jest różna od zera, napotyka na wiele trudności. Podejmowano wiele prób mniej lub więcej udanych i dwie najciekawsze z nich zasługują na bliższe omówienie.

Binsch i Franzen⁶⁶, ominięli problem różnych populacji badając cząsteczki posiadające dyssymetryczny podstawnik R_1 obdarzony osią

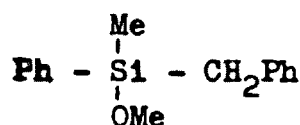


Rys. 17.

symetrii C_3 /rys. 17/. Trzy trwałe rotamery są nierozróżnialne a zatem ich populacje są takie same w każdej temperaturze. W związkach omawianego typu zaobserwowano wyraźne różnice przesunięć chemicznych. Jednak brak badań temperaturowych anizochronizmu pozostawia problem nadal niecałkowicie rozwiązany.

Redl i Peddle⁴⁹ próbowali rozwiązać problem w sposób bardziej konwencjonalny poprzez zmniejszenie przeszkód sterycznych rotacji.

W badanej cząsteczce zastąpili oni atom węgla sąsiedni do atomu

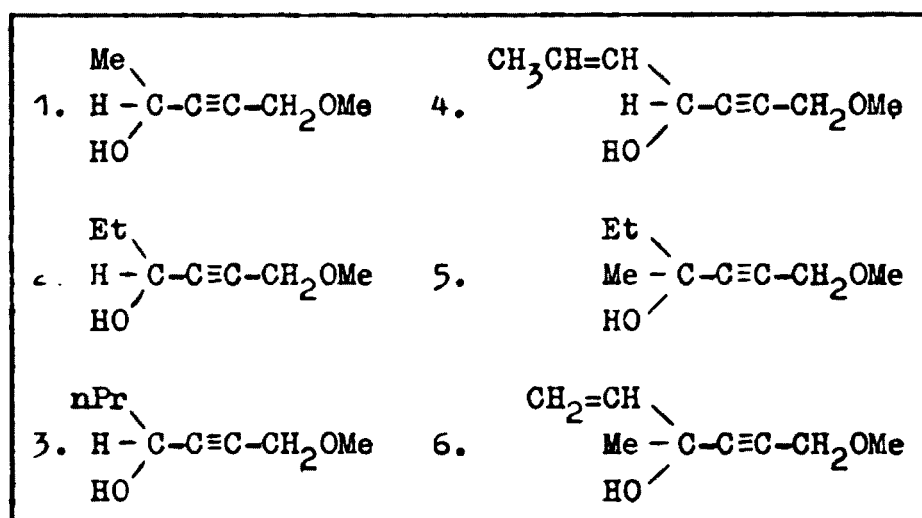


centralnego dla grup geminalnych znacznie większym atomem krzemu. Powoduje to obniżenie temperatury, przy której zachodzi wyrównanie populacji rotamerów.

Powyżej 170°C nie obserwowano zmian $\Delta\delta$, której

wartość wynosiła 7,1 Hz. Należy jednak na te wyniki spojrzeć krytycznie, gdyż autorzy przyznają, że powyżej 100°C nie obserwowali zewnętrznych linii układu AB na skutek zmniejszenia czułości spektrometru i wartości $\Delta\delta$ obliczali korzystając z założenia, że $J_{gem} = \text{const.}$ gdyż nie mogli wyznaczyć tej wartości w doświadczeniu.

W swojej pracy podjąłem podobną próbę obserwacji wewnętrznej różnicy przesunięć chemicznych w osiągalnym doświadczalnie zakresie temperatur na drodze zmniejszenia przeszkód sterycznych rotacji. Badałem związki o ogólnym wzorze $RR'C^*/OH/C\equiv CCH_2OMe$, których struktury są przedstawione poniżej.



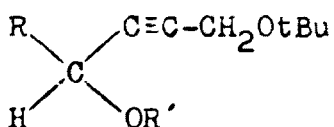
Związki te różnią się od zazwyczaj badanych tą cechą, że pojedyncze wiązanie C-C o długości ok. 1,54Å zostało zastąpione przez fragment C-C≡C o długości ok. 3,96Å, co powoduje znaczne zwiększenie odległości pomiędzy podstawnikami przy asymetrycznym atomie węgla a grupami geminalnymi, a w konsekwencji znaczne obniżenie temperatur, przy których zachodzi wyrównanie populacji rotamerów.

Niestety, w żadnym z badanych związków nie obserwowano mierzalnej różnicy przesunięć chemicznych pomiędzy atomami wodoru gru-

py metylenowej sąsiadującej z podstawnikiem metoksyowym. Wydaje się prawdopodobne, że w tych związkach już w temperaturze pokojowej różnica przesunięć chemicznych osiąga wartości bliskie $\Delta\delta_{int.}$ przy czym są one mniejsze od takich, które można wykryć badając izolowaną grupę metylenową /tzn. ok. 3 Hz/.

Dwie przyczyny wydają się decydować o tak małych wartościach $\Delta\delta_{int.}$: zbyt mała anizotropia podatności magnetycznej podstawników przy asymetrycznym atomie węgla co powoduje zbyt słabe zróżnicowanie natężenia lokalnych pól magnetycznych w otoczeniu geminalnych atomów wodoru oraz ekranowanie tych atomów od różnicującego je wpływu podstawników przy asymetrycznym atomie węgla przez układ π elektronów potrójnego wiązania $C\equiv C$, przy czym druga z przyczyn wydaje się być bardziej decydująca.

Martin i współpracownicy^{33,34} badali w MRJ związki o strukturze typu

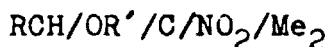


i obserwowali anizochronizm grup geminalnych

wchodzących w skład podstawników R lub R', natomiast nie wspominali o anizochronizmie grupy metylenowej sąsiadującej z t-butoksyem mimo, iż jeden z badanych przez nich związków posiadał silnie anizotropową grupę R=Ph.

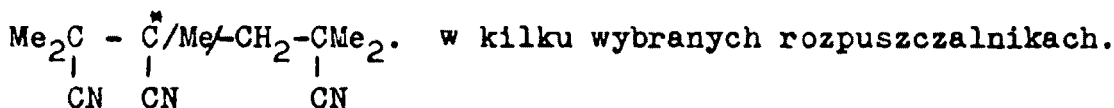
Podjęto próby zwiększenia różnic natężeń lokalnych pól magnetycznych przez zastąpienie w trzech omawianych związkach /2, 3 oraz 5/ grupy hydroksylowej OH grupą formylową OCHO. Jednak w uzyskanych pochodnych formylowych również nie zaobserwowano anizochronizmu geminalnych atomów wodoru, gdyż wpływ dość oddalonej grupy karbonylowej okazał się zbyt słaby, czego potwierdzeniem była bardzo mała zmiana przesunięcia chemicznego grupy metylenowej przy przejściu od karbinolu do pochodnej formylowej.

8. ANIZOCHRONIZM GRUP METYLOWYCH W ZWIĄZKACH TYPU

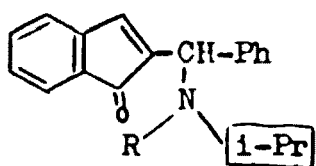


W świetle danych przedstawionych w rozdziale 7 dużej wagi nabierają pośrednie dowody istnienia różnej od zera wartości wewnętrznej różnicy przesunięć chemicznych, które mogą potwierdzić wypływający z rozważań teoretycznych wniosek wiążący anizochronizm z relacją diastereotopowości. Takim dowodem byłaby, jak pokazano na str. 26, obserwacja wzrostu wartości bezwzględnej różnicy przes.chem. przy podwyższaniu temperatury.

Zjawisko takie dotychczas było niezmiernie rzadko obserwowane; w literaturze znany jest tylko jeden bezsporny przypadek omawianego wzrostu wartości $\Delta\delta$. Obserwację tą przeprowadzili Smith i Mc Leskey⁶⁷ na atomach wodoru grupy metylenowej w związku



Obserwacja wzrostu różnicy przesunięć chemicznych pomiędzy sygnałami metyli grupy izopropylowej, dokonana przez Maury i Cromwella⁶⁸ w związkach typu



pozostawia wiele problemów niejasnych ze względu na dużą ilość możliwych konformacji cząsteczki, zawierającej obok asymetrycznego atomu węgla także asymetryczny atom azotu, który może ulegać inwersji.

8.1. Alkohole

W pracy tej jako jedną z grup związków badano alkohole o ogólnym wzorze $R \cdot CHOH \cdot C/NO_2/Me_2$. Dane dotyczące temperaturowej zależności różnic przesunięć chemicznych - $\Delta\delta$ pomiędzy grupami metylowymi są zebrane w postaci liczbowej w tabeli 3, zaś w postaci wy-

kresu dla jednego ze związków /12/, na rysunku 18.

Tabela 3

Zależność temperaturowa różnicy przes.chem. $\Delta\delta$
 pomiędzy grupami metylowymi w związkach RCHOHC/NO₂/Me₂.
 Badano roztwory 5% w CCl₄ i CHBr₃ oraz 10% w acetonie
 - d₆ /wszystkie wyniki są podane w Hz/.

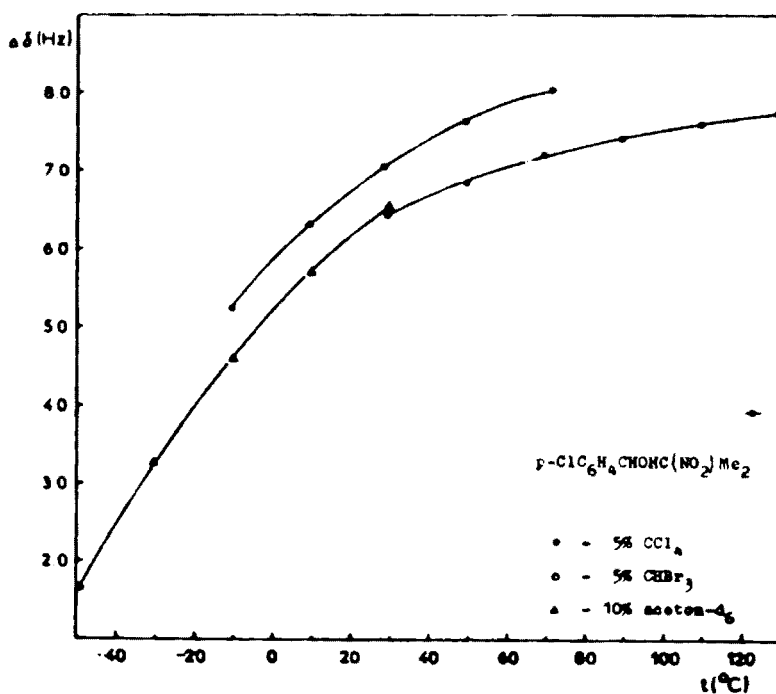
R	CCl ₄		CHBr ₃		Aceton-d ₆	
7. C ₂ H ₅	26°	0,55 ± 0,01	90°	~ 0,4	27°	2,02 ± 0,02
	44°	0,77 ± 0,01	120°	~ 0,5		
	60°	0,95 ± 0,01				
8. CH ₃ OCH ₂	32°	2,93 ± 0,03	36°	1,56 ± 0,06	31°	0,60 ± 0,01
	43°	3,02 ± 0,04	47°	1,81 ± 0,05		
	58°	3,18 ± 0,04	60°	2,06 ± 0,03	52°	1,15 ± 0,01
	69°	3,24 ± 0,04	80°	2,26 ± 0,04		
	80°	3,32 ± 0,04	101°	2,44 ± 0,04		
	90°	3,39 ± 0,02	120°	2,61 ± 0,05		
9. Ph	-10°	6,80 ± 0,01	28°	6,96 ± 0,01	29°	7,80 ± 0,02
	10°	7,44 ± 0,03	57°	7,62 ± 0,02		
	28°	7,98 ± 0,02	70°	7,75 ± 0,01		
	50°	8,35 ± 0,01	92°	7,93 ± 0,01		
	70°	8,66 ± 0,01	110°	8,06 ± 0,02		
			130°	8,17 ± 0,03		
10. p-CH ₃ C ₆ H ₄	-10°	6,91 ± 0,02	23°	7,26 ± 0,03	29°	6,51 ± 0,02
	10°	7,59 ± 0,01	49°	7,85 ± 0,03		
	30°	8,20 ± 0,01	61°	8,04 ± 0,04		
	50°	8,52 ± 0,01	92°	8,28 ± 0,04		
	70°	8,78 ± 0,01	125°	8,61 ± 0,03		
11. m-ClC ₆ H ₄	30°	7,14 ± 0,02	27°	5,94 ± 0,01	29°	6,51 ± 0,02
	40°	7,26 ± 0,02	40°	6,17 ± 0,01		
	60°	7,61 ± 0,01	54°	6,56 ± 0,02		
	72°	7,72 ± 0,02	75°	6,93 ± 0,01		
			94°	7,17 ± 0,01		
			114°	7,31 ± 0,03		

c.d.tabeli 3

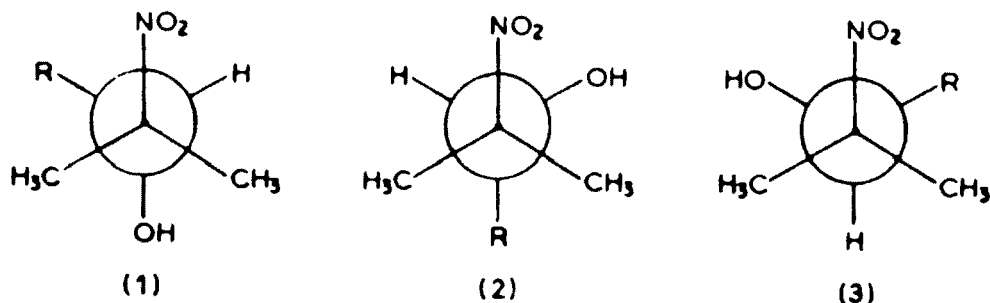
R	CCl ₄		CHBr ₃		Aceton-d ₆	
	Temp.	Δδ	Temp.	Δδ	Temp.	Δδ
12. p-ClC ₆ H ₄	-10°	5,24 ± 0,02	29°	6,43 ± 0,02	-50°	1,67 ± 0,02
	10°	6,33 ± 0,01	50°	6,86 ± 0,03	-30°	3,25 ± 0,02
	29°	7,06 ± 0,02	70°	7,20 ± 0,02	-10°	4,61 ± 0,02
	50°	7,63 ± 0,02	90°	7,42 ± 0,01	10°	5,68 ± 0,02
	72°	8,03 ± 0,01	110°	7,59 ± 0,02	29°	6,55 ± 0,02
13. p-BrC ₆ H ₄	30°	6,84 ± 0,01	23°	6,28 ± 0,02		
	51°	7,46 ± 0,01	50°	7,25 ± 0,05		
	61°	7,69 ± 0,01	74°	7,55 ± 0,04		
	71°	7,91 ± 0,02	93°	7,73 ± 0,03		
			123°	7,86 ± 0,04		
14. o-ClC ₆ H ₄	28°	5,00 ± 0,02				
	46°	5,06 ± 0,01				
	59°	5,06 ± 0,01				
	75°	5,02 ± 0,02				
15. α-furyl	28°	7,34 ± 0,01				
	46°	7,33 ± 0,02				
	59°	7,32 ± 0,02				
	75°	7,27 ± 0,01				

Z danych tych widać, że badane związki można podzielić na dwie grupy różniące się charakterem zależności $\Delta\delta/T$. Związki 7-13 wykazują znaczny wzrost różnicy przes.chem. przy podwyższaniu temperatury podczas gdy związki 14 i 15 nie przejawiają wyraźnie tej zależności.

Zmiany temperaturowe $\Delta\delta$ w związkach 7-13 można przypisać przesunięciu równowagi konformacyjnej przy wzroście temperatury w stronę rotameru lub rotamerów wykazujących większe wartości $\Delta\delta_1$ od najbardziej stabilnego rotameru /rys. 19/.



Rys. 18. Zależność temperaturowa $\Delta\delta$ dla związku $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHOHC}/\text{NO}_2/\text{Me}_2$ /12/ w różnych rozpuszczalnikach



Rys. 19.

Należy jednak wziąć pod uwagę, że podobne wyniki wzrostu różnicy przes.chem. uzyskuje się przy zmniejszaniu stężenia roztworów badanych substancji w czterochlorku węgla, co można by wytłumaczyć w ten sposób, że rozpad asocjatów związanych wiązaniem wodorowym powoduje wzrost $\Delta\delta$, gdyż jej wartości są większe w monomerach niż w asocjatach na skutek zmiany równowagi konformacyjnej.

Ponieważ rozpad asocjatu jest możliwy do uzyskania również na drodze podwyższania temperatury, zostaje do rozstrzygnięcia problem czy obserwowany wzrost $\Delta\delta$ w funkcji temperatury pochodzi od nałożenia się wzrostu $\Delta\delta_{\text{mon}}$ związanego ze zjawiskami wewnątrzcząsteczkowymi oraz wzrostu $\Delta\delta_{\text{asoc}}$ związanego z rozpadem asocjatu czy też od nałożenia się przeciwnie skierowanych efektów malenia $\Delta\delta_{\text{mon}}$ oraz znacznie silniejszego wzrostu $\Delta\delta_{\text{asoc}}$. Z danych zamieszczonych w tabeli 4, które są przedstawione graficznie na rysunku 20 dla związków 9 i 11 wynika, że wzrost wartości

Tabela 4

Zależność stężeniowa różnicy przes. chem. $\Delta\delta$ grup metylowych w związkach 9 i 11 dla roztworów w CCl_4 /t = 30°C, wszystkie wyniki są podane w Hz/

P	PhCHOHC/NO ₂ /Me ₂ /9/	m-ClC ₆ H ₄ CHOHC/NO ₂ /Me ₂ /11/
5%	7,98 ± 0,02	7,12 ± 0,02
1%	8,28 ± 0,02	7,45 ± 0,02
0,5%	8,37 ± 0,02	7,53 ± 0,02
0,1%	8,53 ± 0,02	7,61 ± 0,02
0,05%	8,52 ± 0,02	7,62 ± 0,02

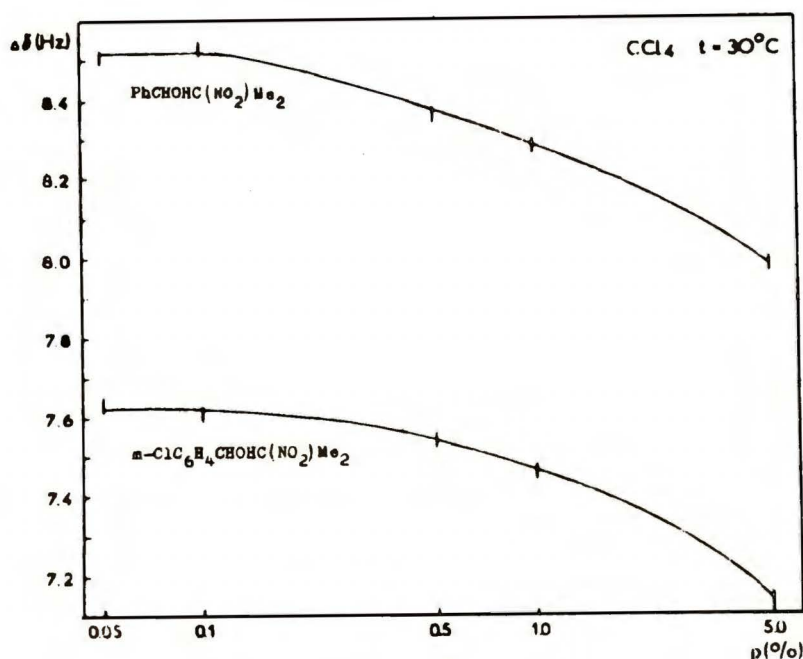
$\Delta\delta$ przy zmniejszaniu stężenia jest wyraźny, lecz dla stężeń mniejszych niż 0,1% zmiany są nieistotne i można przyjąć, że praktycznie osiągnięto rozpad wszystkich asocjatu, zaś uzyskana stała wartość różnicy przesunięć chemicznych - $\Delta\delta_{\text{dil}}$ odpowiada różnicy przesunięć chemicznych występującej dla danej temperatury w monomerze. Dla obu badanych związków wartości $\Delta\delta_{\text{dil}}$ są mniejsze niż największe wartości $\Delta\delta$ uzyskane w badaniach temperaturowych roztworów bardziej stężonych.

9: $\Delta\delta_{\text{dil}} = 8,52 \text{ Hz}$

11: $\Delta\delta_{\text{dil}} = 7,62 \text{ Hz}$

$\Delta\delta/70^\circ = 8,66 \text{ Hz}$

$\Delta\delta/72^\circ = 7,72 \text{ Hz}$.



Rys. 20. Różnica przes.chem. w zależności od logarytmu stężenia dla PhCHOHC/NO₂/Me₂ /9/ oraz m-ClC₆H₄CHOHC/NO₂/Me₂ /11/

Wyniki te świadczą o tym, że w przypadku badań temperaturowych roztworów bardziej stężonych, oprócz wzrostu spowodowanego przez rozpad asocjacji, mamy także do czynienia ze wzrostem $\Delta\delta$ bezpośrednio związanym z wewnątrzcząsteczkowymi własnościami badanych substancji.

Dla pełniejszego zadokumentowania słuszności postawionej tezy wykonano dla związku /9/ badania temperaturowe roztworu 0,1%, dla którego stwierdzono w temperaturze 30°C wystąpienie $\Delta\delta_{dil}$. Wyniki w zestawieniu z wynikami badań temperaturowych dla roztworu 5% podano w tabeli 5. Zwiększenie wartości $\Delta\delta_{dil}$ przy wzroście temperatury jest wyraźne i tylko dwukrotnie mniejsze niż w przypadku

	5%	0,1%	Tabela 5. Badania stężeniowe $\Delta\delta$ w różnych temperaturach dla PhCHOHC/NO ₂ /Me ₂ /9/
30°	7,98 Hz	8,53 Hz	
70°	8,66 Hz	8,86 Hz	
przyrost.	0,68 Hz	0,33 Hz	

roztworu 5%. Z danych zawartych w tabeli 5 można określić, że przy zmianie temperatury od 30°C do 70°C na wzrost wartości $\Delta\delta$ o 0,68 Hz w roztworze 5% składają się $\Delta\delta_{\text{asoc}} = 0,35$ Hz oraz $\Delta\delta_{\text{mon}} = 0,33$ Hz. Dowodzi to w sposób jednoznaczny, że w przypadku alkoholi 7-13 zachodzi wzrost różnicy przes.chem. wywołany zmianami konformacyjnymi na skutek procesów wewnątrzcząsteczkowych, który jest porównywalny ze wzrostem różnicy przes.chem. wynikłym z rozpadu asocjacji.

Alkohole 14 i 15, które nie wykazują zmian różnic przes.chem. w sposób istotny większych niż błąd pomiaru, posiadają dwie cechy strukturalne różniące je wyraźnie od związków rozpatrywanych dotychczas. Podstawniki R tych dwóch związków zawierają heteroatom w położeniu umożliwiającym oddziaływanie z pozostałymi fragmentami cząsteczki /"orto-efekt"/, np. tworzenie wiązań wodorowych z grupą hydroksylową. Także wielkość podstawników R odbiegała znacznie od wymiarów tych podstawników w związkach 7-13.

W $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHOHC/NO}_2\text{/Me}_2$ /14/ podstawnik ten stanowi znacznie większą zawadę przestrzenną zaś w $\alpha\text{-C}_4\text{H}_3\text{OCHOHC/NO}_2\text{/Me}_2$ /15/ zawada ta jest znacznie mniejsza niż w pozostałych związkach.

Wyniki badań temperaturowych uzupełnione badaniami zależności od stężenia roztworu pozwalają na stworzenie modelu zależności dla tych dwóch związków.

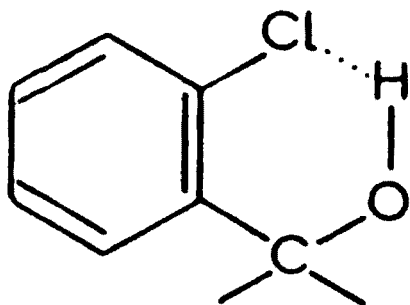
Związek 14 nie wykazuje istotnych zmian $\Delta\delta$ przy zmniejszaniu stężenia /tabela 6/

Tabela 6

Zależność różnicy przes.chem. od stężenia w CCl_4 dla $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHOHC/NO}_2\text{/Me}_2$ /14/ w temperaturze 30°C
/wyniki są podane w Hz/

P	5,0%	1,0%	0,5%	0,1%	0,05%
$\Delta\delta$	4,98±0,02	5,00±0,02	5,00±0,02	5,03±0,02	5,05±0,02

Połączenie tych wyników z brakiem zmian $\Delta\delta$ w zależności temperaturowej może świadczyć o tym, że duży podstawnik R znacznie utrudnia tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych na skutek osłonięcia grupy hydroksylowej, czemu sprzyja tendencja do utworzenia we-



wnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego z atomem chloru. Znaczne różnice energii pomiędzy najbardziej stabilnym rotamerem a dwoma pozostałymi rotamerami powodują, że w badanym zakresie temperatur równowaga konformacyjna zmie-

nia się nieznacznie nie wywołując istotnych zmian w temperaturowej zależności $\Delta\delta$.

Związek 15 wykazuje wyraźne malenie wartości $\Delta\delta$ przy zmniejszaniu stężenia /tabela 7/; przy wartości stężenia 0,2 % $\Delta\delta$ osią-

Tabela 7

Zależność różnicy przes.chem. od stężenia w CCl_4 dla $\alpha\text{-C}_4\text{H}_3\text{OCHOHC/NO}_2\text{/Me}_2$ /15/ w temperaturze 30°C
/wyniki są podane w Hz/

P	5,0%	2,0%	1,0%	0,5%	0,2%	0,1%	0,05%
$\Delta\delta$	$7,30 \pm 0,02$	$6,89 \pm 0,02$	$6,78 \pm 0,02$	$6,74 \pm 0,02$	$6,72 \pm 0,02$	$6,71 \pm 0,02$	$6,72 \pm 0,02$

ga stałą wartość 6,72 Hz. Badania temperaturowe 0,2% roztworu w czterochlorku węgla wykazują nieduży wzrost różnicy przes.chem. przy podwyższaniu temperatury

$$\left. \begin{array}{l} \Delta\delta_{\text{dil}} /30^\circ/ = 6,72 \text{ Hz} \\ \Delta\delta_{\text{dil}} /75^\circ/ = 6,80 \text{ Hz} \end{array} \right\} \Delta\delta_{\text{mon}} = 0,08 \text{ Hz}$$

Przeciwny charakter /w stosunku do związków 7-13/ zależności

$\Delta\delta_{\text{asoc}}$ związanej z rozpadem asocjatów można wyjaśnić w ten spo-

sób, że w asocjatach związku 15 stabilizowany jest rotamer wykazujący większy anizochronizm. Natomiast znacznie mniejszy wzrost anizochronizmu związanego z wewnętrzną rotacją tłumaczyłby się daleko posuniętym wyrównaniem populacji rotamerów, wynikającym z niewielkich przeszkód przestrzennych w związku 15.

8.2. Formylowe pochodne alkoholi

W celu obserwacji zjawiska wzrostu różnicy przes.chem. bez nakładania się nań dodatkowego efektu związanego z rozpadem asocjatorów podjęto próbę zablokowania grupy hydroksylowej w omawianych do tychczas alkoholach. Jedyną możliwością wykonania tego zamierzenia okazało się uzyskanie formylowych pochodnych badanych alkoholi, gdyż zarówno metylowanie jak i acetylowanie prowadziło do rozkładu alkoholi.

Wyniki badań temperaturowych różnicy przes.chem. pomiędzy sygnałami grup metylowych uzyskanych formylowych pochodnych o ogólnym wzorze $RCH/OCHO/C/NO_2/Me_2$ są przedstawione w tabeli 8.

Tabela 8

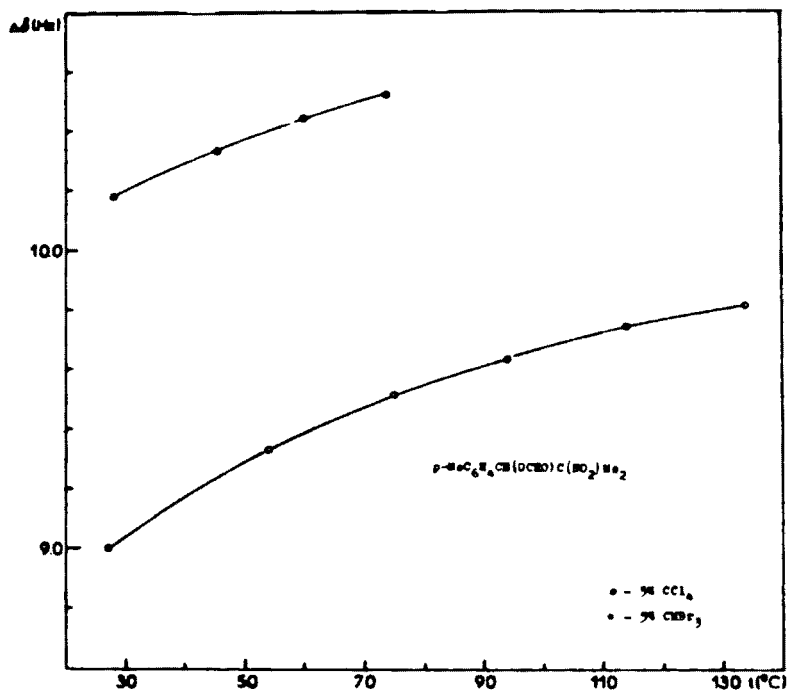
Wyniki pomiarów temperaturowych różnicy przes.chem. $\Delta\delta$ pomiędzy grupami metylowymi w związkach $RCH/OCHO/C/NO_2/Me_2$. Badano roztwory 5% w CCl_4 i $CHBr_3$ /wszystkie wyniki są podane w Hz/

R	Pochodna alkoholu	CCl_4		$CHBr_3$	
16 CH_3CH_2	7	26°	$1,19 \pm 0,01$	54°	$0,98 \pm 0,01$
		44°	$1,26 \pm 0,01$	75°	$1,20 \pm 0,02$
		60°	$1,33 \pm 0,01$	94°	$1,35 \pm 0,02$
		75°	$1,34 \pm 0,01$	114°	$1,31 \pm 0,03$
17 Ph	8	28°	$9,99 \pm 0,01$	27°	$8,91 \pm 0,01$
		46°	$10,19 \pm 0,01$	54°	$9,23 \pm 0,01$
		60°	$10,33 \pm 0,01$	75°	$9,43 \pm 0,01$
		74°	$10,41 \pm 0,02$	94°	$9,54 \pm 0,02$
				114°	$9,55 \pm 0,02$

R	Pochodna alkoholu	CCl ₄		CHBr ₃	
18 p-CH ₃ C ₆ H ₄	10	28°	10,18 ± 0,01	27°	9,00 ± 0,01
		46°	10,33 ± 0,01	54°	9,33 ± 0,01
		60°	10,44 ± 0,01	75°	9,51 ± 0,01
		74°	10,52 ± 0,02	94°	9,63 ± 0,01
				114°	9,74 ± 0,01
			134°	9,81 ± 0,02	
19 m-ClC ₆ H ₄	11	28°	9,15 ± 0,01	29°	8,03 ± 0,02
		46°	9,37 ± 0,01	54°	8,34 ± 0,02
		59°	9,49 ± 0,01	75°	8,50 ± 0,02
		73°	9,57 ± 0,01	94°	8,69 ± 0,02
				114°	8,78 ± 0,02
20 p-ClC ₆ H ₄	12	26°	9,44 ± 0,01	29°	8,25 ± 0,02
		44°	9,53 ± 0,01	54°	8,56 ± 0,02
		60°	9,57 ± 0,01	75°	8,73 ± 0,01
		75°	9,62 ± 0,01	94°	8,87 ± 0,02
				114°	8,95 ± 0,01
21 o-ClC ₆ H ₄	14	28°	7,49 ± 0,02		
		46°	7,38 ± 0,02		
		59°	7,32 ± 0,01		
		73°	7,26 ± 0,02		
22 α-furyl	15	28°	17,56 ± 0,02		
		46°	16,84 ± 0,02		
		59°	16,29 ± 0,02		
		73°	15,82 ± 0,02		

Wyniki dla jednego z tych związków /18/ są także przedstawione w formie graficznej na rysunku 21. Podobnie jak w przypadku alkoholi można wydzielić dwie grupy związków przejawiających różne typy zależności $\Delta\delta/T$.

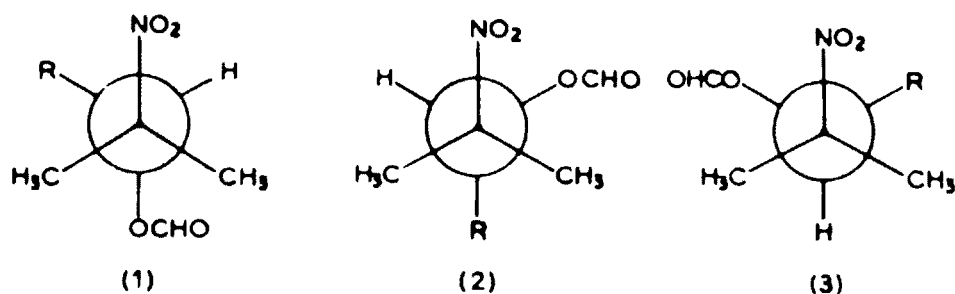
-Związki 16-20 podobnie jak alkohole 7 i 9-12, z których zostały uzyskane, wykazują wyraźny wzrost różnicy przes. chem. przy



Rys. 21. Zależność temperaturowa $\Delta\delta$ dla związku $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH/OCHO/C/NO}_2\text{/Me}_2$ /18/ w czterochlorku węgla i bromoformie

podwyższaniu temperatury, zaś wartości przyrostu $\Delta\delta$ są porównywalne z wartościami przyrostu $\Delta\delta_{\text{mon}}$ odpowiednich alkoholi. W przypadku tych związków jest jednak oczywiste, że wzrost wartości $\Delta\delta$ jest związany tylko ze zmianą równowagi konformacyjnej powodującej zwiększenie populacji rotameru lub rotamerów obdarzonych większymi wartościami $\Delta\delta_i$ niż rotamer najbardziej stabilny /rys. 22/. Badania rozcieńczonych roztworów związków 17 i 19 w czterochlorku węgla dodatkowo potwierdzają, że rozpad ewentualnych asocjatów nie wpływa na wzrost wartości $\Delta\delta$ /tabela 9/.

Związki 21 i 22, które są pochodnymi alkoholi 14 i 15, podobnie jak i one odbiegają własnościami zależności $\Delta\delta/T$ od pozostałych związków. Ze wzrostem temperatury różnica przes.chem.



Rys. 22.

Tabela 9

Zależność $\Delta\delta$ od stężenia w CCl_4 dla związków 17 i 19 w temperaturze 30°C

PhCH/OCHO/C/NO ₂ /Me ₂ /17/		m-ClC ₆ H ₄ CH/OCHO/C/NO ₂ /Me ₂ /19/	
P	$\Delta\delta$ /Hz/	P	$\Delta\delta$ /Hz/
5%	$9,99 \pm 0,02$	5%	$9,15 \pm 0,02$
1%	$9,97 \pm 0,02$	1%	$9,17 \pm 0,02$
0,1%	$9,99 \pm 0,02$	0,1%	$9,17 \pm 0,02$

w tych dwóch związkach wyraźnie maleje.

Dla związku 21 wielkość zmiany $\Delta\delta$ jest porównywalna z wynikami uzyskanymi dla związków 16-20 /tabela 8/. Odwrócenie kierunku zmian można przypisać, podobnie jak i w przypadku alkoholu 14, różnicom strukturalnym polegającym na obecności w pozycji orto pierścienia benzenowego atomu chloru.

Związek 22 wykazuje znacznie większe zmiany $\Delta\delta$ w porównaniu z pozostałymi pochodnymi formylowymi. W zestawieniu z niedużym wzrostem zależności temperaturowej $\Delta\delta_{\text{d11}}/T/$ w alkoholu 15, uzyskanie tak znacznych różnic przebiegów $\Delta\delta/T/$ jest możliwe na skutek zasadniczych zmian dotyczących równowagi pomiędzy trwałymi rotamerami. Ponieważ furyl jest podstawnikiem, który nie stanowi dużej zawady przestrzennej, zastąpienie grupy hydroksylowej grupą

O-formylową, której wymiary są porównywalne z wymiarami podstawnika furylowego może spowodować, że najbardziej trwałą z rotamerów w alkoholu 15 nie jest już najbardziej stabilną formą w pochodnej formylowej 22. Silne malenie wartości $\Delta\delta$ ze wzrostem temperatury wynika stąd, że najbardziej stabilny z rotamerów nie ma teraz najmniejszej wartości ze zbioru $\Delta\delta_1$.

Większość związków, dla których przedstawiono w tym rozdziale wyniki badań, wykazała wyraźny wzrost różnicy przesunięć chemicznych $\Delta\delta$ geminalnych grup metylowych przy podwyższaniu temperatury, co stanowi przekonujący dowód istnienia różnej od zera wartości $\Delta\delta_{int}$; wyrównanie populacji rotamerów przy szybkim obrocie wokół pojedynczego wiązania nie prowadzi do uśrednienia przesunięć chemicznych anizochronowych grup geminalnych.

9. NIERÓWNOCENNOŚĆ MAGNETYCZNA W ZWIĄZKACH TYPU $R_1R_2COHCH_2OR$

W tym rozdziale zostaną przedstawione wyniki wykazujące, że zjawisko wzrostu różnicy przes.chem. przy podwyższaniu temperatury nie jest rzadkie ani wyjątkowe o czym wydawałoby się świadczy prawie całkowity brak obserwacji tego typu w literaturze. Następną grupą związków, wśród których część wykazała wzrost $\Delta\delta/T$, są karbinole o ogólnym wzorze $R_1R_2COHCH_2OR$.

Grupy geminalne, którymi były bądź atomy wodoru grupy metylewej, bądź metyle grupy izopropylowej były różnie oddalone od centrum chiralnego, co pozwoliło na badanie nierównocенności magnetycznej w różnych aspektach. Badane związki są zebrane w tabeli 10.

Tabela 10

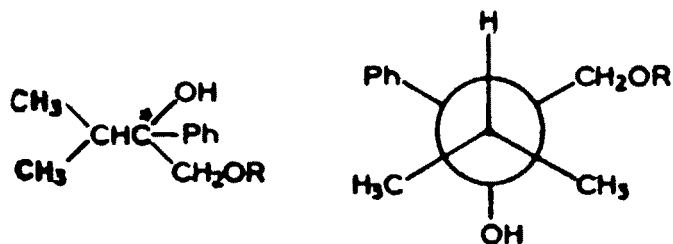
Badane związki typu $R_1R_2COHCH_2OR$

<p>23. $\begin{array}{l} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{OMe} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>24. $\begin{array}{l} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{OMe} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>25. $\begin{array}{l} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{OMe} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{1-Pr} \quad \text{OH} \end{array}$</p>	<p>27. $\begin{array}{l} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>28. $\begin{array}{l} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>29. $\begin{array}{l} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{1-Pr} \quad \text{OH} \end{array}$</p>	<p>33. $\begin{array}{l} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{OEt} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$</p>
<p>26. $\begin{array}{l} \text{t-Bu} \quad \text{CH}_2\text{OMe} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$</p>	<p>30. $\begin{array}{l} \text{cyklo-C}_3\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>31. $\begin{array}{l} \text{Et} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>32. $\begin{array}{l} \text{t-Bu} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$</p>	<p>34. $\begin{array}{l} \text{Et} \quad \text{CH}_2\text{OEt} \\ \quad \diagdown \quad / \\ \quad \text{C} \\ \quad / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$</p>

Podstawniki geminalne w poszczególnych grupach związków są usytuowane w różnych pozycjach odnośnie centrum asymetrycznego i wyniki uzyskane dla każdej z pozycji będą dyskutowane osobno.

9.1. Grupa izopropylowa sąsiadująca z asymetrycznym atomem węgla

W dwóch związkach 25 i 29 obserwowano zarówno anizochronizm jak i nierównocенność sprzężeń spinowych grup metylowych wchodzących w skład grupy izopropylowej sąsiadującej z węglem asymetrycznym. Wpływ wielkości podstawnika R na zależność różnicy przes.

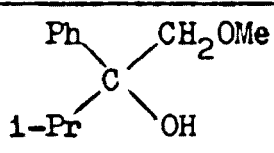


chem. $\Delta\delta$ od temperatury jest wyraźny. Ze wzrostem podstawnika R zwiększają się zmiany temperaturowe

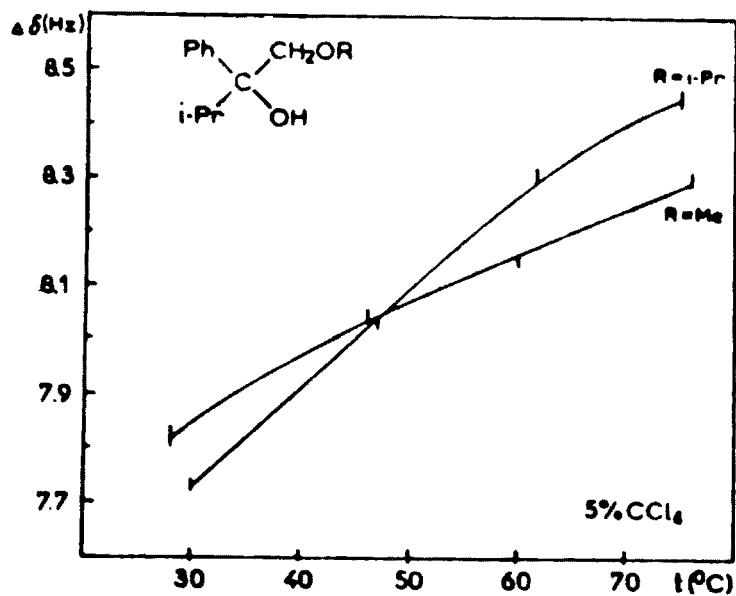
$\Delta\delta$. Wyniki są zamieszczone w tabeli 11 oraz na rys. 23.

Tabela 11

Zależność anizochronizmu metyli grupy izopropylowej sąsiadującej z węglem asymetrycznym oraz wicynalnych stałych sprzężenia od temperatury w związkach 25 i 29 /roztwory 5% w CCl_4 /

			
t	$\Delta\delta$ /Hz/	J_1 /Hz/	J_2 /Hz/
28°	7,82 ± 0,02	6,75 ± 0,02	6,77 ± 0,02
46°	8,04 ± 0,01	6,75 ± 0,02	6,77 ± 0,02
60°	8,15 ± 0,01	6,74 ± 0,01	6,75 ± 0,02
76°	8,30 ± 0,01	6,72 ± 0,01	6,77 ± 0,02

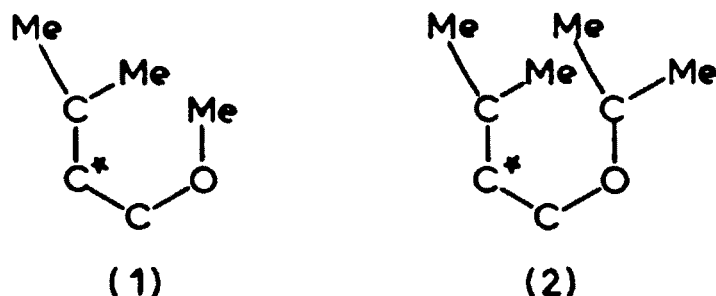
$ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{O}i\text{-Pr} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ i\text{-Pr} \quad \text{OH} \end{array} $ /29/			
t	$\Delta \delta$ /Hz/	J_1 /Hz/	J_2 /Hz/
30°	7,73 ± 0,01	6,87 ± 0,02	6,87 ± 0,02
47°	8,03 ± 0,01	6,83 ± 0,02	6,85 ± 0,02
61°	8,30 ± 0,02	6,80 ± 0,02	6,84 ± 0,02
75°	8,45 ± 0,02	6,77 ± 0,02	6,84 ± 0,02



Rys. 23. Temperaturowa zależność anizochronizmu grup metylowych izopropylu w związkach 25 i 29

Zatem wpływ na populacje poszczególnych rotamerów może występować nawet przy zmianie oddalonego podstawnika co można wytłumaczyć występowaniem części cząsteczek w konformacjach zbliżających silnie podstawnik R do badanych grup metylowych /rys. 24/.

W strukturze /2/ gdzie podstawnik R jest większy niż w strukturze /1/ oddziaływania steryczne pomiędzy geminalnymi grupami metylowy-



Rys. 24.

mi a podstawnikiem R są znacznie silniejsze, co powinno w konsekwencji rzutować na nierównocенność magnetyczną tych grup. Zaobserwowany w obu związkach wyraźny wzrost wartości $\Delta\delta$ ze wzrostem temperatury jest znacznie większy niż wzrost $\Delta\delta$ uzyskiwany przy zmniejszaniu stężenia roztworu /tabela 12/. Zatem obserwowany tem-

Tabela 12
Zależność stężeniowa $\Delta\delta$ dla roztworów w CCl_4 związku 25
w temperaturze 30°C

P	$\Delta\delta$ /Hz/	J_1 /Hz/	J_2 /Hz/
5%	$7,82 \pm 0,02$	$6,75 \pm 0,02$	$6,77 \pm 0,02$
1%	$7,88 \pm 0,02$	$6,76 \pm 0,02$	$6,77 \pm 0,02$
0,5%	$7,87 \pm 0,02$	$6,83 \pm 0,02$	$6,83 \pm 0,03$
0,1%	$7,93 \pm 0,02$	$6,83 \pm 0,02$	$6,79 \pm 0,02$

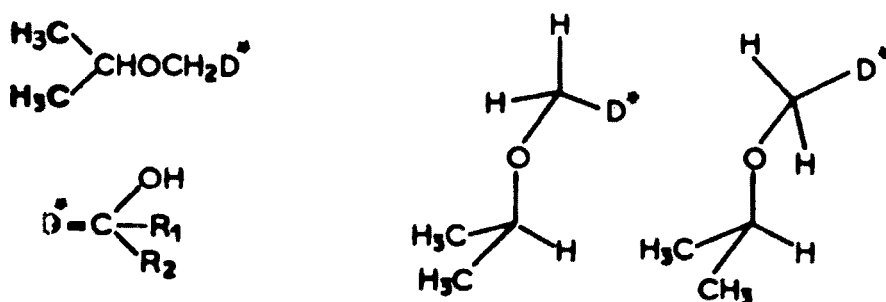
peraturowy wzrost $\Delta\delta$ pochodzi jedynie w niewielkim stopniu od rozpadu asocjatów, a w przeważającej mierze - od zjawisk związanych z izomerią rotacyjną wokół wiązania C-C.

Ta z geminalnych grup metylowych, która posiada mniejszą wartość przesunięcia chemicznego /wzgl. TMS/ nie wykazuje zależności wicynalnej stałej sprzężenia J_2 od temperatury i stężenia roztworu, natomiast druga z grup geminalnych wykazuje nieznaczne ale wyraźne malenie stałej J_1 ze wzrostem temperatury. Zatem zmiany konformacyjne w cząsteczce, będące wynikiem zmiany temperatury, powodują zmiany wartości średniej jednego z kątów H - C - C_{Me}

Gdy R = i-Pr to wartości obu wicynalnych stałych sprzężenia są większe niż wtedy gdy R = Me. Można to wytłumaczyć, podobnie jak w przypadku różnic przesunięć chemicznych, możliwością wystąpienia oddziaływań sterycznych, które są większe w strukturze /2/ niż w strukturze /1/ z rys. 24 zamieszczonego na str. 73.

9.2. Grupa izopropylowa oddzielona fragmentem -OCH₂- od asymetrycznego atomu węgla

Zbadano sześć związków /27-32/, z których trzy /28, 29 i 32/ wykazały mieralne wartości anizochronizmu grup metylowych fragmentu izopropoksylogowego /tabela 13/. Wpływ wielkości oraz anizotropii podstawników R₁ i R₂ na anizochronizm rozpatrywanych grup metylowych jest wyraźny. Gdy jednym z podstawników jest wykazujący silną anizotropię pierścień aromatyczny to widać wyraźny wzrost $\Delta\delta$ przy



Zależność anizochronizmu metyli grupy izopropoksylowej oraz wicynalnych stałych sprzężenia od temperatury w związkach 28 i 29 /roztwory 5% w CCl₄/

$ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array} $ /28/			
t	$\Delta\delta$ /Hz/	J_1 /Hz/	J_2 /Hz/
28°	1,60 ± 0,01	6,12 ± 0,01	6,11 ± 0,01
46°	1,64 ± 0,01	6,12 ± 0,01	6,11 ± 0,01
60°	1,63 ± 0,01	6,12 ± 0,01	6,10 ± 0,01
74°	1,63 ± 0,01	6,11 ± 0,01	6,11 ± 0,01
$ \begin{array}{c} \text{Ph} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{i-Pr} \quad \text{OH} \end{array} $ /29/			
t	$\Delta\delta$ /Hz/	J_1 /Hz/	J_2 /Hz/
30°	3,75 ± 0,01	6,07 ± 0,01	6,06 ± 0,01
47°	3,70 ± 0,01	6,05 ± 0,01	6,05 ± 0,01
61°	3,65 ± 0,01	6,05 ± 0,01	6,05 ± 0,01
75°	3,61 ± 0,01	6,06 ± 0,01	6,06 ± 0,01
<p>Związek</p> $ \begin{array}{c} \text{t-Bu} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array} $ /32/ wykazał różnicę $\Delta\delta \sim 0,5$ Hz porównywalną z szerokością połówkową sygnału, zatem nie można było przeprowadzić dokładnych pomiarów.			

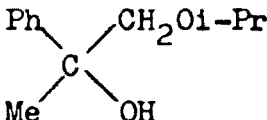
zwiększaniu objętości drugiego podstawnika: $R_2 = \text{H}$, $\Delta\delta$ -niemierzalne; $R_2 = \text{Me}$, $\Delta\delta = 1,60$ Hz; $R_2 = \text{i-Pr}$, $\Delta\delta = 3,75$ Hz. Gdy jednym z podstawników jest grupa metylowa, a drugi podstawnik również nie posiada znacznej anizotropii, efekt jest znacznie słabszy, lecz także podlega zależności zwiększenia swej wartości przy wzroście objętości R_2 :

$R_2 = \text{cyklo-C}_3\text{H}_5$, $\Delta\delta$ -niemierzalne; $R_2 = \text{Et}$, $\Delta\delta$ -niemierzalne;

$R_2 = t\text{-Bu}$, $\Delta\delta \sim 0,5$ Hz.

Wartości $\Delta\delta$ wykazują bardzo niewielką zależność temperaturową, co można wytłumaczyć tym, że już w temperaturze pokojowej populacje możliwych rotamerów są bliskie wyrównania na skutek znacznego zmniejszenia oddziaływań pomiędzy geminalnymi grupami metylowymi a pozostałym fragmentem cząsteczki, który jest oddzielony przez atom tlenu.

Nie obserwowano nierównocенności wicynalnych stałych sprzężeń spinowych oraz wyraźnego wpływu podstawników R_1 i R_2 na wartości wicynalnych stałych sprzężenia. Można stąd wysnuć wniosek, że przy znacznej odległości od centrum chiralnego i przy jednoczesnej dużej labilności konformacyjnej nie występują istotne deformacje wiązań łączących podstawniki geminalne z atomem centralnym.

Dla związku  /28/ przeprowadzono badania w roz-

puszczalnikach aromatycznych - benzenie i mezytylenie /tabela 14/.

Tabela 14

Zmiany temperaturowe parametrów widmowych metyli grupy izopropoksyłowej w rozpuszczalnikach aromatycznych dla związku 28

5% b e n z e n			
t	$\Delta\delta$ /Hz/	J_1 /Hz/	J_2 /Hz/
28°	2,01 ± 0,01	6,12 ± 0,01	6,11 ± 0,01
46°	1,90 ± 0,01	6,11 ± 0,01	6,11 ± 0,01
62°	1,78 ± 0,01	6,11 ± 0,01	6,11 ± 0,01
78°	1,71 ± 0,01	6,11 ± 0,01	6,11 ± 0,01

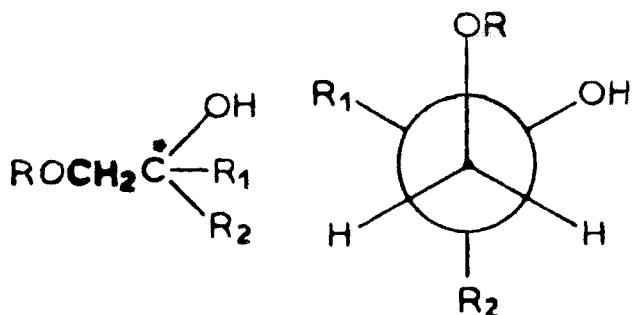
5% m e z y t y l e n			
t	$\Delta \delta$ /Hz/	J_1 /Hz/	J_2 /Hz/
27°	2,37 ± 0,01	6,09 ± 0,02	6,09 ± 0,01
59°	2,04 ± 0,01	6,11 ± 0,02	6,11 ± 0,02
90°	1,79 ± 0,01	6,11 ± 0,01	6,10 ± 0,01
121°	1,58 ± 0,01	6,11 ± 0,03	6,10 ± 0,02

Charakter zmian $\Delta \delta$ w obu rozpuszczalnikach aromatycznych jest podobny i różni się wyraźnie od wyników uzyskanych w czterochlorku węgla. Wytłumaczyć te fakty można tworzeniem się otoczki solwatacyjnej, która ulega częściowemu rozluźnieniu pod wpływem wzrostu temperatury, zaś obserwowane zmiany $\Delta \delta$ przy przejściu do rozpuszczalników aromatycznych wynikają z istnienia w cząsteczkach rozpuszczalnika prądów pierścieniowych.

Dwa związki /33 i 34/, w których grupa izopropoksylova została zastąpiona grupą etoksylova, nie wykazały nierównocенności magnetycznej protonów grupy metylenowej fragmentu etoksylowego. Wytłumaczyć tą obserwację można przez uwzględnienie faktu, że - jak to łatwo można wykazać na modelach - protony rozpatrywanej grupy metylenowej nie mogą zbliżyć się do centrum chiralnego na tak małą odległość, jak protony grup metylowych poprzednio rozpatrywanych związków.

9.3. Grupa metylenowa sąsiadująca z asymetrycznym atomem węgla

Omawiany tu fragment występuje we wszystkich związkach dyskutowanej grupy i zatem obserwacje na nim poczynione wnoszą najwięcej informacji. Dają się zauważyć pewne regularności dotyczące występowania nierównocенności magnetycznej.



Gdy jednym z podstawników przy węglu asymetrycznym jest wykazujący wyraźną anizotropię podstawnik fenyłowy /związki 23-25, 27-29 i 33/ to różnica przesunięć che-

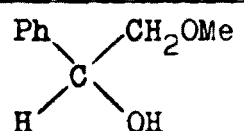
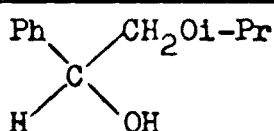
micznych posiada wartość uchwytą w doświadczeniu jedynie gdy drugim podstawnikiem jest atom wodoru /związki 23 i 27/. Zwiększenie tego podstawnika do metylu czy izopropylu powoduje zmalenie $\Delta\delta$ po niżej 3,0 Hz uniemożliwiając obserwację.

W pozostałej grupie związków jednym z podstawników jest grupa metylowa i pojawienie się mierzalnej wartości $\Delta\delta$ obserwuje się dopiero przy dużych wymiarach drugiego podstawnika alkilowego /związki 26 i 32/.

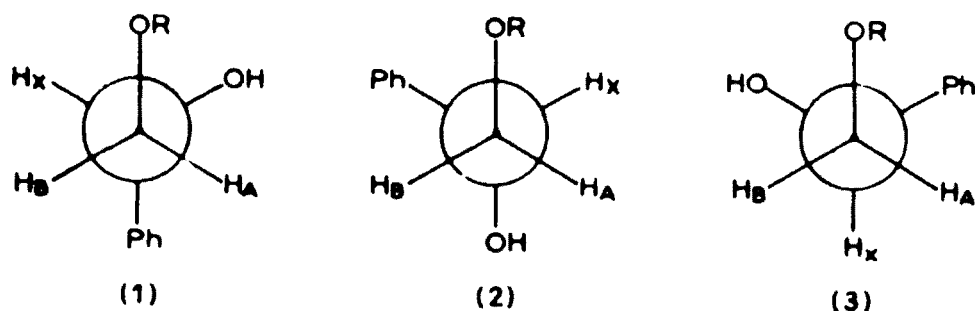
Charakterystykę doświadczalną nierównocенności magnetycznej związków 23 i 27 przedstawiono w tabeli 15. Pomiedzy wicynalnymi stałymi sprzężenia zachodzi relacja $J_{AX} > J_{BX}$. J_{AX} maleje zaś J_{BX}

Tabela 15

Zmiany temperaturowe parametrów widmowych protonów metylenowych w związkach 23 i 27 /roztwory 5% w CCl_4 , wszystkie wyniki są podane w Hz/

 /23/					 /27/				
t	$\Delta\delta$	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}	t	$\Delta\delta$	J_{AB}	J_{AX}	J_{BX}
30°	8,29	9,50	9,19	2,96	30°	14,23	9,25	9,15	3,10
53°	8,26	9,55	9,02	3,05	53°	13,37	9,32	8,98	3,14
75°	8,06	9,56	8,76	3,20	75°	12,80	9,42	8,76	3,33

rośnie przy podwyższaniu temperatury co z jednej strony pozwala przyporządkować symbole A i B odpowiednim jądrom, a z drugiej świadczy o wyrównywaniu się populacji rotamerów. Malenie J_{AX} świad-



Rys. 25.

czy o zmniejszaniu się populacji rotameru /1/; jest to prosty wniosek wynikający z zależności wartości wicynalnej stałej sprzężenia od kąta dwuściennego H-C-C-H, zwanej zależnością Karplusa^{60,62}.

Wzrost J_{BX} może świadczyć dodatkowo o zwiększaniu się populacji rotameru /2/, gdyż jest to jedyny z rotamerów, gdzie protony H_B i H_x są w położeniu trans, chociaż alternatywnie wzrost ten może wynikać również z różnic w wartościach kątów dwuściennych H_B-C-C-H_x dla rotamerów /1/ i /3/. Ze wzrostem temperatury maleje wartość $|J_{AX} + J_{BX}|$ co świadczy o wzroście populacji rotameru /3/, w którym oba protony H_A i H_B są w pozycji gauche do protonu H_x. Moduł geminalnej stałej sprzężenia J_{AB} rośnie ze wzrostem temperatury co oznacza malenie kąta H_A - C - H_B i świadczy o tym, że ze wzrostem temperatury większe podstawniki wychodzą spomiędzy protonów H_A i H_B. Zatem i te zmiany świadczą o zmniejszaniu się populacji rotameru /1/ oraz wzroście populacji rotameru /3/. Z przeprowadzonej dyskusji wynika, że najbardziej stabilnym rotamerem jest rotamer /1/ zaś najmniej stabilnym, rotamer /3/, /rys. 25/.

Proton H_A sprzężony większą z dwóch wicynalnych stałych sprzę-

zenia z protonem H_X ma mniejszą wartość przesunięcia chemicznego niż proton H_B . Można to wytłumaczyć jedynie przy założeniu, że grupa hydroksylowa w pozycji gauche powoduje znacznie słabsze odsłanianie protonu niż podstawnik fenyłowy w tej samej pozycji.

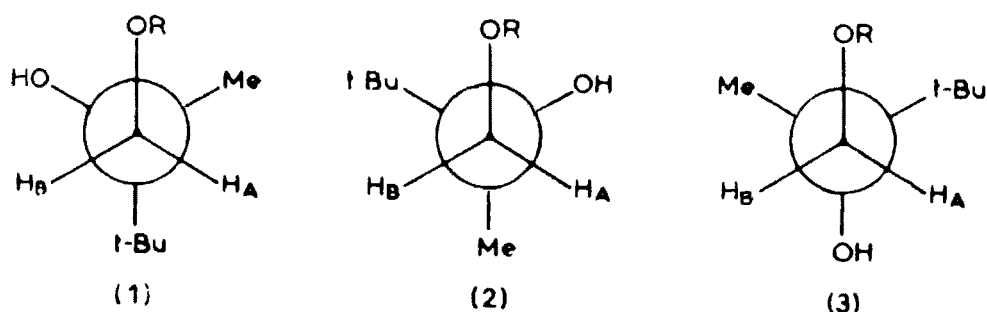
Gdy podstawnik R_2 w pierwszej z rozpatrywanych grup związków ulega zwiększeniu, tj. zamiast wodoru H_X występuje alkil, wówczas ze względu na zawadę przestrzenną stabilność odpowiednika dotychczas najmniej stabilnego rotameru /3/ znacznie wzrasta. Taka zmiana równowagi konformacyjnej prowadzi do zmniejszenia wartości poniżej granicy dostrzegalności.

Jak już wspomniano, w drugiej grupie związków rejestrowalne wartości $\Delta\delta$ obserwowano jedynie wtedy, gdy $R_2 = t\text{-Bu}$ /związki 26 i 32, wyniki w tabeli 16/. Moduł geminalnej stałej sprzężenia J_{AB}

Tabela 16
Zależność temperaturowa parametrów widmowych protonów metylenowych w związkach 26 i 32 /roztwory 5% w CCl_4 /

$\begin{array}{c} t\text{-Bu} \quad \text{CH}_2\text{OMe} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$ /26/			$\begin{array}{c} t\text{-Bu} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$ /32/		
t	$\Delta\delta$ /Hz/	J_{AB} /Hz/	t	$\Delta\delta$ /Hz/	J_{AB} /Hz/
27°	8,38 ± 0,02	8,52 ± 0,01	28°	10,08 ± 0,04	8,42 ± 0,02
46°	8,49 ± 0,02	8,57 ± 0,01	47°	10,36 ± 0,02	8,50 ± 0,02
60°	8,52 ± 0,04	8,63 ± 0,02	63°	10,45 ± 0,05	8,53 ± 0,03
76°	8,46 ± 0,03	8,72 ± 0,02			

rośnie ze wzrostem temperatury, co informuje o zmniejszaniu kąta $H_A - C - H_B$ czyli wychodzeniu dużych podstawników spośród protonów H_A i H_B . Wpływa stąd wniosek, że populacja rotameru /1/ maleje zaś populacja rotameru /3/ rośnie. Właściwe przyporządkowanie indek-



Rys. 26.

sów A i B odpowiednim protonom wynika z faktu, że tylko jeden z nich $/H_B/$ wykazuje stałą sprzężenia dalekiego zasięgu do protonów grupy metylenowej przy węglu asymetrycznym $/J \sim 0,5 \text{ Hz}/$, która nie wykazała istotnych zmian w funkcji temperatury i przy zmianie podstawnika R; tylko w konformacji /1/ istnieje możliwość koplanarnego ustawienia czterech wiązań oddzielających sprzężone protony, co jest warunkiem wystąpienia stałej sprzężenia o wartości tak znacznej jak obserwowana⁶⁵, /rys. 26/.

Proton H_B jest silniej odsłaniany niż proton H_A gdyż w rotamerze /1/ o największej populacji powodująca odsłanianie grupa hydroksylowa znajduje się w pozycji gauche do protonu H_B zaś w pozycji trans do protonu H_A . Ze wzrostem temperatury zachodzi wzrost $\Delta\delta$, lecz wzrost $\Delta\delta$ jest obserwowany także przy zmniejszaniu stężenia /tabela 17/. W przypadku gdy $R = \text{Me}$, $\Delta\delta_{\text{dil}}$ osiąga większą wartość niż największa wartość $\Delta\delta$ uzyskana z badań temperaturowych, natomiast gdy $R = \text{i-Pr}$ sytuacja jest odwrotna $\Delta\delta_{\text{dil}} = 10,25 \text{ Hz}$ zaś $\Delta\delta/63^\circ\text{C}/ = 10,45 \text{ Hz}$. Z wyników tych można wnosić, że rozpad asocjatów powoduje wzrost $\Delta\delta$, lecz efekt ten może się nakładać na efekt wzrostu $\Delta\delta$ wywołany czynnikami wewnątrzcząsteczkowymi.

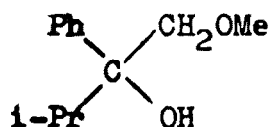
Tabela 17

Zależność stężeniowa parametrów widmowych grupy metyle-
nowej dla roztworów w CCl_4 związków 26 i 32 w tempera-
turze 28°C

$\begin{array}{c} \text{t-Bu} \quad \text{CH}_2\text{OMe} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$ /26/			$\begin{array}{c} \text{t-Bu} \quad \text{CH}_2\text{Oi-Pr} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \text{OH} \end{array}$ /32/		
P	$\Delta\delta$ /Hz/	J_{AB} /Hz/	P	$\Delta\delta$ /Hz/	J_{AB} /Hz/
5%	$8,31 \pm 0,04$	$8,48 \pm 0,02$	5%	$10,05 \pm 0,04$	$8,41 \pm 0,02$
1%	$8,68 \pm 0,04$	$8,46 \pm 0,02$	1%	$10,16 \pm 0,04$	$8,46 \pm 0,02$
0,5%	$8,69 \pm 0,04$	$8,48 \pm 0,02$	0,5%	$10,20 \pm 0,04$	$8,47 \pm 0,02$
0,1%	$8,77 \pm 0,04$	$8,46 \pm 0,02$	0,1%	$10,25 \pm 0,04$	$8,50 \pm 0,02$

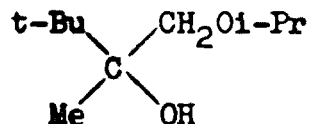
9.4. Badania ^{13}C MRJ geminalnych atomów węgla grupy izopropylowej

Dla dwóch z dyskutowanych powyżej związków /25 i 32/ wykona-
no widma MRJ jąder ^{13}C . W przypadku związku



/25/ obserwowano różnicę przesunięć chemicznych

atomów węgla grupy izopropylowej, która wynosiła 0,6 ppm. W widmie
MRJ jąder ^1H ta różnica wynosiła 0,13 ppm. W przypadku związku



/32/ grupa izopropylowa jest znacznie bardziej

oddalona od centrum chiralnego niż w pierwszym z omawianych zwią-
ków. Tutaj w MRJ jąder ^{13}C $\Delta\delta = 0,1$ ppm, zaś w MRJ jąder ^1H
była rzędu szerokości połówkowej sygnałów grup metylowych, $\Delta\delta$
 $\sim 0,01$ ppm.

W obu przypadkach różnica przesunięć chemicznych atomów węgla geminalnych grup metylowych jest większa niż $\Delta\delta$ atomów wodoru tych samych grup. Dowodzi to większej podatności przesunięć chemicznych węgla ^{13}C na oddziaływanie centrum chiralnego niż ma to miejsce w przypadku protonów. Zarówno w ^{13}C MRJ jak i w ^1H MRJ bezwzględna wartość różnicy przes. chem. maleje ze wzrostem odległości od centrum chiralnego.

10. ANIZOCHRONIZM GRUP METYLOWYCH W ZWIĄZKACH TYPU



Opublikowane dotychczas obserwacje anizochronizmu grup mety-
lowych wchodzących w skład większych ugrupowań dotyczyły jedynie
geminalnych grup metoksyowych⁴¹ lub etoksyowych⁴². Wartości róż-
nic przesunięć chemicznych były małe /nie większe niż 0,1 ppm/.

Badania dwóch związków $\begin{matrix} Br \\ \diagdown \\ CHCH/OMe/2 \\ \diagup \\ Me \end{matrix}$ /33/ oraz $\begin{matrix} Br \\ \diagdown \\ CHCH/OMe/2 \\ \diagup \\ Et \end{matrix}$ /34/ potwierdziły tą obserwację /tabela 18/. Małe

Tabela 18

Zależność temperaturowa różnicy przes.chem. sygnałów meto-
ksyowych związków 33 i 34 /roztwory 5% CCl₄/

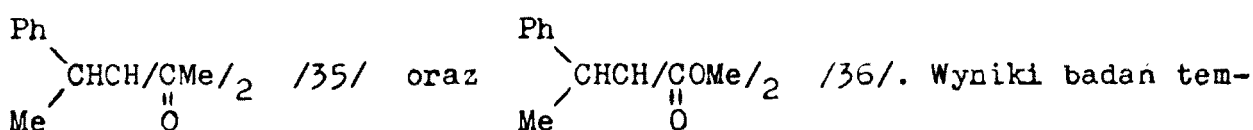
$\begin{matrix} Br \\ \diagdown \\ CHCH/OMe/2 \\ \diagup \\ Me \end{matrix}$ /33/		$\begin{matrix} Br \\ \diagdown \\ CHCH/OMe/2 \\ \diagup \\ Et \end{matrix}$ /34/	
t	$\Delta\delta$ /Hz/	t	$\Delta\delta$ /Hz/
-18°	1,67 ± 0,01	-18°	1,25 ± 0,01
4°	1,67 ± 0,01	4°	1,18 ± 0,01
28°	1,62 ± 0,01	27°	1,08 ± 0,01
50°	1,59 ± 0,01	50°	1,05 ± 0,01
71°	1,55 ± 0,01	71°	1,02 ± 0,01

wartości różnicy przes. chem. $\Delta\delta$ tłumaczy większa odległość mety-
li od fragmentu chiralnego niż w przypadku geminalnych grup mety-
lowych zaś małe zmiany $\Delta\delta$ w zależności od temperatury znajdują
wytlumaczenie w tym, że grupy metoksyowe nie stanowią istotnej
zawady przestrzennej.

Wprowadzenie do grup geminalnych grupy karbonylowej jako frag-
mentu oddzielającego metyl od atomu centralnego powinno zdecydowa-

nie zwiększyć oddziaływania grup geminalnych z podstawnikami przy sąsiednim atomie węgla, a także wprowadzić możliwość oddziaływania pomiędzy samymi grupami geminalnymi i w rezultacie rzutować na anizochronizm metyli.

W celu potwierdzenia powyższych rozważań a także przeprowadzenia pierwszej próby obserwacji anizochronizmu metyli wchodzących w skład grup acetylowych i karbometoksylowych wykonano badania następujących związków:



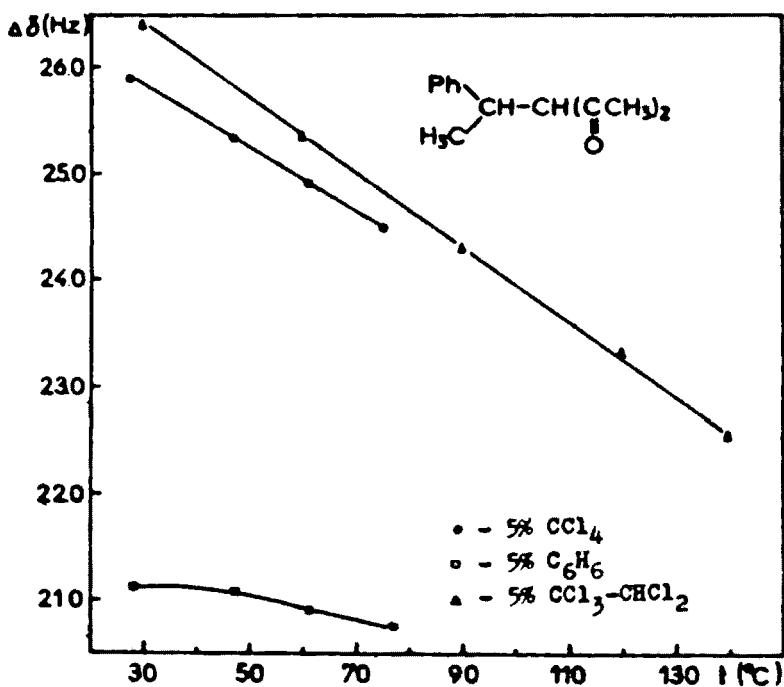
peraturowych w trzech rozpuszczalnikach przedstawiono w postaci liczbowej w tabeli 19, zaś w postaci graficznej na rysunkach 27 i 28.

Tabela 19

Zależności temperaturowe różnicy przes. chem. sygnałów metylowych w związkach 35 i 36 /wszystkie roztwory są 5%/

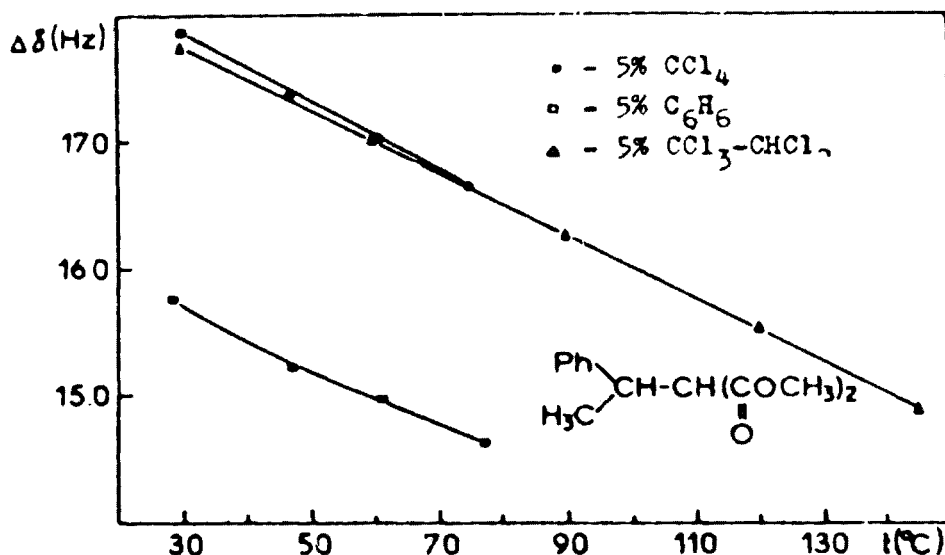
$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{CHCH/CMe/}_2 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \quad /35/$					
CCl ₄		C ₆ H ₆		CCl ₃ CHCl ₂	
28°	25,89 ± 0,02	28°	21,12 ± 0,02	30°	26,42 ± 0,02
47°	25,34 ± 0,01	47°	21,08 ± 0,01	60°	25,35 ± 0,03
61°	24,92 ± 0,03	61°	20,89 ± 0,02	90°	24,31 ± 0,02
75°	24,49 ± 0,01	77°	20,76 ± 0,02	120°	23,29 ± 0,03
				140°	22,54 ± 0,01

$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{CHCH} / \text{C(=O)Me} / 2 \\ \diagup \\ \text{Me} \end{array} \quad /36/$					
CCl_4		C_6H_6		$\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$	
30°	$17,87 \pm 0,01$	28°	$15,76 \pm 0,02$	30°	$17,74 \pm 0,02$
47°	$17,37 \pm 0,01$	47°	$15,22 \pm 0,01$	60°	$17,03 \pm 0,02$
61°	$17,03 \pm 0,03$	61°	$14,98 \pm 0,02$	90°	$16,27 \pm 0,02$
75°	$16,65 \pm 0,02$	77°	$14,63 \pm 0,02$	120°	$15,54 \pm 0,02$
				145°	$14,87 \pm 0,03$



Rys. 27. Zależność $\Delta \delta / T$ w różnych rozpuszczalnikach dla związku 35

Zestawienie uzyskanych wartości różnic przes.chem. z wartościami uzyskanymi przez Whitesides'a, Holtza i Roberta²⁴ dla ana-



Rys. 28. Zależność $\Delta\delta/T$ w różnych rozpuszczalnikach dla związku 36

logicznego związku, który różnił się od badanych tym, że grupami geminalnymi były bezpośrednio metyle, wskazuje, że obecność fragmentu $C=O$ w grupach geminalnych prowadzi do znacznego zwiększenia wartości $\Delta\delta$ /tabela 20/.

G	Me	CMe O	COMe O
CCl_4	10,9 ²⁴	25,9	17,9
C_6H_6	8,0 ²⁴	21,1	15,8

Tabela 20
Różnice przes.chem.sygnałów metylowych w związkach typu

$$\begin{array}{c} \text{Ph} \quad \quad \text{G} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{CHCH} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me} \quad \quad \quad \text{G} \end{array}$$
 w temperaturze pokojowej /wyniki są podane w Hz/.

Zjawisko to jest konsekwencją zwiększenia przeszkód w rotacji zarówno wokół wiązań pomiędzy atomem centralnym a grupami karbonylowymi jak i wokół wiązania pomiędzy atomem centralnym a atomem asymetrycznym. Przejście od geminalnych grup acetylowych do geminalnych grup karbometoksylowych powoduje zmniejszenie wartości $\Delta\delta$, która jednak nadal pozostaje większa niż w przypadku grup metylo-

wych. Zmniejszenie wartości $\Delta\delta$ jest w tym przypadku związane ze zwiększeniem odległości pomiędzy grupami metylowymi a centrum chiralnym, aczkolwiek jak wskazują wyniki podane w tabeli 20, nadal czynniki różnicujące metyle a wprowadzone przez grupy karbonylowe odgrywają większą rolę niż zwiększenie odległości do centrum chiralnego. O silnych przeszkodach przestrzennych w cząsteczce świadczą również znaczne zmiany występujące w zależności temperaturowej $\Delta\delta/T$.

Powyższe wyniki świadczą o bardzo ważnej roli jaką odgrywa w zjawisku anizochronizmu budowa grup geminalnych i oddziaływania tych grup lub ich fragmentów z pozostałą częścią cząsteczki oraz pomiędzy sobą.

11. P O D S U M O W A N I E

1. Usystematyzowano i przeanalizowano zależności teoretyczne związane ze zjawiskiem nierównocенności magnetycznej grup geminalnych.

Rozszerzono koncepcje Mislowa i Rabana¹ dotyczące stereochemii fragmentów cząsteczek sztywnych na cząsteczki, w których zachodzą ruchy wewnątrzcząsteczkowe.

Przewidziano i zaobserwowano wpływ optycznie czynnego rozpuszczalnika na zróżnicowanie parametrów widmowych enancjotopowych grup geminalnych.

2. Określono najmniejsze mierzalne wartości anizochronizmu oraz nierównocенności sprzężeń spinowych w zależności od typu układu spinowego, którego składową /lub całość/ stanowią grupy geminalne.

3. Podjęto próbę bezpośredniej obserwacji wewnętrznej różnicy przes.chem. w pochodnych acetylenowych, a jej niepowodzenie wyjaśniono analizując czynniki strukturalne badanych związków.

4. Przedyskutowano na przykładzie grup związków o ogólnych wzorach $RCHOHCNO_2/Me_2$, $RCH/OCHO/C/NO_2/Me_2$ oraz $R_1R_2C/OH/CH_2OR$ wpływ asymetrycznego atomu węgla na nierówn.magn. różnych grup geminalnych /atomy węgla i wodoru grup metylowych oraz atomy wodoru w grupie metylenowej/ usytuowanych w różnych odległościach od tego atomu, a także zależność nierówn.magn. od anizotropii i wielkości podstawników przy asymetrycznym atomie węgla. Uzyskane wyniki dowodzą obecności różnej od zera wewnętrznej różnicy przes.chem. a także pozwalają stwierdzić występowanie pewnych prawidłowości charakteryzujących nierówn.magn.

Rozpad asocjatyw związanych międzycząsteczkowym wiązaniem wodorowym w przypadku karbinoli zazwyczaj prowadzi do wzrostu różnicy przes.chem. i regularność ta występuje także w innych grupach karbinoli.

Zwiększenie różnic pomiędzy własnościami grup geminalnych a trzeciej z grup przy atomie centralnym zazwyczaj prowadzi do zwiększenia nierównocенności magnetycznej.

Wzrost modułu różnicy przes.chem. przy wzroście temperatury jest bardziej powszechny niż dotychczas przypuszczano.

Wydaje się, że liczne obserwacje wzrostu modułu $\Delta\delta$ w karbinolach oraz ich formylowych pochodnych są konsekwencją obecności przy atomie chiralnym silnie anizotropowej grupy stanowiącej małą zawadę przestrzenną /OH lub OCHO/. Tym niemniej zależność pomiędzy anizochronizmem grup geminalnych a objętością i anizotropią podstawników przy centrum chiralnym jest problemem na tyle złożonym, że uogólnienia należy traktować z ostrożnością; w zależności od struktury, podobne zmiany strukturalne mogą wywołać zmiany $\Delta\delta$ idące w przeciwnych kierunkach.

5. Dokonano pierwszej obserwacji anizochronizmu grup metylowych wchodzących w skład bardziej złożonych grup geminalnych zawierających także ugrupowanie karbonylowe. Stwierdzono, że obecność tego ugrupowania w grupach geminalnych zwiększa oddziaływanie tych grup między sobą oraz z pozostałymi fragmentami cząsteczki prowadząc w rezultacie do znacznego zwiększenia wartości anizochronizmu w porównaniu z innymi grupami geminalnymi zawierającymi metyle. Dokonano również obserwacji anizochronizmu geminalnych atomów węgla metyli wchodzących w skład grup izopropylowych. Uzyskane wyniki zestawiono z tymi, które otrzymano z protonowego rezonansu magnetycznego.

12. CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

12.1. Otrzymanie badanych związków

Związki 1-6 otrzymano metodą podaną przez Heilbrona, Jonesa i Lacey'a⁶⁹ a ich dane fizyczne są zebrane w tabeli 21.

Tabela 21

Dane fizyczne związków typu $R_1R_2COHC CCH_2OMe$

Związek	t.wrz. °C/mmHg
1	115/23
2	101/12
3	95/12
4	130/18
5	144/18
6	72/1,5

Otrzymywanie związków 7-15 opisano w pracy Dąbrowskiego, Ejcharta i Biernackiego³. Dane fizyczne tych związków oraz ich analizy elementarne przedstawione są w tabeli 22.

Tabela 22

Dane fizyczne i wyniki analiz związków typu $RCHOHC/NO_2/Me_2$

Związek	tt. lub t.wrz. °C °C/mmHg	Analiza %	
		obl. N	znal. N
7	96/5	-	-
8	106/8	8,58	8,65
9	63	7,18	7,18
10	50-50,5	6,69	6,73
11	86,5-87,5	6,10	6,15
12	75,5-77	6,10	6,00
13	97,5-98,5	5,11	4,99
14	107/0,02	6,10	6,18
15	68-73/0,03	7,56	7,81

Związki 23-34 otrzymano posługując się przepisami podanymi przez de Bottona⁷⁰. Dane dla tych związków są zebrane w tabeli 23.

Tabela 23

Dane fizyczne oraz wyniki analiz związków
typu $R_1R_2COHCH_2OR$

Związek	t.wrz. °C/mmHg	A n a l i z a, %			
		obliczone		znalezione	
		C	H	C	H
23	90-92/1,5	-	-	-	-
24	66/0,4	72,28	8,43	72,87	8,54
25	110-112/15	-	-	-	-
26	43-44/12	65,75	12,33	65,64	12,43
27	80/0,15	-	-	-	-
28	68/0,2	74,22	9,28	74,21	9,55
29	132-134/16	-	-	-	-
30	68-70/12	-	-	-	-
31	56-58/14	65,75	12,33	66,10	12,48
32	63-64/10	68,96	12,64	68,85	12,64
33	86/1,5	73,33	8,89	73,10	9,03
34	58/20	-	-	-	-

Pochodne formylowe nitroalkoholi /związki 16-22/ oraz związków 2, 3 i 5 /te pochodne formylowe nie posiadają numerów/ otrzymano wg podanego przepisu.

0,006 mola odpowiedniego alkoholu rozpuszczono w 15 ml suchej pirydyny i ochłodzono do temperatury 0°C. Następnie utrzymując temperaturę, wkroplono 20 ml uprzednio przygotowanego⁷¹ mieszanego bezwodnika mrówkowoctowego. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną pozostawiono przez 48 godz. w temperaturze -5°C. Następnie wylano do 100 ml wody i ekstrahowano eterem. Wyciąg eterowy przemyto kilkakrotnie wodą i wysuszono nad siarcza-

nem magnezowym. Po odpędzeniu rozpuszczalnika otrzymany produkt oczyszczono przez destylację.

Dane dla związków 16-22 znajdują się w tabeli 24.

Tabela 24

Dane fizyczne i wyniki analiz związków typu
 $RCH/OCHO/C/NO_2/Me_2$

Związek	t.wrz. °C/mmHg	Analiza, %	
		obl. N	znal. N
16	75-77/0,8	8,00	7,74
17	118-120/1	6,28	5,97
18	136-138/0,9	5,91	6,00
19	tt.86-87	5,44	5,50
20	104-6/0,02	5,44	5,42
21	108-9/0,01	5,44	5,47
22	74-75/0,005	6,57	6,75

12.2. Otrzymanie danych widmowych i ich opracowanie

Wszystkie widma 1H MRJ rejestrowano na spektrometrze 60 MHz firmy Varian typ HA-60/IL. W przypadku roztworów w czterochlorku węgla lub innym rozpuszczalniku, który nie posiadał silnego pojedynczego sygnału /np. aceton - d_6 /, jako sygnału stabilizacji protonowej używano czterometylosilanu /TMS/. W pozostałych przypadkach /benzen, bromoform/ jako sygnał stabilizacji protonowej był wykorzystywany sygnał rozpuszczalnika. Rejestracja fragmentu widma zawierającego badane sygnały była przeprowadzana przy rozciągnięciu skali 1 Hz - 1 cm lub 1 Hz - 0,5 cm z prędkością 1 - 5 Hz/s. Skala była dodatkowo kalibrowana przy użyciu przelicznika Hewlett-Packard Mod. 521C. Każdorazowo sprawdzano, czy rejestracja zachodzi przy mocy generatora poniżej poziomu nasycenia. Badania

temperaturowe przeprowadzono przy pomocy urządzenia do zmiennych temperatur V-4341. Kalibrację urządzenia przeprowadzano przy pomocy wzorcowych próbek metanolu /dla temperatur poniżej temperatury pokojowej/ oraz glikolu etylenowego /dla temperatur powyżej temperatury pokojowej/. Błąd nastawu temperatury dla wszystkich temperatur różnych od pokojowej wynosi $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Widma roztworów znacznie rozcieńczonych były rejestrowane przy użyciu akumulatora sygnałów Varian C-1024. Sygnały otrzymywane bezpośrednio przy pomocy spektrometru były rejestrowane wielokrotnie /co najmniej 8 razy/. Pomiar odległości pomiędzy sygnałami przeprowadzano przy pomocy suwmiarki z dokładnością odczytu 0,01 cm. Obliczano średnią arytmetyczną oraz błąd średni kwadratowy, który następnie mnożono przez odpowiedni dla ilości pomiarów współczynnik t-Studenta przy założeniu prawdopodobieństwa równego 0,95. Taką procedurę stosowano gdy bezpośredni pomiar odległości sygnałów dawał wartości $\Delta \delta$ lub J.

Przy analizie układu AB, różnica przes.chem. $\Delta \delta_{AB}$ jest funkcją dwóch odległości pomiędzy sygnałami: A i J;

$\Delta \delta_{AB} = \sqrt{A + J^2} - J^2$. Wtedy błąd $\Delta / \Delta \delta_{AB}$ obliczano ze wzoru

$$\Delta \Delta \delta_{AB} / \Delta \delta_{AB} = \frac{A \cdot \Delta J + J / \Delta A}{\Delta \delta_{AB}} .$$
 Układy trójspinowe /ABX/ rejestrowano

dziesięciokrotnie przy pomocy akumulatora sygnałów i uzyskany zapis uwzględniający uśrednienia położenia sygnałów wynikające z fluktuacji pola magnetycznego oraz niestabilności generatora służył do wyznaczenia odległości pomiędzy poszczególnymi liniami układu, które obarczone były tylko błędem dokładności odczytu. Analizę tych układów przeprowadzono na dwóch drogach; rozwiązując ściśle wyrażenia opisujące zależności w układzie ABX albo numerycznie, traktując układ jako ABC. Stosowanie przybliżenia ABX

było uzasadnione, gdyż $\left| \frac{J_{AX}}{\delta_A - \delta_X} \right| \approx 0,1$ oraz $\left| \frac{J_{BX}}{\delta_B - \delta_X} \right| \approx 0,04$

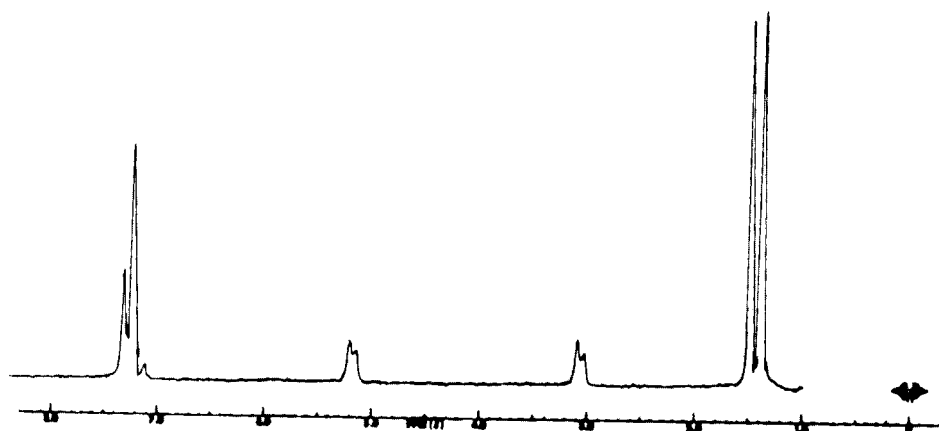
zaś wystarczające do stosowania takiego przybliżenia jest wystąpienie stosunku $J/\Delta\delta \leq 0,1$. Analiza typu ABX pozwala określić różnicę przes.chem. $\Delta\delta_{AB}$ z błędem rzędu 0,05 - 0,08 Hz, wicynalne stałe sprzężenia J_{AX} i J_{BX} z błędem rzędu 0,10 - 0,16 Hz oraz geminalną stałą sprzężenia J_{AB} z błędem rzędu 0,03 - 0,04 Hz.

Rozwiązania numeryczne układu ABC dawały wyniki, które były obciążone większymi błędami: $\Delta\delta_{AB}$ błędem $\sim 0,4$ Hz, J_{AB} błędem $\sim 0,1$ Hz oraz J_{AX} i J_{BX} błędami $\sim 0,2$ Hz. Przyczyną większych błędów w metodzie, która wydaje się być dokładniejsza, była inna procedura rozwiązywania układu. W analizie układu ABX jako jeden z parametrów przejściowych uzyskiwano wartości $\Delta\delta_{AB}$ zaś J_{AB} odczytywano bezpośrednio jako odległość pomiędzy liniami widma.

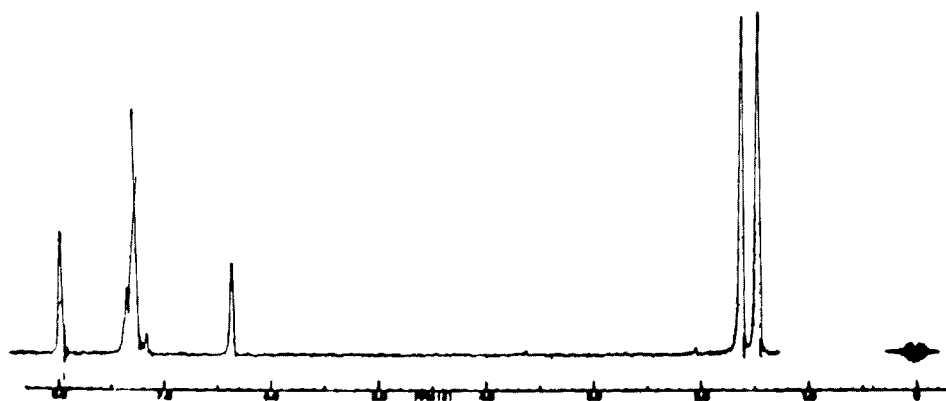
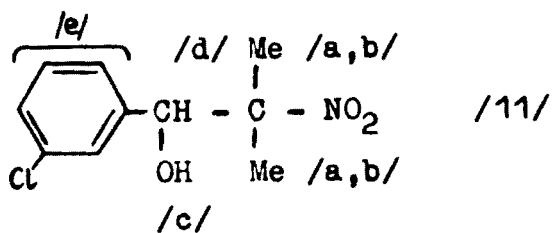
W analizie układu ABC, wartości $\Delta\delta_{AB}$ otrzymuje się poprzez wartości δ_A i δ_B , które są wyznaczane mniej dokładnie gdyż podobnie jak J_{AB} są złożonymi funkcjami położenia wielu linii. Jedynie wicynalne stałe sprzężenia w obu procedurach są wyznaczane z podobnymi błędami.

12.3. Widma MRJ wybranych związków

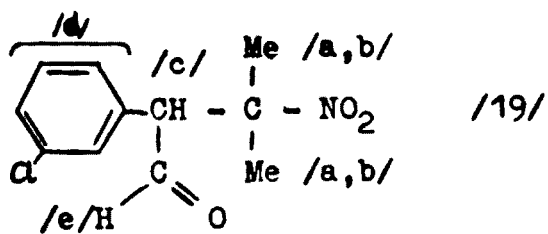
W rozdziale tym zamieszczone są pełne widma ośmiu spośród badanych związków wraz z dokonaniem przypisań wszystkich sygnałów odpowiednim grupom. Wybrane związki wykazują cechy charakterystyczne dla wszystkich związków z danej grupy. Przesunięcia chemiczne podane są w skali δ w ppm / $\delta_{TMS} = 0$.



- /a/ 1,38
- /b/ 1,50
- /c/ 3,07
- /d/ 5,17
- /e/ 7,12-7,32

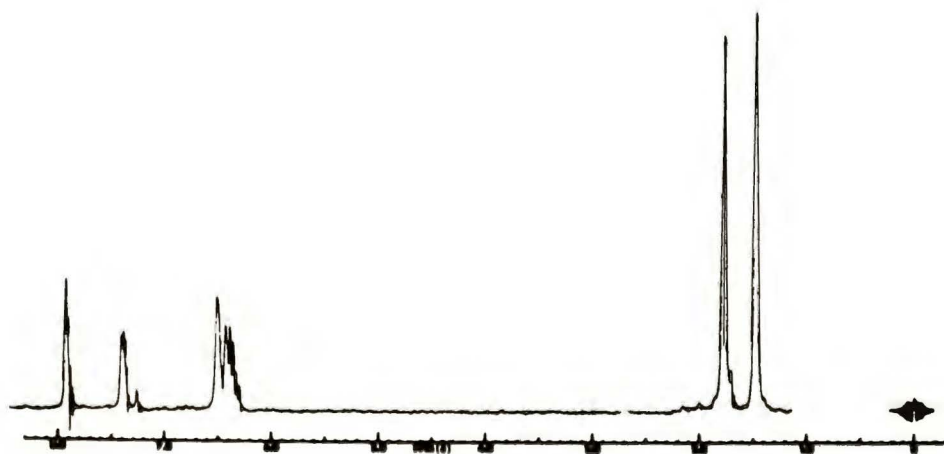
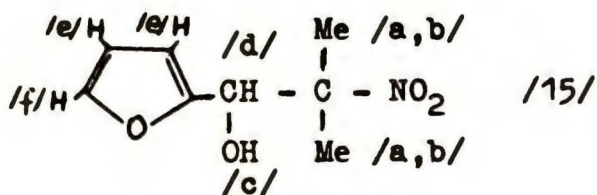


- /a/ 1,47
- /b/ 1,62
- /c/ 6,33
- /d/ 7,12-7,32
- /e/ 7,93

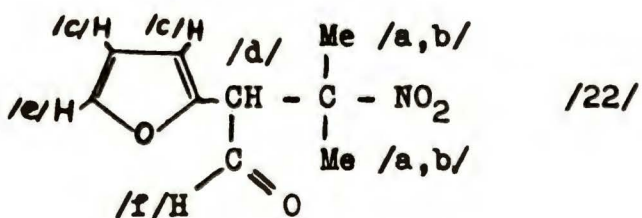


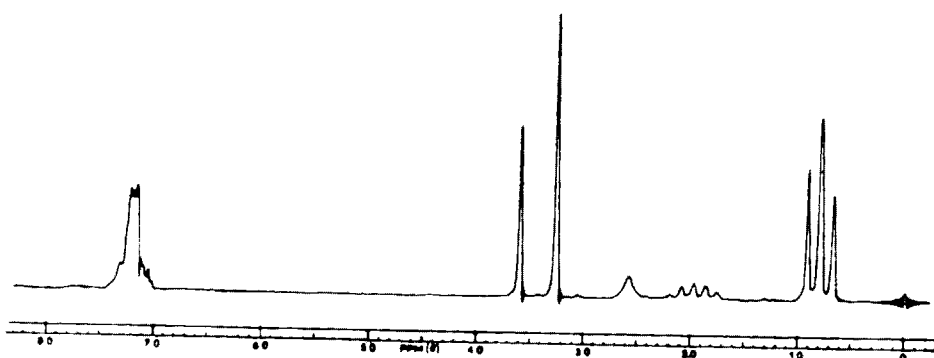


/a/	1,45
/b/	1,57
/c/	3,13
/d/	5,15
/e/	6,28
/f/	7,27

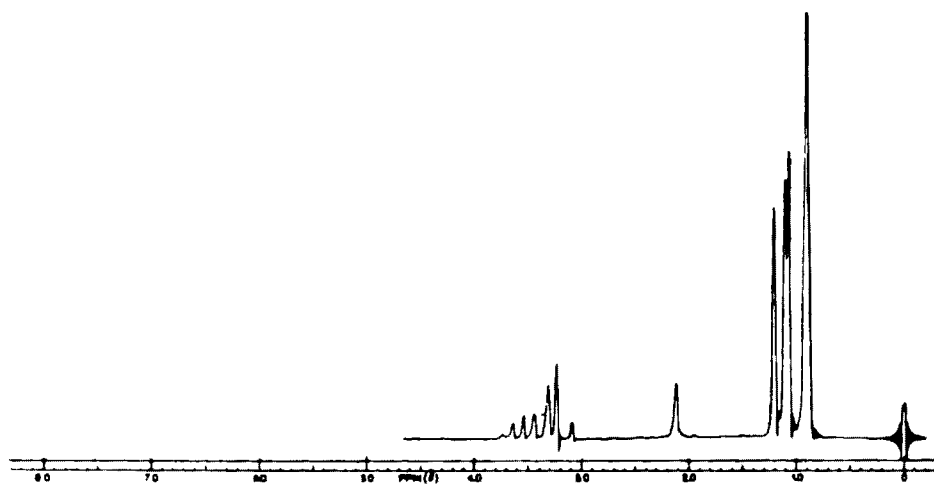
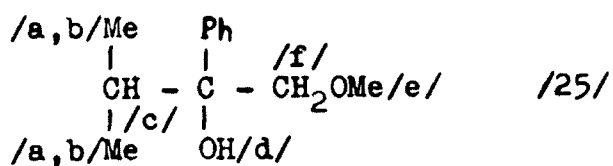


/a/	1,48
/b/	1,77
/c/	6,27-6,43
/d/	6,47
/e/	7,35
/f/	7,88

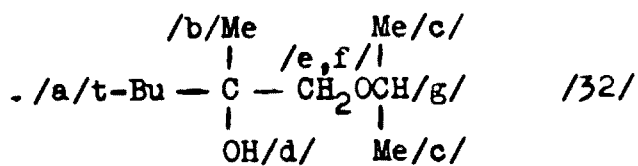




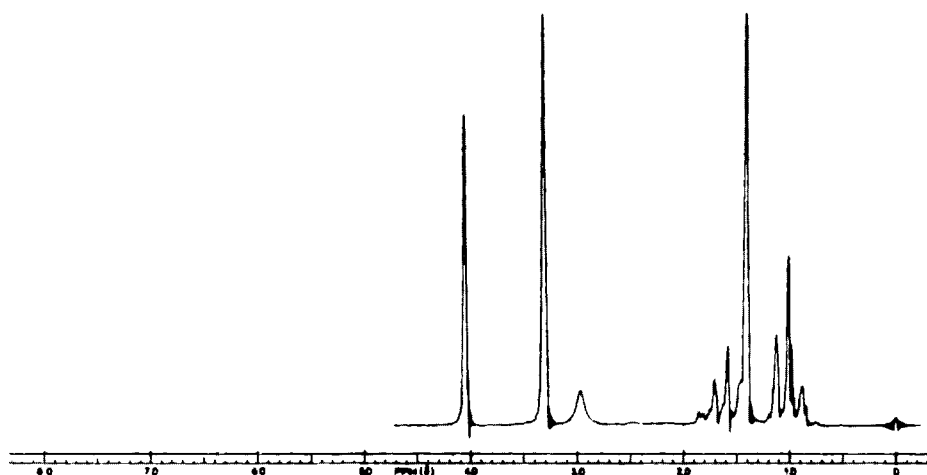
/a/	0,73
/b/	0,87
/c/	1,97
/d/	2,57
/e/	3,25
/f/	3,58
/g/	7,05-7,32



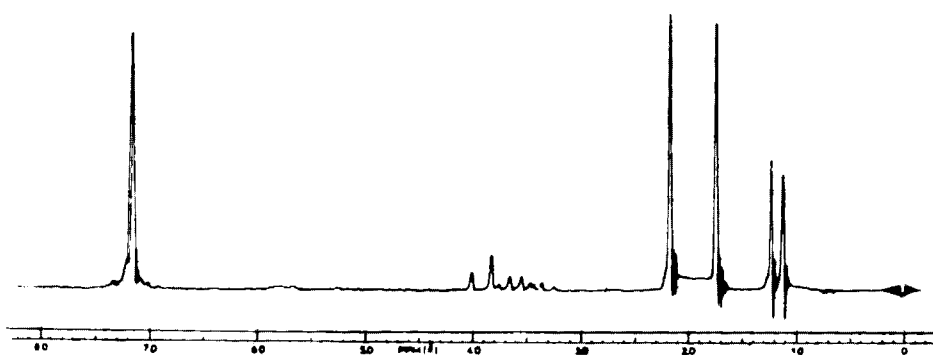
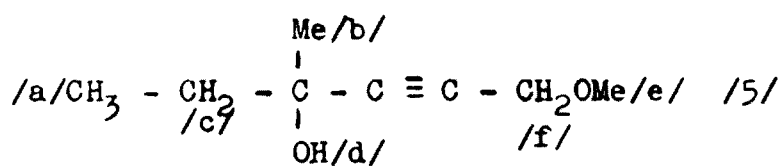
/a/	0,92
/b/	1,07
/c/	1,15
/d/	2,12
/e/	3,18
/f/	3,35
/g/	3,55



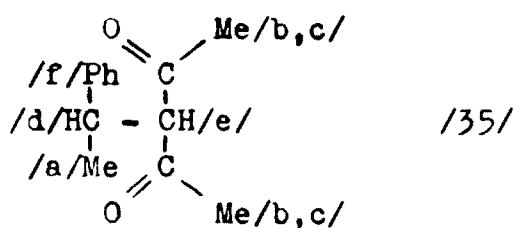
- 99 -



/a/	1,00
/b/	1,40
/c/	1,63
/d/	2,97
/e/	3,32
/f/	4,05



/a/	1,17
/b/	1,75
/c/	2,17
/d/	3,53
/e/	3,90
/f/	~7,15



13. L I T E R A T U R A

1. K.Mislow i M.Raban w "Topics in stereochemistry" vol.1 Interscience 1967 str.1
2. M.G.Barlow i K.W.Cheung - Chem.Comm., 1969, 870
3. J.Dąbrowski, A.Ejchart i W.Biernacki - Org.Mag.Res., /w druku/
4. R.Le Goaller, J.L.Pierre i P.Arnaud - Org.Mag.Res., 1,337 /1969/
5. A.Ejchart i J.Jurczak - dane niepublikowane
6. Ch.S.Johnson jr w "Advances in M R" vol.1 Academic Press 1965 str. 33
7. J.A.Pople - Mol.Phys., 1, 1/1958/
8. R.A.Newmark i C.H.Sederholm - J.Chem.Phys., 39, 3131 /1963/
9. E.L.Eliel w "Stereochemistry of carbon compounds" McGraw-Hill 1962 wyd.ros. 1965
10. G.Binsch w "Topics in stereochemistry" vol.3 Interscience 1968, str. 97
11. H.Kessler - Angew.Chem.int.ed., 9, 219 /1970/
12. H.S.Gutowsky, G.G.Belford i P.E.Mc Mahon - J.Chem.Phys., 36, 3353 /1962/
13. R.R.Dean i J.Lee - Trans.Faraday Soc., 65, 1 /1969/
14. S.Gladstone, K.J.Laidler i H.Eyring w "The rate of rate processes" 1941 wyd.ros. 1948
15. K.K.Deb - J.Phys.Chem., 71, 3095 /1967/
16. G.Govil i H.J.Bernstein - J.Chem.Phys., 47, 2818 /1967/
17. R.J.Abraham i G.Gatti - J.Chem.Soc.B, 1969, 961
18. S.Mizushima w "Structure of molecules and internal rotation" Academic Press 1954 wyd.ros. 1957
19. R.J.Abraham, L.Cavalli i K.G.R.Pachler - Mol.Phys., 11, 471 /1966/
20. R.J.Abraham, K.G.R.Pachler i P.L.Wessels - Z.phys.Chem.Neue Folge 58, 17 /1968/
21. K.G.R.Pachler i P.L.Wessels - J.Mol.Struct., 3, 207 /1969/
22. J.S.Schug, P.E.Mc Mahon i H.S.Gutowsky - J.Chem.Phys., 33, 843 /1960/
23. T.D.Alger, H.S.Gutowsky i R.L.Vold - J.Chem.Phys., 47 /3130 /1967/

24. G.M. Whitesides, D. Holtz i J.D. Roberts - J.A.C.S., 86, 2628 /1964/
25. M. Raban - Tetr. Lett., 1966, 3105
26. M.L. Martin i G.J. Martin - Bull. Soc. chim. France 1966, 2117
27. M. van Gorkom i G.E. Hall - Quart. Rev., 22, 14 /1968/
28. J.L. Pierre i P. Arnaud - Bull. Soc. chim. France 1969, 2868
29. H.W. Gibson - Tetr. Lett., 1968, 5549
30. H. Ogura, Y. Arata i S. Fujiwara - J. Mol. Spectr., 23, 76 /1967/
31. W.F. Reynolds i D.J. Wood - Can. J. Chem., 47, 1295 /1969/
32. R.R. Fraser i P. Hanbury - Can. J. Chem., 45, 1485 /1967/
33. M.L. Martin, R. Mantione i G.J. Martin - Tetr. Lett., 1967, 4809
34. M.L. Martin, F. Lefevre i G.J. Martin - Org. Mag. Res., 1, 19 /1969/
35. J.C. Randall, J.J. Leskey III, P. Smith i M.E. Hobbs - J.A.C.S. 86, 3229 /1964/
36. M. Brink - Tetr. Lett., 1969, 4055
37. T.S. Sorensen - Can. J. Chem., 45, 1585 /1967/
38. S. Seltzer i G. Mylonakis - J. Phys. Chem., 72, 754 /1968/
39. M. Brink - Tetr. Lett., 1968, 2451
40. W. Mc Farlane i J.A. Nash - Chem. Comm., 1969, 524
41. W.G. Bentrude - J.A.C.S., 87, 4026 /1965/
42. R.V. Moen i W.H. Mueller - J. Org. Chem., 31, 1971 /1966/
43. J.I. Kroschwitz, M. Winokur, H.J. Reich i J.D. Roberts - J.A.C.S., 91, 5927 /1969/
44. J. Dąbrowski i A. Ejchart - Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., /w druku/
45. M. Nishio - Chem. Pharm. Bull., 15, 1669 /1967/
46. K. Kondo i K. Mislow - Tetr. Lett., 1967, 1325
47. D.G. Rowsell - J. Mol. Spectr., 23, 32 /1967/
48. F. Caesar i W.D. Balzer - Chem. Ber., 102, 1665 /1969/
49. G. Redl i G.J.D. Peddle - J. Phys. Chem., 73, 1150 /1969/
50. H. Brunner i E. Schmidt - Angew. Chem., 81, 571 /1969/
51. W.L. Meyer i R.B. Meyer - J.A.C.S. 85, 2170 /1963/

52. G.Marr, R.E.Moor i B.W.Rockett - Tetr.Lett., 1968, 2521
53. T.B.Grindley, J.F.Stoddart i W.A.Szarek - J.A.C.S., 91, 4722 /1969/
54. L.S.Rattet, L.Mandell i J.H.Goldstein - J.A.C.S., 89, 2253 /1967/
55. W.Mc Farlane - Chem.Comm., 1968, 229
56. P.M.Williamson i C.E.Griffin - J.Phys.Chem., 72, 4043 /1968/
57. P.T.Narasimhan i M.T.Roger - J.Chem.Phys., 31, 1302 /1959/
58. E.Bullock, E.E.Burnell i B.Gregory - Chem.Comm., 1967, 193
59. M.Nishio - Chem.Pharm.Bull., 17, 2621 /1969/
60. P.L.Corio w "Structure of High-Resolution NMR Spectra" Academic Press 1966
61. A.A.Bothner-By w "Advances in Magnetic Resonance" vol.1 Academic Press 1965
62. R.C.Cookson, T.A.Crabb, J.J.Frankel i J.Hudec - Tetr., 1966, Suppl. 7, 355
63. J.W.Emsley, J.Feeney i L.H.Sutcliffe w "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance" vol.1 Pergamon Press 1966
64. H.Suhr w "Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie" Springer-Verlag 1965
65. S.Sternhell - Quart.Rev., 23, 236 /1969/
66. G.Bisch i G.R.Franzen - J.A.C.S., 91, 3999 /1969/
67. P.Smith i J.J.Mc Leskey III - Can.J.Chem., 43, 2418 /1965/
68. G.Maury i N.H.Cromwell - Bull.Soc.chim. France 1968, 4573
69. I.M.Heilbron, E.R.H.Jones i R.N.Lacey - J.Chem.Soc., 1946, 27
70. M.de Botton - Bull.Soc.chim.France 1966, 2212 i 2466
71. W.Stevens i A.Van Es - Rec.Trav., 83, 1294 /1964/

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.43/1970



8000000227625