PRACA DOKTORSKA

INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Agnieszka Sadlej

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII MRJ DO BADANIA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH DIMERYCZNYCH SOLI RODU(II) Z LIGANDAMI AZOTOWYMI

H.N. Rod
Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN
B.Org.330/11
10000000070352

A-21-6
K-c-119
K-c-123
K-c-133
K-g-150

Praca przedstawiona Radzie Naukowej
Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk
w celu uzyskania stopnia doktora

Warszawa 2011

http://www.rcin.org.pl

Instytut Chemii Organicznej PAN
BIBLIOTEKA
B. Org. 330/11

http://www.rcin.org.pl

Praca powstała w zespole XVI Instytutu Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk w latach 2006-2011
pod kierunkiem Prof. nadzw. dr hab. Jarosława Jaźwińskiego

http://www.rcin.org.pl

Pragnę podziękować Prof. nadzw. dr hab. Jarosławowi Jaźwińskimu
za wskazanie tematu i pomoc przy wykonywaniu badań
oraz opracowywaniu wyników.

Chciałabym podziękować całemu Zespołowi XVI IChO PAN,
w którym miałam przyjemność pracować,
za życzliwość i przyjazną atmosferę
towarzyszącą mi przez czas trwania studiów doktoranckich.

http://www.rcin.org.pl

Prezentowany w niniejszej pracy materiał został opublikowany w formie następujących artykułów i zaprezentowany na niżej wymienionych konferencjach krajowych i zagranicznych:

PUBLIKACJE:

1. W. Bocian, J. Jaźwiński, A. Sadlej; *Mag. Res. Chem.*, 46 (2008) 156-165
   „^{1}H, ^{13}C and ^{15}N NMR studies on adducts formation of rhodium(II) tetraacylates with some azoles in $CDCl_3$ solution".

2. J. Jaźwiński, A. Sadlej; *Tetrahedron: Asymmetry*, 20 (2009) 2331-2343
   „Studies on the configuration of nitrogenous stereogenic centres in adducts of rhodium(II) tetraacylates with chiral amines: the application of ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy".

3. J. Jaźwiński, A. Sadlej; *Tetrahedron: Asymmetry*, (2011) praca w druku
   „The complexation of N- and C-substituted racemic aziridines with rhodium(II) tetraacylates in the liquid phase: ^{1}H, ^{13}C and ^{15}N Nuclear Magnetic Resonance studies".

KOMUNIKATY USTNE:

(a) „Central European NMR Meeting", Valtice:

1. „Adducts of chiral amines and aziridines with rhodium(II) tetraacylates - ^{1}H, ^{13}C and ^{15}N NMR studies" (2008).

2. „Ligand exchange and the configuration of the nitrogenous centre in adducts of chiral amines with rhodium(II) tetraacylates" (2009).

3. „Adducts of diamines with dimeric rhodium tetraacetate, application of ^{13}C and ^{15}N CP-MAS NMR"(2010).

(b) doroczne „Ogólnopolskie Seminarium MRJ i Jego Zastosowań w Krakowie":

1. „Addukty azoli z tetratrifluorooctanem rodu(II): zastosowanie spektroskopii ^{1}H, ^{13}C i ^{15}N MRJ" (2006).

2. „Addukty soli rodu(II) z chiralnymi aminami i azirydynami" (2007).

(c) Inne

1. IV Symposium „Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology, and Medicine", Warsaw 2008: „Adducts of chiral aziridines with rhodium(II) tetraacetate – ^{1}H, ^{13}C and ^{15}N NMR studies".

http://www.rcin.org.pl

2. „Magnetic Moments in Central Europe, Tutorials and Frontiers", Otoćec 2009: „Diamines as ligands in adducts of dimeric rhodium(II) salts: NMR investigation in solid state and liquid phase".

PLAKATY:

1. III Symposium „Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry, Biology, and Medicine", Warsaw 2007: „NMR study of chiral amines with rhodium(II) tetraacylate: configuration of the nitrogenous centre".

2. „Ogólnopolskie Seminarium MRJ i Jego Zastosowań w Krakowie", 2008: „Addukty tetraoctanu rodu(II) i azirydyn: synteza i badania MRJ w fazie ciekłej i w ciele stałym".

http://www.rcin.org.pl

Uwagi ogólne:

Wszystkie pomiary MRJ wykonywałam w $CDCl_3$ jako rozpuszczalniku, w temperaturze 303 K – chyba że zaznaczyłam inaczej. Pojęcie temperatura pokojowa odnosi się do temperatury 303 K.

Zmiana przesunięcia chemicznego $\Delta\delta$ zdefiniowana jest jako różnica przesunięć chemicznych dla danego sygnału pomiędzy adduktem a wolnym ligandem ($\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand}$), i wyrażona jest w ppm.

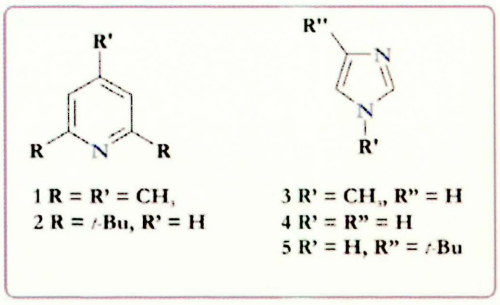
Dyspersja diastereomeryczna $\Delta\nu$ jest to różnica w położeniu odpowiadających sobie dwóch sygnałów występujących w dwóch diastereoizomerach, wyrażona w Hz.

Stechiometria (proporcja) odnosi się do próbki i oznacza ilość dodanego liganda w stosunku do soli rodu (sól rodu:ligand).

http://www.rcin.org.pl

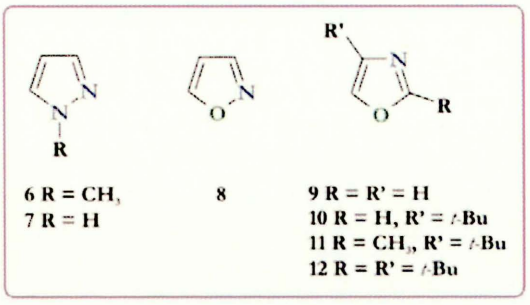
Wykaz badanych związków:

Związki heteroaromatyczne



1 R = R' = CH_3
2 R = *t*-Bu, R' = H

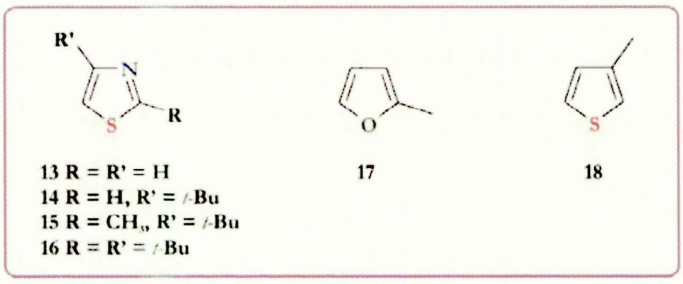
3 R' = CH_3, R" = H
4 R' = R" = H
5 R' = H, R" = *t*-Bu



6 R = CH_3
7 R = H

8

9 R = R' = H
10 R = H, R' = *t*-Bu
11 R = CH_3, R' = *t*-Bu
12 R = R' = *t*-Bu

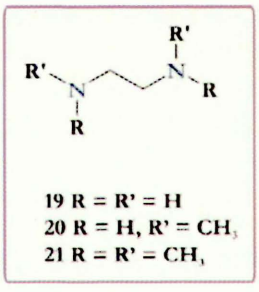


13 R = R' = H
14 R = H, R' = *t*-Bu
15 R = CH_3, R' = *t*-Bu
16 R = R' = *t*-Bu

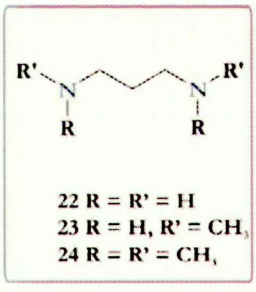
17

18

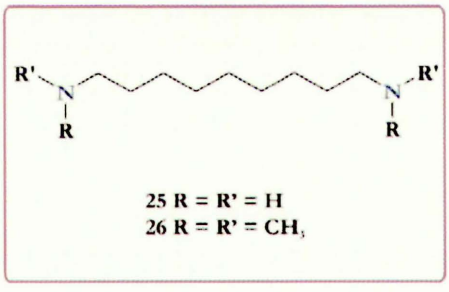
Diaminy



19 R = R' = H
20 R = H, R' = CH_3
21 R = R' = CH_3

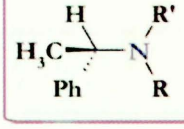


22 R = R' = H
23 R = H, R' = CH_3
24 R = R' = CH_3



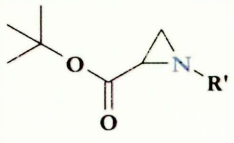
25 R = R' = H
26 R = R' = CH_3

Chiralne aminy

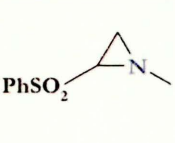


27 R = R' = CH_3
28 R = H, R' = CH_3
29 R = H, R' = CH_2CH_3
30 R = CH_3, R' = CH_2CH_3

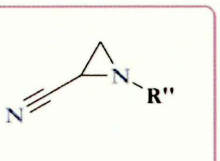
Azirydyny



31 R' = $CH_2CH_2CH_3$
32 R' = $CH_2CH{=}CH_2$



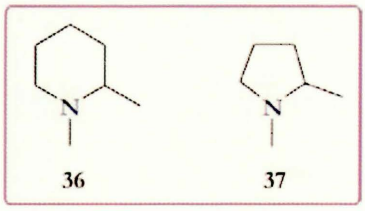
33



34 R" = CH_2CH_3
35 R" = $CH(CH_3)_2$

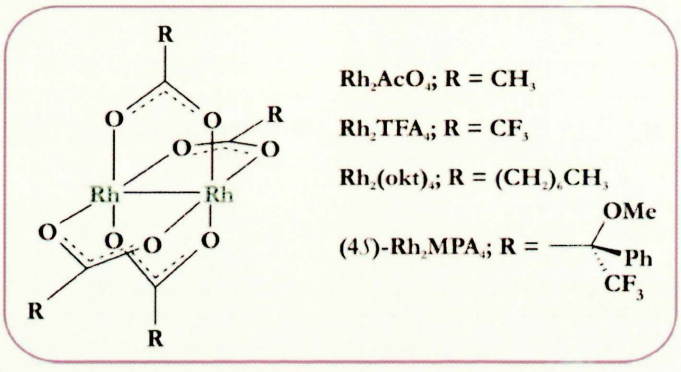
http://www.rcin.org.pl

Inne aminy cykliczne



36 37

Stosowane sole rodu(II):



http://www.rcin.org.pl

Wykaz stosowanych skrótów:

Rh_2AcO_4 – tetraoctan rodu(II)
Rh_2TFA_4 – tetratrifluorooctan rodu(II)
Rh_2MPA_4 – sól rodu(II) pochodna kwasu Mosher'a
TiPB – grupa 1,2,5-triizopropylofenylowa
DMF – *N*,*N*-dimetyloformamid
THF – tetrahydrofuran
py – pirydyna
bpy – bipirydyna
BQ – 1,4-benzochinon
p-Tol – *p*-tolil; *p*-C_6H_4-CH_3
dmg – dimetyloglioksym, (HO-N=C(CH_3)-C(CH_3)=N-OH),
mph – 2-hydroksy-6-metylopirydyna
Im – imidazol
$P(Ph_2)(py)$ – difenylopirydynofosfina
O-TMPP – P[2,4,6-OCH_3-C_6H_4]$_3$
fhp – 6-fluorooksopirydyna
mhp – 6-metylooksopirydyna
OTs – kwas *p*-toluenosulfonowy
fen – fenantrolina
tpg – *N*,*N*',*N*''-trifenyloguanidyna
3,5-Mepz – 3,5-dimetylopirazol
ap – anilinopirydyna
tcl – ω-tiokaprolaktam
dppe – $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$
btmp – $PhCH_2SCH_2PPh_2$
d – długość
UV-Vis – ***Ultraviolet-visible spectroscopy***
RAS – **R**entgenowska **A**naliza **S**trukturalna
DFT – ***D**ensity **F**unctional **T**heory*
IR – ***I**nfrared **S**pectroscopy*

MRJ – Magnetyczny Rezonans Jądrowy
gHSQC – ***g**radient **H**eteronuclear **S**ingle **Q**uantum **C**oherence*
gHMBC – ***g**radient **H**eteronuclear **M**ultiple **B**ond **C**orrelation*
HMQC – ***H**eteronuclear **M**ultiple **Q**uantum **C**orrelation*
NOE – ***N**uclear **O**verhauser **E**ffect*
NOESY – ***N**uclear **O**verhauser **E**ffect (or **E**nhancement) **S**pectroscop**Y***
ROESY – ***R**otating Frame **O**verhauser **E**ffect (or **E**nhencement) **S**pectroscop**Y***
1D, 2D – *widma jedno- i dwuwymiarowe*
CP MAS-NMR – ***C**ross **P**olarization **M**agic Angle **S**pinning **N**uclear **M**agnetic **R**esonance*

http://www.rcin.org.pl

Spis treści:

I. WSTĘP **5**

II. TEMAT I CEL PRACY **9**

III. PRZEGLĄD LITERATURY **11**

1. Dimeryczne sole rodu(II) i ich addukty 11

1.1. Charakterystyka soli rodu(II) 11

1.2. Otrzymywanie soli rodu(II) 13

1.3. Struktura soli rodu(II) i ich adduktów 14

1.3.1. Tetrakarboksylany rodu(II) i ich addukty 14

1.3.2. Mieszane i mostkowe addukty soli rodu(II) z mniejszą niż cztery liczbą reszt karboksylowych 24

1.3.3. Sole rodu(II) zawierające fragmenty (N, O) i ich addukty 33

1.3.4. Sole rodu(II) zawierające fragmenty (N, N) i ich addukty 36

1.3.5. Sole rodu(II) zawierające fragmenty z atomem siarki (S, N), (S, O), (S, P), (S, S) i ich addukty 40

1.3.6. Inne sole rodu(II) 41

1.3.7. Sole rodu(II) zawierające fragmenty HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, HSO_4^- i SO_4^{2-} w pozycjach mostkowych 42

1.3.8. Jony dirodowe w roztworach wodnych 43

2. Badanie kompleksowania w roztworze i metoda dirodowa 43

2.1. Badanie procesu kompleksowania w roztworze 43

2.2. Metoda dirodowa 50

2.2.1. Metoda dirodowa w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego 50

2.2.2. Metoda dirodowa w spektroskopii dichroizmu kołowego 75

3. Rozpoznanie chiralne 85

3.1. Odczynniki używane do syntezy chiralnych pochodnych (**C**hiral **D**erivatizing **A**gents, **CDA**) 87

3.1.1. Odczynniki **CDA** zawierające heteroatom spełniający funkcję sondy 90

3.1.2. Odczynniki **CDA** zawierające atom metalu 92

3.2. Chiralne odczynniki solwatujące (**C**hiral **S**olvating **A**gents, **CSA**) 92

3.2.1. Chiralne kompleksy inkluzyjne 94

3.2.2. Faza ciekłokrystaliczna (**C**hiral **L**iquid-**C**rystalline solution, **CLCs**) 97

3.3. Odczynniki przesunięcia chemicznego (**C**hiral **S**hift **R**eagents, **CSR**) 98

3.3.1. Kompleksy lantanowców (**C**hiral **L**anthanide **S**hift **R**eagents, **CLSR**) 99

http://www.rcin.org.pl

4. Inne zastosowania soli rodu(II) 101
4.1. Reakcje soli rodu(II) 102
4.2. Zastosowanie soli rodu(II) w biologii i medycynie – właściwości antynowotworowe 104
4.3. Struktury supramolekularne konstruowane z jednostek dirodowych 105
IV. BADANIA WŁASNE I DYSKUSJA WYNIKÓW 107
1. Związki heteroaromatyczne 107
1.1. Wprowadzenie 107
1.2. Addukty azoli z solami rodu(II): tetraoctanem i tetratrifluorooctanem 112
1.2.1. Addukty pochodnych imidazolu **3–5** oraz *N*-metylopirazolu **6** 113
1.2.2. Addukty pochodnych oksazolu **9–12** 116
1.2.3. Addukty pochodnych tiazolu **13–16** 120
1.3. Podsumowanie 122
2. Diaminy 122
2.1. Wprowadzenie 122
2.2. Addukty diamin – badania w roztworze ($CDCl_3$) 127
2.2.1. Addukty diamin **19-26** z tetraoctanem rodu(II) 127
2.2.2. Addukty diamin **21, 24** i **26** z tetratrifluorooctanem rodu(II) 146
2.2.3. Addukty diamin z solą rodu(II) $Rh_2(okt)_4$ 156
2.3. Podsumowanie 169
2.4. Addukty diamin – badania CP-MAS NMR 171
3. Azotowe centrum stereogeniczne (I) – addukty pochodnych 1-fenyloetyloaminy **27–30** 181
3.1. Wprowadzenie 181
3.2. Addukty amin **27–30** z tetratrifluorooctanem rodu(II) 184
3.3. Addukty amin **28–30** z solą rodu kwasu Mosher'a rodu(II) 197
3.4. Podsumowanie 202
4. Azotowe centrum stereogeniczne (II): addukty chiralnych azirydyn 202
4.1. Wprowadzenie 202
4.2. Badanie struktury ligandów – spektroskopia MRJ i obliczenia kwantowo-mechaniczne 205
4.3. Addukty azirydyn **31–33** z tetraoctanem rodu(II) 219
4.4. Addukty azirydyn **34** i **35** z tetraoctanem rodu(II) 231
4.5. Addukty azirydyn **31** i **32** z tetratrifluorooctanem rodu(II) 240
4.6. Addukty azirydyn **34** i **35** z tetratrifluorooctanem rodu(II) 246
4.7. Addukty azirydyn **31–35** z optycznie czystą solą rodu(II) pochodną kwasu Mosher'a 253
4.7.1. Addukty azirydyn **31–33** z Rh_2MPA_4 255

http://www.rcin.org.pl

4.7.2. Addukty azirydyn **34** i **35** z Rh_2MPA_4 267
4.8. Podsumowanie 274
5. Azotowe centrum stereogeniczne (III): addukty z innymi aminami cyklicznymi 275
5.1. Charakterystyka ligandów 275
5.2. Addukty amin cyklicznych **37** i **38** z tetratraoctanem rodu(II) 279
5.3. Addukty amin cyklicznych **37** i **38** z tetratrifluorooctanem rodu(II) 281
5.4. Podsumowanie 286
V. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA 287
1. Przygotowanie próbek i eksperyment miareczkowania 287
2. Pomiary MRJ 287
2.1. Podstawowe techniki pomiarowe 287
2.2. Zaawansowane techniki pomiarowe 288
2.3. Określanie odległości pomiędzy atomami i grupami w adduktach amin **27–30** za pomocą eksperymentu „NOE build-up" 289
2.4. Obróbka danych eksperymentalnych i określanie szybkości wymiany w adduktach amin **27–30** 290
3. Widma UV-Vis 291
3.1. Związki heteroaromatyczne **10–12**, **14–16** oraz **17** i **18** 291
3.2. Diaminy **21**, **23** i **26** 292
4. Synteza substratów 292
4.1. Dimeryczne sole rodu(II) 292
4.2. Ligandy 292
4.2.1. Związki heteroaromatyczne **1–12** 292
4.2.2. Diaminy **19–26** 292
4.2.3. Chiralne aminy **27–30** 292
4.2.4. Azirydyny **31–35** 293
4.2.5. Aminy cykliczne **36** i **37** 293
5. Obliczenia DFT 293
5.1. Związki heteroaromatyczne **1–12** i ich addukty 293
5.2. Addukty diamin **19–26** 293
5.3. Addukty amin chiralnych amin **27–30** 294
5.4. Addukty azirydyn **31–35** oraz modelowych związków **IV-4-1**, **IV-4-2** i **IV-4-3** 294
5.5. Addukty 1,2-dimetylopiperydyny **36** oraz 1,2-dimetylopyrolidyny **37** 301
VI. PODSUMOWANIE 302

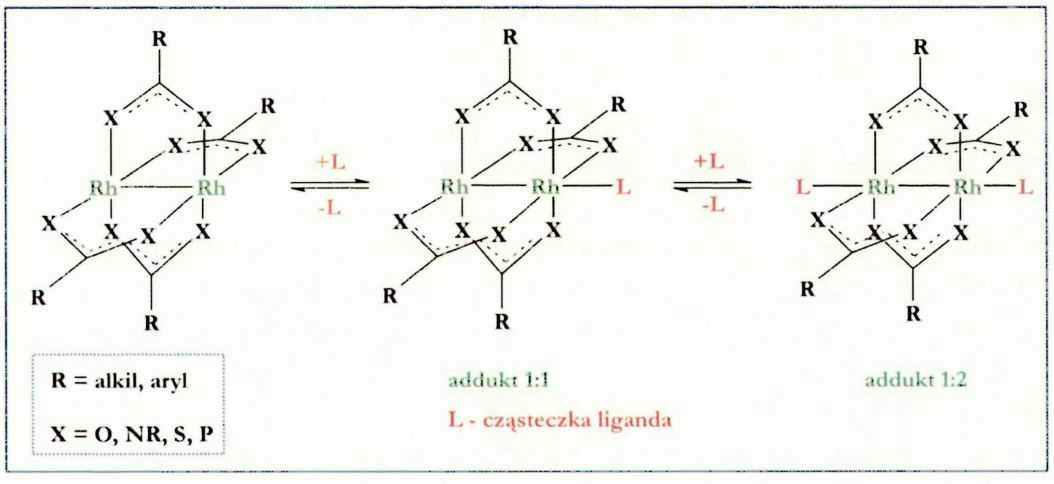
http://www.rcin.org.pl

VII. CYTOWANA LITERATURA 305

http://www.rcin.org.pl

I. WSTĘP

Dimeryczne sole metali przejściowych zawierające w swojej strukturze wiązanie metal-metal, stanowią jedną z interesujących klas kompleksowych związków metalicznych. Struktury tego typu tworzą liczne metale przejściowe, przykładowo Mo, Os, W. Obydwa atomy metalu znajdujące się w cząsteczce mogą być takie same lub różne, wiązania pomiędzy atomami metalu mogą być pojedyncze lub wielokrotne. W książce Cotton'a i współautorów [1] opisano siedem klas tego typu związków, wśród których ważne miejsce zajmują dimeryczne sole rodu(II). Pochodne te charakteryzują się wzorem ogólnym $Rh_2(CXXR)_4$ (X=O, N, S, P; grupy R mogą być różnymi podstawnikami) i posiadają budowę „koła łopatkowego" (Rys. 1).
Sole rodu(II) mają zdolność tworzenia z ligandami organicznymi tzw. adduktów aksjalnych $Rh_2(CXXR)_4 \times L_n$ (n=1 lub 2), w których ligand L jest związany stosunkowo słabo z fragmentem dirodowym $Rh_2(CXXR)_4$. W roztworze ustala się zazwyczaj równowaga pomiędzy adduktami o różnej stechiometrii i wolną solą dirodową; w procesie tym często bierze udział cząsteczka rozpuszczalnika. W pewnych warunkach powstają również tzw. kompleksy ekwatorialne, w których zerwaniu ulega wiązanie Rh-X a w to miejsce przyłącza się ligand.



Rys. 1. Możliwa równowaga pomiędzy kompleksem aksjalnym tetrakarboksylanu rodu(II) a cząsteczkami liganda (L) prowadząca do powstania adduktów 1:1 i 1:2.

Sole dirodowe znalazły szereg zastosowań w różnych dziedzinach. Sole rodu(II) mają zdolność stabilizowania karbenów w roztworze i są stosowane jako katalizatory w syntezie organicznej (mechanizm tych reakcji nie jest do końca poznany). Tetraoctan rodu(II) stosowany jest w syntezie organicznej ze względu na zdolność do stabilizowania karbenu tworzącego się w środowisku reakcji (służącego później m.in. do otrzymywania związków cyklicznych). Przykład zastosowania tetraoctanu rodu(II) w syntezie można znaleźć np. w popularnym podręczniku chemii organicznej autorstwa Clayden'a i współpracowników [2]. Tetratrifluorooctan rodu (II) był stosowany do otrzymywania α,β-nienasyconych związków karbonylowych. Dirodowe pochodne enancjomerycznie czystych kwasów karboksylowych (RCOOH) oraz amidów ($RCONH_2$) są stosowane jako katalizatory w syntezie asymetrycznej (tzw. katalizatory Doyle'a [3]). Tetrakarboksylany rodu(II) znajdują również zastosowanie w medycynie i w biologii. Niektóre sole dirodowe mają zdolność kompleksowania nukleozydów, przez co działają jako inhibitory replikacji

http://www.rcin.org.pl

DNA a więc potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie jako środki przeciwnowotworowe. Specyficzne właściwości soli rodowych(II) (możliwość połączenia kilku jednostek dirodowych poprzez grupy R i/lub poprzez wielofunkcyjny ligand) powodują, że można z nich konstruować ciekawe struktury przestrzenne (jedno- i dwuwymiarowe, np. druty molekularne), przez co związki te potencjalnie mogą być wykorzystane w chemii supramolekularnej.

W mojej pracy doktorskiej zainteresowałam się tetrakarboksylanami rodu(II), $Rh_2(COOR)_4$. Związki te posiadają 14 elektronów zajmujących orbital M-M, zaś atomy rodu połączone są wiązaniem pojedynczym o długości od 2.35 do 2.45 Å. Podobnie jak inne sole rodu(II), tetrakarboksylany tworzą w roztworze addukty aksjalne o stechiometrii 1:1 i 1:2, jak również w pewnych przypadkach addukty „ekwatorialne". W roztworze występuje zazwyczaj mieszanina równowagowa adduktów aksjalnych. Tetrakarboksylany rodu(II) absorbują w zakresie światła widzialnego; bezwodne sole mają kolor zielony, a ich kompleksy kolory od niebieskiego do czerwonego. Pochodne te znalazły interesujące zastosowania w spektroskopii związków organicznych, w technikach określanych jako „metody dirodowe". Tetraoctan oraz tetratrifluorooctan rodu(II) są używane jako związki pomocnicze w określaniu konfiguracji absolutnej związków chiralnych za pomocą spektroskopii elektronowej dichroizmu kołowego. W metodzie tej związki rodu(II) pełnią rolę donorów grup chromoforowych absorbujących w zakresie światła widzialnego. W spektroskopii MRJ optycznie czyste chiralne sole rodu(II) (np. sole kwasu Mosher'a) są stosowane jako odczynniki przesunięcia chemicznego przy określaniu czystości optycznej związków organicznych – sól rodu pełni tu rolę odczynnika różnicującego enancjomery. Próbowano również wykorzystać tetrakarboksylany rodu(II) do ustalenia konfiguracji absolutnej centrum stereogenicznego w związkach organicznych – w tym celu badano oddziaływania Overhausera pomiędzy ligandem i grupą R kwasu karboksylowego we fragmencie dirodowym.
Metody dirodowe bazują na formowaniu się kompleksów *in-situ*, bezpośrednio w roztworze. Do prawidłowej interpretacji wyników spektroskopowych niezbędna jest znajomość zarówno składu roztworu, jak i struktury adduktu, a w szczególności miejsca wiązania soli rodu w cząsteczce. Metoda działa prawidłowo, jeśli w roztworze tworzy się stabilny i dobrze zdefiniowany addukt. Formowanie się równowagowej mieszaniny kilku adduktów jak i przegrupowania ich struktury powodują zależność widm od czasu i temperatury oraz komplikują interpretację wyników. O ile w fazie stałej struktura adduktów soli dirodowych jest stosunkowo dobrze poznana (baza danych rentgenograficznych obejmuje kilkaset struktur, w zdecydowanej większości adduktów 1:2, $(Rh_2(COOR)_4 \times L_2)$, to wiedzy tej nie można bezpośrednio zastosować w badaniach roztworów, gdzie z reguły mamy do czynienia z mieszaniną kompleksów o różnej stechiometrii.
Magnetyczny rezonans jądrowy (MRJ) jest uniwersalną techniką spektroskopową stosowaną nie tylko w chemii, ale także w innych dyscyplinach naukowych, takich jak fizyka czy medycyna. Jest to jednocześnie jedna z najbardziej przydatnych metod wykorzystywanych do określania struktury związków chemicznych, w szczególności w fazie ciekłej, dostarczająca wyników niedostępnych na innej drodze. Ponieważ zarówno sole rodu(II), jak i ich addukty są diamagnetyczne, technika MRJ mogła być w przeszłości z powodzeniem stosowana do ich badania w fazie ciekłej.

Kompleksy tetrakarboksylanów rodu(II) były badane w zespole MRJ IChO PAN od kilku lat. Pierwsze badania dotyczyły ligandów azotowych (amin i związków heteroaromatycznych), a w ich trakcie otrzymano bardzo ciekawe wyniki, szczególnie w przypadku amin chiralnych. Prace te, często o wstępnym charakterze, wymagały poszerzenia i systematycznych badań z wykorzystaniem większej liczby związków modelowych. Podstawowym celem moich badań było badanie procesu kompleksowania tetrakarboksylanów rodu(II) z ligandami zawierającymi atom/atomy azotu, przede

http://www.rcin.org.pl

wszystkim w fazie ciekłej. Zdecydowałam się na wykorzystanie MRJ jako podstawowej techniki badawczej. Wyniki eksperymentalne uzupełniałam również obliczeniami kwantowo-mechanicznymi.

http://www.rcin.org.pl

http://www.rcin.org.pl

II. TEMAT I CEL PRACY

Dimeryczne sole rodu(II) tworzą addukty o różnej trwałości z większością ligandów organicznych zawierających heteroatom lub wiązanie wielokrotne węgiel-węgiel. Addukty takie tworzą się w roztworze *in situ*, bezpośrednio po zmieszaniu reagentów. W przeciwieństwie do fazy stałej, skład mieszaniny soli rodu(II) i liganda w fazie ciekłej nie jest dokładnie zdefiniowany i zależy między innymi od ilości dodanych reagentów, ich rozpuszczalności, rodzaju rozpuszczalnika i temperatury. Istotnym czynnikiem jest też trwałość adduktów w roztworze, a więc zależność składu roztworu od czasu. Znajomość składu roztworu oraz struktury adduktów ma podstawowe znaczenie w tzw. „metodach dirodowych", polegających na użyciu soli dirodowych jako reagentów pomocniczych w badaniach spektroskopowych związków organicznych.

W roztworze wytwarza się zazwyczaj stan równowagi pomiędzy adduktem bądź kilkoma adduktami o różnej stechiometrii. Magnetyczny rezonans jądrowy (MRJ) jest metodą szczególnie przydatną w badaniach związków organicznych w fazie ciekłej. Wygląd widm MRJ mieszaniny adduktów zależy od szybkości wymiany liganda. Szybka wymiana liganda w skali czasu MRJ powoduje uśrednienie wszystkich sygnałów na widmie (pochodzących od różnych produktów), w efekcie czego obserwuje się tylko jeden zestaw sygnałów. Z kolei wolna wymiana liganda umożliwia obserwowanie na widmach MRJ sygnałów wszystkich adduktów formujących się w roztworze i w wielu przypadkach również ustalenie ich budowy, w tym miejsca wiązania soli rodu przez ligand. Bardzo przydatne w tego typu badaniach są pomiary w niskich temperaturach.

Celem mojej pracy doktorskiej było zbadanie procesu kompleksowania dimerycznych soli rodu(II) z ligandami organicznymi posiadającymi atom (lub atomy) azotu, w fazie ciekłej. Chciałam stwierdzić, czy możliwe będzie określenie na podstawie widm MRJ liczby adduktów istniejących w roztworze, ich stechiometrii oraz struktury. W przypadku ligandów zawierających inne oprócz azotu heteroatomy interesowało mnie miejsce wiązania soli rodu przez ligand, selektywność kompleksowania oraz opracowanie metodyki pomiarów umożliwiających takie badania dla związków podobnych. Interesowały mnie również zjawiska związane z istnieniem węglowego i azotowego centrum stereogenicznego w cząsteczce oraz wzajemnego ich oddziaływania – w szczególności ważny był dla mnie wpływ azotowego centrum stereogenicznego

Wybrane przeze mnie ligandy można podzielić na kilka kategorii: ligandy o charakterze aromatycznym (azole), diaminy oraz aminy zawierające azotowe i węglowe centra stereogeniczne. Ta ostatnia grupa obejmowała aminy typu $NR^1R^2R^3$ oraz aminy cykliczne trój-, pięcio- i sześcioczłonowe. Jednym z celów moich badań była próba ustalenia konfiguracji azotowego centrum stereogenicznego w odniesieniu do centrum węglowego. Zamierzałam również uzupełnić badania eksperymentalne wynikami obliczeń (modelowanie struktur, obliczenia energii cząsteczek i parametrów spektralnych MRJ). W tym celu planowałam wykorzystanie pakietu Gaussian.

http://www.rcin.org.pl

http://www.rcin.org.pl

III. PRZEGLĄD LITERATURY

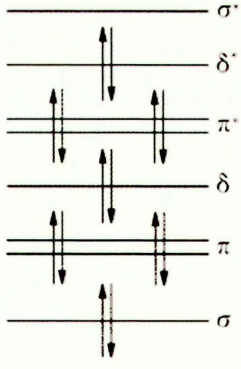
1. Dimeryczne sole rodu(II) i ich addukty

1.1. Charakterystyka soli rodu(II)

W 1960 roku Chernyaev i współpracownicy otrzymali zielony osad w trakcie ogrzewania chlorku rodu(III) w kwasie mrówkowym. Produkt reakcji zidentyfikowali początkowo jako związek Rh(I) o wzorze $H[Rh(COOH)_2 \times 0.5H_2O]$, wkrótce jednak okazało się, że otrzymana substancja nie posiada kwasowych właściwości. Pomyłka została ostatecznie wyjaśniona za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej (RAS), która umożliwiła poprawne określenie struktury osadu jako hydratu soli dirodowej $Rh_2(COOH)_4 \times (H_2O)$. Otrzymany przez Chernyaev'a kompleks był pierwszym przykładem dirodowego związku karboksylowego.

Sole dirodowe (Rys. 1) posiadają 14 elektronów walencyjnych zajmujących orbitale Rh-Rh: 8 elektronów obsadza wiążące orbitale σ, π oraz δ, natomiast 6 elektronów zajmuje orbitale antywiążące π^* i δ^* dając ostatecznie wiązanie 1 rzędu (Schemat 1). Formowanie się pojedynczego wiązania Rh-Rh jest kluczowym czynnikiem stabilizującym całą jednostkę dirodową, odpowiada też za diamagnetyczny charakter cząsteczki. Długość wiązania Rh-Rh jest typowa dla grupy związków bimetalicznych tego typu i mieści się w granicach od 2.35 do 2.45 Å sprawiając, że można je określić mianem mocnego wiązania pojedynczego. Z drugiej strony, wiązanie to jest krótsze od typowych wiązań Rh-Rh występujących w innych grupach związków dirodowych, charakteryzujących się długościami rzędu 2.70 Å. Powyższa różnica (pomiędzy 2.70 a 2.45 Å) była początkowo przyczyną wielu wątpliwości odnośnie rzeczywistej rzędowości tego wiązania.

Sole rodu(II) są jedną z pierwszych znanych grup kompleksów rodowych, w których atom Rh znajduje się na +2 stopniu utlenienia. Achiralne tetrakarboksylany rodu o wzorze ogólnym $Rh_2(COOR)_4$ posiadają symetrię typu D_{4h}.



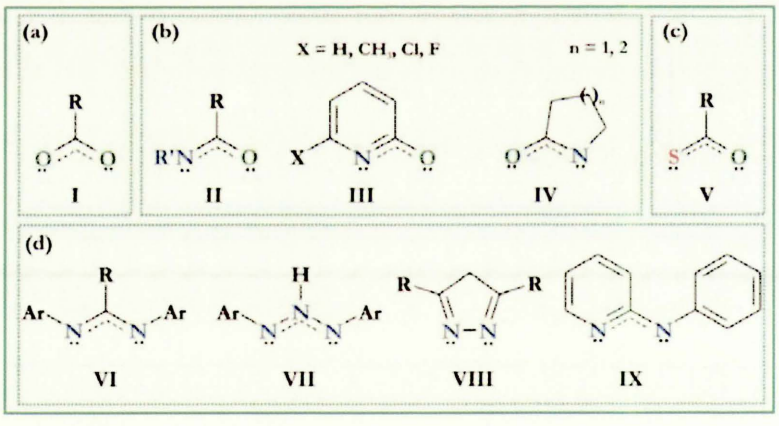
Schemat 1. Obsadzenie poziomów energetycznych orbitalu Rh-Rh.

Dimeryczne sole rodu(II) były badane za pomocą różnych technik spektroskopowych m.in. przy użyciu spektroskopii Ramana, spektroskopii w podczerwieni (IR), UV-Vis, elektronowego rezonansu spinowego, rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz spektroskopii MRJ. Pasmo widoczne w spektroskopii Ramana w zakresie 350-280 cm^{-1} przypisywane jest wiązaniu Rh-Rh. Liczne badania w

http://www.rcin.org.pl

podczerwieni pozwoliły z kolei przypisać pasma absorpcyjne w zakresie 450-320 cm^{-1} charakterystycznym dla soli rodu(II) drganiom rozciągającym wiązania ν(Rh-O).
W literaturze dostępnych jest kilka przeglądów dotyczących związków dirodowych oraz ich adduktów. W 1982 roku ukazała się praca napisana przez Felthouse'a [4], a jej uzupełnieniem jest przegląd autorstwa Boyar'a i Robinson'a [5]. Można również znaleźć kilka innych, mniej obszernych prac o tej tematyce [6a–6e]. Bardzo dobry pod względem prezentowanej gamy kompleksów rodowych jest rozdział książki autorstwa Cotton'a i Walton'a [1].

Struktura soli rodu(II) oraz jej osiowych adduktów 1:1 i 1:2 przedstawiona jest na rysunku 1. Ze względu na rodzaj reszt kwasowych przyłączonych do atomów rodu w pozycjach ekwatorialnych ($Rh_2(CXXR)_4$, gdzie X=O, NR, S, P; R=alkil lub aryl) związki te można podzielić na kilka grup, różniących się rodzajem heteroatomów X (Rys. 2). Najliczniejszą grupą są tetrakarboksylany dirodowe (Rys. 2a, struktura I), będące pochodnymi kwasów karboksylowych – zbudowane są z czterech jednostek acylowych COOR. Ważną grupą soli rodu(II) są związki zawierające w swej strukturze atomy azotu i tlenu (N, O). Najliczniejsze wśród nich są pochodne karboksyamidowe (2b, struktura II), zawierajace cztery reszty amidowe (CONHR). Wśród soli dirodowych typu (N, O) należy również wymienić pochodne oksopirydynowe (2b, struktura III), pirolidynowe i walerolaktamowe (2b, struktura IV). Kolejną grupę stanowią związki zawierające atomy siarki i tlenu (S, O), złożone z czterech fragmentów kwasów tiokarboksylowych (CSOR) (Rys. 2c, struktura V). Oddzielną grupę stanowią pochodne, w których reszty kwasowe zawierają wyłącznie atomy azotu (N, N). Można tutaj wyróżnić następujące podgrupy: pochodne amidynowe (2d, VI), triazenidynowe (2d, VII), pirazolowe (2d, VIII) oraz anilinopirydynowe (2d, IX).



Rys. 2. Przykładowe fragmenty reszt kwasowych wchodzących w skład soli rodu(II), gdzie R jest dowolną grupą alkilową, natomiast Ar jest dowolnym podstawnikiem aromatycznym.

Na podstawie wybranych przykładów soli rodu(II) oraz ich adduktów o znanej strukturze (ustalonej głównie za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej), w dalszej części tego rozdziału przedstawię możliwie jak najwięcej zróżnicowanych strukturalnie pochodnych należących do tej grupy związków (1.3.1., str. 14). Charakterystykę rozpocznę od omówienia karboksylanów rodu(II), następnie przejdę do przykładów tzw. mieszanych soli rodu i ich kompleksów, a także produktów o budowie niestandardowej (chelatowych i ekwatorialnych). Kolejno podam przykłady soli rodu zbudowanych z fragmentów innych niż acylowe, tzn. azotowo-tlenowych (N, O), azotowo-azotowych (N, N) i zawierających atomy siarki (S, N), (S, O), (S, P), (S, S). Omawiając

http://www.rcin.org.pl

wybrane przykłady skoncentruję się na aspekcie strukturalnym, na ich budowie i związanymi z tym pojęciem parametrami; z tego powodu większą część przykładów stanowią sole rodu i ich addukty występujące w postaci krystalicznej. Kompleksom tworzącym się w cieczy i związanych z tym zagadnieniami, został poświęcony osobny rozdział (2., str. 43).

1.2. Otrzymywanie soli rodu(II)

Najczęściej stosowana metoda syntezy soli dirodowych polega na redukcji związków rodu(III) w roztworze alkoholowym; czynnikiem redukującym może być tutaj sam rozpuszczalnik. Dokładny mechanizm tej reakcji jest jednak nieznany.

Jedna z pierwszych metod syntezy soli rodu(II) o wzorze ogólnym $Rh_2(COOR)_4 \times L_{1 \text{ lub } 2}$ polegała na ogrzewaniu chlorku rodu $[RhCl_6]^{3-}$ w wodnym roztworze kwasu mrówkowego w jego temperaturze wrzenia. W rezultacie otrzymywano produkt w postaci zielonego osadu, będący następującym hydratem: $Rh_2(COOCH)_4 \times (H_2O)_2$.

Kolejna metoda polega na ogrzewaniu wodorotlenku rodu(III) $Rh(OH)_3 \times H_2O$ w kwasie karboksylowym lub w mieszaninie alkoholu i kwasu karboksylowego, również w temperaturze wrzenia. Jej wadą jest jednak niska wydajność.

Obecnie stosowana metoda polega na ogrzewaniu chlorku rodu $RhCl_3 \times 3H_2O$ w mieszaninie etanolu, octanu sodu i kwasu octowego w atmosferze gazu obojętnego (N_2). Reakcja zachodzi według następującego równania:

$$RhCl_3x3H_2O \xrightarrow[EtOH]{CH_3COOH + CH_3COONa} Rh_2AcO_4xEtOH \qquad (1)$$

W trakcie około godzinnego ogrzewania w temperaturze wrzenia, roztwór jonów Rh^{3+} zmienia barwę z czerwonej na niebiesko-zieloną. Po odsączeniu i krystalizacji z metanolu otrzymuje się zielonkawy osad soli dirodowej $Rh_2AcO_4 \times (CH_3OH)_2$. Finalny produkt, czyli tetraoctan rodu(II) otrzymuje się po półgodzinnym ogrzewaniu w temperaturze 180°C. Wydajność końcowa produktu wynosi 80-85%. Powyższa procedura jest również z powodzeniem stosowana do syntezy soli dirodowych będących pochodnymi chiralnych, optycznie czystych kwasów karboksylowych. Jednocześnie drogą tą można otrzymywać halogenopochodne soli rodu(II), aczkolwiek wydajności są wtedy znacznie niższe.

Tetraoctan rodu(II) można w prosty sposób przekształcić w dowolną pochodną. Reakcja wymiany fragmentu octanowego w Rh_2AcO_4 z odpowiednim kwasem zachodzi niemal z ilościową wydajnością i stanowi jeden z najlepszych sposobów otrzymywania różnorodnych soli rodu, w tym również tzw. mieszanych soli rodu(II), w których reszty kwasowe nie są jednakowe. Półproduktem, równie często wykorzystywanym do syntezy soli rodu(II), jest węglan rodu(II) zawierający anion $[Rh_2(COOO)_4]^{4+}$.

Sole rodu mocniejszych kwasów, np. kwasu trifluorooctowego otrzymuje się w reakcji trójchlorku rodu z solą odpowiedniego kwasu w etanolu.

Generalnie, tetrakarboksylany rodu(II) występują w postaci niebiesko-zielonego osadu, są stabilne na powietrzu, a rozkładowi ulegają dopiero pod wpływem temperatury wyższej niż 200 °C. Wyjątek stanowi tu tetratrifluorooctan rodu(II) Rh_2TFA_4, który rozkłada się w temperaturze 350 °C.

Instytut Chemii Organicznej PAN BIBLIOTEKA

http://www.rcin.org.pl

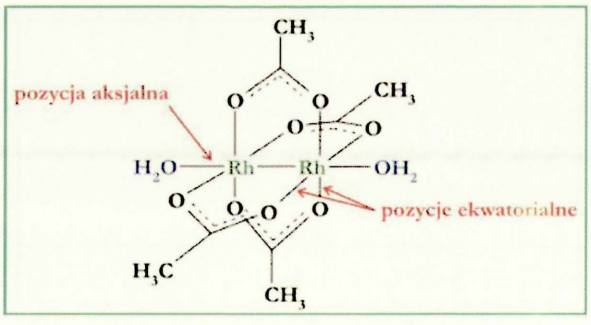
Grupami R w solach rodu o wzorze $Rh_2(COOR)_4$ mogą być podstawniki alkilowe lub arylowe, co w efekcie daje szeroką gamę pochodnych tetrakarboksylowych; np. R=-CH_2OCH_3, -$(CH_2)_nPh$, -CPh_3, -2-Ph-C_6H_4, -2,4,6-*p*-Tol-C_6H_2, -2-OH-C_6H_4, -3,4,5-OEt-C_6H_2, -1,3,5-triizopropylofenyl, -Br_2caliks[4]aren itp. Możliwa jest również synteza soli rodu posiadających reszty kwasowe aminokwasów, takich jak α-alanina ($CH_3CH(NH_2)COOH$), β-alanina ($NH_2(CH_2)_2COOH$), (*S*)-prolina, (*S*)-leucyna itp.

1.3. Struktura soli rodu(II) i ich adduktów

W tej części pracy, na wybranych przykładach chciałabym zaprezentować struktury soli rodu(II) oraz ich adduktów, skupiając się raczej na produktach kompleksowania. Przykładowe związki występują w postaci krystalicznej, co pozwala poznać ich budowę (głównie dzięki analizie rentgenograficznej). Kompleksom powstającym w cieczy poświęcony został oddzielny rozdział. W pierwszej kolejności omówię tetrakarboksylany rodu(II) jako najliczniejszą grupę związków dirodowych. Kolejno przedstawię przykłady kompleksów tzw. mieszanych i przegrupowanych soli rodu oraz pochodnych zbudowanych fragmentów innych niż acylowe – (N, O), (N, N), (S, N), (S, O), (S, S). Ponieważ dotychczas otrzymano około 1500 dimerycznych soli rodu(II), mój opis będzie dotyczył tylko wybranych przykładów i nie będzie stanowił pełnego przeglądu na ten temat.

1.3.1. Tetrakarboksylany rodu(II) i ich addukty

Pierwsze wzmianki dotyczące struktury soli dirodowej pochodzą z 1962 roku. W roku 1970 Cotton wraz ze współpracownikami [7a, 7b] potwierdził, że tetrakarboksylany rodu(II) posiadają budowę tzw. koła łopatkowego.



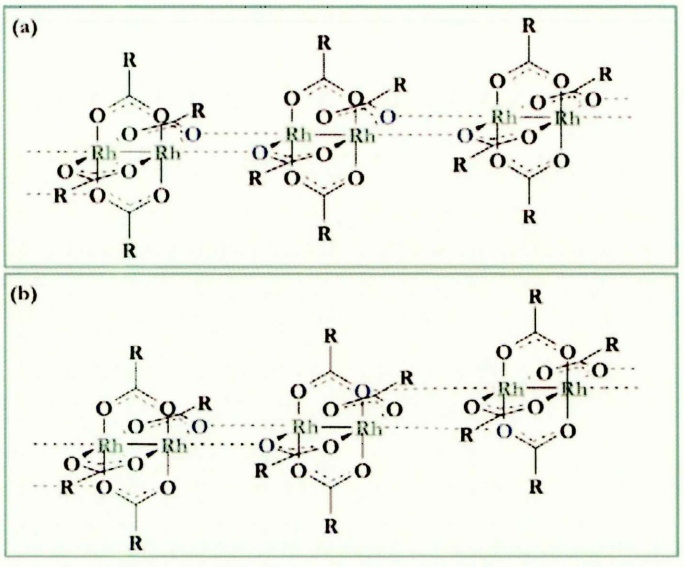
Rys. 3. Struktura adduktu aksjalnego 1:2 tetraoctanu rodu(II) i wody, $Rh_2AcO_4\times(H_2O)_2$. Strzałkami zaznaczyłam pozycje aksjalne i ekwatorialne.

Badania techniką rentgenowskiej analizy strukturalnej wykonane dla dihydratu tetraoctanu rodu(II) o wzorze $Rh_2AcO_4\times(H_2O)_2$ pokazały, że budowa kompleksu jest podobna do innych związków bimetalicznych tego typu – cztery reszty karboksylowe przyłączone są do atomów rodu w pozycjach ekwatorialnych, a dwie cząsteczki wody, skoordynowane również do atomów rodu, znajdują się w tzw. pozycjach aksjalnych (osiowych) (Rys. 3). Długość wiązania Rh-Rh w tym kompleksie wynosi 2.386(3) Å, zaś długości pozostałych wiązań tworzonych przez atomy rodu wynoszą odpowiednio: 2.04 ± 0.01 Å dla Rh-O (w jednostkach acylowych) i 2.308(3) Å dla Rh-OH_2. Od tamtego czasu za pomocą rentgenografii strukturalnej określono budowę wielu innych krystalicznych adduktów soli

http://www.rcin.org.pl

dirodowych. W chwili obecnej baza krystalograficzna zawiera około 1500 takich struktur. Dihydrat $Rh_2AcO_4{\times}(H_2O)_2$ stał się punktem wyjściowym do syntezy większości kompleksów o podobnej budowie.

Sam tetrakarboksylan rodu(II) (bez cząsteczek liganda) o wzorze ogólnym $Rh_2(COOR)_4$, gdzie R oznacza dowolny podstawnik alkilowy, występuje w postaci nieskończenie długich łańcuchów. Agregaty te tworzą się poprzez międzycząsteczkowe wiązania Rh-O o długości 2.34(1) Å (Rys. 4). Koordynacja jednostki dirodowej przez atom tlenu zachodzi w pozycji aksjalnej. Łańcuchy takie mogą powstawać na dwa sposoby: jeden z nich prowadzi do utworzenia struktury liniowej (najczęściej spotykanej w przypadku alkilowych soli rodu; Rys. 4a), natomiast drugi powoduje powstawanie tzw. struktur zygzakowatych (z ang. „zig-zag chains"; Rys. 4b).



Rys. 4. Struktury: liniowa (a) oraz zygzakowata (b) agregatów soli rodu(II).

Ze względu na to, że sole dirodowe wykazują duże powinowactwo do tworzenia wiązań w pozycjach aksjalnych (z cząsteczkami ligandów organicznych bądź pomiędzy sobą), przez wiele lat nieznany był przykład związku występującego samodzielnie, w postaci pojedynczej molekuły pozbawionej cząsteczek w pozycjach aksjalnych. Dopiero Cotton'owi i współpracownikom [8] udało się w 2002 roku wyizolować tetrakarboksylan rodu(II) o takiej strukturze. Opisywaną przez autorów solą rodu jest $Rh_2(COOTiPB)_4$, gdzie TiPB jest grupą 1,2,5-triizopropylofenylową. Tego typu sól rodu nie wykazuje tendencji do tworzenia opisanych wyżej agregatów, co spowodowane jest obecnością dużych objętościowo grup TiPB, blokujących dostęp do rdzenia rodowego innym cząsteczkom soli rodu(II). Długość wiązania Rh-Rh w opisywanym związku wynosi 2.3499(4) Å i jest to jedno z najkrótszych znanych wiązań występujących w grupie soli dirodowych. Długości wiązań tworzonych przez dwa atomy rodu, Rh(1)-O i Rh(2)-O, wynoszą odpowiednio 2.026[2] i 2.038[2] Å.

Sole rodu(II) są zdolne do tworzenia kompleksów aksjalnych z szeroką gamą cząsteczek organicznych. Należy wymienić wśród nich m.in.:

(i) ligandy azotowe, takie jak aminy alifatyczne i aromatyczne, amoniak, pirymidyny, pirydyny, triazyny, aminy wielofunkcyjne, cyklamy, aminokwasy, pirazyny, cyjanki, tlenki azotowe, rodniki nitroksylowe, azotany itd.,

(ii) związki fosforowe, np. fosfiny i fosforany,

http://www.rcin.org.pl

(iii) ligandy siarkowe, np. dimetylosulfotlenek, sulfidy, tioaminokwasy, tiomocznik, tioacetamid,
(iv) pochodne tlenowe: alkohole, epoksydy, ketony, mocznik, chinony,
(v) ligandy, w których donorem pary elektronowej jest atom węgla (izonitryle, tlenek węgla),
(vi) cząsteczki nienasycone (olefiny),
(vii) pochodne arylowe tworzące kompleksy z przeniesieniem ładunku, tzw. π-kompleksy,
(viii) związki arsenu i antymonu.

Często na podstawie koloru adduktu można określić rodzaj heteroatomu zaangażowanego w tworzenie wiązania z atomem rodu. Kolor niebieski lub zielony oznacza kompleksowanie poprzez atom azotu, natomiast kolor czerwony i pomarańczowy związany jest z koordynacją donorów siarkowych. Barwa czerwono-brązowa wskazuje na kompleksowanie związków fosforowych.
Oddzielną grupę adduktów dirodowych stanowią związki z ligandami skompleksowanymi w pozycjach ekwatorialnych oraz addukty mostkowe i chelatowe; przykłady takich struktur podane zostaną w dalszej części rozdziału.

Samo wiązanie Rh-Rh jest mało wrażliwe na aksjalną koordynację cząsteczek organicznych, a jego długość ulega minimalnym zmianom. Długość tego wiązania w adduktach z dwoma cząsteczkami liganda skompleksowanymi aksjalnie mieści się w zakresie pomiędzy 2.371(2) Å dla $Rh_2AcO_4{\times}(H_2O)_2$ i 2.486(1) Å dla $Rh_2TFA_4{\times}(PPh_3)_2$. Najmniejszą odległość pomiędzy atomami rodu – 2.354(1) Å – odnotowano w kompleksie $Rh_2(COOTiPB)_4{\times}(NCCH_3)_2$. Kompleksy charakteryzujące się najdłuższymi wiązaniami Rh-Rh powstają m.in. z udziałem fosfin i tlenku azotu: $Rh_2TFA_4{\times}(PPh_3)$ – 2.486(1) Å; $Rh_2(COOC_2H_5)_4{\times}(NO)_2$ – 2.512(2) Å; $Rh_2AcO_4{\times}(NO)_2$ – 2.513(1) Å. Rekordowo długie wiązania Rh-Rh obserwuje się w związkach rodu(II) będących pochodnymi kwasów tiokarboksylowych: 2.550(3) Å dla $Rh_2(OSCCH_3)_4{\times}(CH_3COSH)_2$ oraz 2.584(1) Å dla $Rh_2(OSCC_4H_9)_4{\times}(PPh_3)_2$.
Norman i Kolari [9] twierdzą w swojej pracy z 1978 roku, że długość wiązania pomiędzy atomami rodu może ulegać zmianom w taki sposób, by umożliwić jak najlepsze nakładanie się orbitali soli dirodowej i orbitali liganda. Omawiają oni problem mocy i trwałości wiązania Rh-Rh na przykładzie kompleksów $Rh_2(CO_3)_4^{4}$ oraz $Rh_2(SO_4)_4^{4}$, porównując uzyskane wyniki z danymi charakteryzującymi analogiczne kompleksy molibdenowe Mo_2^{4+}.

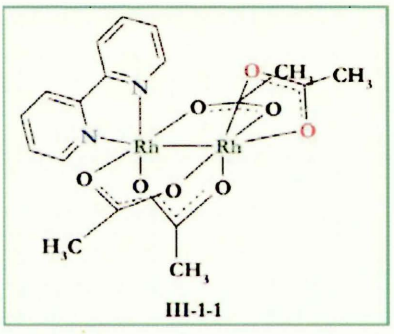
Addukty o stechiometrii 1:2 stanowią największą grupę kompleksów soli dirodowych*. Struktura większości adduktów 1:2 jest analogiczna do budowy kompleksu przedstawionego na Rys. 3, tzn. dwie cząsteczki liganda (L) skoordynowanego do soli rodu(II) są takie same. W literaturze można znaleźć jednak wyjątki, czyli addukty $L{\times}Rh(COOR)_4Rh{\times}L'$, gdzie (L, L') są różnymi cząsteczkami. Ligandami tworzącymi takie niesymetryczne addukty są np. tlenek i dwutlenek azotu oraz cząsteczki etanolu i wody [10]. W kompleksie o wzorze $Rh_2AcO_4{\times}(NO)(NO_2)$ jedno z wiązań tworzy się pomiędzy atomem rodu i atomem azotu cząsteczki NO, zaś drugie wiązanie – pomiędzy atomem rodu i cząsteczką NO_2. Charakter tych wiązań nie jest jednak do końca poznany i nie wiadomo, w jaki sposób tak naprawdę kompleksuje cząsteczka NO_2. Nie można również w tym przypadku stwierdzić na jakim stopniu utlenienia znajdują się atomy rodu. Z kolei w addukcie $Rh_2(COOC_6H_4OH)_4{\times}(EtOH)(H_2O)$ długość wiązania Rh-Rh wynosi 2.385(2) Å, zaś średnie długości wiązań Rh-O reszt kwasowych wynoszą 2.037 Å dla atomu Rh(1) i 2.042 Å dla

* Na podstawie badań przeprowadzonych w zespole XVI IChO PAN, jak również na podstawie wyników własnych prezentowanych w dalszej części pracy mogę stwierdzić, że addukty 1:1 występują równie często jak addukty 1:2, trudno jednak otrzymać je w postaci krystalicznej. Być może mniejsza ilość poznanych struktur adduktów 1:1 wynika z prozaicznej przyczyny, jaką był brak odpowiedniego kryształu do badań.

http://www.rcin.org.pl

atomu Rh(2). Długość aksjalnych wiązań Rh-O utworzonych pomiędzy jednostką dirodową, a cząsteczkami etanolu i wody jest taka sama: 2.30(1) Å. Widmo w podczerwieni powyższego adduktu pokazuje szerokie pasmo przy 3250 cm^{-1}, a więc w zakresie charakterystycznym dla wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Dowodzi to zatem istnienia takich wiązań w kompleksie. Wiązania wodorowe powstają pomiędzy *orto*-hydroksylowymi grupami podstawników fenolowych i atomami tlenu jednostek acylowych. Długość wiązań wodorowych O···H···O mieści się w zakresie od 2.49(2) do 2.60(2) Å.

Kompleksy 1:1 tetrakarboksylanów rodu(II) stanowią zdecydowanie mniej liczną grupę w porównaniu z adduktami wykazującymi stechiometrię 1:2. Wynika to m.in. z dużego powinowactwa soli rodu do tworzenia połączeń z cząsteczkami organicznymi w pozycjach aksjalnych. Przykładem takiego monoadduktu jest kompleks wspomnianej już wyżej soli rodu o wzorze $Rh_2(COOTiPB)_4 \times (NCCH_3)$. Innym ciekawym przykładem kompleksu o stechiometrii 1:1 jest struktura **III-1-1** (Rys. 5) – $Rh_2(COOCH_3)_3 \times (COOCH_3)(bpy)$ – gdzie (bpy) oznacza 2,2'-bipirydynę [11]. W addukcie tym cząsteczka liganda wymusza swoim kształtem powstanie struktury, w której trzy reszty karboksylowe są typu mostkowego (znajdują się w typowych dla siebie pozycjach ekwatorialnych), natomiast czwarta grupa karboksylowa jest typu chelatowego.



III-1-1

Rys. 5. Struktura adduktu 1:1 tetraoctanu rodu(II) i bipirydyny (**III-1-1**).

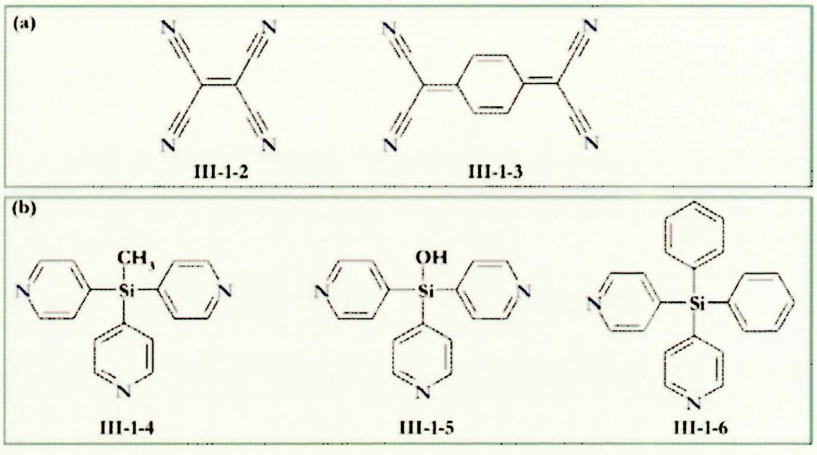
Konsekwencją takiego ułożenia podstawników jest nierównocenność atomów rodu, które znajdują się w różnym otoczeniu chemicznym. Długość wiązania Rh-Rh w kompleksie wynosi 2.475(2) Å. Długości dwóch terminalnych wiązań Rh-N i dwóch wiązań Rh-O nie są jednakowe i wynoszą odpowiednio: 2.039(9) i 2.120(10) Å (Rh-N) oraz 2.051(8) i 2.466(8) Å (Rh-O). Długości wiązań Rh-O mostkowych jednostek acylowych wynoszą od 2.033(7) do 2.050(8) Å. Kąt utworzony przez płaszczyzny wiązań Rh-Rh-N wynosi 175.1(3)°, zaś kąty zawarte pomiędzy płaszczyznami wiązań Rh-Rh-O chelatowej jednostki acylowej wynoszą 163.5(2) i 106.9(2)°. Powyższy addukt 1:1 należy do grupy kompleksów, które w swojej pracy nazywam ekwatorialnymi (przegrupowanymi).

Oddzielną grupę monoadduktów stanowią kompleksy powstałe z udziałem ligandów wielofunkcyjnych, tzn. cząsteczek posiadających kilka centrów zdolnych do koordynacji z atomami rodu, np. ligandy z kilkoma grupami aminowymi. Każdy atom azotu obecny w takiej cząsteczce tworzy wiązanie z jedną cząsteczką soli rodu(II). Przykładem ligandów wielofunkcyjnych są pochodne tetracyjankowe (Rys. 6a). Cotton i Kim [12] opisują kompleksy tetratrifluorooctanu rodu(II) i tetracyjanoetylenu **III-1-2**, w których jedna cząsteczka liganda połączona jest sumarycznie z czterema cząsteczkami soli rodu (za pomocą atomów azotu grup CN). Addukty te zbudowane są w ten sposób, że istnieją w nich po dwa rodzaje wiązań Rh-Rh i Rh-N. Długości wiązań Rh-Rh w takich kompleksach (o stechiometrii 4:1) wynoszą 2.392(2) oraz 2.399(2) Å. Z kolei wiązania Rh-N

http://www.rcin.org.pl

utworzone pomiędzy jednostkami rodowymi a grupami cyjankowymi charakteryzują się długościami 2.16(1) i 2.19(1) Å. Kompleksy tworzone przez cząsteczki Rh_2TFA_4 i molekuły liganda **III-1-2** upakowane są w bardzo charakterystyczny sposób, tworząc warstwy o nieskończonej długości. Odległość pomiędzy dwiema takimi warstwami jest rzędu około 9.5 Å i prawdopodobnie odpowiada rozmiarom grup CF_3 tetratrifluorooctanu rodu. W podobny sposób kompleksuje ligand **III-1-3** (Rys. 6a), jednak w tym wypadku powstaje struktura o innej budowie przestrzennej, gdyż każda cząsteczka Rh_2TFA_4 tworzy dwa wiązania Rh-N, w związku z czym powstają addukty 1:2 [13]. Wszystkie wiązania Rh-Rh i Rh-N w tego typu strukturze są jednakowe i wynoszą odpowiednio 2.4053(8) i 2.174(4) Å.

Ciekawym przykładem ligandów wielofunkcyjnych są sililowe pochodne **III-1-4, III-1-5** i **III-1-6** (Rys. 6b), opisane również przez Cotton'a [14].



Rys. 6. Przykłady cyjankowych (a) i aminowych (b) ligandów wielofunkcyjnych.

Długości wiązań Rh-Rh w kompleksach Rh_2TFA_4 z molekułami **III-1-4** i **III-1-6** wynoszą odpowiednio: 2.4197(8) i 2.4151(9) Å. W addukcie utworzonym z ligandem **III-1-5** wszystkie wiązania Rh-Rh charakteryzują się różnymi długościami: 2.4105(9), 2.4130(10) oraz 2.4126(10) Å. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku długości wiązań Rh-N: 2.125(7), 2.166(7) i 2.137(7) Å. Z kolei dla adduktów tworzonych przez ligandy **III-1-4** i **III-1-6** wszystkie wiązania Rh-N są jednakowe: 2.152(6) Å dla Rh_2TFA_4×(**III-1-4**) i 2.150(5) Å dla Rh_2TFA_4×(**III-1-6**). W addukcie Rh_2TFA_4×(**III-1-4**) trzy cząsteczki soli rodu(II) są skoordynowane do jednej cząsteczki liganda poprzez pirydynowe atomy azotu, dodatkowo jednak wolne atomy rodu jednostek dirodowych tworzą słabe połączenia Rh-C z cząsteczkami rozpuszczalnika (benzenu) o długości 2.69(2) Å. Ponownie jest to przejaw silnych właściwości kompleksotwórczych soli rodu(II) i ich „niechęci" do występowania w stanie wolnym lub w postaci adduktu 1:1. Szczególnie interesująca struktura powstaje w przypadku kompleksu Rh_2TFA_4 i **III-1-6**, w którym jedna cząsteczka liganda połączona jest z dwoma cząsteczkami soli dirodowej. Jednak na skutek odpowiedniego ułożenia adduktów 2:1 może nastąpić równoczesna koordynacja atomów węgla grup fenylowych cząsteczki **III-1-6** do wolnych atomów rodu. Długości takich wiązań Rh-C(Ph) wynoszą 2.988(1) Å. Powstałe w ten sposób agregaty składają się sumarycznie z czterech cząsteczek liganda i czterech jednostek dirodowych. Analogiczna sytuacja ma miejsce w kompleksie Rh_2TFA_4×(**III-1-5**), w którym dodatkowo – oprócz wiązań Rh-N – formują się słabe połączenia Rh-OH o długości 2.470(5) Å, prowadzące do powstania rozbudowanej struktury trójwymiarowej.

http://www.rcin.org.pl

Spośród wszystkich adduktów tetrakarboksylanów rodu(II) kompleksy zawierające donory azotowe są najliczniejsze. Podjęto nawet próbę określenia zależności pomiędzy długością wiązań Rh-Rh i Rh-N a zasadowością amin, zakończoną jednak niepowodzeniem, gdyż nie udało się tutaj uzyskać korelacji łączącej te parametry. W literaturze opisane są m.in. *N*-addukty amoniaku, amin alifatycznych [15], aromatycznych i cyklicznych, pirydyny [16], związków heterocyklicznych, pochodnych pirymidyn, acetonitrylu, azotanów i wielu innych. Przykładowo w addukcie 1:2 tetraoctanu rodu(II) i dietyloaminy długość wiązania Rh-Rh wynosi 2.4020(7) Å, natomiast długość wiązania Rh-N wynosi 2.301(5) Å. Średnia długość wiązań Rh-O jednostek acylowych jest rzędu 2.037(5) Å. Kąty zawarte pomiędzy płaszczyznami wiązań Rh-Rh-N wynoszą 176.6(1)°. Kompleks $Rh_2AcO_4 \times (NHEt_2)_2$ jest bardzo podobny do analogicznego adduktu pirydyny ($Rh_2AcO_4 \times (py)_2$), aczkolwiek występują pomiędzy nimi drobne różnice, np. wiązanie Rh-Rh jest dłuższe o 0.0057(9) Å. Ponadto w addukcie $Rh_2AcO_4 \times (py)_2$ powstają dwa niezależne wiązania Rh-N, charakteryzujące się innymi długościami: 2.231(3) oraz 2.223(3) Å.

Ważnymi grupami adduktów soli dirodowych są również kompleksy ligandów fosforowych, siarkowych i tlenowych. Szczególnie obszerną rodzinę kompleksów stanowią struktury zawierające donory fosforowe. Literatura opisuje m.in. addukty tetraoctanu i tetratrifluorooctanu rodu(II) oraz następujących cząsteczek: PF_3, $P(OPh)_3$, PPh_3, $P(OMe)_3$. Długości wiązań Rh-Rh w kompleksach fosfin i fosforanów są jednymi z dłuższych i mieszczą się w granicach od 2.4215(6) do 2.486(1) Å. Również aksjalne wiązania Rh-P są bardzo długie, np. długość 2.340(2) Å odpowiada adduktowi PF_3 z Rh_2AcO_4, natomiast 2.494(2) Å adduktowi PPh_3 z Rh_2TFA_4. Generalnie obserwuje się tu prawidłowość, że wiązania Rh-P$(OPh)_3$ są dłuższe od wiązań tworzonych przez fosfiny Rh-PPh_3.

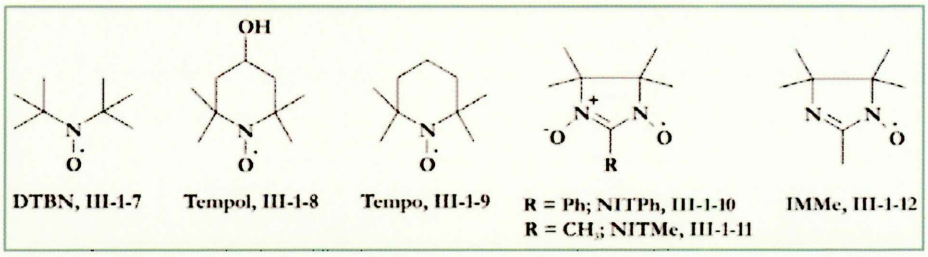
Jeśli chodzi o kompleksowanie tetrakarboksylanów rodu(II) i ligandów tlenowych to literatura opisuje m.in. addukty alkoholi (EtOH i MeOH), tetrahydrofuranu, *N*,*N*-dimetyloformamidu. Jako przykład podam tu kompleksy różnych soli rodu(II) i wody. Długości wiązań Rh-Rh i Rh-OH_2 w addukcie $Rh_2AcO_4 \times (H_2O)_2$ wynoszą odpowiednio 2.3855(5) oraz 2.310(3) Å. Analogiczne parametry charakteryzujące strukturę $Rh_2(COOCMe_3)_4 \times (H_2O)_2$ wynoszą 2.371(1) oraz 2.295(2) Å. Widać zatem, że wprowadzenie grupy *tert*-butylowej w miejsce podstawników metylowych jednostki dirodowej spowodowało skrócenie wiązań Rh-Rh i Rh-L (L=ligand). Z kolei długości wiązań w monoaddukcie $Rh_2(COOCH)_4 \times (H_2O)$ wynoszą 2.38 Å (Rh-Rh) oraz 2.45 Å (Rh-O).

Wśród kompleksów siarkowych ciekawy przykład stanowią addukty soli rodu(II) i dimetylosulfotlenku (Me_2SO). Cząsteczka tego liganda jest strukturą ambidentną, co oznacza, że może kompleksować przez atom tlenu lub atom siarki. Większość atomów metali przejściowych tworzy z Me_2SO wiązania poprzez atom tlenu, a związki Pd(II) i Pt(II) kompleksują przez atomu siarki cząsteczki liganda. W przypadku soli rodu(II) sposób koordynacji zależny jest od rodzaju pochodnej dirodowej, tzn. fluorowa sól rodu Rh_2TFA_4 tworzy z Me_2SO *O*-addukty (przez atom tlenu) [17a], zaś alkilowe sole rodu tworzą *S*-addukty (przez atom siarki) [17a, 17b]. Dla obu rodzajów kompleksów wykonane zostały pomiary krystalograficzne (RAS). W *O*-kompleksie $Rh_2TFA_4 \times (Me_2SO)_2$ długości tworzących się wiązań Rh-O wynoszą 2.236(3) Å, z kolei długość wiązania Rh-Rh wynosi 2.419(1) Å. W *S*-addukcie $Rh_2(COOC_2H_5)_4 \times (Me_2SO)_2$ wartości charakteryzujące najważniejsze wiązania wynoszą: 2.407(1) Å dla Rh-Rh oraz 2.453(1) i 2.445(1) Å dla Rh-S.

Problem konkurencyjności w kompleksowaniu pomiędzy dwoma różnymi centrami tej samej cząsteczki obecny jest również w rodnikach nitroksylowych [18a–18c] i chinonach [19a, 19b]. W pierwszej grupie wymienionych związków może mieć miejsce *N*- lub *O*-kompleksowanie, natomiast

http://www.rcin.org.pl

w przypadku grupy drugiej koordynacja może zajść przez grupę karbonylową lub wiązanie podwójne. Przykładowe cząsteczki z grupy ligandów nitroksylowych przedstawiłam na Rys. 7.



Rys. 7. Przykładowe struktury ligandów nitroksylowych.

Cotton i Felthouse [18a] charakteryzują struktury adduktów Rh_2TFA_4 i rodników diizopropylonitroksylowego **III-1-7** oraz 2,2,6,6-tetrametylo-4-hydroksypiperydynylowego **III-1-8**. W obydwu przypadkach cząsteczki rodników nie uczestniczą jednak bezpośrednio w tworzeniu wiązania z atomami rodu, bowiem koorydnacja zachodzi przez hydroksylowe atomy tlenu rozpuszczalnika. W przypadku liganda **III-1-7** tworzy się struktura opisana wzorem $Rh_2TFA_4\times(H_2O)_2\times 2DTBN$. Dwie cząsteczki wody są aksjalnie skompleksowane do atomów rodu, a do cząsteczek wody – przez wiązania wodorowe – przyłączone są molekuły liganda (DTBN). Wiązania te powstają pomiędzy atomami wodoru cząsteczek wody i nitroksylowymi atomami tlenu (H···ON), a ich długości wynoszą odpowiednio 2.799(3) i 2.776(3) Å. Długość wiązania Rh-Rh w kompleksie **III-1-7** wynosi 2.409(1) Å, a długość wiązań Rh-OH_2 wynosi 2.243(2) Å. Addukty tworzą struktury, w których na każdą cząsteczkę dihydratu przypadają dwie cząsteczki liganda usytuowane pomiędzy dwoma sąsiadującymi cząsteczkami kompleksów $Rh_2TFA_4\times(H_2O)_2$. W przypadku liganda **III-1-8** powstaje addukt $Rh_2TFA_4\times(Tempol)_2$, w którym koordynacja do atomów rodu odbywa się przez hydroksylowe atomy tlenu donora czyli przez cząsteczki hydroksypiperydynylowe (d(Rh-OH)=2.240(3) Å). Pierścień piperydynylowy przyjmuje konformację krzesłową, a wiązanie N-O tworzy z płaszczyzną C-N-C kąt 18.6 °. Kąt utworzony przez wiązania Rh-Rh-OH wynosi 176.39(8)°, co świadczy o odchyleniu od liniowości. Nitroksylowy atom tlenu skompleksowanej cząsteczki **III-1-8** tworzy następnie – z grupą OH innej molekuły liganda – wiązanie wodorowe o długości 2.702(4) Å. W efekcie takiego sposobu kompleksowania otrzymuje się strukturę o zygzakowatym kształcie. Długość wiązania Rh-Rh w addukcie wynosi 2.405(1) Å.

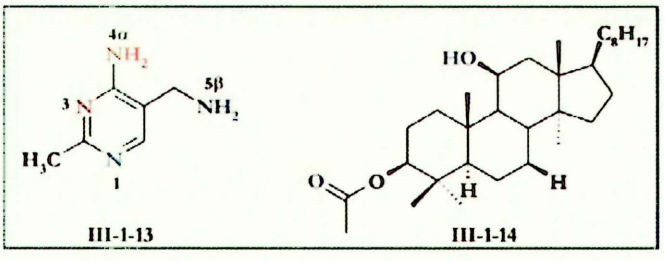
W przypadku liganda 2,2,6,6-tetrametylopiperydynylowego **III-1-9** kompleksowanie z Rh_2TFA_4 odbywa się już bezpośrednio z udziałem nitroksylowych atomów tlenu [18b]. Powstaje tutaj addukt opisany wzorem $Rh_2TFA_4\times(Tempo)_2$, w którym długości wiązań Rh-Rh i Rh-O(Tempo) wynoszą odpowiednio 2.417(1) i 2.220(2) Å. Kąt utworzony przez wiązania Rh-Rh-O(Tempo) wynosi 175.44(6)°, co świadczy o prawie liniowym ułożeniu cząsteczek. Cztery reszty karboksylowe, przyłączone w pozycjach ekwatorialnych do atomów rodu, odznaczają się praktycznie identycznymi długościami wiązań Rh-O, średnia wartość tych wiązań wynosi 2.036(5) Å.

Struktury **III-1-10** i **III-1-11** (Rys. 7) przedstawiają rodniki imidazolilowe. W adduktach $Rh_2TFA_4\times(NITPh)_2$ i $Rh_2TFA_4\times(IMMe)_2$ koordynacja do atomów rodu zachodzi również przez atomy tlenu grup nitroksylowych [18c]. W pierwszym addukcie długość powstającego wiązania Rh-O wynosi 2.239(3) Å, zaś w drugim 2.268(5) Å. Długości wiązań Rh-Rh wynoszą odpowiednio

http://www.rcin.org.pl

2.412(1) i 2.407(1) Å. Z kolei ligand **III-1-12** kompleksuje z Rh_2TFA_4 poprzez iminowy atom azotu tworząc kompleksy o stechiometrii 1:2 [18c]. Długości najważniejszych wiązań adduktu wynoszą: 2.4323(8) Å dla Rh-Rh oraz 2.237(4) Å dla Rh-N.

Handa i współpracownicy [19a, 19b] charakteryzują przykładowe addukty $Rh_2(COOCMe_3)_4$ powstałe z chinonami. W przypadku 1,4-benzochinonu powstaje kompleks 1:2 o wzorze $Rh_2(COOCMe_3)_4 \times (BQ)_2$ (BQ oznacza 1,4-benzochinon), w którym jedna cząsteczka liganda skompleksowana jest do jednostki dirodowej przez atom tlenu grupy karbonylowej (d(Rh-O)= 2.289(4) Å), natomiast druga cząsteczka chinonu skoordynowana jest do atomu rodu za pośrednictwem wiązania podwójnego. Długości powstałych wiązań Rh-C= wynoszą 2.439(4) i 2.488(5) Å. Podobny sposób kompleksowania autorzy obserwowali w przypadku 1,9-naftochinonu.
Omawiając zagadnienie konkurencyjności kompleksowania chciałabym również wspomnieć o innym typie cząsteczek organicznych. Pochodne te posiadają w swej strukturze dwie różne grupy funkcyjne, zawierające jednak jeden typ donora (N, S, O lub P), np. cząsteczka, w której może mieć miejsce *N*-kompleksowanie przez aminowy lub pirymidynowy atom azotu lub cząsteczka, w której może wystąpić *O*-kompleksowanie przez atom tlenu grupy nitrozowej lub nitroksylowej, hydroksylowej lub acetylowej itd. Ciekawym przykładem takiego liganda jest 4-amino-5-(aminoetylo)-2-metylopirymidyna **III-1-13** (Rys. 8), posiadająca sumarycznie w swej strukturze cztery atomy azotu [20]. Analiza rentgenograficzna kompleksu 2:1 tetraoctanu rodu(II) dowiodła, że w tworzeniu wiązania biorą udział wyłącznie atomy azotu N(1) i N(5β). Drugi z pierścieniowych atomów azotu N(3) nie tworzy połączeń z jednostką dirodową, co autorzy tłumaczą zawadą przestrzenną spowodowaną obecnością sąsiednich podstawników CH_3 i NH_2. Wiązań takich nie tworzy również atom azotu typu anilinowego. Długości powstałych wiązań Rh-N(1) i Rh-N(5β) wynoszą odpowiednio 2.293(7) oraz 2.291(9) Å. Długości wiązań Rh-Rh w obydwu jednostkach dirodowych są porównywalne: 2.405(1) i 2.404(1) Å.



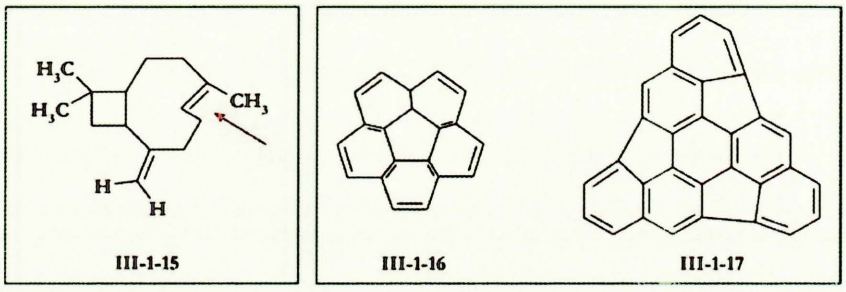
Rys. 8. Struktury ligandów zawierających jeden typ donora (azotowy (**III-1-13**) lub tlenowy (**III-1-14**)), znajdującego się w różnych grupach funkcyjnych.

Z kolei ligand **III-1-14** (Rys. 8) posiada w swej strukturze dwa centra zawierające atom tlenu (grupę hydroksylową i grupę acetylową), zdolne do tworzenia wiązań z atomami rodu. Okazało się, że obydwie te grupy koordynują z cząsteczkami tetratrifluorooctanu rodu(II) [21]. Długości powstających wiązań Rh-O(CO) i Rh-OH wynoszą odpowiednio 2.284 i 2.273 Å.

Wyżej podałam przykłady kompleksów różnych rodzajów cząsteczek (azotowych, tlenowych, siarkowych, fosforowych). Kolejną grupą ligandów, aczkolwiek mniej liczną, są donory węglowe. Pierwszą scharakteryzowaną strukturą tego typu jest jest kompleks tetraoctanu rodu(II) z dwoma przyłączonymi aksjalnie cząsteczkami tlenku węgla $Rh_2AcO_4 \times (CO)_2$ [22]. Badania

http://www.rcin.org.pl

krystalograficzne prowadzone były w temperaturze -104°C i pokazały, że długość formującego się wiązania Rh-C wynosi 2.092(4) Å, zaś odległość Rh-Rh jest rzędu 2.4196(4) Å.
Do grupy donorów węglowych należą również cząsteczki nienasycone. Jednym z pierwszych opisanych przykładów tego typu adduktów jest kompleks tetratrifluorooctanu rodu(II) i cyklicznej olefiny **III-1-15** (z. ang. (-)-*trans*-caryophyllene); Rys. 9. Cząsteczki ligandów przyłączone są do atomów rodu poprzez jedno z dwóch wiązań podwójnych obecnych w cząsteczce, tworząc tym samym niesymetryczną strukturę. Długość wiązania Rh-Rh w powstałym kompleksie wynosi 2.461(1) Å i należy do dłuższych wiązań w związkach typu $Rh_2(COOR)_4 \times L_2$. Koordynacja do atomów rodu zachodzi przez elektrony π wiązania podwójnego. Długości powstających wiązań Rh-C= wynoszą: dla jednej cząsteczki olefiny 2.46(1) i 2.63(1) Å, natomiast dla drugiej cząsteczki 2.46(1) i 2.62(1) Å [23].



Rys. 9. Struktury: cyklicznej olefiny **III-1-15** (strzałką zaznaczyłam wiązanie biorące udział w koordynacji z atomami rodu Rh_2TFA_4) oraz przykładowych polinienasyconych związków tworzących z solami rodu(II) tzw. kompleksy *egzo* i *endo*.

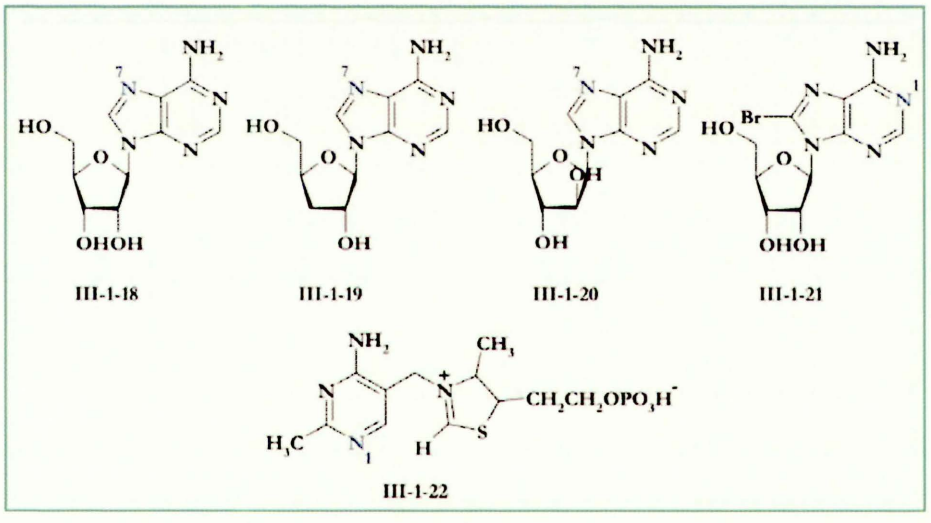
W specyficznych warunkach cząsteczka donora może koordynować do atomu rodu z różnych stron – od tzw. *egzo* lub *endo*. Warunki te podyktowane są przede wszystkim rodzajem liganda, a taki sposób kompleksowania występuje głównie w przypadku fulerenów i związków strukturalnie do nich podobnych. Inną ciekawą cechą takich połączeń jest ich przestrzenna aranżacja prowadząca do powstawania interesujących struktur dwu- i trójwymiarowych. Petrukhina i współautorzy [24] opisują kompleksy Rh_2TFA_4 i liganda **III-1-16** (z ang. corannulene) (Rys. 9). Uzyskali oni addukty o różnej stechiometrii – 1:1 i 3:2. W pierwszym z kompleksów (1:1) powstaje jednowymiarowy polimer, w którym każdy atom rodu tworzy wiązanie z dwoma atomami węgla wiązania podwójnego. Jedna cząsteczka liganda przyłączona jest do jednostki dirodowej od strony *egzo*, natomiast druga cząsteczka liganda kompleksuje od strony *endo*. Długości powstających wiązań Rh(1)-C i Rh(2)-C wynoszą odpowiednio: 2.756(4) i 2.253(1) Å oraz 2.595(4) i 2.564(4) Å. O wiele ciekawsza jest struktura drugiego adduktu (3:2). Jest to nieskończenie długa, dwuwymiarowa sieć zbudowana z heksagonalnych komórek. W narożnikach komórki usytuowane są jednostki dirodowe wraz z przyłączonymi dwiema cząsteczkami liganda, a komórka sumarycznie zbudowana jest z sześciu jednostek dirodowych. Każda cząsteczka liganda połączona jest z trzema jednostkami dirodowymi. Rozpatrując fragment takiej sieci zbudowanej z cząsteczki liganda i trzech jednostek dirodowych, długości wiązań Rh-C= dla trzech atomów rodu wynoszą odpowiednio: 2.775(3) i 2.496(3) Å; 2.565(3) i 2.575(4) Å oraz 2.477(3) i 2.618(3) Å. Ci sami autorzy [25] opisują również kompleksy tetratrifluorooctanu rodu(II) i hemifulerenu **III-1-17** (Rys. 9).

http://www.rcin.org.pl

Należy tutaj również mieć świadomość, że w wymienionych strukturach, tzn. pokrewnych fulerenom, znajdują się cztery rodzaje wiązań C=C (z ang. flank, spoke, hub, rim). W kompleksowanie zaangażowane są tylko skrajne (brzegowe) wiązania (rim).

Jak już wcześniej wspomniałam, alkilowe sole rodu(II) mają tendencję do łączenia się w agregaty poprzez wiązania Rh-O, co prowadzi do powstawania nieskończenie długich łańcuchów. Istnieje typ kompleksów, w których jedna pozycja aksjalna w soli rodu zajęta jest przez inny dimer rodowy, natomiast w drugiej pozycji aksjalnej skoordynowana jest cząsteczka liganda. Przykładami takich struktur są m.in. $[Rh_2TFA_4{\times}(THF)]_2$ [26], $[Rh_2AcO_4{\times}(NCPh)]_2$, $[Rh_2AcO_4{\times}(PPh_3)]_2$, $[Rh_2TFA_4{\times}(OCMe_2)]_2$ [27]. W kompleksie utworzonym z udziałem tetrahydrofuranu (THF) dwie jednostki rodowe Rh_2TFA_4 połączone są ze sobą przez wiązania Rh-O o długości 2.406(6) Å, natomiast wolne (skrajne) atomy rodu tworzą wiązania z dwiema cząsteczkami liganda. Długości wiązań Rh-Rh i Rh-O(THF) wynoszą odpowiednio: 2.931(1) oraz 2.214(7) Å.

Na koniec, chciałabym podać kilka przykładów dotyczących badań nad kompleksowaniem z cząsteczkami o znaczeniu biologicznym i farmaceutycznym. Jeden z najnowszych kierunków badań z udziałem tetrakarboksylanów rodu(II) dotyczy ich kompleksowania z kwasami nukleinowymi. Zainteresowanie badaczy tą grupą związków wynika z potencjalnego działania antynowotworowego związków dirodowych. Badania wykazały szczególne powinowactwo soli rodu do adeniny. Alberding i współpracownicy [28] badali kompleksy tetraoctanu rodu(II) i różnych pochodnych adenozyny (Rys. 10) o wzorze ogólnym $Rh_2AcO_4{\times}L{\times}H_2O$, gdzie (L) oznacza ligandy adenozynowe.



Rys. 10. Struktury pochodnych adenozyny **III-1-18**, **III-1-19**, **III-1-20** i **III-121** oraz estru fosforowego witaminy B_1 **III-1-22**.

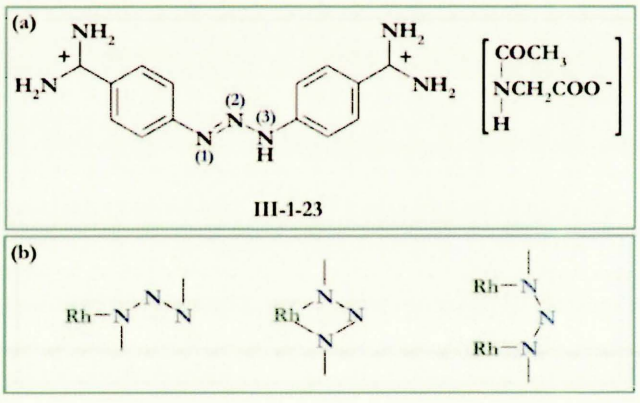
Badania krystalograficzne pokazały, iż długość wiązania Rh-Rh we wszystkich kompleksach jest taka sama i wynosi 2.395 Å. W zależności od rodzaju pochodnej adenozyny autorzy obserwowali również kompleksowanie przez różne atomy azotu obecne w ligandzie. Generalnie koordynacja w zawiązkach **III-1-18**, **III-1-19** i **III-1-20** zachodzi przez atom azotu N(7). Wprowadzenie atomu bromu do pierścienia pięcioczłonowego (**III-1-21**) powoduje zmianę miejsca kompleksowania na atom N(1).

W literaturze można również znaleźć opis badań krystalograficznych kompleksu tetraoctanu rodu(II) i estru fosforowego witaminy B_1 (Rys. 10, **III-1-22**) [29]. Dwie cząsteczki liganda koordynują do

http://www.rcin.org.pl

atomów rodu w pozycjach aksjalnych przez pirymidynowe atomy azotu N(1). Długości najważniejszych wiązań, w które zaangażowane są atomy rodu wynoszą: 2.405(1) Å dla Rh-Rh, 2.284(8) Å dla Rh-N oraz 2.024(7), 2.053(7), 2.054(7) i 2.043(7) Å dla Rh-O (w resztach acetylowych). Pomiędzy cząsteczkami liganda powstają międzycząsteczkowe wiązania wodorowe o długości 3.20 Å, w tworzenie których zaangażowane są reszty fosforanowe cząsteczek (OPO_3H) i atomy wodoru grup CH pierścienia tiazolowego. Taki sposób kompleksowania powoduje przyjęcie przez cząsteczki liganda specyficznej konformacji w kształcie klatki lub kieszonki. Opisana tu struktura ma znaczenie biologiczne ze względu na oddziaływania typu metal-jon występujące w procesach enzymatycznych. Często rola atomów metali w tego typu procesach jest niewyjaśniona, stąd potrzeba badania tego typu kompleksów.

Farrell i współpracownicy [30] opisali strukturę adduktu tetraoctanu rodu(II) i pochodnej difenylotriazyny **III-1-23** (Rys. 11a), analogu leku znanego pod nazwą Berenil. Zainteresowanie badaczy wynikało z potencjalnych zdolności Berenilu do blokowania syntezy DNA i jego zdolności do transportowania atomów metali. Triazyny mogą kompleksować ze związkami metalicznymi na trzy różne sposoby (Rys. 11b), dlatego tak ważne było precyzyjne określenie struktury kompleksu. Badania krystalograficzne pokazały, że cząsteczki liganda **III-1-23** połączone są z jednostką dirodową tylko przez jeden atom azotu(d(Rh-N(1))=2.301(8) Å). Długości wiązań N(1)-N(2) i N(2)-N(3) wynoszą odpowiednio 1.27(2) i 1.32(2) Å, przy czym wiązanie znajdujące się bliżej atomu Rh jest krótsze. Kąt utworzony przez płaszczyzny wiązań N-N-N wynosi 114(1)°.



Rys. 11. (a) Struktura pochodnej difenylotriazyny **III-1-23**, analogu leku o nazwie Berenil. (b) Trzy możliwe sposoby kompleksowania triazyn ze związkami metalicznymi.

1.3.2. Mieszane i mostkowe addukty soli rodu(II) z mniejszą niż cztery liczbą reszt karboksylowych

Chciałabym teraz przejść do scharakteryzowania wybranych przykładów tzw. mieszanych soli rodu(II), posiadających co najmniej jedną resztę karboksylową inną od pozostałych. Związki te można opisać wzorem ogólnym $Rh_2(COOCH_3)_{4-n}(COOR)_n$, gdzie n=2 lub 3, a podstawnikiem R mogą być tutaj różne grupy alkilowe i arylowe. Do mieszanych soli dirodowych zaliczyć można również pochodne zbudowane z fragmentów karboksylowych (O, O) oraz jednostek zawierających inne heteroatomy, np. (P, O), (N, O), (N, N) itd.

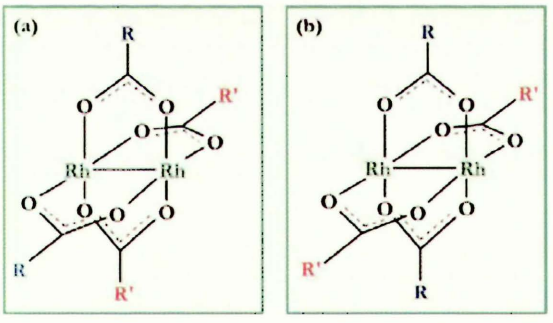
Callot i współpracownicy [31] charakteryzują pod względem strukturalnym kompleks 1:2 pirydyny i mieszanej soli rodu(II) posiadającej jedną resztę acylową $-COOCH_3$ i trzy reszty arylowe -2,4,6-(*p*-Tol)$_3$-C_6H_2. Powstały w ten sposób kompleks jest zatłoczoną strukturą, w której

http://www.rcin.org.pl

podstawniki tolilowe oraz dwie cząsteczki liganda powodują utratę symetrii C_4 całego kompleksu – ich wymogi steryczne powodują „skrzywienie" wokół wiązania Rh-Rh. Zjawisko to jest dosyć często spotykane w mostkowych pochodnych dirodowych posiadających różne fragmenty karboksylowe. Długość wiązania Rh-Rh opisywanej struktury wynosi 2.401(1) Å. Skrzywienie struktury kompleksu znajduje odzwierciedlenie w wielkości kątów torsyjnych O-Rh-Rh-O, które wynoszą 7.2(3)° dla fragmentu acylowego oraz 10.1(3)° dla reszt arylowych (wartość uśredniona dla trzech fragmentów aromatycznych). Odległość obu cząsteczek liganda od atomów rodu jest porównywalna i wynosi odpowiednio 2.18(2) i 2.20(2) Å. Kąty dwuścienne zawarte pomiędzy płaszczyznami wiązań Rh-Rh-N wynoszą 179.0(2) i 178.7(3) Å, co dowodzi, że atomy rodu znajdują się w pozycji „odchylonej" od ekwatorialnej o około 0.09 Å.

Inne sole rodu tego typu to pochodne o wzorze $Rh_2(COOCH_3)_{4-n}(COOR)_n$, gdzie n=2 lub 3 a R jest grupą -2-OH-C_6H_5 lub -1,3,5-triizopropylofenylową (TiPB).

Za pomocą spektroskopii MRJ badana była szybkość zastępowania kolejnych reszt karboksylowych CH_3COO^- resztami CF_3COO^-. Stosunek kolejnych szybkości wymiany odpowiednio dla pierwszego, drugiego, trzeciego i czwartego podstawienia wynosił 1 : 2 : 0.1 : 0.025. Okazało się również, że preferowaną strukturą jest *cis*-$Rh_2(COOCH_3)_2(COOCF_3)_2$, w której reszty acylowe usytuowane są w pozycji *cisoidalnej* w stosunku do siebie. Należy bowiem pamiętać, że w przypadku soli rodu zbudowanych z dwóch rodzajów reszt kwasowych (np. dwie reszty $RCOO^-$ i dwie $R'COO^-$), fragmenty te mogą zajmować względem siebie różne położenia, co w efekcie prowadzi do dwóch izomerów (tzw. ustawienie *cisoidalne* i *transoidalne*, Rys. 12a, b). Biorąc pod uwagę fakt, że jeden z fragmentów może zawierać dodatkowo dwa różne heteroatomy liczba możliwych izomerów wzrasta. Problem ten omówiony jest szerzej w dalszej części rozdziału.



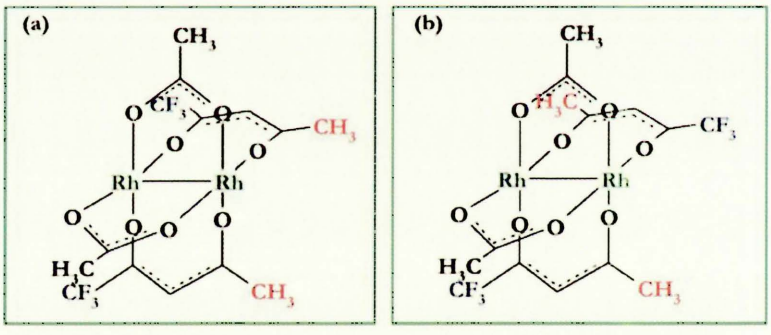
Rys. 12. Możliwe ułożenie grup R i R' w solach rodu o wzorze $Rh_2(COOR)_2(COOR')_2$: (a) *cisoidalne*, (b) *transoidalne*.

Pierwszym kompleksem tzw. mieszanej soli rodu(II), dla którego została określona dokładna struktura był addukt o wzorze $Rh_2(COOCH_3)_2(dmg)_2\times(PPh_3)_2$, gdzie (dmg) oznacza dimetyloglioksym (OH-N=C(CH_3)-C(CH_3)=N-OH) [32]. Reakcja dihydratu tetraoctanu rodu(II) z dimetyloglioksymem w metanolu daje odpowiednią pochodną soli dirodowej, w której cząsteczki wody można w prosty sposób zastąpić ligandami trifenylofosfiny. Dwie jednostki (dmg) zastępują dwa fragmenty acylowe i usytuowane są *cisoidalnie* względem siebie. Cząsteczki fosfin są skoordynowane do atomów rodu aksjalnie. Długość wiązania Rh-Rh w adukcie wynosi 2.618(5) Å co sprawia, że jest ono dłuższe od analogicznego wiązania w addukcie tetraoctanu rodu(II) i trifenylofosfiny. Cząsteczki trifenylofosfiny tworzą z atomami rodu wiązania Rh-P o długościach 2.476(9) i 2.494(9) Å. Z kolei wartości charakteryzujące wiązania Rh-N w jednostkach

http://www.rcin.org.pl

ekwatorialnych mieszczą się w granicach od 1.952(4) do 1.996(6) Å. Kąty utworzone przez płaszczyzny wiązań Rh-Rh-P wynoszą od 172 do 173°. Powyższa struktura opisana przez Halpern'a i współpracowników [32] stanowiła punkt wyjścia dla całego szeregu neutralnych pochodnych o podobnej budowie, odznaczających się *cisoidalnym* ułożeniem reszt karboksylowych.

Innym przykładem są kompleksy pochodnych pirydyny i soli rodu posiadającej dwie reszty ketonowe (2,4-pentanodionu) w miejscu fragmentów (dmg). Cenini i współautorzy [33] opisują serię takich kompleksów, w których fragment ketonowy charakteryzuje się różnym stopniem podstawienia atomami fluoru ($CH_3COCHCOCH_3$, $CF_3COCHCOCH_3$, $CF_3COCHCOCF_3$). Za pomocą rentgenografii strukturalnej określon budowę kompleksów mono- i bi-pirydynowych heksafluorowej soli rodu(II): *cis*-$Rh_2(COOCH_3)_2(CF_3COCHCOCF_3)_2$ (w której reszty acetylowe ułożone są względem siebie w pozycji *cisoidalnej*). Przykładowo, długości wiązań Rh-Rh i Rh-N w kompleksie 1:2 wynoszą odpowiednio 2.523(2) Å oraz 2.27(1) i 2.21(1) Å. Szczególnie interesujący jest tu jednak przykład adduktu 1:1 soli rodu(II) powstałej z niesymetrycznego diketonu o wzorze $Rh_2(COOCH_3)_2(CF_3COCHCOCH_3)_2\times(H_2O)$. W tym wypadku możliwe jest bowiem powstanie dwóch izomerów różniących się wzajemnym ułożeniem grup CF_3 i CH_3 w dwóch fragmentach ketonowych (Rys. 13a, b). W obu izomerach reszty acylowe znajdują się w pozycji *cisoidalnej* względem siebie, jednak w zależności od tego, czy grupa CF_3 jednego fragmentu ketonowego znajduje się w sąsiedztwie grupy CF_3 lub CH_3 drugiej reszty diketonowej, możliwe jest powstanie dwóch izomerów.



Rys. 13. Struktury dwóch możliwych izomerów soli rodu $Rh_2(COOCH_3)_2(CF_3COCHCOCH_3)_2$.

Kolejną grupą związków odznaczających się podobną budową (stechiometrią) są sole rodu o wzorze ogólnym $Rh_2(COOR)_2X_2B_2$, gdzie R=H, CH_3; X=Cl, Br, I; B=2,2'-bipirydyna lub 1,10-fenantrolina. Tego typu pochodne były szczególnie intensywnie badane (za pomocą spektroskopii w podczerwieni i widm elektronowych) przez Pruchnika i współpracowników [34], którzy opisują kompleksy soli rodu(II) zawierającej w miejscu reszt acylowych fragmenty chiralnego, optycznie czystego kwasu migdałowego (fenylohydroksyoctowego, PhCH(OH)COOH) – w pozycjach aksjalnych skoordynowane są natomiast cząsteczki chloru. Pruchnik w oddzielnej pracy opisuje różne aspekty badań nad tą grupą soli rodu(II) [35]. Koncentruje się na omówieniu wpływu, jaki mają podstawniki w pozycjach aksjalnych i ekwatorialnych na strukturę elektronową soli rodu a także na trwałość wiązania Rh-Rh.

Podstawienie reszt karboksylowych acetamidem lub *N*-fenyloacetamidem prowadzi do powstania soli rodu o wzorach: $Rh_2(HNCOCH_3)_4$ i $Rh_2(PhNCOCH_3)_4$ lub mieszanych soli rodu typu $Rh_2(COOR)_{4-n}(R'NCOCH_3)_n$, gdzie R=$CH_3$, CF_3; R'=H, Ph. Pochodne te stanowią bardzo liczną i szczegółowo badaną grupę związków, co wynika m.in. z łatwości ich syntezy, a także niezwykłej

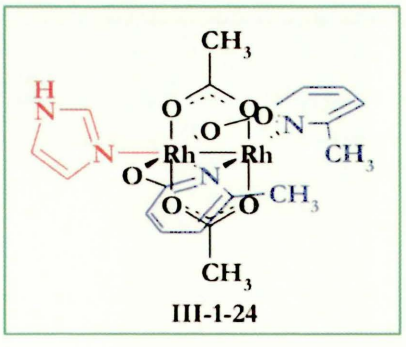
http://www.rcin.org.pl

reaktywności. Mieszane sole rodu zbudowane z fragmentów acetamidowych bardzo chętnie formują kompleksy z donorami typu CO [36], Me_2SO [37a–37c], CH_3CN, pirydyna, PPh_3, $AsPh_3$ i $SbPh_3$ [38]. Addukty te powstają jeszcze szybciej niż w przypadku tetrakarboksylanów rodu(II). Związki te ponadto mogą istnieć w postaci kilku izomerów geometrycznych; w zależności od liczby jednostek acetamidowych i ich ułożenia w jednostce dirodowej – wzajemnej aranżacji fragmentów (N, O) i (O, O). Mnogość mieszanych związków dirodowych tego typu stwarza szerokie pole do popisu dla badaczy.

Tlenek węgla tworzy z solami rodu typu $Rh_2(COOCH_3)_n(HNCOCH_3)_{4-n}$ kompleksy o stechiometrii 1:1 i 1:2, które mogą być badane m.in. za pomocą elektronowych widm absorpcyjnych, spektroskopii w podczerwieni i woltamperometrii cyklicznej. Wszystkie dane spektroskopowe wskazują na to, że addukty te powstają na skutek tzw. bocznego nakładania (z ang. π-backbonding). Elektrony orbitalu *d* atomu rodu zostają przesunięte na antywiążący orbital liganda (tlenku węgla). Zjawisko to znajduje odzwierciedlenie w zmniejszeniu częstości drgań co sprawia, że możliwe jest zastosowanie spektroskopii IR do monitorowania powstającego produktu kompleksowania. Badania potwierdzają równocześnie, że im więcej reszt acetamidowych znajduje się w związku dirodowym tym chętniej tworzy on takie kompleksy (typu π-backbonding).

Badania prowadzone przez Chavan'a i innych [37a–37c], dotyczące kompleksowania dimetylosulfotlenku i trifenylofosfiny wskazują również na istnienie oddziaływań π pomiędzy tymi ligandami a solą rodu zbudowaną z reszt acetamidowych. Kompleksy dimetylosulfotlenku występują w postaci krystalicznej, w związku z tym możliwe było wykonanie dla nich pomiarów techniką RAS. Autorzy porównują ze sobą dane uzyskane dla adduktów Rh_2AcO_4 i $Rh_2(HNCOCH_3)_4$ o stechiometrii 1:2. Długości wiązań Rh-Rh dla obu soli dirodowych wynoszą odpowiednio 2.406 oraz 2.452 Å, czyli wiązanie w kompleksie acetamidowej soli rodu(II) jest dłuższe. W przypadku formującego się wiązania Rh-S jest odwrotnie, wiązanie w addukcie tetraoctanu rodu(II) jest dłuższe i wynosi 2.451 Å. W kompleksie $Rh_2(HNCOCH_3)_4{\times}(Me_2SO)_2$ długość wiązania Rh-S wynosi 2.414 Å [37b]. Analogiczne prace zostały wykonane dla adduktów Me_2SO i $Rh_2(PhNCOCH_3)_4$. Autorzy zastosowali do monitorowania powstających produktów m.in. spektroskopię UV i EPR.

Ciekawy przykład stanowi struktura **III-1-24** o wzorze *trans*-$Rh_2(COOCH_3)_2(mph)_2{\times}(Im)$, gdzie (mph) jest anionem 2-hydroksy-6-metylopirydynowym, natomiast (Im) oznacza imidazol (Rys. 14). Reszty karboksylowe soli rodu zajmują tutaj nietypowe dla siebie położenie *trans*, rzadziej spotykane od typowego ułożenia *cisoidalnego*. Równie specyficzna jest aranżacja fragmentów metylopirydynowych, umożliwiająca koordynację tylko jednej cząsteczki imidazolu do soli rodu(II).



III-1-24

Rys. 14. Struktura adduktu *trans*-$Rh_2(COOCH_3)_2(mph)_2{\times}(Im)$ (**III-1-24**).

http://www.rcin.org.pl

Niemożliwe jest powstanie adduktu 1:2, gdyż drugi atom rodu jest zablokowany przez grupy metylowe jednostek hydroksymetylopirydynowych. Długości wiązań Rh-Rh i Rh-N w kompleksie wynoszą odpowiednio 2.388(2) i 2.17(1) Å. Bardziej szczegółowe omówienie podobnych adduktów można znaleźć w pracy Cotton'a i i Felthouse'a [39].

Powyżej podałam przykłady wybranych neutralnych kompleksów soli rodu(II), teraz chciałabym przejść do omówienia kilku kationowych kompleksów dirodowych. Najlepiej poznane i scharakteryzowane pod względem budowy są kompleksy zawierające reszty acylowe (w pozycjach ekwatorialnych) i cząsteczki wody jako ligandy. W kwaśnym, wodnym roztworze tetraoctan rodu(II) występuje w postaci kationów: $[Rh_2(COOCH_3)_3]^+$ i $[Rh_2(COOCH_3)_3]^{2+}$ [40]. Prawdopodobnie cząsteczki wody zajmują tutaj pozycje brakujących reszt karboksylowych i równocześnie spełniają funkcje liganda (są skoordynowane do atomów rodu w pozycjach aksjalnych). W literaturze można znaleźć doniesienia o wydzieleniu następujących kompleksów soli rodu(II): $[Rh_2(COOCH_3)_3 \times (H_2O)]ClO_4$ i $[Rh_2(COOCH_3)_2 \times (H_2O)_6](ClO_4)_2$. Struktury te zostały scharakteryzowane m.in. za pomocą spektroskopii w podczerwieni i elektronowej spektroskopii absorpcyjnej. Potraktowanie mieszaniny dwóch powyższych adduktów pirydyną prowadzi do otrzymania struktur, w których cząsteczki wody zostają zastąpione cząsteczkami pirydyny: $[Rh_2(COOCH_3)_3 \times (py)_4]ClO_4$ i $[Rh_2(COOCH_3)_2 \times (py)_6](ClO_4)_2$.

Amerykańscy naukowcy [41] prowadzili prace w kierunku zbadania labilności ekwatorialnej reszty Mo-$NCCH_3$ i Rh-$NCCH_3$ w odpowiednich pochodnych soli molibdenu i rodu(II). Okazało się, że związki rodowe są bardziej odporne na podstawienie w porównaniu ze swoimi molibdenowymi analogami. Redystrybucję reszt kwasowych w solach dimetalicznych można poniższym równaniem:

$$M_2(COOR) + M_2(COOR') \overset{\text{t.p., benzen-}d_6}{\rightleftharpoons} M_2(COOR)_n(COOR')_{4-n} \qquad (2)$$

Dla pochodnych molibdenowych (M=Mo) obserwowano szybką wymianę fragmentów karboksylowych oraz formowanie się soli molibdenu(II), w których R=-*t*-Bu, R'=-CH_2-*t*-Bu, -p-*t*-Bu-Ph. Dla analogicznych związków dirodowych (M=Rh) nie obserwowano podobnego zjawiska, nawet przy ogrzaniu mieszaniny do 60°C.

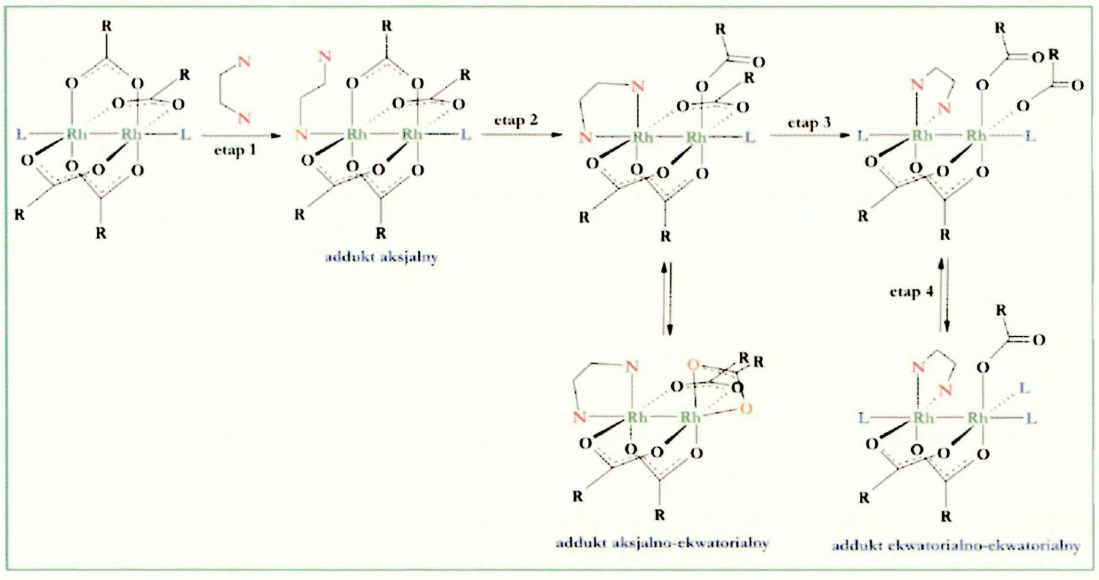
Podjętych zostało również szereg prac dotyczących kinetyki powstawania addduktów soli rodu(II). Z badań tych wynika, iż przyłączenie pierwszej cząsteczki liganda w pozycji aksjalnej zachodzi szybciej od przyłączenia drugiej cząsteczki [5, 42a, 42b]. Ponadto osiowe kompleksy tetrakarboksylanów rodu(II) mają tendencję do szybkiej wymiany ligandów znajdujących się w pozycjach aksjalnych. Szybkość wymiany zależna jest od kilku czynników m.in. rodzaju liganda i rodzaju soli rodu, czyli podstawnika R i wynikającego z tego efektu indukcyjnego i lipofilowości.

Wyniki prac opisane przez amerykańskich i japońskich badaczy [11, 43a, 43b] dają wgląd w mechanizm przyłączania *N*-ligandów w pozycje ekwatorialne jednostki dirodowej. Możliwy mechanizm przyłączenia prowadzący w końcowym efekcie do produktu ekwatorialno-ekwatorialnego przedstawiony został na Rys. 15.

W pierwszym etapie ma miejsce przyłączenie cząsteczki liganda (np. bipirydyny) w jedną z pozycji aksjalnych soli rodu, w efekcie czego powstaje monoaddukt o budowie osiowej. Kolejno, przyłączenie drugiej cząsteczki liganda powoduje formowanie się adduktu, w którym jedna cząsteczka aminy zajmuje pozycję aksjalną, natomiast druga tworzy tzw. pierścień chelatowy, przy jednoczesnym przesunięciu grupy acylowej. Grupa COOR przyjmuje położenie umożliwiające

http://www.rcin.org.pl

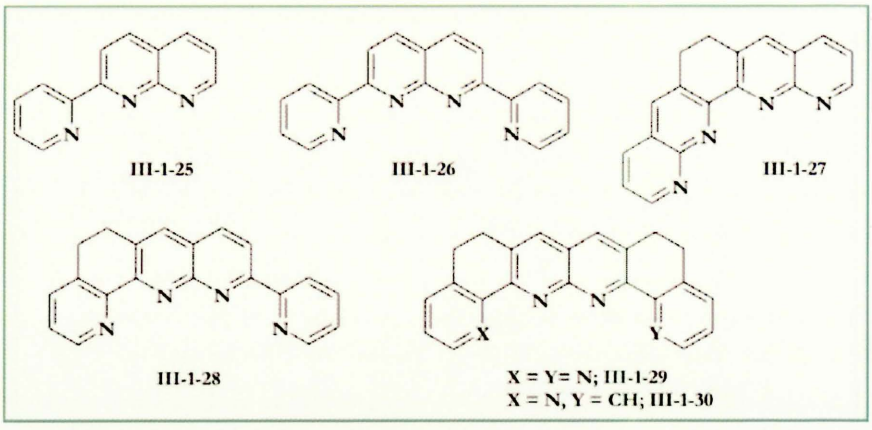
powstanie adduktu aksjalno-ekwatorialnego. Dysocjacja jednej reszty kwasowej w etapie trzecim prowadzi ostatecznie do powstania kompleksu ekwatorialno-ekwatorialnego.
Zainteresowanie badaczy powstawaniem adduktów ekwatorialno-ekwatorialnych wynika ze zdolności tetrakarboksylanów rodu(II) do hamowania syntezy DNA i RNA (właściwości antynowotworowe soli rodu(II)), która jest prawdopodobnie spowodowana ściśle określonym sposobem przyłączenia soli rodu do DNA. Dlatego tak ważne jest dokładne poznanie całego mechanizmu prowadzącego do adduktu o takiej właśnie budowie. Z kolei zastosowanie w powyższych badaniach azotowych ligandów dwufunkcyjnych wynika z ich podobieństwa strukturalnego do adeniny – zasady purynowej, z którą sole rodu łączą się szczególnie chętnie.



Rys. 15. Mechanizm ataku donora typu N-N, prowadzący do powstania adduktu ekwatorialno-ekwatorialnego.

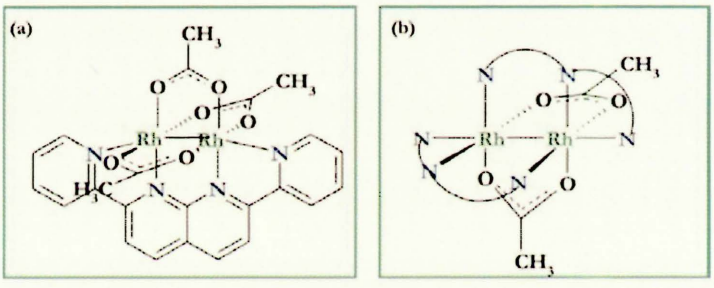
Oddzielną i ciekawą grupą soli dirodowych są związki zawierające w swej strukturze fragment 1,8-naftylopirydynowy (Rys. 16) [44a–44e]. Tworzą one z tetraoctanem rodu(II) stabilne kompleksy o stechiometrii: $[Rh_2(COOCH_3)_3L]\times PF_6$, gdzie L oznacza fragmeny naftylopirydynowy. Ligandy naftylopirydynowe posiadają trzy lub cztery atomy azotu i zastępują jedną z reszt acylowych soli rodu(II), koordynując jednocześnie do atomów rodu w pozycji/pozycjach aksjalnych. Powstałe w ten sposób struktury można określić jako typu „kieszonki" lub o kształcie półksiężyca (z ang. „cavity-shaped" lub „crescent-shaped").
Budowę kompleksu struktury **III-1-26** o wzorze sumarycznym $[Rh_2(COOCH_3)_3(\mathbf{III\text{-}1\text{-}26})]\times PF_6$ określono za pomocą spektroskopii RAS (Rys. 17a) [44a]. Długości przykładowych wiązań, jakie tworzą atomy rodu wynoszą: 2.405(2) Å dla wiązania Rh-Rh oraz 2.202(15), 1.992(13), 2.015(14), 2.189(16) Å dla wiązań Rh-N. Długości wiązań Rh-O w trzech resztach acylowych wynoszą odpowiednio: 2.112(17) i 2.091(18); 1.993(14) i 2.004(14) oraz 2.076(13) i 2.030(12) Å. Elektrochemiczne właściwości kompleksu badano za pomocą woltamperometrii cyklicznej (za pomocą tej techniki można określić stechiometrię tworzącego się adduktu, 1:1 lub 1:2). Autorzy wykorzystali w badaniach również spektroskopię MRJ i UV-Vis.

http://www.rcin.org.pl



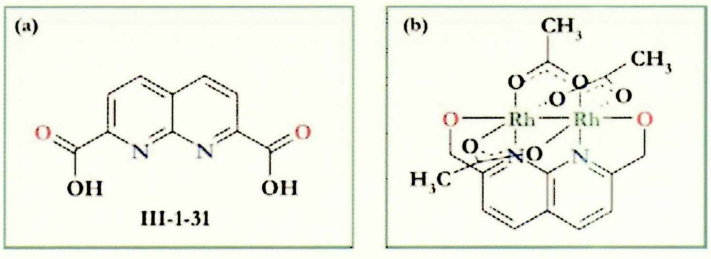
Rys. 16. Przykładowe struktury pochodnych 1,8-naftylopirydynowych.

Ligand **III-1-25** tworzy z kolei addukt, w którym dwie jego cząsteczki zastępują dwie reszty acylowe soli dirodu (Rys. 17b). Struktura tego kompleksu została dokładnie zbadana i zdefiniowana. Reszty naftylopirydynowe w jednostce dirodowej zajmują pozycję *cisoidalną* względem siebie. Teoretycznie możliwe jest ich ułożenie *trans*, jednak ze względów sterycznych jest ono mniej prawdopodobne.



Rys. 17. Struktury adduktów $[Rh_2(COOCH_3)_3\times$(**III-1-26**)$]\times PF_6$ (a) i $[Rh_2(COOCH_3)_3\times$(**III-1-25**)$]\times PF_6$ (b). Łuki na rysunku (b) są schematycznym przedstawieniem fragmentów liganda **III-1-25**.

Do tej samej grupy kompleksów można również zakwalifikować addukt powstały w reakcji tetraoctanu rodu(II) i pochodnej dikarboksylowej 1,8-naftylopirydyny **III-1-31** (Rys. 18a) [44e].



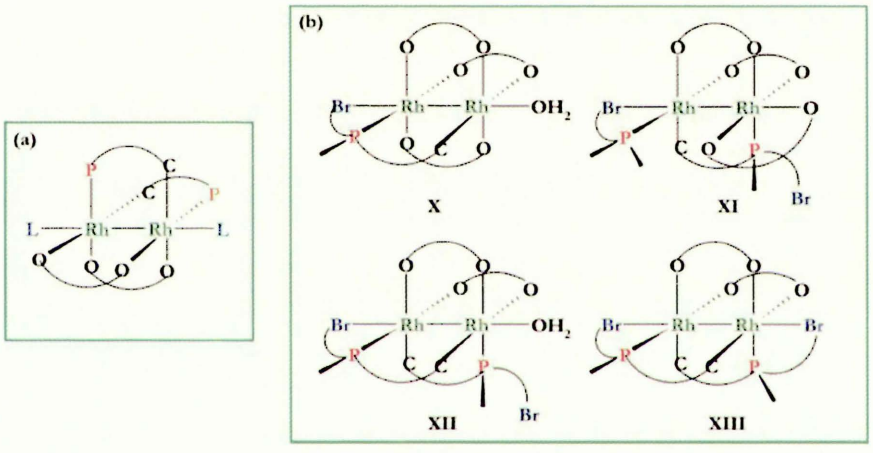
Rys. 18. (a) Struktura liganda **III-1-31** oraz jego adduktu $Rh_2(COOCH_3)_3\times$(**III-1-31**) (b).

Związek **III-1-31** różni się od wyżej wymienionych struktur rodzajem grup (heteroatomów) koordynujących w pozycjach aksjalnych – są nimi atomy tlenu grup karboksylowych. Fragment naftylopirydynowy zastępuje w pozycji ekwatorialnej jedną z jednostek karboksylowych octanu rodu,

http://www.rcin.org.pl

podczas gdy grupy karboksylowe przyłączone są do atomów rodu w pozycjach aksjalnych (Rys. 18b).

W wyniku reakcji pomiędzy $Rh_2AcO_4 \times (MeOH)_2$ i fosfinami można otrzymać ortofosforowe sole rodu(II) (Rys. 19a). Utworzenie takiej struktury z udziałem trifenylofosfiny zachodzi najpierw poprzez addukt 1:2 $Rh_2AcO_4 \times (PPh_3)_2$, a następnie przez stan przejściowy o wzorze $Rh_2(COOCH_3)_3[PPh_3] \times (CH_3COOH)_2$, który reaguje w kolejnym etapie z dodatkowym równoważnikiem PPh_3, co prowadzi ostatecznie do otrzymania podwójnie ortofosforowego produktu. Tego typu addukty odznaczają się również *cisoidalnym* ułożeniem reszt acylowych, a także ułożeniem reszt fosforowych na zasadzie „głowa do ogona". Zastosowanie związków fosforowych, takich jak $PPh_2(o\text{-}Br\text{-}C_6F_4)$ lub $PPh_2(o\text{-}Cl\text{-}C_6H_4)$ znacznie komplikuje jednak sytuację i prowadzi do otrzymania szerszej gamy pochodnych dirodowych. Przykładowo reakcja $Rh_2AcO_4 \times (MeOH)$ z pierwszym z wymienionych ligandów połączona następnie z termolizą prowadzoną w toluenie w jego temperaturze wrzenia, prowadzi do otrzymania czterech różnych produktów ortofosforowania (Rys. 19b, struktury X-XIII). Wszystkie produkty powstają w znaczących ilościach, a ich struktury zostały dokładnie zbadane i zdefiniowane [45].

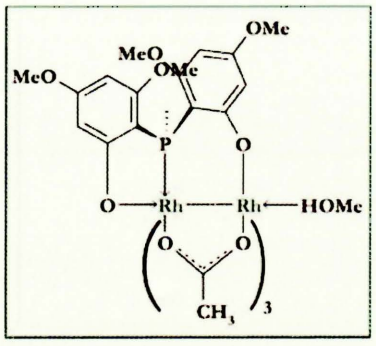


Rys. 19. (a) Struktura ortofosforowej soli rodu(II) oraz (b) cztery możliwe produkty ortofosorowania powstałe w wyniku reakcji pomiedzy solą rodu(II) a ligandem $PPh_2(o\text{-}Br\text{-}C_6F_4)$. Wszystkie struktury przedstawiłam w uproszczony sposób (łuki oznaczają fragmenty fosforowe bądź acylowe).

Dwie pochodne są produktami mono-, a kolejne dwie są produktami bisortofosforowania. W związkach XII i XIII zarówno jednostki acylowe, jak i fosforowe znajdują się w ułożeniu *cisoidalnym* względem siebie. We wszystkich produktach ma miejsce aksjalna koordynacja jednej lub dwóch cząsteczek C_6F_4Br zachodząca poprzez atom bromu. W pochodnej o strukturze XII do jednego atomu rodu przyłączony jest fragment $-C_6F_4Br$, natomiast do drugiego atomu rodu skoordynowana jest cząsteczka wody, którą można w prosty sposób zastąpić innymi ligandami (pirydyna, Me_2SO, kwas octowy). Dowiedziono eksperymentalnie, że pomiędzy cząsteczką wody a drugim fragmentem $-C_6F_4Br$ (tzw. „zwisającym na fosforze") istnieje wiązanie wodorowe o długości 3.170(7) Å (O···Br). Kąt utworzony przez płaszczyzny wiązań Rh-O···Br wynosi 95.2(2)°. Długości wiązań Rh-Rh w produktach XII i XIII wynoszą odpowiednio 2.485(1) i 2.475(1) Å. Wiązania Rh-Br w tych związkach są krótsze o odpowiednio 0.36 i 0.14 Å od analogicznego wiązania w strukturze XI, które wynosi 2.62(2) Å [46]. Długości pozostałych wiązań w pochodnej XI wynoszą: 2.519(3) Å (Rh-Rh), 2.241(7) Å (Rh-P, w mostkowym położeniu) i 2.213(7) Å (Rh-P, w jednostce ortofosforowej).

http://www.rcin.org.pl

Gdy na addukt $Rh_2AcO_4 \times (MeOH)_2$ podziałać pochodną trifenylofosfiny $P(Ph_2)(py)$ (w obecności chlorku litu), w której jedna z grup fenylowych zastąpiona została pirydyną, otrzymuje się strukturę zbudowaną z dwóch jednostek azotowo-fosforowych, typu (N, P) – analog do wyżej opisanych mostków (C, P). Z kolei zastąpienie $P(Ph_2)(py)$ rozbudowaną przestrzennie fosfiną o dużej zasadowości $P[2,4,6\text{-}OCH_3\text{-}C_6H_4]_3$ (O-TMPP) prowadzi do otrzymania struktury **III-1-32** o wzorze $Rh_2(COOCH_3)_3(O\text{-}TMPP) \times (MeOH)$, przedstawionej na rysunku 20 [47a, 47b].



Rys. 20. Struktura adduktu **III-1-32**.

Cząsteczka liganda w addukcie **III-1-32** tworzy z atomami rodu dwa oddzielne pierścienie. Atom fosforu zajmuje pozycję ekwatorialną przy atomie rodu Rh(1), natomiast atom tlenu jednej z grup metoksylowych tworzy połączenie z drugim atomem rodu Rh(2). Ekwatorialne wiązanie Rh(2)-O o długości 2.048(2) Å jest mocniejsze od wiązania aksjalnego Rh(1)-O charakteryzującego się długością 2.351(2) Å. Wiązanie Rh-Rh nie różni się długością od analogicznego wiązania w addukcie tetraoctanu rodu(II) i metanolu (2.4228(3) Å). Płaszczyzny wiązań Rh(2)-Rh(1)-P oraz Rh(1)-Rh(2)-O tworzą kąty o wartościach odpowiednio 95.92(2)° i 94.57(6)°.

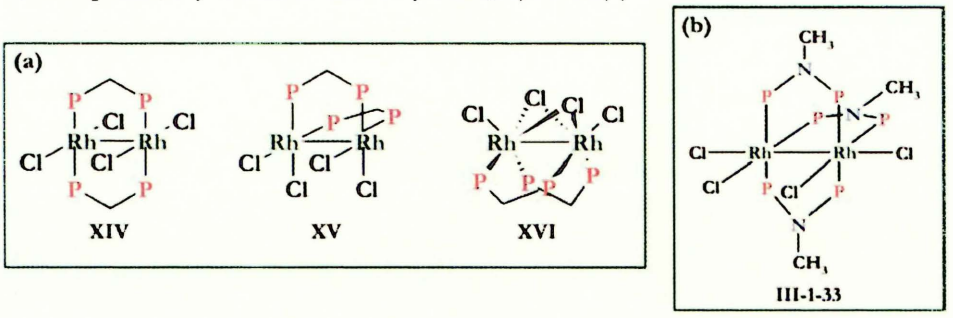
Ciekawe zastosowanie syntetyczne znajduje fosforowa pochodna soli rodu(II) opisana wzorem: $Rh_2(COOCH_3)_2[Ph_2P(C_6H_4)]_2$, z której można otrzymać – w obecności chlorku trimetylosililowego – chlorowe związki dirodowe o różnej budowie (Rys. 21a) [48a–48c]. Funkcja Me_3SiCl polega na dostarczaniu atomów chloru, które zastępują fragmenty karboksylowe cząsteczki, podczas gdy ligandy fosfinowe uzupełniają brakujące pozycje. Budowa otrzymanego kompleksu zależy m.in. od ilości zastosowanych reagentów, a w szczególności od ilości chlorku trimetylosililowego. Należy zauważyć, że struktura XVI jest chiralna.

Porównanie adduktów: $Rh_2(Cl)_2(C_6H_4PPh_2)_2 \times (PPh_3)_2$ i $Rh_2(Cl)_2(C_6H_4PPh_2)_2 \times (PMe_3)_2$ o strukturze podobnej do XVI (Rys. 21a) prowadzi do wniosku, iż długości wiązań Rh-Rh są zbliżone, wynoszą odpowiednio 2.499(1) i 2.506(1) Å. Obydwa addukty posiadają aranżację *cisoidalną* fragmentów fosforowych (typu „głowa do ogona") i chlorowych. Jedyne różnice występują w długościach terminalnych wiązań Rh-P. Dla pierwszego kompleksu wiązania te charakteryzują się długościami 2.403(2) Å, natomiast w addukcie drugim wynoszą 2.363(4) i 2.348(4) Å. Dłuższe wiązanie Rh-P w kompleksie trifenylofosfiny spowodowane jest jej wielkością, a także mniejszą zasadowością w porównaniu do fosfiny PMe_3. Cechą zdecydowanie różniącą te struktury jest wielkość kąta torsyjnego C-Rh-Rh-P, która dla adduktu PPh_3 wynosi 0.29° natomiast dla adduktu PMe_3 10.7°.

Jako ostatni przytoczyć chcę przykład adduktu **III-1-33** z atomami chloru w pozycjach aksjalnych, o strukturze przedstawionej na Rys. 21b. Pozycje ekwatorialne kompleksu obsadzone są przez trzy fragmenty $(PF_2)_2NMe$ oraz dwa dodatkowe atomy chloru. Długości najważniejszych

http://www.rcin.org.pl

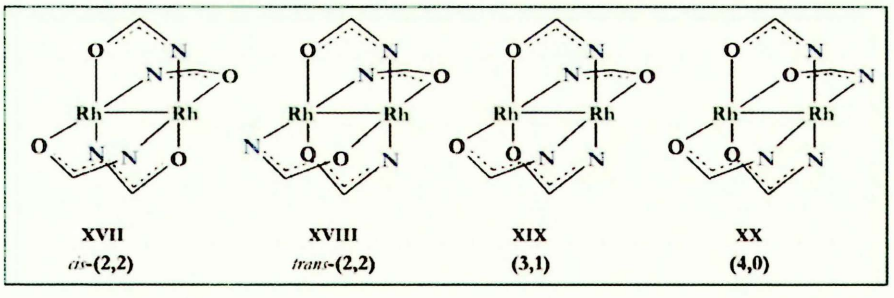
wiązań w addukcie wynoszą: 2.707(1) Å dla Rh-Rh oraz 2.777(2), 2.226(2) i 2.184(2) dla Rh-P. Powyższą strukturę otrzymano w reakcji $[RhCl(PF_3)_2]_2$ z $MeN(PF_2)_2$ w środowisku redukującym. Zmiana warunków reakcji na nieredukujące prowadzi do powstania kompleksu typu Rh(0)-Rh(II) o długości wiązania pomiędzy atomami rodu wynoszącej 2.785(1) Å.



Rys. 21. Struktury: trzech chlorowych adduktów soli rodu(II) (a) oraz adduktu **III-1-33** $(Rh_2[MeN(PF_2)_2]_3Cl_4)$ (b).

1.3.3. Sole rodu(II) zawierające fragmenty (N, O) i ich addukty

Do grupy związków dirodowych zbudowanych z tzw. fragmentów azotowo-tlenowych należą m.in. pochodne karboksyamidowe (Rys. 2b, II), 6-oksopirydynowe (Rys. 2b, III), a także pochodne pirolidynowe i walerolaktamowe (Rys. 2b, IV). W solach rodu(II) zbudowanych z jednostek (N, O) możliwa jest różna aranżacja atomów tlenu i azotu w resztach ekwatorialnych, co w konsekwencji prowadzi do czterech możliwych izomerów (Rys. 22).



Rys. 22. Możliwe izomery soli rodu(II) zbudowanych z fragmentów azotowo-tlenowych (N, O).

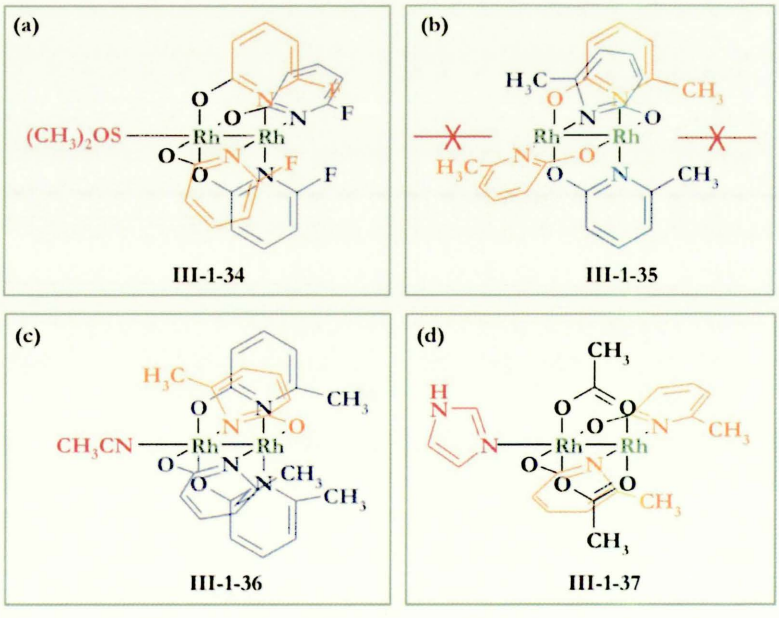
W strukturze XVII tzw. *cis*-(2,2) fragmenty ekwatorialne, w których atomy tlenu i azotu znajdują się po tej samej stronie, usytuowane są *cisoidalnie* w stosunku do siebie. Tego typu pochodne posiadają symetrię C_{2h}. Struktura XVIII, *trans*-(2,2), w której reszty ekwatorialne z atomami tlenu i azotu będącymi po tej samej stronie, znajdują się w położeniu *trans* względem siebie charakteryzuje się symetrią D_{2d}. Izomery XIX (3,1) i XX (4,0) posiadają odpowiednio symetrię C_S i C_{4v}.

Generalnie w pochodnych 6-oksopirydynowych długość wiązania Rh-Rh mieści się w granicach od 2.36 do 2.41 Å – podobnie jak w tetrakarboksylanach rodu(II). Jedno z najkrótszych wiązań Rh-Rh w tej grupie związków występuje w addukcie dimetylopirazolowej soli rodu o wzorze $Rh_2(3,5\text{-}Me_2pirazol)_4\times(NCCH_3)_2$ i wynosi 2.353(3) Å. Z kolei wiązanie Rh-Rh o długości 2.410(1) Å jest jednym z dłuższych dla tej grupy związków dirodowych i znajduje się w kompleksie 1:1 **III-1-34**, utworzonym z udziałem sulfotlenku [49]. Addukt ten charakteryzuje się aranżacją jednostek

http://www.rcin.org.pl

pirydynowych typu (4,0), tzn. atomy tlenu znajdują się po jednej stronie jednostki dirodowej, natomiast atomy azotu usytuowane są po stronie przeciwnej (Rys. 23a). Specyficzne ułożenie atomów fluoru w soli rodu sprawia, że możliwa jest koordynacja tylko jednej cząsteczki liganda; powstanie adduktu 1:2 jest niemożliwe. Długość wiązania Rh-S w addukcie wynosi 2.332(3) Å i jest o około 0.12 Å krótsze od analogicznych wiązań w kompleksach tetrakarboksylanów rodu, takich jak $Rh_2AcO_4 \times (Me_2SO)$ (2.451(2) Å) i $Rh_2(COOC_2H_5)_4 \times (Me_2SO)$ (2.449(1) Å). Średnia długość wiązań Rh-O i Rh-N jednostek oksopirydynowych wynosi odpowiednio 2.023(4) i 2.045(5) Å. Kąty utworzone przez płaszczyzny wiązań Rh-Rh-O i Rh-Rh-N wynoszą 89.0(1) oraz 87.3(2)°. Autorzy cytowanej wyżej pracy badali również kompleksowanie podobnych soli rodu, w których atomy fluoru zastąpione zostały m.in. atomami wodoru, chloru i grupami metylowymi. Badacze twierdzą, że wprowadzenie do cząsteczki dirodowej atomów wodoru (w miejsce atomów fluoru) umożliwia przyłączenie drugiej cząsteczki liganda w pozycję aksjalną, a tym samym powstanie adduktu o stechiometrii 1:2.

Podobna, do wyżej opisanej sól dirodowa o wzorze $Rh_2(mhp)_4$, gdzie (mhp) jest 6-metylooksopirydyną, o aranżacji jednostek 6-metylopirydynowych typu *trans*-(2,2), nie wykazuje w ogóle tendencji do tworzenia kompleksów aksjalnych (**III-1-35**, Rys. 23b). Spowodowane jest to obecnością czterech grup metylowych blokujących dostęp do obu atomów rodu. Jedynymi opisanymi w literaturze adduktami tej soli rodu są: $Rh_2(mhp)_4 \times (H_2O)$ [39] i $Rh_2(mhp)_4 \times (CH_2Cl_2)$ [50]. Struktury te powstają jednak poprzez wiązania wodorowe: nie obserwuje się w nich bezpośredniego kompleksowania do atomów rodu w pozycjach aksjalnych. Addukt $Rh_2(mhp)_4 \times (H_2O)$ krystalizuje w postaci dwóch niezależnych dimerów, w których długości wiązań Rh-Rh wynoszą 2.370(1) oraz 2.365(1) Å. Dla analogicznego związku powstałego z udziałem chlorku metylenu długość wiązania Rh-Rh wynosi 2.367(1) Å.



Rys. 23. Struktury adduktów azotowo-tlenowych soli rodu o różnych ułożeniach fragmentów (N, O).

Możliwa jest również inna aranżacja jednostek metylooksopirydynowych (N, O), umożliwiająca powstawanie aksjalnych adduktów 1:1. Ułożenie jednostek (N, O) w sposób (3,1) daje dostęp do

http://www.rcin.org.pl

jednego atomu rodu – drugi pozostaje zablokowany przez grupy metylowe. Przykładowym adduktem soli dirodowej (3,1)-$Rh_2(mhp)_4$ jest kompleks acetonitrylu **III-1-36** (Rys. 23c) [39]. W addukcie tym długości wiązań Rh-Rh i Rh-N(CH_3CN) wynoszą odpowiednio 2.372(1) i 2.152(7) Å. Średnie długości wiązań Rh-O i Rh-N w jednostkach metylooksopirydynowych wynoszą odpowiednio 2.019(2) i 2.063(3) Å. Kąt utworzony przez płaszczyzny wiązania Rh-Rh-N(CH_3CN) wynosi 169.5°. Cotton i Felthouse [39] charakteryzują również addukt **III-1-37** mieszanej soli rodu o wzorze $Rh_2(mhp)_2(COOCH_3)_2$×(Im) (Rys. 23d). Powyższy kompleks jest ciekawy ze względu na nietypowe *transoidalne* ułożenie fragmentów karboksylowych. Fragmenty metylopirydynowe skierowane są w jedną stronę co powoduje, że możliwe jest przyłączenie tylko jednej cząsteczki donora (imidazolu), druga pozycja jest zablokowana. Długość wiązania Rh-Rh w kompleksie wynosi 2.388(2) Å, zaś długość wiązania Rh-N utworzonego z atomem azotu liganda wynosi 2.172(14) Å.

Garner i współpracownicy [51] opisują widma MRJ wykonane dla soli rodu $Rh_2(mhp)_4$ oraz jej dimeru $[Rh_2(mhp)_4]_2$. Monomer soli rodu daje na widmie ^{103}Rh MRJ singlet przy 5745 ppm. W przypadku dimeru obserwuje się obecność dwóch dubletów (7644 i 4322 ppm) o stałej sprzężenia $^1J(^{103}Rh\text{-}^{103}Rh)$ wynoszącej około 35 Hz. Niestety autorzy nie podają informacji na temat aranżacji jednostek (N, O) w badanych związkach.

Powstawanie dimerów obserwuje się również w przypadku podobnej soli rodu, zbudowanej z trzech jednostek 6-metylooksopirydynowych i jednej jednostki pochodnej kwasu *p*-toluenosulfonowego (OTs), $Rh_2(mph)_3(OTs)$ [52]. Dwa fragmenty oksopirydynowe, w których atomy azotu znajdują się po jednej stronie soli rodu, usytuowane są w pozycji *transoidalnej*, co powoduje, że dostępna jest tylko jedna pozycja aksjalna. Odsłonięte atomy rodu tworzą wiązania z atomami tlenu sąsiednich cząsteczek dirodowych (z atomami tlenu jednostek oksopirydynowych) o długości 2.24(1) i 2.30(2) Å. Długości wiązań Rh-Rh w dimerze wynoszą 2.377(3) i 2.376(3) Å.

Drugą grupą soli rodu(II) zbudowanych z fragmentów azotowo-tlenowych są pochodne karboksyamidowe. Reakcja tetraoctanu rodu(II) z acetamidem, z *N*-fenyloacetamidem czy trifluoroacetamidem prowadzi do otrzymania w pełni podstawionych soli karboksyamidowych. Możliwa jest również synteza częściowo podstawionych związków, lecz wtedy konieczne jest ich rozdzielenie za pomocą chromatografii cieczowej, gdyż powstaje mieszanina kilku izomerów. Przykłady mieszanych soli karboksyamidowych oraz ich adduktów podałam w poprzednim punkcie (1.3.2.). Najbardziej stabilnymi spośród tej grupy związków są sole rodu(II) o aranżacji fragmentów (N, O) typu *cis*-(2,2) i (3,1). Pierwszym strukturalnie scharakteryzowanym adduktem należącym do grupy kompleksów karboksyamidowych jest kompleks $Rh_2(PhNCOCH_3)_4$×$(NCPh)_2$, w którym sól rodu charakteryzuje się aranżacją fragmentów (N, O) typu *trans*-(2,2). Długość wiązania Rh-Rh kompleksu wynosi 2.4220 Å. Wiązania Rh-N powstające pomiędzy atomami rodu i atomami azotu cząsteczek liganda charakteryzują się długościami 2.2047 i 2.2478 Å. Średnie wartości długości wiązań Rh-N i Rh-O w jednostkach karboksyamidowych wynoszą 2.061 i 1.039 Å [53].

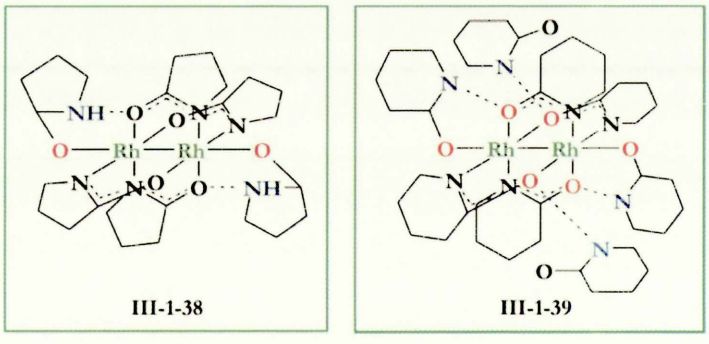
Wszystkie sole rodu(II) otrzymane z acetamidu, trifluoroacetamidu i *N*-fenyloacetamidu (w pełni lub częściowo podstawione) chętnie kompleksują z takimi ligandami jak: H_2O, Me_2SO, pirydyna, acetonitryl, PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$. Ponadto fluorowa sól rodu $Rh_2(HNCOCF_3)_4$ szczególnie chętnie tworzy addukty polimeryczne z ligandami takimi jak: pirazyna, 4,4'-bipirydyna czy 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan. Z kolei struktura o wzorze: $[Rh_2(HNCOCF_3)_2(fen)_2(py)_2](PF_6)_2$, gdzie (fen) oznacza fenantrolinę, jest przykładem kompleksu, w którym grupy typu N-N zajmują pozycje ekwatorialne [54]. Fragmenty karboksyamidowe (o *cisoidalnym* ustawieniu) powyższego adduktu charakteryzują się naprzeciwległym ułożeniem atomów tlenu i azotu, a dwie cząsteczki pirydyny zajmują pozycje aksjalne. Długość wiązania Rh-Rh wynosi 2.612(1) Å. Długości wiązań pomiędzy

http://www.rcin.org.pl

atomami rodu i azotu fenantroliny wynoszą odpowiednio 2.020(6) i 2.040(4) Å dla Rh(1)-N i 2.040(5) i 2.019(5) Å dla Rh(2)-N. Z kolei wartości charakteryzujące wiązania pomiędzy atomami rodu i azotu cząsteczek pirydyny wynoszą 2.238(8) i 2.241(5) Å.

Amidowe sole rodu znajdują zastosowanie m.in. w chemii supramolekularnej, czego przykładem jest bardzo nietypowy kompleks zbudowany z jednostek dirodowych, w których atomy rodu otoczone atomami chloru w pozycjach ekwatorialnych, znajdują się na różnych stopniach utlenienia: Rh_2^{4+} i Rh_2^{5+} – $[Rh_2(HNCOCH_3)_4]_3(Cl)_2]_\infty$. Cała struktura ma kształt plastra miodu. Japońscy badacze [55] charakteryzują wymieniony kompleks składający się z sześciu jednostek dirodowych połączonych wzajemnie poprzez atomy chloru, a także za pomocą wiązań wodorowych (NH···O) amidowych atomów sąsiednich jednostek. Długości wiązań Rh-Rh w opisywanym addukcie wynoszą 2.4241(6), 2.4218(6) oraz 2.4312(6) Å, natomiast długości wiązań Rh-Cl: 2.552(1), 2.554(1) i 2.610(1) Å. Długości powstających tu wiązań wodorowych mieszczą się w granicach od 2.995(5) do 3.106(5) Å.

Znanych jest kilka przykładów adduktów soli rodu zbudowanych z jednostek pirolidynowych i walerolaktamowych (Rys. 2b, IV). Tego typu pochodne otrzymuje się również z tetraoctanu rodu(II) i są to zwykle związki o aranżacji *cis*-(2,2). Przykładowo, Bear i współpracownicy [56] charakteryzują strukturę kompleksów **III-1-38** i **III-1-39** widocznych na Rys. 24. Obydwie struktury posiadają podobną (*cisoidalną*) aranżację fragmentów (N, O). W obu kompleksach ma miejsce aksjalna koordynacja cząsteczek liganda, stabilizowanych dodatkowo wiązaniami wodorowymi. Długość wiązania Rh-Rh w kompleksie **III-1-38** (zbudowanym z jednostek pirolidynowych) wynosi 2.392(1) Å. Z kolei wiązania Rh-O powstające pomiędzy atomami rodu i tlenu cząsteczek liganda charakteryzują się długościami wynoszącymi 2.357(3) Å. Długość wiązań wodorowych O···H wynosi 2.14 Å. Z kolei w addukcie **III-1-39** (składającym się z fragmentów walerolaktamowych) długości wiązań, w które zaangażowany jest atom rodu, wynoszą: 2.445(1) Å dla Rh-Rh i 2.325(1) Å dla Rh-O(ligand). Wiązanie wodorowe obecne w kompleksie ma długość 2.07(2) Å.



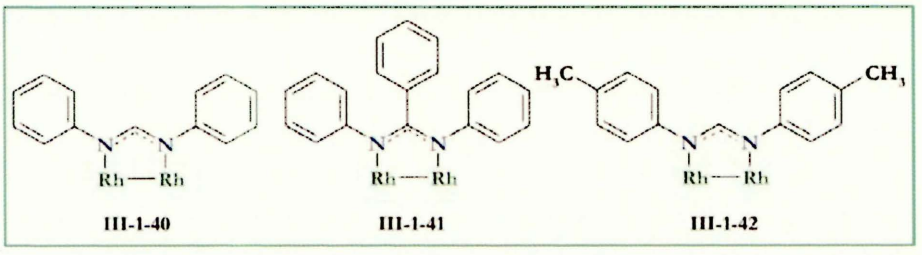
Rys. 24. Struktury adduktów zbudowanych z fragmentów pirolidynowych (**III-1-38**) i walerolaktamowych (**III-1-39**).

1.3.4. Sole rodu(II) zawierające fragmenty (N, N) i ich addukty

Kolejną podgrupą soli dirodowych są pochodne zawierające w położeniach ekwatorialnych po dwa atomy azotu (N, N). Do otrzymywania soli rodu charakteryzujących się taką budową stosuje się m.in. amidyny, triazenidyny oraz pochodne pirazolu i anilinopirydyny. Najważniejszymi spośród

http://www.rcin.org.pl

wymienionych są sole rodu zbudowane z fragmentów amidynowych (Rys. 2d, VI). Ich szczególna użyteczność wynika m.in. z właściwości elektrochemicznych i możliwości, jakie stwarzają przy konstruowaniu struktur makrocyklicznych, znajdują również zastosowanie w naukach biologiczno-medycznych. Długość wiązania Rh-Rh w solach rodu(II) składających się z czterech takich fragmentów wynosi od 2.389 do 2.570 Å, co sprawia, że jest ono dłuższe od wiązania w analogicznych związkach karboksylowych. Sole rodu zbudowane z jednostek typu ArNCHNAr istnieją w postaci szerokiej gamy pochodnych, w których Ar=-X-C_6H_4 a X=-*p*-OMe, -*p*-Me, -H, -*m*-OMe, -*p*-Cl, -*m*-Cl, -*m*-CF_3, -*p*-CF_3. Grupami Ar mogą być również podstawniki takie jak 3,4-$Cl_2C_6H_3$ i 3,5-$Cl_2C_6H_3$. Najczęściej spotykane sole rodu(II) należące do tej grupy zbudowane są z fragmentów przedstawionych na Rys. 25. Długości wiązań Rh-Rh w pochodnych **III-1-40**, **III-1-41** i **III-1-42** wynoszą odpowiednio 2.457(1), 2.389(1) oraz 2.4336(4) Å. Związek **III-1-40** jest asymetryczny i charakteryzuje się różną aranżacją ekwatorialnych grup amidynowych związanych z atomami rodu. Średnia długość wiązań Rh-N wynosi 2.037 Å dla atomu Rh(1) oraz 2.057 Å dla atomu Rh(2) [57a].



Rys. 25. Fragmenty azotowo-azotowych soli rodu(II) zbudowanych z różnych jednostek amidynowych.

W przypadku soli rodu zbudowanej z jednostek **III-1-41** długość dwóch wiązań Rh-N wynosi 2.056(2) Å, natomiat długość pozostałych dwóch wiązań Rh-N wynosi 2.044(2) Å [57c]. Z kolei długości wszystkich wiązań Rh-N w pochodnej **III-1-42** są takie same i wynoszą 2.050(5) Å [57b]. Należy również dodać, że fragmenty *N,N*-difenyloamidynowe mają stabilizujący wpływ na całą strukturę dirodową i umożliwiają powstanie pochodnych, w których atomy rodu znajdują się na różnych stopniach utlenienia; Rh(+1)-Rh(+2). Ciekawy jest fakt, że addukty 1:1 pochodnych **III-1-40** i **III-1-41** oraz tlenku węgla są stabilne w temperaturze pokojowej, w przeciwieństwie do kompleksu tetraoctanu rodu(II) $Rh_2AcO_4\times(CO)_2$, istniejącego tylko w specjalnych warunkach, w temperaturze -190°C. Utworzenie wiązania pomiędzy tlenkiem węgla i solą rodu **III-1-41** powoduje zwiększenie długości wiązań Rh-Rh i Rh-N do odpowiednio 2.435(1) Å oraz do 2.056(6) i 2.114(6) Å. Długość wiązania Rh-C pomiędzy solą rodu i cząsteczką liganda wynosi 1.97(2) Å. Analogiczne wiązanie występujące w kompleksie $Rh_2AcO_4\times(CO)_2$ odznacza się długością 2.092 Å [57c]. Próby scharakteryzowania adduktu Rh_2(**III-1-42**)$_4\times$(CO) za pomocą rentgenografii strukturalnej zakończyły się niepowodzeniem, jednak widma MRJ oraz widma w podczerwieni potwierdzają powstawanie takiego kompleksu. Na widmie ^{13}C MRJ przy 144.0 ppm widoczny jest sygnał pochodzący od karbonylowego atomu węgla cząsteczki liganda (duże przesunięcie w górę pola). Widmo IR pokazuje z kolei charakterystyczne dla grupy karbonylowej pasmo przy 2040 cm^{-1} [57b].
Wymienione wyżej sole rodu(II) jeśli już tworzą addukty aksjalne, to donorami są dla nich cząsteczki liniowe lub cząsteczki o małych rozmiarach, np. CO, CH_3CN, NCPh. Niechęć do tworzenia

http://www.rcin.org.pl

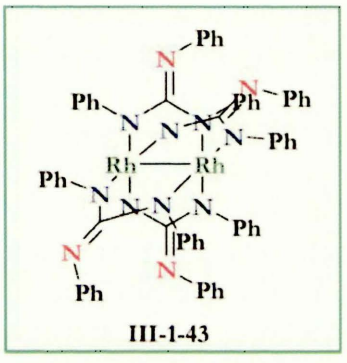
kompleksów aksjalnych z innymi ligandami wynika przede wszystkim z dużych rozmiarów fragmentów amidynowych i wynikającej z tego zawady przestrzennej w sąsiedztwie atomów rodu.
Bear i współpracownicy [57a] charakteryzują kompleks 1:1 soli rodu(II) zbudowanej z fragmentów **III-1-40** – Rh_2(**III-1-40**)$_4$×(CH_3CN). Długość wiązania Rh-Rh wynosi 2.459(1) Å, natomiast długości wiązań Rh-N wynoszą 2.062(2) i 2.066(2) Å. Stosunkowo krótkie jest wiązanie Rh-N powstające pomiędzy ligandem i jednostką dirodową, ma ono długość 2.106(4) Å. Długość podobnego wiązania w kompleksie 1:2 tetraoctanu rodu(II) i acetonitrylu wynosi 2.254(7) Å. Cząsteczka acetonitrylu skoordynowana jest do atomu rodu w sposób idealnie osiowy, kąt powstały pomiędzy płaszczyznami tworzonymi przez wiązaniami Rh-Rh-N wynosi 180°, nie obserwuje się tu żadnych odchyleń.
Ze względów sterycznych amidynowe sole rodu równie niechętnie łączą się w dimery, tak charakterystyczne dla grupy karboksylowych związków dirodowych. Wyjątek od reguły stanowi tutaj m.in. dimer o wzorze (**III-1-40**)$_4$$Rh_2$(CNPhNC)$Rh_2$(**III-1-40**)$_4$, w którym dwie jednostki dirodowe połączone są poprzez cząsteczkę diizocyjanku fenylu [58]. Długość wiązania Rh-C powstającego pomiędzy jednostką dirodową a izocyjankiem wynosi 1.988(9) Å. Średnie długości wiązań Rh-N wynoszą 2.05 i 2.04 Å, odpowiednio dla atomu Rh(1) i Rh(2). Długość wiązania Rh-Rh wynosi natomiast 2.496(1) Å.
Generalnie, amidynowe sole rodu bardzo chętnie tworzą bardziej rozbudowane struktury, w których łącznikami jednostek dirodowych są cząsteczki diizocyjanianowe. Przykładami takich struktur są m.in. trimer dimeru oraz polimer o wzorach: [[Rh_2(**III-1-42**)$_4$]$_3$×(1,4-CNPhNC)$_2$] i [Rh_2(**III-1-42**)$_4$×(1,4-CNPhNC)]$_\infty$ [59]. W polimerze długości wiązań Rh-Rh i Rh-C(diizocyjanobenzen) wynoszą odpowiednio 2.5697(7) i 2.053(4) Å. Długość wiązania N-C w cząsteczce liganda-łącznika wynosi 1.149(4) Å. Z kolei w trimerze długości wiązań charakteryzujące środkową jednostkę dirodową wynoszą: 2.520(2) Å dla Rh-Rh, 2.149(16) Å dla Rh-C oraz 1.082(17) Å dla wiązania N-C w cząsteczce liganda. Parametry opisujące dwie pozostałe (skrajne) jednostki dirodowe wynoszą natomiast: 2.4862(13) Å dla Rh-Rh, 1.965(13) dla Rh-C oraz 1.44(15) Å dla wiązania N-C w ligandzie.
Niesymetryczna sól rodu o wzorze Rh_2(**III-1-42**)$_3$×(NO_3) tworzy z ligandami takimi jak PPh_3, pirydyna i dimetyloamina addukty o wzorze ogólnym Rh_2(**III-1-42**)$_3$×(NO_3)×L, w których cząsteczka liganda (L) znajduje się w pozycji ekwatorialnej, natomiast grupa nitrowa zajmuje tzw. pozycję chelatową [60]. Nierównocenność atomów rodu w takich kompleksach znajduje odzwierciedlenie m.in. na widmie ^{103}Rh MRJ. Na widmie^{103}Rh adduktu trifenylofosfiny widoczne są dwa sygnały przy 6472 i 3007 ppm. Wartość stałej sprzężenia ^1J(Rh-Rh) wynosi 34 Hz. Nierównocenność atomów rodu widoczna jest także na widmie ^{31}P MRJ w postaci dubletu dubletów (29.4 ppm), z którego można odczytać dwie wartości stałych sprzężenia J(P-Rh). Duża stała sprzężenia ^1J(P-Rh) wynosi 145 Hz, zaś mała stała sprzężenia wynosi 5.78 Hz i odpowiada sprzężeniu ^2J(P-Rh). Długości wiązań Rh-Rh i Rh-P wynoszą odpowiednio 2.498(2) i 2.278(6) Å.
Addukt *cis*-[Rh_2(**III-1-42**)$_2$($NCCH_3$)$_6$]×(BF_4)$_2$ dzięki labilności grup w pozycjach ekwatorialnych stanowi punkt wyjścia do syntezy całej gamy pochodnych [61a, 61b], znajduje również zastosowanie w biologii. Jego analogiem jest kompleks soli rodu o wzorze *cis*-Rh_2(**III-1-42**)$_2$($COOCF_3$)$_2$×(H_2O)$_2$, zbudowany z dwóch fragmentów amidynowych i dwóch fragmentów karboksylowych. Nie chcę się tutaj koncentrować na tej grupie soli rodu (tzw. mieszanych), ale warto wspomnieć, że cząsteczki wody można w prosty sposób zastąpić ligandami, takimi jak pirydyna, Me_2SO, piperydyna, metyloimidazol. Gdy z kolei zastosuje się ligandy fosfinowe typu PR_3 otrzymuje się addukty, w których jedna grupa $COOCF_3$ zajmuje pozycję chelatową, zaś cząsteczka liganda jest

http://www.rcin.org.pl

skompleksowana ekwatorialnie. Zastosowanie cząsteczek policyjankowych daje rozbudowane struktury dirodowe o ciekawych właściwościach elektrochemicznych.

Z kolei w soli rodu o wzorze *cis*-$[Rh_2(\mathbf{III\text{-}1\text{-}42})_2(bpy)_2{\times}(CH_3CN)]^{2+}$ ligand bipirydyny zajmuje wyłącznie pozycję ekwatorialno-ekwatorialną, w przeciwieństwie do swojego odpowiednika karboksylowego, w którym donory typu N-N mogły zajmować również pozycje aksjalno-ekwatorialne [62]. Długość wiązania Rh-Rh w powyższym addukcie wynosi 2.5821(5) Å i jest większa od wiązania w kompleksie tetraoctanu rodu(II). Średnia długość dla wiązań Rh-N chelatowych fragmentów zajmujących *cisoidalne* ułożenie wynosi 2.0341(4) Å. Długość aksjalnego wiązania Rh-C(CH_3CN) wynosi 2.2116(4) Å. Z kolei średnie wartości dla wiązań Rh-N(bpy) wynoszą 2.036(8) Å dla wiązania Rh(1)-N i 2.041(8) Å dla Rh(2)-N.

Sól rodu **III-1-43** zbudowana z czterech jednostek *N,N',N''*-trifenyloguanidynoamidowych (tpg) – o wzorze $Rh_2(tpg)_4$ – charakteryzuje się jednym z krótszych wiązań Rh-Rh, w grupie pochodnych zawierających fragmenty (N, N) – 2.408(1) Å (Rys. 26).



III-1-43

Rys. 26. Struktura soli rodu **III-1-43** zbudowanej z fragmentów trifenyloguanidynowych.

Jeśli chodzi o triazenidynowe sole rodu(II) (Rys. 2d, VII), to literatura opisuje tę grupę pochodnych oraz ich adduktów głównie pod kątem ich zastosowania w foto-indukowanych reakcjach z przeniesieniem elektronów [63a–63f]. Jako przykład chciałabym tu podać strukturę o wzorze $Rh_2(RNNNR)_2(CO)_2(PPh_3)_2$, gdzie R oznacza *p*-$CH_3$-$C_6H_5$ [63e]. Addukt ten zbudowany jest z dwóch jednostek triazenidynowych ułożonych *cisoidalnie* w stosunku do siebie. Kolejne dwa fragmenty ekwatorialne zbudowane są z jednej cząsteczki tlenku węgla i jednej cząsteczki trifenylofosfiny każdy, przyłączonych w ten sposób, że do każdego atomu rodu przyłączona jest jedna molekuła CO i jedna molekuła PPh_3. Długości wiązań Rh-Rh oraz Rh(1)-C i Rh(2)-C wynoszą odpowiednio 2.960(4) Å oraz 1.830(19) i 1.798(20) Å. Z kolei długości wiązań Rh(1)-P i Rh(2)-P wynoszą odpowiednio 2.279(5) i 2.300(5) Å.

Również 3,5-dimetylopirazol może być fragmentem budulcowym soli rodu typu (N, N) (Rys. 2d, VIII). Przykładowo w addukcie soli rodu $Rh_2(3,5\text{-}Mepz)_4{\times}(NCCH_3)_2$ długość wiązania Rh-Rh wynosi 2.353(3) Å.

Z kolei sól dirodowa będąca pochodną anilinopirydyny, $Rh_2(ap)_4$ (Rys. 2d, IX), istnieje w postaci czterech izomerów geometrycznych, analogicznie do pochodnych karboksyamidynowych (Rys. 22). Przykładowy addukt tej soli rodu o wzorze $Rh_2(ap)_4{\times}(PhCN)$ posiada geometrię *trans*-(2,2) [64]. Długość wiązania Rh-Rh w kompleksie wynosi 2.412 Å natomiast średnie długości wiązań Rh-N_a i Rh-N_p wynoszą odpowiednio 2.041 i 2.035 Å (N_a i N_p oznaczają anilinowe i pirydynowe atomy azotu). Wiązanie w obrębie grupy cyjankowej CN ma długość 1.13(1) Å.

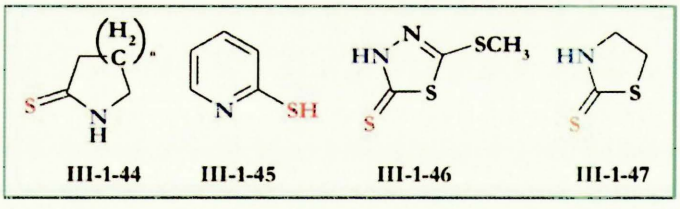
http://www.rcin.org.pl

Addukt podobnej soli rodu(II) i tlenku węgla $Rh_2(ap)_4 \times (CO)$ opisywany przez Bear'a i innych [65] posiada prawdopodobnie geometrię (4,0).

1.3.5. Sole rodu(II) zawierające fragmenty z atomem siarki (S, N), (S, O), (S, P), (S, S) i ich addukty

Związki rodu posiadające grupy ekwatorialne, w skład których wchodzą atomy siarki i tlenu otrzymuje się głównie z kwasów tiokarboksylowych – $Rh_2(OSCR)_4$ lub ω-tiokaprolaktamu (tcl) – $Rh_2(tcl)_4$. Pochodne te charakteryzują się przeważnie aranżacją (4,0) jednostek siarkowo-tlenowych, a koordynacja cząsteczek liganda zachodzi zwykle od strony siarkowego końca jednostki dirodowej.

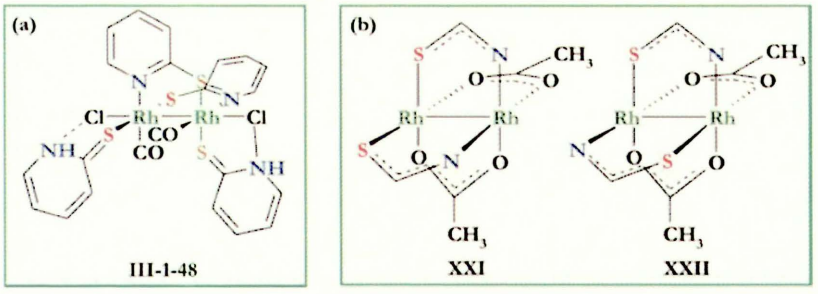
Reakcja Rh_2AcO_4 z ω-tiokaprolaktamem prowadzi do adduktu zbudowanego z czterech reszt tiokaprolaktamowych i jednej cząsteczki tiokaprolaktamu skompleksowanej aksjalnie (tclH) do atomu rodu ($Rh_2(tcl)_4 \times (tclH)$) [66]. Średnie długości wiązań Rh(1)-S i Rh(2)-N we fragmentach ekwatorialnych (w ułożeniu (4,0)) wynoszą odpowiednio 2.354 i 2.025 Å. Wiązanie Rh-Rh w addukcie jest jednym z dłuższych wśród soli rodu(II) ogólnie i wynosi 2.497(1) Å. Skoordynowana aksjalnie cząsteczka ω-tiokaprolaktamu połączona jest z atomem rodu Rh(1) wiązaniem o długości 2.388(1) Å, a kąt utworzony przez wiązania Rh(2)-Rh(1)-S wynosi 173.10(2)°. Lifsey i inni [66], w cytowanej wyżej pracy, charakteryzują również inny addukt soli rodu $Rh_2(tcl)_4$, w którym cząsteczka tlenku węgla zastępuje siarkowy ligand w pozycji aksjalnej; $Rh_2(tcl)_4 \times (CO)$. Ustawienie fragmentów (S, O) w jednostce dirodowej jest analogiczne do wyżej opisanego – (4,0). Długość wiązania powstającego pomiędzy solą rodu a cząsteczką tlenku węgla Rh(1)-C wynosi 1.913(7) Å, natomiast kąt utworzony przez płaszczyzny wiązań Rh(2)-Rh(1)-C wynosi 180.00(0)°, czyli obserwuje się tutaj idealnie osiową koordynację. Przykładowe substraty do syntezy soli rodu(II) zbudowanych z ekwatorialnych fragmentów siarkowo-azotowych przedstawiłam na Rys. 27.



Rys. 27. Przykładowe pochodne siarkowe służące do syntezy siarkowo-azotowych soli rodu(II).

Reakcja merkaptanowej pochodnej pirydyny **III-1-45** i związku rodowego o wzorze $Rh_2Cl_2 \times (CO)$ prowadzi do kompleksu **III-1-48** (Rys. 28a). Dwa fragmenty ekwatorialne (S, N) ułożone są *cisoidalnie* w stosunku do siebie w ten sposób, że atomy siarki znajdują się po przeciwnych stronach jednostki dirodowej (Rys. 28b, ułożenie XXII). W charakteryzowanym addukcie atomy chloru zajmują pozycje aksjalne tworząc wiązania wodorowe z grupami aminowymi jednostek pirydynowych (NH···Cl), zatem sposób przyłączenia cząsteczek liganda jest typu aksjalno-ekwatorialnego. Długość wiązania Rh-Rh w kompleksie wynosi 2.652(4) Å. W solach rodu zbudowanych z dwóch reszt (S, N) zajmujących pozycję *cisoidalną* możliwe jest inne ułożenie fragmentów siarkowo-azotowych, w ten sposób, że atomy siarki znajdują się po jednej stronie fragmentu dirodowego a atomy azotu po drugiej stronie (Rys. 28b, XXI).

http://www.rcin.org.pl



Rys. 28. (a) Struktura adduktu **III-1-48**, (b) możliwe ułożenie atomów siarki i azotu w solach rodu zbudowanych z dwóch fragmentów (S, N) o aranżacji *cis*.

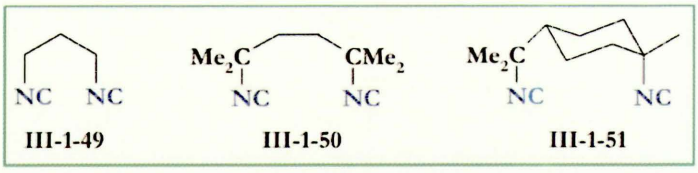
Kanadyjscy badacze [67] opisują szereg kompleksów soli dirodowej zbudowanej z dwóch fragmentów 2-merkaptanotiazolinowych **III-1-47** (Rys. 27). Jako przykład podam kompleks o wzorze $Rh_2I_2(CO)_2$(**III-1-47**)$_2$(dppe), gdzie (dppe) oznacza difosfinę $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$. Fragmenty (S, N) w wymienionej strukturze charakteryzują się *cisoidalną* aranżacją, analogiczną do struktury XXII przedstawionej na rysunku 28b. Trzecią jednostkę ekwatorialną stanowi fragment fosforowy tworzony przez cząsteczkę difosfiny. Dwie cząsteczki tlenku węgla zajmują pozostałe pozycje ekwatorialne, zaś atomy jodu są skoordynowane aksjalnie do atomów rodu. Długość wiązania Rh-Rh wynosi 2.748(1) Å, zaś długości wiązań Rh-S i Rh-N wynoszą odpowiednio: 2.382(2) i 2.132(5) Å dla atomu Rh(1) oraz 2.418(2) i 2.099(5) Å dla atomu Rh(2). Atomy jodu tworzą z atomami rodu wiązania o długościach 2.788(1) i 2.794(1) Å.
Z kolei kompleks soli rodu(II) zbudowanej z fragmentów **III-1-46** i trifenylofosfiny o wzorze Rh_2(**III-1-46**)$_4$×(PPh_3) charakteryzuje się ułożeniem (4,0) fragmentów (S, N).

Przykładem adduktu siarkowo-fosforowego jest struktura opisana wzorem *cis*-$Rh_2(CO)_2Cl_4(btmp)_2$, gdzie (btmp) oznacza fragment $PhCH_2SCH_2PPh_2$ [68]. Kompleks ten posiada fragmenty (S, P) w ułożeniu *cisoidalnym* na zasadzie „głowa do ogona". Do każdego atomu rodu przyłączona jest w pozycjach ekwatorialnych jedna cząsteczka tlenku węgla i atom chloru. Ponadto dwa atomy chloru są aksjalnie skoordynowane do rdzenia dirodowego. Długość wiązania Rh-Rh dla powyższej struktury wynosi 7.733(3) Å. Osiowe wiązania Rh-Cl charakteryzują się długością 2.470(1) Å i są dłuższe od ekwatorialnych wiązań Rh-Cl (2.418(1) Å). Pięcioczłonowy pierścień utworzony przez wiązania Rh(1)-P-C-S-Rh(2) ma kształt koperty z atomem siarki odchylonym o 0.998 Å od płaszczyzny, w której ułożone są pozostałe atomy.

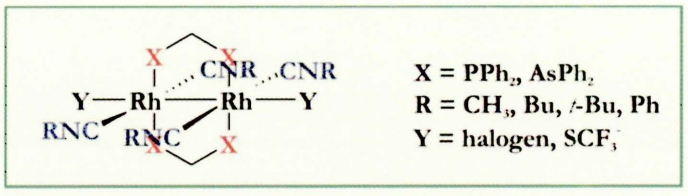
1.3.6. Inne sole rodu(II)

Jako fragmenty budulcowe do konstruowania soli rodu(II) stosuje się również izocyjanki (Rys. 29). Długości wiązań Rh-Rh w tej klasie związków wynoszą od 2.770(3) do 2.837(1) Å. Addukty soli rodu zbudowanych z fragmentów **III-1-49**–**III-1-51** różnią się znacznie między sobą wartościami kąta torsyjnego C-Rh-Rh-C.
Grupą związków dirodowych należącą do tej samej kategorii są również addukty zbudowane z fragmentów fosforowych i arsenowych, $Ph_2PCH_2PPh_2$ lub $Ph_2AsCH_2AsPh_2$ zajmujących położenie *transoidalne*, oraz jednostek izocyjankowych [69a–69c]. Budowę tego typu struktur przedstawiłam na Rys. 30. Cechą wyróżniającą kompleksy zawierające cząsteczki izocyjanku w pozycjach ekwatorialnych jest ich trwałość, raczej niespotykana w związkach typu Rh_2^{4+}.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 29. Izocyjanki **III-1-49–III-1-51** służące do syntezy soli rodu(II).



Rys. 30. Budowa adduktu soli rodu(II) zbudowanej z fragmentów fosforowych lub arsenowych oraz cząsteczek izocyjanku.

Chciałam tutaj również wspomnieć o istnieniu kategorii związków dirodowych zwanych „błękitami rodowymi". Nazwa pochodzi od koloru, jaki te związki posiadają. Cechą charakterystyczną błękitów rodowych jest ich ułożenie w postaci długich łańcuchów, w których atomy rodu co najmniej jednego wiązania Rh-Rh znajdują się na różnych stopniach utlenienia. Jako przykład kompleksu należącego do tej grupy związków podam strukturę opisaną wzorem $[Rh(NCCH_3)_4(BF_4)_{1.5}]_\infty$ – posiadającą kształt druta molekularnego [70a, 70b]. W łańcuchu tym występują dwa rodzaje wiązań Rh-Rh różniących się długościami: 2.844(1) oraz 2.928(1) Å. Również kąty torsyjne utworzone pomiędzy powyższymi wiązaniami Rh-Rh i cząsteczkami CH_3CN są różne: 44.8° dla krótszego wiązania Rh-Rh i 15.3° dla wiązania dłuższego. W literaturze znaleźć można szereg innych przykładów związków z rodziny błękitów rodowych [71, 72, 73, 74].

1.3.7. Sole rodu(II) zawierające fragmenty HCO_3^-, CO_3^{2-}, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, HSO_4^- i SO_4^{2-} w pozycjach mostkowych

Oddzielną kategorię pochodnych dirodowych stanowią sole rodu(II) i ich addukty zbudowane z niepołączonych fragmentów znajdujących się w pozycjach ekwatorialnych, które nie tworzą mostków. Spośród tego typu związków sole rodu zbudowane z anionów węglanowych najbardziej przypominają swymi właściwościami mostkowe karboksylany rodu(II). Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczą adduktu $Rh_2(CO_3)_2 \times [C(NH_2)_3]_2$ oraz soli rodu $[Rh_2(CO_3)_4]^{4-}$ [8, 6b, 6d, 75-79]. Strukturę związku rodu zbudowanego z jednostek węglanowych określono początkowo m.in. za pomocą spektroskopii w podczerwieni, elektronowej spektroskopii absorpcyjnej oraz przy zastosowaniu pomiarów elektrochemicznych. Dopiero w 1980 roku wykonano pomiary rentgenograficzne (RAS) dla kompleksów o budowie $Cs_4[Rh_2(CO_3)_4(H_2O)_2] \times 6H_2O$ i $Cs_4Na_2[Rh_2(CO_3)_4Cl_2] \times 8H_2O$ [80]. Długości wiązań Rh-Rh w obu strukturach wynoszą odpowiednio 2.378(1) i 2.380(1) Å. Aniony chloru znajdujące się w drugim z opisywanych kompleksów przyłączone są do atomów rodu w pozycjach aksjalnych wiązaniami o długości 2.60 Å. Taka długość tych wiązań wskazuje, że są one raczej słabe, co wynika prawdopodobnie z silnie anionowego charakteru soli rodu.

http://www.rcin.org.pl

W literaturze znaleźć można również doniesienia opisujące powstawanie, w roztworze wodnym, struktury rodowej o budowie $[Rh_2(HCO_3)_2]^{2+}$.

Wilson'owi i Taube'owi [79] udało się z kolei wyizolować addukt soli rodu zbudowanej z fragmentów sulfonowych: $Rh_2(SO_4)_4 \times (NH_4)_4$.

Budowa kompleksu opisanego wzorem $Na_4[Rh_2(SO_4)_4(H_2O)_2] \times 4H_2O$ jest podobna do adduktu soli rodu zbudowanej z fragmentów węglanowych. Reakcja powyższej struktury z pirydyną prowadzi do adduktu $[Rh_2(SO_4)_4(py)_6] \times nH_2O$ (n=3 lub 6), w którym mostkowe grupy sulfonowe znajdują się w ułożeniu *trans* względem siebie. Podobny związek acetylowej soli rodu odznaczał się *cisoidalnym* ułożeniem jednostek acylowych. Fragmenty sulfonowe soli rodu $Na_4[Rh_2(SO_4)_4(H_2O)_2] \times 4H_2O$ można w prosty sposób zastąpić ligandami nitrylowymi w reakcji soli Na^+ i odpowiedniego cyjanku w CF_3SO_3F.

Potraktowanie Rh_2AcO_4 wodnym roztworem H_3PO_4 prowadzi do otrzymania mieszaniny acetylowo-fosforanowych soli rodu, oraz soli zbudowanej wyłącznie z fragmentów fosforanowych $Rh_2(HPO_4)_4(H_2O)_2$. Powyższy związek rozpuszczony w wodzie daje roztwór o kwasowym charakterze, oraz reaguje z pirydyną dając produkty różniące się budową. Rodzaj powstającego kompleksu zależy o warunków reakcji.

1.3.8. Jony dirodowe w roztworach wodnych

Związek soli rodu $[Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+}$, występujący wyłącznie w roztworze, wyodrębniony został po raz pierwszy w następującej reakcji [81]:

$$2[Rh(H_2O)_5Cl]^{2+} + 2Cr^{2+}(aq) \longrightarrow [Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+} + 2CrCl^{2+}(aq) \qquad (3)$$

Spektroskopia ^{17}O MRJ potwierdziła, że osiem cząsteczek wody zajmuje pozycje ekwatorialne podczas gdy dwie cząsteczki znajdują się w pozycjach aksjalnych. Potwierdzone zostało również przypuszczenie, że wymiana ligandów w pozycjach aksjalnych zachodzi o wiele szybciej niż wymiana fragmentów ekwatorialnych.

Jedną z grup kationowych soli rodu zbudowanych z niepołączonych fragmentów są związki o wzorze ogólnym $[Rh_2(NCR)_{10}]^{4+}$. W przeciwieństwie do analogu zawierającego cząsteczki wody, addukty tego typu można wyizolować w postaci stałej. Długości wiązań Rh-Rh w tej grupie soli rodu mieszczą się w granicach od 2.604 do 2.625 Å.

2. Badanie kompleksowania w roztworze i metoda dirodowa

2.1. Badanie procesu kompleksowania w roztworze

Powyżej scharakteryzowałam pod względem strukturalnym wybrane (typowe) addukty soli rodu(II), istniejące głównie w postaci krystalicznej. Oddzielnym zagadnieniem jest tworzenie kompleksów w roztworze. Za ich powstawanie odpowiedzialnych jest szereg czynników, które jednocześnie powodują, iż określenie budowy i liczby formujących się w cieczy adduktów nie jest zadaniem trywialnym. Mieszanina składa się zazwyczaj z wielu adduktów będących ze sobą w równowadze, a jej skład zależy od proporcji reagentów, temperatury i rozpuszczalnika. Zgodnie z teorią twardych i miękkich kwasów i zasad HSAB (Hard and Soft Acids and Basis) sole dirodowe są miękkimi kwasami, które najchętniej tworzą wiązania z twardymi zasadami, takimi jak aminy,

http://www.rcin.org.pl

alkohole czy kwasy karboksylowe. Możliwe jest jednak powstawanie połączeń pomiędzy solami rodu(II) i miękkimi zasadami Lewisa np. olefinami. Związki dirodowe mogą się łączyć z jedną lub dwiema cząsteczkami liganda, dając odpowiednio addukty o stechiometrii 1:1 i 1:2. Oprócz adduktów aksjalnych możliwe jest również powstawanie innych produktów, np. adduktów ekwatorialnych. Rodzaj powstającego kompleksu w dużej mierze zależy od ilości dodanych reagentów, ale także od ich właściwości fizykochemicznych, np. rozpuszczalności soli rodu.

W roztworze pomiędzy powstającymi adduktami wytwarza się stan równowagi. W określaniu stabilności tworzących się kompleksów istotną rolę odgrywają dwa parametry: różnica swobodnej energii pomiędzy wolnymi reagentami, czyli solą dirodową i ligandem ($\Delta\Delta G_0$), oraz bariera swobodnej energii podczas wymiany liganda lub jego zastąpienia ($\Delta G^{\ddagger}$) [82].

Pierwszy z parametrów określa stałą równowagi K. Jeśli K<<1, to równowaga jest przesunięta w kierunku wolnych reagentów. To, czy na widmie MRJ widoczne są sygnały adduktu i wolnego liganda, zależy od szybkości wymiany i odległości między tymi sygnałami. W przypadku, kiedy odległość między sygnałami jest mała, widoczny jest jeden zestaw sygnałów o uśrednionych przesunięciach chemicznych, zbliżonych do przesunięć wolnego liganda. Według klasyfikacji Duddeck'a [82] w takich przypadkach obserwowano pojedynczy zestaw sygnałów. W sytuacji, gdy K>>1 równowaga jest zdecydowanie po stronie adduktu, a położenie charakteryzujących go sygnałów znacznie odbiega od położenia wolnych składników (można się spodziewać dużych wartości $\Delta\delta$ i $\Delta\nu$).

Drugi parametr ($\Delta G^{\ddagger}$) określa szybkość reakcji (wymiany). Gdy wartość $\Delta G^{\ddagger}$ jest mała to kompleksy posiadają krótki czas życia, ponieważ ma miejsce szybka wymiana liganda. Na widmie MRJ obserwuje się wtedy sygnały o uśrednionych położeniach. W przypadku dużego $\Delta G^{\ddagger}$ sytuacja jest odwrotna, addukty charakteryzują się długim czasem życia i są widoczne na widmach MRJ w postaci oddzielnych sygnałów.

Stosując jako kryterium podziału klasyfikację Duddeck'a [82], opartą na wyżej wymienionych parametrach termodynamicznych, ligandy można podzielić na cztery kategorie:

(i) silne donory: szybkość wymiany liganda jest wolna a równowaga jest całkowicie przesunięta w kierunku adduktu, czas życia adduktu w skali czasu MRJ jest wystarczająco długi, by zarejestrować widmo w temperaturze pokojowej, a duża różnica energii pomiędzy adduktami 1:1 i 1:2 pozwala na ich niezależną obserwację na widmach MRJ (dwa zestawy sygnałów); przykładem tej kategorii donorów są np. fosfiny,

(ii) silne donory przy jednoczesnej średniej szybkości wymiany liganda: równowaga leży całkowicie po stronie adduktu jednak czas życia kompleksu w skali czasu MRJ jest krótki, więc na widmie obserwuje się jedynie sygnały o uśrednionych położeniach; różnica energii pomiędzy adduktami 1:1 i 1:2 jest mała, więc tworzą się one nieselektywnie, np. sulfidy fosfanowe,

(iii) słabe donory o średniej lub szybkiej wymianie liganda: na widmie MRJ widoczne są wyłącznie sygnały o uśrednionych położeniach, np. tlenki fosfin,

(iv) bardzo słabe donory przy dużej szybkości wymiany liganda: równowaga przesunięta całkowicie w kierunku wolnych reagentów, na widmach MRJ nie obserwuje się kompleksowania.

Strukturę adduktu krystalicznego można określić za pomocą techniki RAS (rentgenowskiej analizy strukturalnej), dla adduktu istniejącego w roztworze jest to niemożliwe. Dlatego tak ważne jest poznanie sposobu kompleksowania i zachodzących w cieczy procesów, a także dokładne określenie składu mieszaniny. Często uzyskanie wymienionych tu informacji nie jest proste ze względu na zaangażowanie liganda w procesy wymiany i występowanie w roztworze równowag. Kluczowe jest zatem prześledzenie procesów kompleksowania w cieczy z jak największą liczbą

http://www.rcin.org.pl

cząsteczek organicznych. Najbardziej popularnymi i najczęściej badanymi ligandami są pochodne azotowe. Wynika to m.in. z ich powinowactwa do soli metalicznych, dużej różnorodności (kilka typów azotowych grup funkcyjnych), a także znaczenia takich połączeń w procesach biologicznych i enzymatycznych.

Ze względu na tematykę mojej pracy, w której zajmuję się kompleksowaniem ligandów azotowych, skoncentruję się tutaj na omówieniu kompleksowania tetrakarboksylanów rodu(II) i tej właśnie grupy związków, prezentując dotychczasowe wyniki uzyskane w zespole XVI IChO PAN. Kompleksy soli rodu(II) z pochodnymi azotowymi i innymi ligandami zostały również omówione w dalszej części pracy (podrozdział 2.2., str. 50), jednak w zupełnie innym aspekcie – pod kątem zastosowania soli rodu(II) jako odczynników pomocniczych w rozpoznaniu chiralnym (tzw. metoda dirodowa).

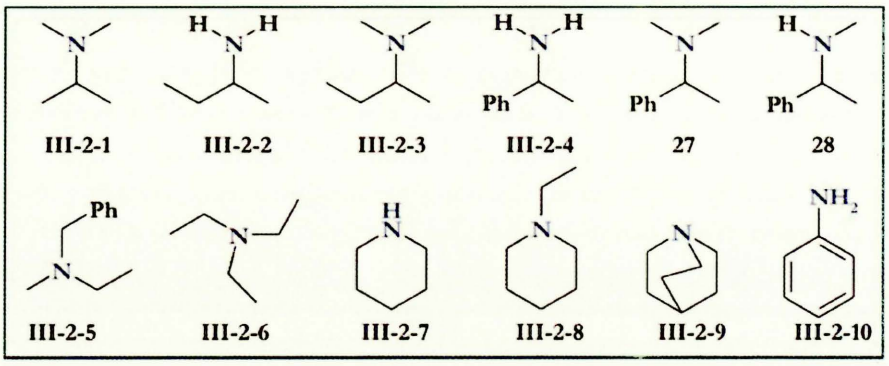
Kompleksowanie tetrakarboksylanów rodu(II) i azotowych cząsteczek organicznych było intensywnie badane w zespole XVI IChO PAN. Dla serii amin o strukturach przedstawionych na Rys. 31 wykonano badania kompleksowania z tetraoctanem i tetratrifluorooctanem rodu(II) oraz z solą rodu pochodną kwasu Mosher'a [83].

Tetraoctan rodu(II) jest słabo rozpuszczalny w $CDCl_3$, czyli rozpuszczalniku stosowanym najczęściej w badaniach MRJ ($CDCl_3$ stosowany jest głównie w celu zmniejszenia konkurencyjności w kompleksowaniu z solą rodu). Siłą napędową powodującą przechodzenie octanu rodu(II) do roztworu jest powstawanie rozpuszczalnego w chloroformie adduktu. Skład mieszaniny zależy głównie od równowagi pomiędzy solą rodu i roztworem, a więc może być inny niż wynikający z ilości dodanych reagentów. Proporcję soli rodu do liganda można ustalić na podstawie intensywności integralnej sygnałów. Zwykle przy zastosowanej proporcji soli rodu do liganda 1:0.5 obserwowano powstawanie adduktu o stechiometrii 1:1. Jednocześnie w próbce znajdował się osad nierozpuszczonego Rh_2AcO_4, który w trakcie dalszego dodawania liganda stopniowo się rozpuszczał. Na widmach MRJ obserwowano wyłącznie pojedyncze zestawy sygnałów o uśrednionych przesunięciach chemicznych. Nieskuteczne były tutaj pomiary niskotemperaturowe, bowiem obniżenie temperatury powodowało zwykle tylko poszerzenie sygnałów. W przypadku adduktów Rh_2AcO_4 z aminami trzeciorzędowymi obserwowano tendencję do tworzenia się w warunkach eksperymentalnych wyłącznie kompleksu 1:1; addukt 1:2 powstawał w niewielkich ilościach, w obecności bardzo dużego nadmiaru liganda (rodzaj adduktu określono na podstawie koloru roztworu). Wyjątek stanowiła tu amina **III-2-9**, dla której na widmie zmierzonym w 233 K widoczne były dwa zestawy sygnałów charakteryzujące produkty 1:1 i 1:2.

Z kolei Rh_2TFA_4 jest całkowicie rozpuszczalny w $CDCl_3$. Skład mieszaniny jest zgodny w tym wypadku z ilością dodanych reagentów. Podobna sytuacja występuje w przypadku soli kwasu Mosher'a. Addukty Rh_2TFA_4 i amin I- oraz II-rzędowych były nietrwałe. W czasie od kilkunastu minut do kilku godzin następował rozkład soli rodu i tylko w wyjątkowych przypadkach udało sie zarejestrować widma MRJ. Na widmach MRJ większości mieszanin Rh_2TFA_4 z aminami widoczne były sygnały o uśrednionych przesunięciach chemicznych, z wyjątkiem widm kompleksów **III-2-1** i **III-2-9**, na których widoczne były sygnały obu adduktów, 1:1 i 1:2. W pozostałych przypadkach w celu obserwacji oddzielnych sygnałów produktów kompleksowania o różnej stechiometrii, konieczne było zastosowanie pomiarów w obniżonej temperaturze. Dla liganda **III-2-9** obserwowano najpierw powstawanie kompleksu o stechiometrii 1:1, dodatek aminy powodował kolejno pojawienie się również sygnałów kompleksu 1:2, natomiast przy nadmiarze aminy na widmach MRJ widoczne były sygnały adduktu 1:2 i nieskompleksowanego **III-2-9**. Generalnie

http://www.rcin.org.pl

przedstawione powyżej aminy, zarówno I-, II- jak i III-rzędowe wykazują tendencję do tworzenia z Rh_2TFA_4 adduktów 1:1 i 1:2.



Rys. 31. Struktury amin alifatycznych badanych w zespole XVI IChO PAN.

Dla aminy **28** i soli rodu Rh_2TFA_4 zabserwowano powstawanie sumarycznie pięciu różnych adduktów: dwóch kompleksów 1:1 oraz trzech kompleksów 1:2. Jednym z wytłumaczeń tego zjawiska było założenie, że kompleksowanie powoduje spowolnienie inwersji na atomie azotu i powstanie względnie trwałego centrum stereogenicznego (azotowego) w kompleksie. Ponieważ w cząsteczce znajduje się drugie (węglowe) centrum stereogeniczne, w roztworze, w obecności małej ilości liganda powstają dwie pary diastereomerycznych adduktów 1:1 (*RR*-Rh/*SS*-Rh i *RS*-Rh/*SR*-Rh), co przejawia się obecnością na widmie ^{1}H MRJ dwóch dubletów pochodzących od grup $NC\underline{H}_3$ (2.67 i 2.87 ppm) (rozszczepienie sygnałów wynika ze sprzężeń $^3J(N\underline{H}\text{-}C\underline{H}_3)$). Z kolei przy nadmiarze liganda powstają wyłącznie addukty 1:2 (trzy izomery). Sygnały grup NCH_3 istnieją w postaci dwóch trypletów (2.78 i 2.96 ppm) a obecność każdego z nich jest efektem nałożenia się dwóch dubletów. Zjawisko to potwierdzono potem wykonując badania na specjalnie dobranej serii modelowych amin. W przypadku kompleksów **III-2-3**-Rh_2TFA_4 i **27**-Rh_2TFA_4 zaobserwowano na widmach MRJ nierównocenność grup *N*-metylowych (dwa sygnały) jako skutek spowolnienia inwersji na atomie azotu. W związku z zachęcającymi wynikami uzyskanymi dla aminy **28** i soli rodu Rh_2TFA_4, wykonane zostały również pomiary dla liganda **III-2-5** [84], nie posiadającego węglowego centrum stereogenicznego, zawierającego natomiast potencjalne azotowe centrum stereogeniczne. Przypomnę, że genaralnie aminy typu $NR^1R^2R^3$ są chiralne, jednak w wyniku szybkiej inwersji na atomie azotu niemożliwe jest ich rozdzielenie na enancjomery; wyjątek stanowią nieliczne aminy cykliczne. W przypadku spowolnienia lub zatrzymania inwersji na atomie azotu aminy **III-2-5**, utworzenie stabilnego centrum stereogenicznego powinno spowodować rozróżnienie metylenowych atomów wodoru grupy benzylowej. Wykonane dla mieszaniny Rh_2TFA_4 i aminy **III-2-5** eksperymenty MRJ potwierdziły powyższe przypuszczenia: na widmie ^{1}H widoczne były dwa dublety pochodzące od protonów NCH_2. Zatem przyłączenie jednostki dirodowej do atomu azotu powoduje powstanie trwałego azotowego centrum stereogenicznego. Ciekawe jest, że w przypadku octanu rodu(II) efekt ten nie występował, nawet po obniżeniu temperatury pomiarów, co świadczy o szybkiej inwersji na atomie azotu w addukcie.

Zastąpienie achiralnej soli rodu(II) optycznie czystym, chiralnym tetrakarboksylanem rodu (*4R*)-Rh_2MPA_4 powinno zatem doprowadzić do powstania, w przypadku **III-2-5**, dwóch adduktów 1:1 oraz trzech adduktów 1:2, rozróżnialnych na widmach MRJ; (*R*, *4R*), (*S*, *4R*), (*S*, *4R*, *S*), (*R*, *4R*, *R*) i (*S*, *4R*, *R*). Na widmie ^{1}H adduktu 1:1 widoczne były dwa kwartety wynikające z

http://www.rcin.org.pl

nałożenia dwóch dubletów (odpowiadających dwóm diastereoizomerom). Widmo kompleksu 1:2 zawierało natomiast dwa multiplety, na podstawie których trudno było potwierdzić rzeczywistą obecność trzech izomerów 1:2. Analiza tych sygnałów za pomocą dwuwymiarowej *J*-spektroskopii pokazała jednak obecność czterech sygnałów w każdym multiplecie i jednoznacznie potwierdziła powstawanie trzech diastereoizomerów 1:2.

Zmieszanie aminy **28**, zawierającej węglowe centrum stereogeniczne i potencjalne azotowe centrum stereogeniczne, z chiralną solą rodu (*4R*)-Rh_2MPA_4 spowodowało zwiększenie ilości powstających diastereoizomerów. Obserwowano powstawanie czterech izomerów o stechiometrii 1:1; (*R*, *R*, *4R*), (*S*, *S*, *4R*), (*R*, *S*, *4R*), (*S*, *R*, *4R*). Widmo mieszaniny 1:2 było niemożliwe do interpretacji ze względu na obecność multipletów trudnych do analizy, pochodzących prawdopodobnie od dziesięciu diastereoizomerów.

Opisane tu wstępne wyniki badań, dotyczące powstawania trwałego azotowego centrum stereogenicznego kontynuowałam w ramach swojej pracy doktorskiej stosując jako ligandy m.in. aminy **27** i **28** (wyniki tych prac przedstawiłam w rozdziale 3 badań własnych, str. 181).

Kompleksowanie powyższych amin znajduje odzwierciedlenie na widmach MRJ. Ze względu na fakt, iż atomy azotu stanowią centrum koordynacji z solami rodu, widma ^{15}N są tutaj szczególnie diagnostyczne. Generalnie wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ dla powyższej serii amin wynoszą od -10 do -20 ppm, aczkolwiek w przypadku kompleksu **III-2-3**-Rh_2AcO_4 parametr ten osiągnął wartość -39 ppm. Zanotowano również, że wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ charakteryzujące addukty 1:1 są większe od analogicznych parametrów dla adduktów 1:2 (o nie więcej niż 6 ppm).

Na widmach ^1H MRJ widoczne jest przesunięcie syganłów w kierunku większych wartości δ; parametry $\Delta\delta(^1H)$ mają dodatni znak. Wartości $\Delta\delta(^1H)$ nie przekraczają 1.6 ppm, wyjątek stanowią tutaj atomy wodoru grup NH, dla których zmiana położenia wynosi około 3 ppm. Generalnie im większa odległość atomu od centrum kompleksowania, tym mniejsza jest zmiana położenia odpowiadającego mu sygnału. Wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ mogą być zarówno ujemne jak i dodatnie a ich rozrzut jest dosyć duży: od +5.4 do -9.9 ppm.

Ze względu na obecność atomów fluoru w jednej z zastosowanych soli rodu(II) próbowano wykorzystać spektroskopię ^{19}F MRJ do monitorowania procesu kompleksowania, jednak okazała się ona być mało czułą techniką. Przykładowo sygnał pochodzący od wolnej soli rodu Rh_2TFA_4 położony jest przy -75.0 ppm. Sygnał jednego z adduktów 1:1 znajdował się przy -75.2 ppm, natomiast pik pochodzący od kompleksu 1:2 położony był przy -75.4 ppm. Na podstawie widm fluorowych możliwe było natomiast zidentyfikowanie rodzaju powstającego adduktu (aksjalny lub przegrupowany). Jeden sygnał na widmie wskazuje bowiem na równocenność wszystkich grup CF_3 w cząsteczce soli rodu i sugeruje formowanie się adduktu aksjalnego.

Jeśli chodzi o budowę omówionych tu adduktów, to wszystkie były typu aksjalnego. Na podstawie widma ^1H MRJ kompleksu **III-2-7**-Rh_2AcO_4 możliwe było również zidentyfikowanie sposobu przyłączenia jednostki dirodowej do atomu azotu pierścienia cykloheksanowego – zachodzi ono w pozycji ekwatorialnej. Świadczy o tym sygnał atomu wodoru NH mający kształt trypletu o stałej sprzężenia 13 Hz, będącej sprzężeniem z atomami wodoru α w pozycjach aksjalnych.

Dla adduktów Rh_2AcO_4, Rh_2TFA_4 i (*4R*)-Rh_2MPA_4 z aminami obserwowano zmiany kolorów mieszanin w zależności od proporcji substratów. Na tej podstawie możliwe było wnioskowanie o stechiometrii powstających produktów: kolor niebieski odpowiadał adduktowi 1:1, kolor fioletowy mieszaninie adduktów 1:1 i 1:2, zaś kolor czerwony charakteryzował wyłącznie kompleks 1:2. Na podstawie zachowania sygnałów liganda na widmie ^1H MRJ można było stwierdzić również, jaki jest charakter powstającego kompleksu. W przypadku szybkiej wymiany i

http://www.rcin.org.pl

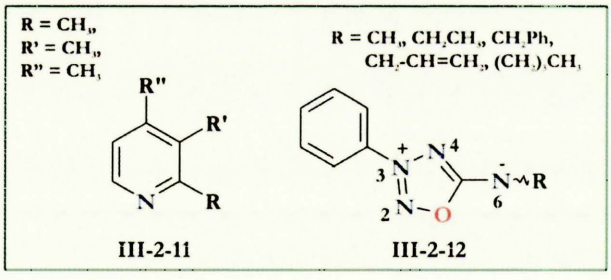
słabego adduktu, kompleksowanie powodowało przesunięcie sygnałów w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych, a wraz ze wzrostem ilości liganda w mieszaninie następował natychmiastowy powrót sygnałów w kierunku wartości mniejszych. Powyższe zachowanie można wytłumaczyć formowaniem się dwóch adduktów i istniejącą w roztworze równowagą (Schemat 2).

$$L + Rh_2AcO_4 \rightleftharpoons Rh_2AcO_4 \times L$$
$$Rh_2AcO_4 \times L + L \rightleftharpoons Rh_2AcO_4 \times L_2$$

Schemat 2. Możliwe równowagi w roztworze Rh_2AcO_4 i liganda.

W przypadku powstawania adduktu, w którym występuje silne kompleksowanie, powrót sygnałów w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych następował dopiero w próbce charakteryzującej się dużym nadmiarem liganda; w trakcie miareczkowania sygnały nie zmieniały swoich położeń.

W zespole XVI IChO PAN badano także kompleksy tetratrifluorooctanu rodu(II) i pikolin **III-2-11** oraz związków mezojonowych **III-2-12** (Rys. 32) [85]. We wszystkich pochodnych pirydynowych kompleksowanie zachodziło przez atomy azotu, powodując zmianę położenia charakteryzujących je sygnałów o około -70 ppm. Z kolei wartości $\Delta\delta(^1H)$ nie przekraczały +0.61 ppm, natomiast największa wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ wynosiła +5.1 ppm. Nie znaleziono w tym przypadku żadnej użytecznej korelacji występującej pomiędzy odległościami poszczególnych atomów od centrum azotowego, a odpowiadającymi im wartościami $\Delta\delta$.



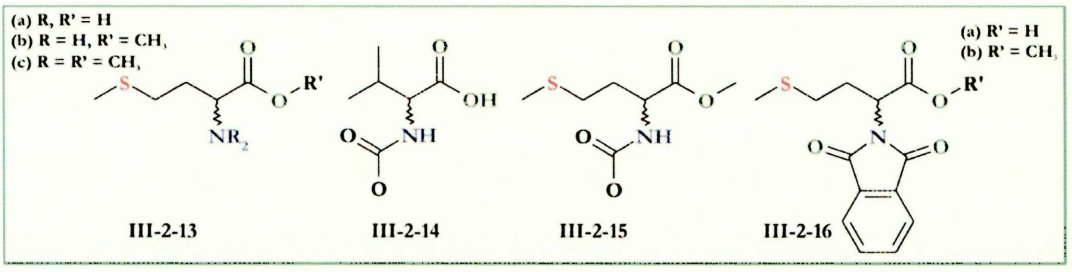
Rys. 32. Struktury związków z serii pikolin **III-2-11** i związków mezojonowych **III-2-12**.

Bardziej interesująco przedstawiają się wyniki uzyskane dla związków mezojonowych. Omówię je na przykładzie pochodnej **III-2-12**, w której R jest grupą metylową (Rys. 32). Na widmie ^1H MRJ metylowej pochodnej **III-2-12** widoczne są dwa sygnały pochodzące od grupy NCH_3. Sygnały te odpowiadają dwóm różnym konformerom cząsteczki powstającym na skutek zahamowanej rotacji wokół wiązania C-N(6). W wyniku dodania niewielkiej ilości soli rodu(II) do liganda, na widmie ^1H pojawiają się nowe piki (przesunięte w kierunku większych częstości) pochodzące od adduktu 1:2. Obecność dwóch sygnałów $NC\underline{H}_3$ świadczy o tym, że oba konformery **III-2-12** uczestniczą w kompleksowaniu, zatem powstają dwa produkty 1:2. Dalszy dodatek Rh_2TFA_4 powoduje zanik sygnałów wolnego liganda i pojawienie się sygnałów adduktów 1:1. Ostatecznie obserwuje się przejście od adduktów 1:2 do adduktów 1:1. Widmo $^{15}N\{^1H\}$ HMBC jednoznacznie potwierdziło kompleksowanie wyłącznie przez atom azotu N(6); $\Delta\delta(^{15}N)$~-40 ppm

http://www.rcin.org.pl

(sygnały w korelacji z atomami wodoru grup CH_3). Podobne rezultaty obserwowano dla pozostałych związków z tej serii).

Przykładem ligandów posiadających kilka różnych grup funkcyjnych mogących stanowić potencjalne centra koordynacyji soli rodu(II) są metionina i jej pochodne (Rys. 33). Związki te zawierające w swej strukturze atom siarki oraz grupy aminową oraz estrową bądź karboksylową, badane były z różnymi solami rodu: z achiralnymi Rh_2TFA_4 i Rh_2AcO_4 oraz z optycznie czystą (*4S*)-Rh_2MPA_4 [86].



Rys. 33. Struktury pochodnych metioniny **III-2-13–III-2-16**.

Potencjalnym miejscem kompleksowania w metioninie **III-2-13a** może być grupa aminowa, karbonylowy atom tlenu lub atom siarki. Pamiętając o tym, że metionina jako aminokwas występuje w postaci jonu obojnaczego, tzn. posiada grupę COO^- i NH_3^+, nie można również wykluczyć kompleksowania poprzez atom tlenu C-O. Wcześniejsze badania prowadzone dla adduktów soli rodu(II) i β-laktamów pokazały, że selektywność kompleksowania ułożona jest w szeregu: C-S-C > C=O > C-O [87]. Ponieważ dla metioniny i jej pochodnych próby zastosowania spektroskopii ^{15}N MRJ zakończyły się niepowodzeniem – przez co niemożliwe było jednoznaczne potwierdzenie lub wykluczenie kompleksowania przez atom azotu – jako narzędzie pomocnicze do określania miejsca kompleksowania zastosowano obliczenia. Ich wyniki sugerowały, że atomem tworzącym wiązanie z solą rodu powinien być sulfidowy atom siarki. Eksperymentalne wartości były zgodne z wynikami obliczeń, tzn. największe wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ obserwowano dla atomów znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie atomu siarki; $\underline{CH_3}S\underline{CH_2}\underline{CH_2}$-. Powyższe wyniki zweryfikowane zostały przez rezultaty uzyskane dla pochodnej **III-2-14**, która nie posiada atomu siarki, a kompleksowanie przez amidowy atom azotu jest mało prawdopodobne. Wartość zmiany przesunięcia chemicznego dla atomu węgla CHO, wynosząca +5.8 ppm, jednoznacznie wskazała amidową grupę C=O jako miejsce kompleksowania. W przypadku pozostałych pochodnych również obserwowano *S*-kompleksowanie, powstawały aksjalne addukty o stechiometrii 1:1 i 1:2. Prócz spektroskopii MRJ autorzy zastosowali również absorpcyjną spektroskopię elektronową (Vis), która okazała się szczególnie użyteczna przy określaniu rodzaju tworzącego się adduktu.

Powyższe wyniki odnoszą się do kompleksów achiralnej soli rodu(II), Rh_2TFA_4. W przypadku kompleksowania z optycznie czystym (*4S*)-Rh_2MPA_4 obserwowano – w obniżonej temperaturze – powstawanie wszystkich możliwych diastereoizomerów. Widma uzyskane dla optycznie czystego liganda metioninowego różniły się od widm substratu racemicznego obecnością dodatkowego kompletu sygnałów. Świadczy to o tym, że dwie cząsteczki liganda skompleksowane do jednostki dirodowej „rozpoznają się" mimo dzielącej je odległości. Podobne zjawisko zaobserwowano dla adduktu achiralnej soli rodu Rh_2TFA_4 i **III-2-15**, chociaż generalnie w

http://www.rcin.org.pl

przypadku adduktów z Rh_2AcO_4 i Rh_2TFA_4 nie obserwowano wzajemnego wpływu dwóch ligandów.

2.2. Metoda dirodowa

2.2.1. Metoda dirodowa w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego

Metoda dirodowa w spektroskopii MRJ polega na przekształceniu enancjomerów w diastereomeryczne addukty chiralnej, optycznie czystej soli rodu(II). Metoda dirodowa jest pokrewną jednej z technik rozpoznania chiralnego wykorzystującej odczynniki przesunięcia chemicznego (patrz punkt 3.3, str. 98). Chiralna sól rodu(II) tworzy z cząsteczką liganda diastereomeryczne addukty o różnej stechiometrii (1:1 i 1:2). Z tego powodu najlepiej jest tak dobrać proporcje reagentów, by w roztworze istniał jedynie łatwy do obserwacji kompleks 1:1, aczkolwiek nie zawsze jest to możliwe i w dużej mierze zależy od natury cząsteczki organicznej. Z widma adduktu można odczytać dwa ważne parametry: zmianę przesunięcia chemicznego $\Delta\delta$ oraz dyspersję diastereomeryczną $\Delta\nu$; szczególnie ważny jest drugi z parametrów, gdyż to właśnie on świadczy o zaistniałym enancjorozróżnieniu. Parametr $\Delta\delta$ definiuje się jako różnicę pomiędzy położeniami sygnału danego atomu w kompleksie i wolnym ligandzie wyrażoną w ppm ($\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand}$). Wartości $\Delta\delta$ są na ogół pozytywne, dla sygnałów ^1H są raczej małe i wynoszą około 1 ppm lub mniej. Generalnie obserwuje się, że im bliżej centrum kompleksowania znajduje się dany atom tym większa jest zmiana przesunięcia odpowiadającego mu sygnału, w porównaniu do wolnego liganda. Dla cięższych atomów takich jak ^{13}C, ^{31}P czy ^{77}Se odczytuje się z widm MRJ większe wartości $\Delta\delta$, wynoszące od kilku do kilkudziesięciu ppm. Z tego powodu parametr ten z powodzeniem wykorzystywany jest do określania miejsca kompleksowania. Ujemny znak $\Delta\delta$ może świadczyć o oddaleniu danego atomu od centrum kompleksowania.

Drugi z parametrów ma kluczowe znaczenie przy enancjorozróżnieniu. Enancjotopowe jądra stają się w addukcie chiralnej soli rodu diastereotopowe, efektem czego jest podwojenie liczby sygnałów na widmie MRJ. Sygnał danego atomu rozszczepia się na dwa anizochronowe sygnały, a odległość pomiędzy nimi wyrażona w hercach jest dyspersją diastereomeryczną ($\Delta\nu$). Scałkowanie takich sygnałów umożliwia w prosty i bezpośredni sposób określenie proporcji w jakich występują diastereoizomery, a zatem również i enancjomery. Wartości $\Delta\nu$ mieszczą się na ogół w granicach od 1 do 100 Hz. Dyspersja diastereomeryczna zależy od zewnętrznego pola magnetycznego, dlatego najlepiej jest rejestrować widma MRJ przy jak największych polach – uzyskuje się wtedy jeszcze lepsze rozdzielenie sygnałów a integracja sygnałów bardziej precyzyjnie odzwierciedla rzeczywisty stosunek enancjomerów.

Zaletą metody dirodowej jest fakt, że sole rodu(II) są diamagnetyczne w związku z czym nie powodują poszerzenia linii na widmach MRJ (w przeciwieństwie do odczynników przesunięcia chemicznego). Związki te są stabilne i niehigroskopijne, więc nie stwarzają problemów przy przygotowaniu próbek. Wadą niektórych soli rodu może być ich słaba rozpuszczalność w $CDCl_3$. Przy doborze rozpuszczalnika należy również pamiętać o tym, by nie stanowił konkurencji w kompleksowaniu w stosunku do badanego liganda – z tego powodu zazwyczaj nie stosuje się rozpuszczalników tlenowych.

Metoda dirodowa stanowi alternatywę dla innych technik rozpoznania chiralnego. W przeciwieństwie do odczynników przesunięcia chemicznego, które służą głównie do badania

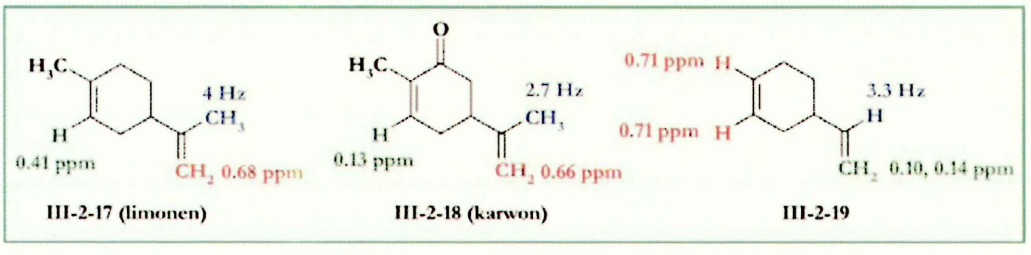
http://www.rcin.org.pl

twardych zasad Lewisa takich jak aminy, alkohole czy kwasy karboksylowe, sole rodu stwarzają możliwość monitorowania również miękkich zasad Lewisa, np. olefin.

Badaniami nad zastosowaniem soli rodu(II) w rozpoznaniu chiralnym od kilku lat intensywnie zajmuje się Duddeck i jego zespół. Za pomocą optycznie czystej soli rodu pochodnej kwasu Mosher'a badacze uzyskali enancjorozróżnienie dla wielu chiralnych cząsteczek organicznych. W tej części pracy chciałabym się skoncentrować w głównej mierze, na scharakteryzowaniu wyników prac tego zespołu. Omówię zastosowanie soli kwasu Mosher'a Rh_2MPA_4 w oznaczaniu nadmiaru enancjomerycznego chiralnych cząsteczek organicznych. Podam również kilka przykładów wykorzystania Rh_2MPA_4 do określania konfiguracji absolutnej związków organicznych. Przedstawię również przykłady innych chiralnych, optycznie czystych soli dirodowych, którymi próbowano zastąpić sól Mosher'a.

Zastosowanie metody dirodowej do oznaczania nadmiaru enancjomerycznego

Jedne z pierwszych badań prowadzonych przez Duddeck'a [88] pod kątem rozpoznania chiralnego dotyczyły olefin (Rys. 34). Po dodaniu (*4S*)-Rh_2MPA_4 do racemicznych mieszanin nienasyconych związków, takich jak α-pinen, limonen czy karwon obserwowano wyraźne przesunięcie niektórych sygnałów na widmach ^1H MRJ. Kilka sygnałów uległo również rozszczepieniu spowodowanemu enancjorozróżnieniem. Przykładowo, dyspersja diastereomeryczna Δν dla metylowych sygnałów podstawników limonenu (**III-2-17**) i karwonu (**III-2-18**) wynosi odpowiednio 4.0 i 2.7 Hz. Autorzy odnotowali również, że w wymienionych związkach kompleksowanie zachodziło przez egzocykliczne wiązania podwójne, natomiast w przypadku winylocykloheksenu **III-2-19** addukt powstawał z udziałem wiązania podwójnego znajdującego się w obrębie pierścienia. Wyznacznikiem miejsca kompleksowania była większa zmiana przesunięcia chemicznego atomów wodoru wiązań nienasyconych. Dla adduktu **III-2-19** wartości $\Delta\delta(^1H)$ dla pierścieniowych atomów wodoru CH=CH wynosiły 0.71 ppm, zaś wartości dla atomów egzocyklicznych $=CH_2$ były rzędu 0.10 ppm. Odwrotna sytuacja miała miejsce w przypadku **III-2-17** i **III-2-18** (Rys. 34).



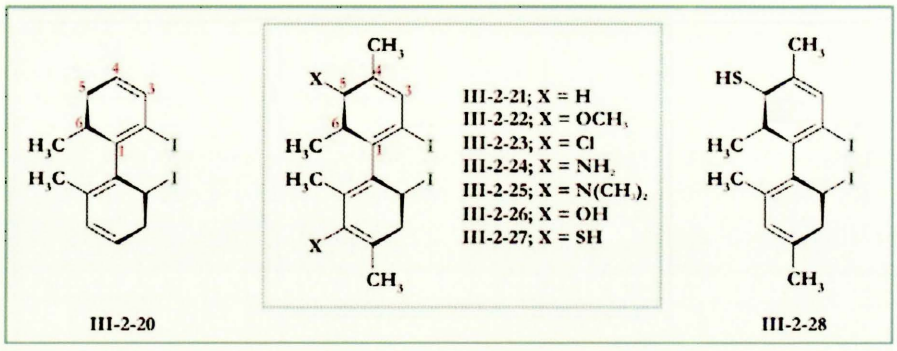
Rys. 34. Struktury badanych olefin **III-2-17–III-2-19** oraz parametry Δδ i $\Delta\nu(^1H)$ dla wybranych atomów wodoru.

Wyżej opisane rezultaty wskazują na to, że metoda dirodowa może być stosowana w analizie chiralnych związków nienasyconych, należących do grupy słabych donorów.

Chiralna, optycznie czysta sól rodu znalazła również zastosowanie w enancjorozróżnieniu takich cząsteczek organicznych, jak niepolarne dijodobifenyle (Rys. 35, [89]). Zainteresowanie tą grupą związków wynika m.in. z ich syntetycznego znaczenia, a także obecności podobnych fragmentów w produktach naturalnych. Przebadanych zostało kilka pochodnych, podstawionych w

http://www.rcin.org.pl

pierścieniu różnymi grupami (Rys. 35). Często podstawnikami tymi były grupy takie jak aminowa czy merkaptanowa, czyli lepsze donory par elektronowch dla soli rodu, zatem równocześnie pojawił się tutaj problem konkurencyjności w kompleksowaniu.



Rys. 35. Struktury ligandów dijodobifenylowych **III-2-20–III-2-28**.

W stanie czystym pochodne **III-2-20–III-2-28** są symetryczne, co przejawia się zmniejszoną liczbą sygnałów na widmach MRJ. Kompleksowanie z (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4 nie spowodowało utraty symetrii cząsteczek liganda. Na widmach widoczne były nadal sygnały odpowiadające jednocześnie dwóm fragmentom fenylowym cząsteczek. Sytuacja taka może być rezultatem uśrednienia położeń sygnałów odpowiadających dwóm fragmentom fenylowym, wynikającego z szybkiej wymiany zachodzącej pomiędzy adduktami powstałymi z udziałem obydwu grup funkcyjnych cząsteczki. W pochodnych zawierających takie podstawniki, jak CH_3, OCH_3 i Cl (**III-2-20–III-2-23**) spodziewano się kompleksowania wyłącznie przez atom jodu. Wykonane eksperymenty MRJ potwierdziły powstawanie wiązania Rh-I, aczkolwiek wpływ kompleksowania na położenie sygnałów, nawet tych znajdujących się w pobliżu atomu jodu, okazał się niewielki; wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ były z reguły bliskie zeru. Nie mniej enancjorozróżnienie miało miejsce, co zostało zarejestrowane na widmach ^1H MRJ szczególnie na przykładzie sygnałów grup OCH_3 i CH_3 cząsteczek liganda. Jedne z większych wartości $\Delta\nu(^1H)$ wynosiły odpowiednio 1.9 Hz (**III-2-20**, H4), 7.2 i 9.9 Hz (**III-2-22**, atomy $CH_3(4)$, i H3) oraz 6.0 Hz (**III-2-23**, $CH_3(6)$). Jeśli chodzi o wartości $\Delta\nu(^{13}C)$, to mieściły się w granicach od 1.0 do 3.1 Hz.

W celu porównania autorzy wykonali analogiczny eksperyment kompleksowania (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4 z alifatycznym, chiralnym 2-jodobutanem występującym w postaci racemicznej. Obserwowane dla tego związku wartości dyspersji wynosiły od 3 do 8 Hz, czyli były większe niż w przedstawionych wyżej związkach aromatycznych. Wynik ten dowodzi, iż aromatyczne jodopochodne są zdecydowanie słabszymi donorami. O słabych właściwościach donorowych związków **III-2-20–III-2-23** świadczy również brak podwojenia sygnałów metoksylowych (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4, a także niewielkie przesunięcia tych sygnałów w porównaniu do wolnej soli rodu. W przypadku tych pochodnych równowaga w cieczy przesunięta jest zdecydowanie w lewą stronę (w kierunku wolnych składników).

Jeśli chodzi o pozostałe pochodne, to w przypadku liganda **III-2-24** obok atomów jodu obecne są w cząsteczce grupy aminowe i to właśnie one ulegały kompleksowaniu. Utworzenie wiązania Rh-N znalazło odzwierciedlenie w wartościach dyspersji, które były tu znacznie większe niż w przypadku wcześniej omówionych związków. Wartości $\Delta\nu(^1H)$ wynosiły od 6.8 Hz (atomy $CH_3(6)$) do 12.0 Hz (atomy $CH_3(4)$ i H3). Rozpiętość dyspersji widoczna na widmie węglowym była jeszcze większa i

http://www.rcin.org.pl

wynosiła odpowiednio: 6.0 Hz (CH_3(4), C3), 5.0 Hz (CH_3(6)), -12.1 (C4) oraz 28.2 Hz (C6). Powyższe wyniki jednoznacznie wskazują na inny sposób kompleksowania (*N*-kompleksowanie) niż w związkach **III-2-20–III-2-23**. Zaskakujące jest, że takiego sposobu kompleksowania nie obserwowano w przypadku kolejnej cząsteczki – **III-2-25** – posiadającej grupy *N*-dimetyloaminowe. Okazało się, że grupy metylowe skutecznie blokują dostęp jednostce dirodowej do atomów azotu i w przypadku tego liganda kompleksowanie prawdopodobnie nie zachodzi w ogóle (a jeśli zachodzi, to nie z udziałem aminowego azotu i jest bardzo słabe). Wszystkie wartości Δν dla tej cząsteczki były bliskie zeru, a dodatkowego potwierdzenia braku kompleksowania w przypadku **III-2-25** dostarczyły eksperymenty ROESY.

Brak tworzenia wiązania z solą rodu obserwowano również dla liganda **III-2-26**, natomiast **III-2-27** tworzył takie połączenia za pomocą atomu siarki. Obserwowane wartości dyspersji były w tym wypadku raczej duże: 8.8 Hz (atomy wodoru CH_3(4)), około 17 Hz (atomy CH_3(6)), -2.0 Hz (C1, C2) oraz 3.0 Hz (C3, C4).

Z kolei cząsteczka **III-2-28** (w stanie wolnym) odznaczała się brakiem symetrii, a na widmach MRJ widoczne były oddzielne sygnały pochodzące od dwóch fragmentów jodofenylowych. Duże wartości Δν dla pierścienia zawierającego grupę -SH jednoznacznie potwierdziły kompleksowanie wyłącznie przez atom siarki. Przykładowe wartości dyspersji wynosiły tutaj 28.0, 11.2 i 30.4 Hz (odpowiednio dla atomów wodoru grup metylowych w pozycjach 4 i 6 oraz dla atomu H3).

Podsumowując, aromatyczne jodopochodne są bardzo słabymi donorami, które jednak ulegają kompleksowaniu z solami rodu pod warunkiem, że w cząsteczce nie ma innych grup funkcyjnych będących lepszymi donorami pary elektronowej, takich jak aminowa czy merkaptanowa. Enancjorozróżnienie tego typu związków za pomocą chiralnego optycznie czystego (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4 jest zatem w większości przypadków możliwe.

W wyżej opisanych związkach teoretycznie możliwe jest również kompleksowanie za pomocą π-elektronów pierścieni aromatycznych, choć jest ono w tym wypadku mało prawdopodobne. Cotton i współpracownicy [90] opisują serię takich kompleksów: niechiralnej soli rodu Rh_2TFA_4 i policyklicznych związków aromatycznych. Opisywane przez autorów addukty powstają za pomocą wiązań π. Praca ta daje podstawy do ewentualnego zastosowania metody dirodowej do analizy tego typu związków. Opisywane przez Cotton'a addukty występują jednak w postaci stałej, gdyż zastoswanie jakiegokolwiek rozpuszczalnika w tym przypadku powodowało jego kompleksowanie z solą rodu (i blokowanie atomów rodu dla związków aromatycznych). Podstawową trudnością w tym wypadku byłoby zatem dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika.

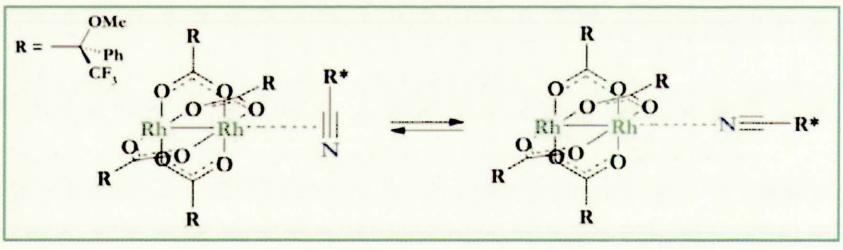
Zupełnie odmienne właściwości kompleksotwórcze wykazują związki azotowe, które są na ogół bardzo dobrymi donorami pary elektronowej. Zastosowanie soli rodu pochodnej kwasu Mosher'a umożliwiło określenie proporcji enancjomerów w serii racemicznych nitryli [91]. Autorzy przebadali kilkanaście pochodnych cyjankowych posiadających centrum stereogeniczne w pozycjach α, β, γ i δ w stosunku do grupy funkcyjnej CN. Zainteresowanie badaczy tą grupą związków wynikło między innymi z tego, że grupa nitrylowa często występuje w związkach naturalnych, a tradycyjne odczynniki przesunięcia chemicznego nie znajdują zastosowania w badaniach pochodnych cyjankowych lub dają mierne efekty. Ogólnie rzecz biorąc, addukty formujące się pomiędzy solami rodu i pochodnymi z grupą cyjankową są słabe i kinetycznie niestabilne. Sygnały widoczne na widmach ^1H są często złożone w skutek występowania innych efektów. Autorom udało się jednak zaobserwować tu pewne prawidłowości. Generalnie, zmiany przesunięć chemicznych poszczególnych sygnałów były bardzo umiarkowane. Największe wartości $\Delta\delta(^1H)$ obserwowano dla atomów wodoru w pozycji α do grupy CN (od 0.46 do 0.63 ppm). Dla protonów β parametr ten

http://www.rcin.org.pl

wynosił już tylko od 0.11 do 0.29 ppm. Ciekawe jest, że nie obserwowano w ogóle nakładania się sygnałów protonów atomów α i β na widmach ^1H, w związku z czym nie było problemów z ich identyfikacją. Wartości Δδ dla pozostałych atomów, bardziej odległych od centrum kompleksowania były mniejsze, czasami praktycznie niezauważalne. Jednocześnie widoczne było wyraźne rozszczepienie sygnałów, na podstawie którego można było określić proporcje enancjomerów. Autorzy zaobserwowali również, że dyspersja była lepiej widoczna na sygnałach pochodzących od atomów odległych od centrum kompleksowania. Efekt ten wynika m.in. z tego, że oddziaływania anizotropowe z solą rodu przez przestrzeń są bardziej efektywne. Wartości Δν wynosiły z reguły po kilka Hz.

Autorzy przebadali również wpływ różnych podstawników, wprowadzanych w pozycje α lub β w stosunku do CN, na wartości Δν. Przykładowo, obecność układów aromatycznych nie poprawiała rozszczepienia sygnałów. Obserwowano natomiast różnice dla pochodnych podstawionych grupami metoksylowymi, metylowymi i nitrowymi, co wynika prawdopodobnie z efektów elektronowych wywoływanych przez te podstawniki (ich wymogi steryczne są porównywalne, w związku z czym tego typu oddziaływania są raczej wykluczone). Dla związków z centrum stereogenicznym w pozycji α i β w stosunku do miejsca kompleksowania, największe wartości Δν widoczne były dla atomów wodoru CH w pozycji β w stosunku do grupy CN, jak również dla γ-protonów grup CH_3 w stosunku do centrum stereogenicznego.

Oddzielnym zagadnieniem, któremu autorzy poświęcili uwagę, było określenie sposobu kompleksowania grupy C≡N z jednostką dirodową. Teoretycznie bowiem możliwe są dwa ułożenia grupy cyjankowej wobec Rh_2MPA_4: kompleksowanie poprzez wiązanie potrójne lub za pomocą pary elektronowej atomu azotu (Rys. 36).



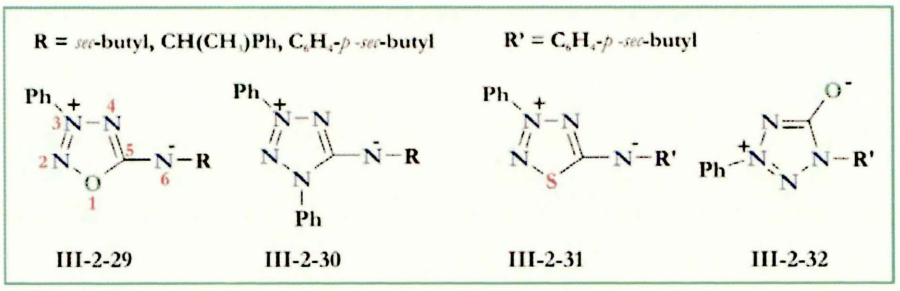
Rys. 36. Prawdopodobna równowaga kompleksowania nitryli.

Początkowo przyjęto hipotezę, że większe wartości Δν są spowodowane bliskim kontaktem z jednostką dirodową. Bazując na tym założeniu, badacze doszli do wniosku, że w serii α-pochodnych grupy aromatyczne mogą znajdować się blisko Rh_2MPA_4, podczas gdy podstawniki alifatyczne są w oddaleniu od soli rodu. Sugerowałoby to pewną sztywność układu podczas kompleksowania. Z drugiej strony w przypadku β-podstawionych nitryli efekt ten nie był aż w takim stopniu widoczny – pomiędzy parametrami Δν charakteryzującymi grupy aromatyczne i podstawniki alkilowe nie było dużych różnic. β-Podstawione pochodne odznaczałyby się zatem większą mobilnością konformacyjną, byłyby pozbawione sztywności cechującej α-pochodne. Wynikiem powyższych rozważań było pytanie o przyczynę tak dużych różnic w zachowaniu pomiędzy obiema grupami ligandów. Ostatecznie nie udało się znaleźć w pełni zadowalającej odpowiedzi na to pytanie i autorzy nie wykluczyli występowania równowagi pomiędzy oboma typami kompleksów, z dominującym udziałem modelu kompleksowania poprzez wiązanie C≡N. Powstawanie adduktów

http://www.rcin.org.pl

tego typu powodowałoby bowiem zbliżenie aromatycznego fragmentu liganda do soli rodu i tym samym usztywaniało cząsteczkę (zarówno w pochodnych α- i β-podstawionych).
W późniejszych latach Duddeck powrócił do problemu związanego z kompleksowaniem nitryli [92] ostatecznie proponując model z udziałem wiązania potrójnego C≡N. Addukty występujące w postaci łańcuchów o nieskończonej długości mogłyby równocześnie powstawać w sposób mieszany – przez wiązania C≡N, jak i atomy azotu.

Pod kątem rozpoznania chiralnego przebadano również inne związki azotowe, odznaczające się dużą polarnością chiralne, heterocykliczne oksatriazole, tiatriazole i tetrazole (Rys. 37, [93]). Substraty te zaliczyć można do kategorii ligandów wielofunkcyjnych.



Rys. 37. Struktury pochodnych mezojonowych **III-2-29–III-2-32**.

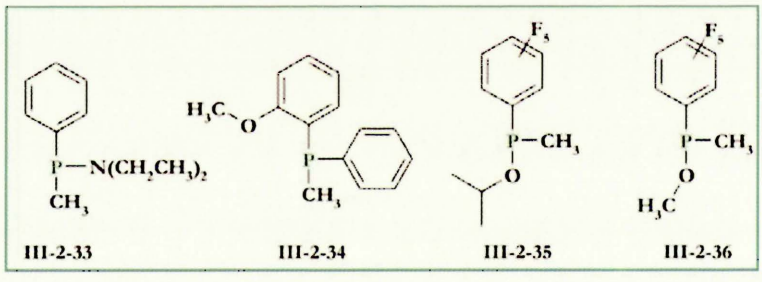
Zmieszanie związków **III-2-29–III-2-32** z solą rodu kwasu Mosher'a (*4R*)-Rh_2MPA_4 skutkowało podwojeniem sygnałów na widmach MRJ. Analogicznie do wyżej opisanych nitryli najlepszy efekt dyspersji obserwowano dla atomów odległych od miejsca kompleksowania (głównie w podstawnikach R). Wytłumaczenie tego zjawiska jest podobne do przytoczonego wyżej, fragmenty alifatyczne cząsteczek znajdują się blisko anizotropowych grup fenylowych soli Mosher'a. W przypadku związków **III-2-29**, **III-2-30** i **III-2-31** kompleksowanie miało miejsce przez egzocykliczny atom azotu posiadający ładunek ujemny. Z kolei tetrazol **III-2-32** tworzył wiązanie z atomem rodu poprzez atom tlenu. Niestety jedynie w addukcie **III-2-32**-Rh_2MPA_4 możliwa był identyfikacja sygnału atomu węgla bezpośrednio połączonego z centrum kompleksowania (wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ dla C5 wynosiła 2.5 ppm). Generalnie obserwowano odsłanianie atomów wodoru znajdujących się w pobliżu miejsca kompleksowania (N6 lub O6). Wartości $\Delta\delta(^1H)$ – dla adduktów **III-2-29** – atomów podstawników *sec*-butylowego i fenyloetylowego wynosiły od 0.3 do 0.7 ppm. W przypadku pozostałych kompleksów przesunięcia sygnałów w tych grupach były mniejsze, wynosiły od około 0.05 do 0.2 ppm. Nie jest wykluczone, że grupa *N*-fenylowa lub atom siarki powodują zmniejszenie wartości Δδ (efekty steryczne bądź elektronowe). W przypadku adduktu **III-2-32** nie obserwowano większego wpływu kompleksowania na atomy liganda, ze względu na ich oddalenie od centrum kompleksowania czyli atomu tlenu.
Ogólnie wartości Δν dla atomów wodoru wynosiły od 2 do 10 Hz, w niektórych przypadkach sięgały 30 Hz. Największa dyspersja widoczna była dla sygnałów znajdujących się w pewnej odległości od atomów N6 i O6. Efekt ten spowodowany jest bliskością tych atomów z grupami fenylowymi (*4R*)-Rh_2MPA_4 i występującym tu efektem anizotropowym. Na widmie ^{13}C MRJ parametry Δν wynosiły od 1 do 6 Hz.

Kolejną klasą związków zbadanych przez Duddeck'a i współpracowników były pochodne fosforowe. Jak już wspomniałam wyżej, metoda dirodowa znajduje zastosowanie w analizie ligandów z grupy miękkich zasad, gdzie tradycyjne odczynniki przesunięcia chemicznego nie zdają

http://www.rcin.org.pl

egzaminu. Generalnie, powstające addukty soli rodu(II) charakteryzują się pewną labilnością, ma miejsce wymiana liganda pomiędzy wolną solą rodu i adduktem. W roztworze może znajdować się kilka kompleksów różniących się stechiometrią, nie licząc wolnej soli rodu(II). Fosfiny zachowują się w zupełnie odmienny sposób: tworzą z solami rodu stabilne addukty, posiadające względnie długie czasy życia (w skali czasu MRJ), nawet w temperaturze pokojowej. Ponadto różnica energii pomiędzy adduktami 1:1 i 1:2 jest na tyle duża, że powstają one w selektywny sposób. Dużą zaletą adduktów fosfin jest również fakt, że oprócz spektroskopii ^{1}H i ^{13}C MRJ można wykorzystać do ich monitorowania spektroskopię fosforu. Utworzenie wiązania Rh-P powoduje pojawienie się na widmie ^{31}P MRJ dubletu dubletów, wynikającego ze sprzężenia atomu fosforu z dwoma atomami rodu (przez jedno i przez dwa wiązania). W przypadku chiralnej fosfiny, na widmie ^{31}P MRJ widoczne są dwa takie sygnały będące efektem powstawania dwóch diastereoizomerów. Spektroskopia ^{31}P daje w tym wypadku możliwość pośredniej obserwacji jądra ^{103}Rh (za pomocą widma 2D $^{31}P\{^{103}Rh\}$ HMQC). W domenie F2 takiego widma widoczne są dublety dubletów rozszczepione przez sprzężenia z atomem rodu, ^{1}J i $^{2}J(^{103}Rh, ^{31}P)$, natomiast w domenie F1 widoczne jest dodatkowe rozszczepienie przypisane homojądrowemu sprzężeniu $^{1}J(^{103}Rh, ^{103}Rh)$. Należy zdawać sobie sprawę z tego, że wykonanie samych widm rodowych nie jest zadaniem łatwym ze względu na niską czułość tego jądra i jego długi czas relaksacji spin-sieć.

Pierwszą fosfiną – związkiem modelowym zastosowanym przez Duddeck'a – była trifenylofosfina, która pozwoliła badaczom opracować procedurę pomiarową polegającą na znalezieniu odpowiednich parametrów do wykonania widm 2D. Kolejno autorzy zastosowali chiralną fosfinę **III-2-33** (Rys. 38, [94]).



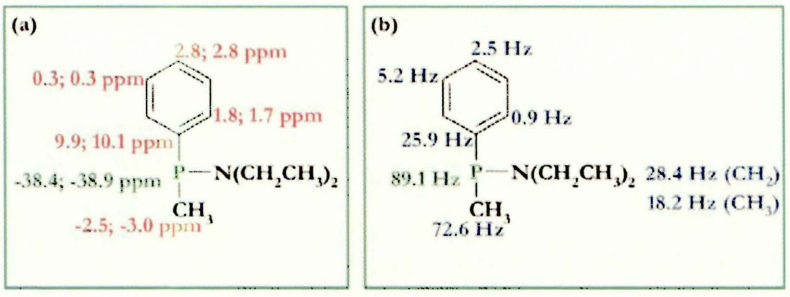
III-2-33 III-2-34 III-2-35 III-2-36

Rys. 38. Struktury badanych fosfin **III-2-33–III-2-36**.

Dla adduktu 1:1 **III-2-33**-Rh_2MPA_4 wykonano komplet widm MRJ. Na widmie ^{1}H nie obserwowano dobrego rozdzielenia sygnałów, więc widmo protonowe nie było źródłem wartościowych informacji. Parametry $\Delta\delta(^{1}H)$ wynosiły od 0.16 do 0.50 ppm. Dyspersja diastereomeryczna była rzędu 1 Hz, wyjątek stanowiły sygnały podstawnika fenylowego w pozycji *orto*, dla których parametr ten był rzędu 9 Hz. Jednak braki w widmie ^{1}H MRJ zostały w pełni wynagrodzone przez widma fosforowe i węglowe, na podstawie których możliwe było szybkie i bezpośrednie określenie stosunku enancjomerycznego obu diastereoizomerów. Dla atomu fosforu i atomu węgla metylowej grupy PCH_3 obserwowano szczególnie dużą dyspersję, wynoszącą odpowiednio 89.1 (^{31}P) i 72.6 Hz (^{13}C). Pozostałe wartości $\Delta\nu$ wynosiły dla atomów węgla fosfiny od 0.9 do 28.4 Hz (Rys. 39). Okazało się, że efekt diastereorozróżnienia widoczny jest również na sygnale rodu – wartość $\Delta\delta(^{103}Rh)$ dla atomu tworzącego wiązanie z atomem fosforu wynosiła 14.0 ppm, natomiast dyspersja była rzędu 182 Hz. Drugi atom rodu, odległy o dwa wiązania od atomu fosforu skompleksowanej fosfiny, okazał się tutaj mniej czuły ($\Delta\nu$=9 Hz). Autorzy zaobserwowali

http://www.rcin.org.pl

efekt dyspersji nie tylko dla fosfiny, ale również dla soli rodu. Szczególnie wyraźne było rozdzielenie sygnałów atomów wodoru i węgla grup metoksylowych (*4R*)-Rh_2MPA_4. Dla protonów OCH_3 wartości $\Delta\delta$ wynosiły 2.99 i 2.97 ppm, natomiast dyspersja diastereomeryczna wynosiła 12.1 Hz. Dla atomów węgla wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ równały się 54.6 i 54.5 ppm, natomiast $\Delta\nu$=4 Hz. Na poniższym Rys. 39 przedstawiłam parametry $\Delta\delta(^{13}C)$ dla wybranych atomów węgla liganda **III-2-33**, a także odpowiadające im wartości dyspersji.



Rys. 39. Wartości $\Delta\delta(^{13}C$ i $^{31}P)$ [ppm] (a) oraz $\Delta\nu(^{13}C$ i $^{31}P)$ [Hz] (b) dla adduktu **III-2-33**-Rh_2MPA_4. Dla uproszczenia sól rodu nie została zaznaczona na rysunkach.

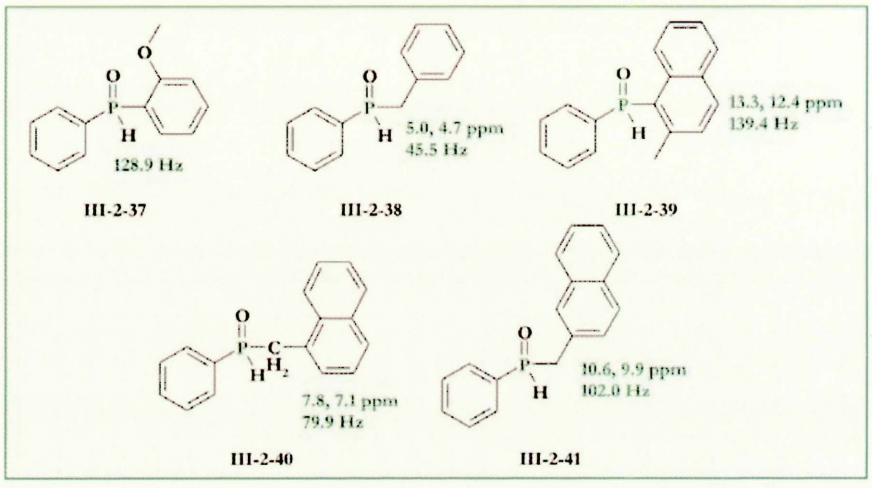
Podobne badania zostały wykonane dla fosfin **III-2-34–III-2-36** (Rys. 38, [95]). Otrzymane rezultaty były analogiczne do wyżej opisanych, charakteryzujących fosfinę **III-2-33**. Zarejestrowanie widm ^{31}P MRJ umożliwiało w prosty sposób określenie składu enancjomerycznego dla każdej z pochodnych. Wartości $\Delta\delta(^{31}P)$ wynosiły od kilkunastu do kilkudziesięciu ppm, podczas gdy wartości $\Delta\nu(^{31}P)$ mieściły się w granicach 34.5-124.5 Hz. Dla tych pochodnych zaobserwowano równocześnie przesłaniający wpływ podstawników na atom fosforu. Wartości $\Delta\delta$ na widmach ^1H MRJ nie były z reguły duże. Dyspersja diastereomeryczna dla atomów wodoru osiągała przeważnie największe wartości dla protonów grup metylowych i wynosiła po kilka Hz. Największe wartości $\Delta\nu(^1H)$ zaobserwowano dla adduktu **III-2-34**: 10.3 Hz dla atomów wodoru PCH_3 oraz 78.8 Hz dla OCH_3. W przypadku tego adduktu występowały również duże wartości dyspersji charakteryzujące atomy wodoru podstawnika fenylowego (29.6, 31.4, -18.5 Hz). Dla tego liganda obserwowano jednocześnie najmniejsze zmiany przesunięć chemicznych sygnałów fosforowych (-12.4 i 12.9 ppm). Wartość $\Delta\nu(^{31}P)$ wynosiła tu 104.1 Hz. Z kolei dla **III-2-35**-Rh_2MPA_4 parametry charakteryzujące atomy fosforu wynosiły: $\Delta\delta$=-55.4 i -56.0 ppm oraz $\Delta\nu$=124.5 Hz. Największe przesunięcia sygnałów fosforowych obserwowano jednak w przypadku adduktu **III-2-36**: -61.1 i -61.7 ppm. Dyspersja $\Delta\nu(^{31}P)$ wynosiła tu 34.5 Hz.

Zastosowanie fosfiny **III-2-34** w postaci nieracemicznej zaowocowało ciekawymi spostrzeżeniami. Na widmie ^1H adduktu 1:1 **III-2-34**-Rh_2MPA_4 znajdowały się dwa sygnały metoksylowe fosfiny. Dodanie do próbki większej ilości liganda (proporcja 1:3) spowodowało powstanie adduktu o stechiometrii 1:2. Na widmie protonowym widoczne były nadal dwa sygnały grup metoksylowych, jednak każdy z nich wykazywał jednocześnie rozszczepienie: 1.4 Hz dla sygnału przy 3.41 ppm oraz 3.1 Hz dla sygnału przy 3.24 ppm. Zaproponowane przez badaczy wyjaśnienie dla zaistniałej sytuacji jest następujące: protony grup metoksylowych rozpoznają *P*-chiralność drugiej cząsteczki fosfiny znajdującej się w addukcie, przyłączonej do drugiego atomu rodu. Zaobserwowane zostało tu zjawisko przeniesienia informacji o chiralności z jednej cząsteczki liganda do drugiej. Teoretycznie możliwe jest tutaj powstanie trzech różnych adduktów 1:2: (*R*)-[(*4R*)-Rh-Rh]-(*R*), (*S*)-[(*4R*)-Rh-Rh]-(*S*), (*S*)-[(*4R*)-Rh-Rh]-(*R*). Analiza wszystkich wartości $\Delta\nu$ dla sygnałów

http://www.rcin.org.pl

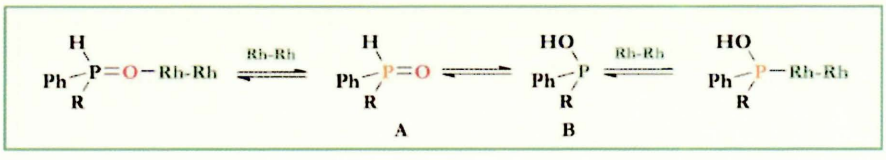
protonowych pokazała, że poza dwoma wyjątkami (sygnały dwóch atomów grupy fenylowej fosfiny) posiadają one dodatnie znaki. Powyższa obserwacja skłoniła badaczy do wysnucia hipotezy, iż znak efektu dyspersji może odpowiadać określonej konfiguracji absolutnej fosfiny. Wykonano badania w tym kierunku dla serii pochodnych fenyloselenowych, jednak bez istotnych rezultatów – nie udało sie opracować empirycznej zależności korelującej te parametry [96]. Problem określania konfiguracji absolutnej chiralnych cząsteczek organicznych został omówiony w dalszej części tego rozdziału.

Tlenki fosfin w przeciwieństwie do wyżej omówionych fosfin są z kolei słabymi donorami. Dla serii drugorzędowych tlenków fosfin **III-2-37–III-2-41** (Rys. 40) wykonane zostały badania z udziałem (*4R*)-Rh_2MPA_4 [97]. Należy zauważyć, że drugorzędowe tlenki fosfin mogą istnieć w postaci dwóch tautomerów (Rys. 41).



Rys. 40. Struktury badanych tlenków fosfin **III-2-37–III-2-41** wraz z parametrami $\Delta\delta$ i $\Delta\nu(^{31}P)$ dla adduktów występujących w przewadze.

Gdy ligand istnieje w postaci formy **A**, kompleksowanie z solą rodu zachodzi przez atom tlenu, natomiast gdy występuje jako tautomer **B**, wiązanie z solą rodu tworzy się przez atom fosforu. Za pomocą integracji sygnałów można określić udział poszczególnych form w tworzeniu kompleksów. Szczególnie użyteczna była tutaj spektroskopia ^{31}P MRJ. W stanie wolnym tego typu fosfiny występują w formie **A**, jednak badania z solą rodu pokazały, że w adduktach obecne są głównie tautomery **B**. Obecność fosfiny pod postacią tautomeru **B** stwierdzono na podstawie charakterystycznych multipletów widocznych na widmach ^{31}P MRJ, na których ujawniały się sprzężenia ^1J i ^2J (^{103}, ^{31}P); te same sprzężenia były widoczne na widmach kompleksów fosfin (opis wyżej). Na Rys. 40 podałam wartości przesunięć chemicznych i dyspersji diastereomerycznych dla sygnałów fosforowych.

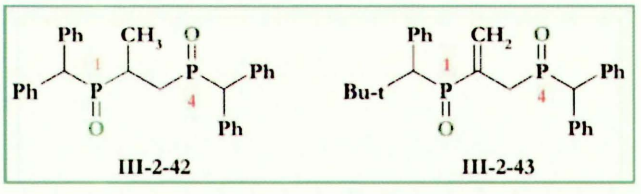


Rys. 41. Tautomeryzacja II-rzędowych tlenków fosfin oraz równowaga pomiędzy formami **A** i **B** i ich adduktami.

http://www.rcin.org.pl

Związki **III-2-37** i **III-2-38** kompleksują wyłącznie jako tautomery **B**, nie obserwowano w ich przypadku powstawania *O*-kompleksów, z udziałem formy **A**. Wartości $\Delta\delta(^{31}P)$ wynoszą tu od 5.0 do 17.5 ppm. Dyspersja $\Delta\nu$ widoczna była jedynie w przypadku sygnału drugiego z adduktów i wynosiła 45.5 Hz. W przypadku tlenków fosfin **III-2-39** i **III-2-40** kompleksowaniu ulegały obydwie formy z przewagą tautomeru **B**. Na Rys. 40 przedstawiłam wartości charakteryzujące addukty występujące w przewadze. Dla **III-2-39**-Rh_2MPA_4 dyspersja sygnałów fosforowych wynosi 139.4 Hz, natomiast dla adduktu **III-2-40** 79.9 Hz. Jedynie pochodna **III-2-41** kompleksuje głównie pod postacią tautomeru **A**, czyli za pomocą atomu tlenu.

Ze względu na zastosowanie, jakie znajdują bis-tlenki fosfin w katalizie homogenicznej, Duddeck i współpracownicy [98] zbadali również i tę grupę cząsteczek, przy użyciu metody dirodowej. Chcieli sprawdzić, czy enancjorozróżnienie w przypadku tych pochodnych jest jeszcze możliwe. Drugi aspekt prac dotyczył konkurencyjności kompleksowania pomiędzy dwoma centrami P=O znajdującymi się w cząsteczkach ligandów. Pomiary wykonano dla związków **III-2-42** i **III-2-43** (Rys. 42). Zgodnie z przewidywaniami autorów powyższe ligandy tworzyły kilka rodzajów kompleksów z (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4 (1:1, 1:2, addukty polimeryczne), a wynikało to z ich słabych właściwości donorowych. Na widmach MRJ widocznych było równocześnie kilka zestawów sygnałów, łącznie z sygnałami wolnego liganda. Konieczne okazało się zatem zastosowanie pomiarów niskotemperaturowych. Pomimo obecności poszerzonych sygnałów udało się zaobserwować efekt dyspersji. Na widmie ^{13}C MRJ adduktu **III-2-42**-Rh_2MPA_4 widoczna była dyspersja sygnałów CH_3, CH_2 i CH, wynosząca odpowiednio 11.1, 18.2 i 9.9 Hz. W przypadku kompleksu pochodnej **III-2-43** zaobserwowano na widmie ^1H MRJ rozszczepienie sygnałów *tert*-butylowych (4.9 Hz). Na widmie węglowym widoczne było podwojenie sygnałów *tert*-butylowych, $\Delta\nu$ równe było 2.5 i 6.5 Hz. W obydwu przypadkach kompleksowanie zachodziło przez atomy tlenu grup P=O w pozycji 4.

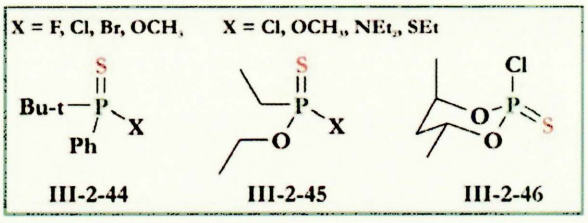


Rys. 42. Struktury bis-tlenków fosfin **III-2-42** i **III-2-43**.

Metoda dirodowa okazała się skuteczna w analizie chiralnych związków fosforowo-siarkowych zawierających grupę funkcyjną P=S [99]. Inne pomocniki chiralne (odczynniki przesunięcia chemicznego) były nieskuteczne w badaniach tej klasy związków. Wyniki uzyskane przez Duddeck'a dla ligandów **III-2-44**–**III-2-46** stanowią jeden z pierwszych przykładów bezpośredniej analizy tej grupy pochodnych metodą chiralnego rozpoznania za pomocą spektroskopii MRJ. Przy zastosowaniu chiralnej soli rodu(II) (*4R*)-Rh_2MPA_4 możliwe było rozróżnienie enancjomerów ligandów przedstawionych na Rys. 43. Obserwowane przesunięcia sygnałów były niewielkie, lecz wartości $\Delta\nu$ okazały się być znaczące. Wartości $\Delta\delta$ dla sygnałów protonowych adduktów **III-2-44**–**III-2-46** były z reguły mniejsze od 0.5 ppm. Nie obserwowano większych różnic w wartościach charakteryzujących alifatyczne i aromatyczne atomy wodoru. Z kolei dla sygnałów węglowych parametr ten był nie większy od 2.5 ppm. Generalnie można było zauważyć, że wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ dla tzw. atomów węgla *ipso* (czwartorzędowych atomów grup

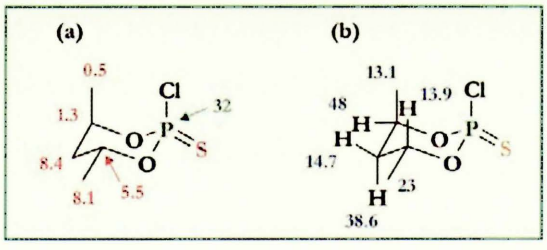
http://www.rcin.org.pl

fenylowych) były jednymi z większych i wynosiły od -1.1 do -2.0 ppm. Porównywalne były zmiany położeń sygnałów atomów węgla grup PCH_2 – wynosiły od -0.8 do -2.3 ppm. Dodatnie wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ charakteryzowały również atomy węgla grup OCH_2 – od +0.9 do +2.4 ppm. Zaskakująco niewielkie były natomiast zmiany przesunięć sygnałów fosforowych, maksymalna wartość $\Delta\delta(^{31}P)$ wynosiła +7.3 ppm i charakteryzowała addukt chlorku **III-2-45**. W trakcie analizy wyników zaobserwowano następujący trend zmian: dodatnie wartości Δδ charakteryzowały atomy będące blisko centrum kompleksowania (atomu siarki), natomiast wartości ujemne odpowiadały atomom bardziej odległym od atomu siarki. Autorzy tłumaczą ten sposób zachowania fragmentu cząsteczki efektem anizotropowym soli Mosher'a, pochodzącym głównie od jej grup fenylowych.



Rys. 43. Struktury fosforowo-sirakowych pochodnych **III-2-44–III-2-46**.

Ze względu na obecność złożonych sygnałów na widmach MRJ ich identyfikacja, a także określenie parametrów Δν nie zawsze było prostym zadaniem. Szczególnie analiza sygnałów metylenowych atomów wodoru była tu kłopotliwa, ponieważ diastereotopowe protony grup CH_2 (w adduktach) dają na widmach złożone multiplety o bardzo małych różnicach położeń. Generalnie jednak parametry Δν wynosiły od kilku do kilkudziesięciu Hz. Efekt enancjorozróżnienia najlepiej był widoczny na widmach ^{31}P MRJ. Parametry Δν dla atomów fosforu wynosiły od 1 do 32 Hz. Dużą rozpiętością charakteryzowały się również wartości Δν odczytane dla atomów wodoru i węgla, wynosiły od kilku do kilkunastu Hz. Największą dyspersję obserwowano dla grup $P\underline{C}H_2$ i $\underline{C}H_3$. Przykładowo dla dwóch pochodnych **III-2-45**, w których X=Cl i NEt_2 wartość $\Delta\nu(^1H)$ dla sygnałów metylowych $C\underline{H}_3(OEt)$ wynosiła około 37 Hz. Jeśli chodzi o wartości dyspersji dla atomów węgla $P\underline{C}H_2$, to sięgały nawet 30 Hz (addukty pochodnych **III-2-45**). Na Rys. 44 przedstawiłam pełen komplet danych dla adduktu **III-2-46**-Rh_2MPA_4.

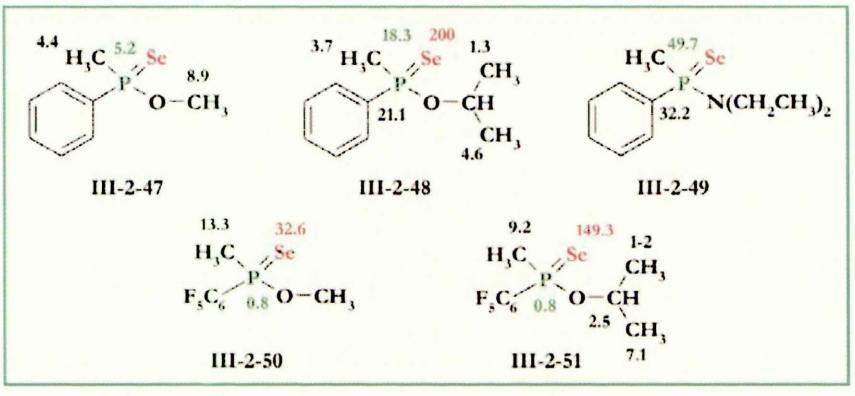


Rys. 44. Wartości $\Delta\nu(^{13}C$ i $^{31}P)$ (a) oraz $\Delta\nu(^1H)$ [Hz] (b) dla adduktu **III-2-46**-Rh_2MPA_4.

Podobne badania wykonano dla serii pochodnych selenowych posiadających w swej strukturze grupę funkcyjną P=Se (Rys. 45, [100]). Zastosowaną przez autorów solą rodu był ponownie chiralny (*4R*)-Rh_2MPA_4. Podobnie do wyżej omówionych związków siarkowych, wartości $\Delta\delta(^1H)$ dla ligandów selenowych były raczej małe i mieściły się w granicach od +0.01 do -0.80 ppm.

http://www.rcin.org.pl

Wyjątek stanowiła tu pochodna **III-2-49**, dla której jedna z wartości $\Delta\delta(^1H)$ wynosiła +1.30 ppm (*orto*-H). Nieznacznie większe przesunięcia sygnałów widoczne były na widmach ^{13}C MRJ. Największe wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ obserwowano dla atomów grup metylowych (od -2.9 do -4.4 ppm) oraz dla atomów węgla *ipso* (od -1.4 do -2.7 ppm). Zaletą tej grupy związków była możliwość monitorowania enancjorozróżnienia za pomocą widm ^{77}Se MRJ. Przesunięcia sygnałów selenowych dla kompleksów Rh_2MPA_4 były rzędu -20 ÷ -30 ppm. Wartości $\Delta\delta(^{31}P)$ wynosiły z kolei od +3.8 do +5.9 ppm. Na Rys. 45 podałam wybrane wartości dyspersji sygnałów. Największe wartości $\Delta\nu$, świadczące o enancjorozróżnieniu cząsteczek, widoczne były na widmach ^{77}Se MRJ i wynosiły od około 32 do 200 Hz. Należy zauważyć, że sygnały selenowe odznaczały się pewnym poszerzeniem. Zwracają uwagę również zupełnie odmienne wartości $\Delta\nu(^1H$ i $^{13}C)$ charakteryzujące atomy grup CH_3 podstawników izopropylowych w adduktach ligandów **III-2-48** i **III-2-51** (Rys. 45). Różnice w tych parametrach są prawdopodobnie wynikiem różnego ułożenia grup metylowych w stosunku do chiralnych podstawników soli rodu(II).

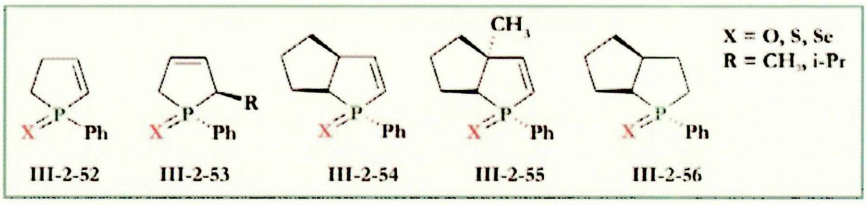


Rys. 45. Struktury ligandów fosforowo-selenowych **III-2-47–III-2-51** wraz z wartościami $\Delta\nu(^{13}C$, ^{31}P i $^{77}Se)$ [Hz] (odpowiednio kolory czarny, zielony i czerwony) dla wybranych atomów.

W trakcie badań dotyczących chiralnego rozpoznania związków zawierających grupę P=X, gdzie X=O, S i Se zaobserwowano pewne interesujące szczegóły, jak np. zaskakująco duże wartości dyspersji dla niektórych atomów. Autorzy postanowili głębiej zbadać to zjawisko, stosując kilka grup związków cyklicznych zawierających ugrupowanie P=X, różniących się rodzajem heteroatomu X (Rys. 46, [101]). Chciano przede wszystkim stwierdzić, czy istnieje zależność pomiędzy parametrem $\Delta\nu$ a rodzajem kompleksującego heteroatomu w grupie typu P=X. Dla atomów wodoru i węgla znajdujących się blisko centrum kompleksowania obserwowano efekt odsłaniania, tzn. przesunięcie sygnałów w kierunku większych wartości. Dla atomów odległych od miejsca przyłączenia jednostki dirodowej wartości $\Delta\delta$ były ujemne lub bliskie zeru. Atomy fosforu były przeważnie odsłaniane. Wartości $\Delta\delta(^{31}P)$ dla pochodnych z grupą P=O były największe i wynosiły od 10 do 12 ppm. W związkach typu P=S parametry te były mniejsze i wynosiły od 4 do 6 ppm, natomiast w przypadku selenopochodnych tylko 2-3 ppm.

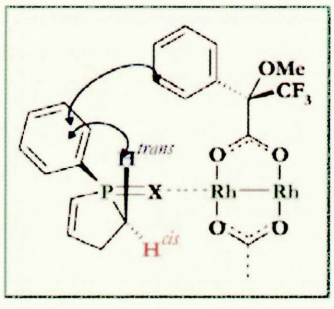
Jeśli chodzi o wartości $\Delta\nu(^1H$ i $^{13}C)$ to odznaczały się dużą rozpiętością – od kilku do kilkudziesięciu Hz. Największą dyspersję obserwowano dla atomów fosforu. W pochodnych z serii **III-2-52** $\Delta\nu(^{31}P)$ wynosiła około 47 Hz, z kolei dla związków **III-2-53** parametr ten mieścił się w zakresie od 20 do 50 Hz. Największe rozróżnienie sygnałów fosforowych widoczne było jednak w przypadku ligandów z serii **III-2-54** ($\Delta\nu(^{31}P)$=70-100 Hz).

http://www.rcin.org.pl



Rys. 46. Struktury cyklicznych związków zawierających grupę typu P=X (X=O, S, Se) **III-2-52–III-2-56**.

Fakt, który szczególnie przykuł uwagę badaczy, związany był z diastereotopowymi protonami grupy metylenowej PCH_2 w serii związków **III-2-52** i **III-2-53**. Wartości Δν dla tych atomów, w porównaniu do innych, były bardzo duże. Ponadto parametry dyspersji opisujące atomy H^{trans} (w stosunku do X) były dwa razy większe od wartości dla H^{cis}. Prawdopodobnie zjawisko to jest wynikiem innej orientacji przyjmowanej przez atomy CH_2 względem grup fenylowych soli Mosher'a (Rys. 46) i wynika z istnienia anizotropowego prądu pierścieniowego w podstawnikach fenylowych.



Rys. 47. Schematyczny rysunek przedstawiający oddziaływania zachodzące pomiędzy grupą fenylową soli rodu Rh_2MPA_4 a grupą fenylową i atomem wodoru *trans* związku fosforowego.

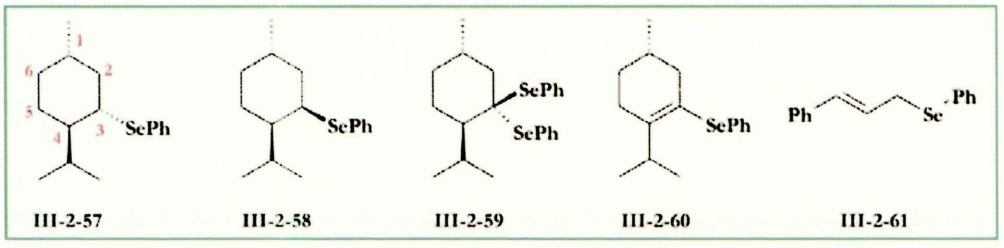
Podsumowując, nie zaobserwowano większych różnic pomiędzy parametrami MRJ dla związków typu P=O, P=Se i P=S. Wszystkie wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ były porównywalne. Jeśli chodzi o zmianę położenia sygnałów fosforu, to dla szeregu pochodnych O-S-Se obserwowano nieznaczny trend spadkowy. Odwrotnie było natomiast z wartościami Δν, które w powyższym szeregu rosły, choć wystąpiły też wyjątki. Najbardziej czułe na kompleksowanie okazały się być pochodne selenu. Enancjorozróżnienie w przypadku wszystkich związków zachodziło bez żadnych trudności.

Związki typu $Ph_3P=X$, gdzie X=O, Se, S, badane były również pod kątem sprawdzenia ich właściwości jako ligandów aksjalnych [102]. Autorzy dowiedli, że w przypadku pochodnych siarkowych i selenowych główną rolę odgrywają oddziaływania pomiędzy orbitalami molekularnymi, natomiast w przypadku tlenków fosfin za kompleksowanie odpowiada głównie przyciąganie elektrostatyczne. Ponadto, w przypadku ostatniej grupy ligandów, duże znaczenie ma również zawada przestrzenna, tzn. rodzaj podstawników przyłączonych do atomu fosforu. Ostatecznie stwierdzono, że związki typu P=Se i P=S są dobrymi ligandami aksjalnymi, zaś tlenki fosfin pozostają raczej słabymi donorami.

W późniejszym czasie badacze powrócili do tych grup związków i ponownie poddali je analizie. Tym razem jednak ich celem było zastosowanie metody dirodowej do określenia ich konfiguracji absolutnej (opis w dalszej części rozdziału).

http://www.rcin.org.pl

Duddeck i współpracownicy [103] zbadali serię związków selenowych **III-2-57–III-2-60**, pochodnych mentanu (heksawodorocymenu) (Rys. 48). Ligandy te oprócz atomów Se – występujących w postaci grup fenyloselenowych – nie posiadły innych potencjalnych centrów kompleksowania. Związki te są analogami tlenowych eterów. Celem badań w tym przypadku było nie tylko określenie podatności wymienionych pochodnych na enancjorozróżnienie, ale także analiza konformacyjna kompleksów. Przedstawione poniżej ligandy tworzą jednocześnie z solą rodu kompleksy 1:1 i 1:2, zatem roztwór jest równowagową mieszaniną dwóch produktów.



Rys. 48. Struktura ligandów selenowych **III-2-57–III-2-61**.

Generalnie utworzenie wiązania z (*4R*)-Rh_2MPA_4 powoduje odsłanianie atomów znajdujących się w bliskim sąsiedztwie atomu selenu i przesłanianie atomów znajdujących się w oddaleniu od centrum kompleksowania. Wartości Δδ dla atomów najbardziej wrażliwych na kompleksowanie z solą dirodową wynoszą od 0.09 do 0.70 ppm dla H3 i H4 oraz od +2.1 do +4.0 dla C3. W przypadku niektórych atomów obserwuje się ujemne wartości Δδ, co może być spowodowane wpływem diamagnetycznego prądu pierścieniowego (efekt bliskiego sąsiedztwa z grupami fenylowymi soli rodu). Ciekawe jest, że wpływ kompleksowania na grupy izopropylowe jest niewielki; wartości $\Delta\delta(^1H)$ wynoszą od -0.02 do +0.51 ppm, podczas gdy parametry $\Delta\delta(^{13}C)$ są rzędu od -0.3 do +0.3 ppm. Jeśli chodzi o podstawniki fenylowe przyłączone do atomów selenu, to największych zmian położeń doświadczają sygnały atomów *orto*. Widoczny jest również trend pokazujący, iż atomy węgla *ipso* są przesłaniane podczas gdy atomy w pozycjach *orto* i *para* są odsłaniane. Parametry $\delta(^{77}Se)$ okazały się być w dużym stopniu zależne od temperatury – pomiary prowadzone były w zakresie temperatur od 213 do 333 K. Wartości $\Delta\delta(^{77}Se)$ mieściły się w granicach od około +4 ppm (**III-2-58**-Rh_2MPA_4, **III-2-59**-Rh_2MPA_4) do -52.0 ppm (**III-2-57**-Rh_2MPA_4) [104].

Praktycznie wszystkie sygnały ligandów **III-2-57–III-2-60** występowały w podwojonej ilości. Dyspersja w niektórych przypadkach była rzędu 30 Hz, w związku z czym w tej grupie pochodnych nie było problemów z określeniem nadmiaru enancjomerycznego na podstawie integracji sygnałów. Przykładowe wartości Δν dla ekwatorialnych atomów wodoru H2 wynoszą odpowiednio dla adduktów **III-2-57**, **III-2-58** i **III-2-60**: +17.8, +33.0 i -21.2 Hz. Z kolei wartości $\Delta\nu(^{13}C)$ dla atomów C3 wynoszą dla kompleksów **III-2-57–III-2-60** odpowiednio +24.0, +28.0, +34.0 i -15.0 Hz.

Analiza konformacyjna ligandów i ich adduktów doprowadziła równocześnie do wniosku, że ewentualne próby określenia konfiguracji absolutnej tego typu cząsteczek (za pomocą znaku dyspersji Δν) nie są zbyt obiecujące, ze względu na dużą mobilność pierścienia sześcioczłonowego (zdolność do przyjmowania różnych konformacji), która nie ulega zmniejszeniu nawet w skutek kompleksowania.

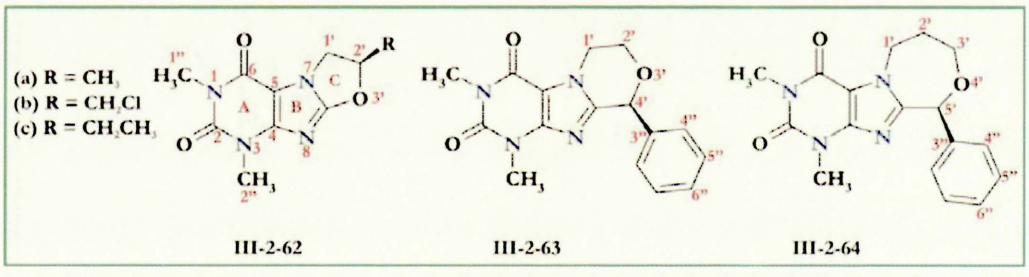
Przeprowadzono również badania termodynamiczne dla alifatycznego, łańcuchowego związku selenowego **III-2-61**. Wykazały one, iż zdecydowanie preferowanym adduktem jest kompleks o

http://www.rcin.org.pl

stechiometrii 1:2, w którym dwie cząsteczki liganda są przyłączone do cząsteczki soli rodu(II). W obecności nadmiaru nieskompleksowanej soli rodu nie obserwowano wolnego liganda. W przypadku obecności mniejszej ilości liganda niż dwie cząsteczki na jednostkę rodową, roztwór był dynamiczną mieszaniną dwóch adduktów, 1:1 i 1:2, cechujących się porównywalną trwałością. Przy nadmiarze związku selenowego obserwowano powstawanie wyłącznie adduktów 1:2, a także obecność nieskompleksowanego liganda [105]. Powyższe wyniki wskazują, iż zastosowanie metody dirodowej do analizy związków podobnych strukturalnie do **III-2-61** może być bardzo utrudnione.

Pod kątem analizy konformacyjnej zbadanych zostało również kilka pochodnych ksantyny (Rys. 49, [106]). Autorzy spodziewali się tu występowania innych równowag konformacyjnych dla wolnych ligandów, i innych w przypadku ich mieszanin z (*4R*)-Rh_2MPA_4. Dodatkowo pochodne te stanowią przykład ligandów wielofunkcyjnych, zawierających kilka potencjalnych centrów zdolnych do utworzenia wiązania z solą rodu, aczkolwiek najbardziej prawdopodobne jest tutaj kompleksowanie z udziałem imidazolowego atomu azotu N9.

W trzech pochodnych **III-2-62** pierścienie oksazolinowe odznaczały się koplanarnym ułożeniem. Na widmach ^{1}H MRJ ligandów **III-2-63** i **III-2-64** protony pierścieni sześcio- i siedmioczłonowych dawały złożone multiplety będące wynikiem wzajemnego nakładania się sygnałów, a także rezultatem występujących tu innych efektów. Zastosowane przez autorów modelowanie molekularne pokazało, iż podstawnik fenylowy **III-2-63** znajduje się w pozycji pseudo-aksjalnej tak, że pierścień sześcioczłonowy przyjmuje konformację skręconego krzesła. Ligand **III-2-64** może przyjąć zarówno konformację krzesłową jak i łódkową, przy czym ta pierwsza jest preferowana; grupa fenylowa zajmuje również ułożenie pseudo-aksjalne.



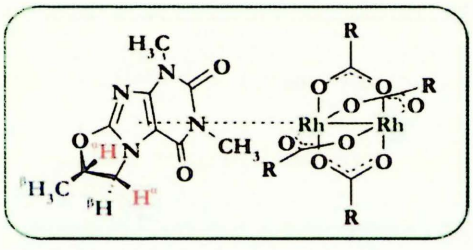
Rys. 49. Struktury pochodnych ksantyny **III-26-2–III-2-64**.

Większość protonów w powstających kompleksach była odsłaniana (dodatnie wartości Δδ), aczkolwiek wartości zmiany przesunięcia chemicznego nie były duże i generalnie nie przekraczały 0.5 ppm. Nieliczne protony były przesłaniane, a odpowiadające im wartości Δδ wynosiły około -0.2 ppm. Analiza wartości Δδ(^{1}H i ^{13}C) pozwoliła dostrzec dla wybranych atomów pewne trendy zmian. Przykładowo wartości Δδ(^{1}H) dla grup metylowych przyłączonych do atomu N1 w pochodnych **III-2-62** wynosiły 0.13/0.15 ppm. Największe wartości Δδ(^{1}H) w addukcie **III-2-63**-Rh_2MPA_4 obserwowano dla atomu H4' (0.21/0.16 ppm), natomiast kompleksie **III-2-64** dla atomu H5' (0.40/0.35 ppm). Jeśli chodzi o parametry Δδ(^{13}C) to największe wartości, we wszystkich pochodnych, obserwowano dla atomów pierścienia B oraz dla atomów C6 (od 0.1 do 2.0 ppm). Z kolei o atomach pierścienia C można powiedzieć, że były przesłaniane i odpowiadające im wartości Δδ posiadały ujemny znak.

Ponieważ wszystkie sygnały protonowe i węglowe w omawianych adduktach wykazywały znaczącą dyspersję, trudne było na podstawie ich wielkości jednoznaczne wskazanie miejsca kompleksowania.

http://www.rcin.org.pl

W przypadku pochodnych **III-2-62a** i **III-2-62c** wartości Δν charakteryzujące atomy wodoru H1'α były większe od wartości odpowiadającym atomom H1'β – wynosiły odpowiednio 16.1 i 5.1 Hz oraz 18.1 i 12.9 Hz. Na tej podstawie badacze stwierdzili, że większe wartości Δν odpowiadają protonom znajdującym się bliżej soli rodu, czyli atomom doświadczającym efektu anizotropowego. Zaproponowali zatem dla pochodnych **III-2-62a** i **III-2-62c** sposób kompleksowania, w którym cząsteczka liganda przyjmuje określone ułożenie względem Rh_2MPA_4 (Rys. 50). Hipotezę tę potwierdziły również znaczące wartości dyspersji dla atomów H2': 7.3 oraz 4.0 Hz. Odwrotna sytuacja występowała natomiast w przypadku **III-2-62b**: wartość Δν dla atomu H1'β była większa od wartości odpowiadającej H1'α (22.0 i 19.1 Hz). Takie zestawienie wartości Δν przemawiało w tym wypadku za innym sposobem kompleksowania liganda **III-2-62b** z solą rodu. Co więcej, Δν dla H1" w addukcie liganda **III-2-62b** było dosyć małe i wynosiło tylko 2.2 Hz, podczas gdy w pozostałych dwóch pochodnych wartości te wynosiły 9.7 i 10.2 Hz. Więcej rozbieżności, pomiędzy tymi trzema ligandami, widocznych było w parametrach charakteryzujących m.in. atomy: H2" (4.3, 20.2 i 10.6 Hz), C2 (<1, 4.8 i <1 Hz) i C4 (1.0, 5.0 i 2.8 Hz). Dowodzi to zatem istnienia różnych orientacji, jakie przyjmują te cząsteczki względem Rh_2MPA_4. Dla pochodnych **III-2-63** i **III-2-64** nie można było dokładnie określić dyspersji protonów pierścienia C. Z tego powodu było raczej trudno zaproponować określony sposób kompleksowania tych cząsteczek, aczkolwiek autorzy proponują podobną orientację względem soli rodu jak w przypadku **III-2-61**.



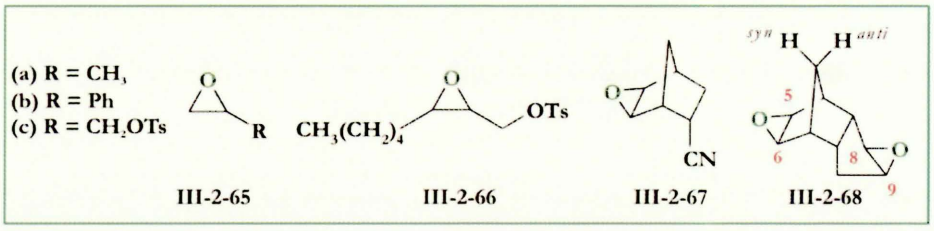
Rys. 50. Uproszczony rysunek przedstawiający kompleksowanie pochodnych ksantyny z (*4R*)-Rh_2MPA_4.

Mimo, iż niemożliwe było precyzyjne określenie sposobu kompleksowania ligandów ksantynianowych, ostatecznie stwierdzono, że w proces kompleksowania zaangażowany jest pierścień imidazolowy (B).

Tlen jako donor elektronów zaliczany jest go do grupy twardych zasad Lewisa. Z tego powodu powinien chętnie tworzyć kompleksy z mocnymi kwasami Lewisa. Okazało się jednak, że stabilne połączenia tworzy również z solami rodu(II), które są przecież słabymi kwasami Lewisa, m.in. z chiralnym (*4R*)-Rh_2MPA_4. Fakt ten umożliwił zastosowanie tego odczynnika do chiralnego rozpoznania związków tlenowych. W trakcie badań nad różnymi pochodnymi tlenowymi okazało się, że grupa karbonylowa jest zdecydowanie lepszym donorem od eterowego atomu tlenu. W cząsteczkach, w których występują oba wymienione centra, kompleksowanie zawsze będzie zachodziło poprzez karbonylowy atom tlenu. Ciekawy jest fakt, że tlen grupy hydroksylowej jest zdecydowanie słabszym donorem od atomu eterowego, jednak w sytuacji, gdy w cząsteczce występuje on samodzielnie, będzie tworzył kompleksy z atomem rodu. Duddeck i inni badali [107] pod kątem chiralnego rozpoznania m.in. epoksydy – przy zastosowaniu soli rodu pochodnej kwasu Mosher'a. Przebadanych zostało kilka związków z tej serii (Rys. 51). Dla każdego liganda

http://www.rcin.org.pl

obserwowano na widmie ^{1}H MRJ rozszczepienie co najmniej jednego sygnału, aczkolwiek wartości $\Delta\nu$ nie były duże (1.2-3 Hz). Nie mniej możliwe było określenie proporcji enancjomerów.



Rys. 51. Struktury ligandów epoksydowych **III-2-65–III-2-68**.

Ogólnie, największe wartości $\Delta\delta(^1H)$ występowały w addukcie **III-2-65a**. Parametry te dla atomów pierścieniowych były rzędu 0.7 ppm. Dla pozostałych pochodnych zmiany przesunięć chemicznych atomów wodoru mieściły się w granicach od 0.06 do 0.26 ppm. W przypadku pochodnych **III-2-65c** i **III-2-66** zakładano konkurencję w kompleksowaniu pomiędzy dwoma różnymi atomami tlenu, nie przeszkodziło to jednak w enancjorozróżnieniu. Podobny problem miał miejsce w przypadku liganda **III-2-68**, tyle że tutaj konkurowały ze sobą dwa epoksydowe atomy tlenu. Z uwagi na to, że jedynie sygnał atomu H^{9m} uległ rozróżnieniu stwierdzono, że kompleksowanie zachodzi wyłącznie przez atom tlenu wiązania C5-C6.

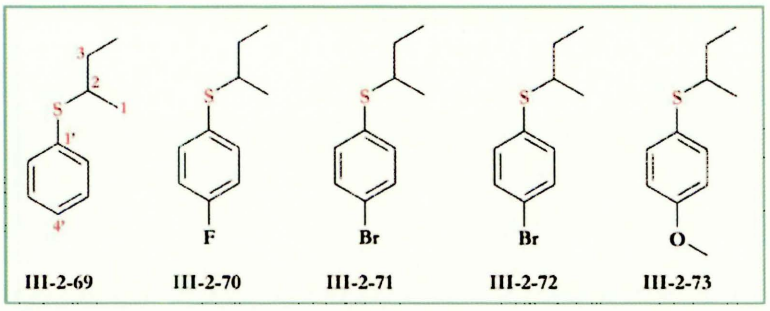
Enancjorozróżnienie przy zastosowaniu chiralnej soli rodu obserwowano również dla innych eterów cyklicznych [108]. Autorzy zastosowali w swych badaniach również bardziej złożone związki, zbudowane z kilku lub kilkunastu grup eterowych typu kryptofanów czy cyklotriveratrylenów [109]. Przykładowo, zmieszanie soli Mosher'a z kryptofanem A zaowocowało rozróżnieniem wielu sygnałów, dzięki czemu bez większych problemów można było określić na podstawie widma ^{1}H MRJ nadmiar enancjomeryczny. Ograniczeniem metody dirodowej w przypadku tak specyficznej grupy związków makrocyklicznych może być jedynie niska symetria ewentualnego substratu supramolekularnego, powodująca nakładanie się sygnałów na widmie. W trakcie analizy tego typu związków Duddeck i inni przeanalizowali również powinowactwo różnych typów grup eterowych w stosunku do soli rodu (okazało się porównywalne). Metoda dirodowa sprawdziła się również dla całego szeregu acetali, których analiza stanowiła główny temat rozprawy doktorskiej Gómez'a [110].

W trakcie prac z udziałem związków makrocyklicznych potwierdzono wcześniejsze przypuszczenia, jakoby atom siarki był zdecydowanie lepszym donorem od atomu tlenu. Dla serii fenylotioeterów (Rys. 52) wykonano badania z udziałem chiralnej soli rodu (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4 [111]. Przesłanką do zbadania tej grupy związków było poczynione wcześniej spostrzeżenie, że w przypadku kompleksowania aromatycznych eterów największe zmiany $\Delta\delta$ występowały dla atomów węgla podstawnika aromatycznego. Autorzy postanowili zatem zbadać to zagadnienie stosując analogi siarkowe.

Zarówno na widmie ^{1}H, jak i ^{13}C MRJ widoczne było rozszczepienie niektórych sygnałów, spowodowane powstaniem diastereomerycznych adduktów z Rh_2MPA_4. W przypadku widma protonowego największą dyspersję obserwowano dla sygnałów metylowych. Wartości dyspersji $\Delta\nu$ dla protonów obydwu rodzajów grup CH_3 wynosiły od 4 do 9 Hz. Z kolei wartości $\Delta\delta(^1H)$ cechujące atomy wodoru wszystkich pochodnych nie przekraczały 1 ppm. Parametry $\Delta\delta$ i $\Delta\nu$ dla wybranych atomów węgla pochodnych **III-2-69–III-2-73** zestawiłam w tabeli 1. Przedstawione niżej (Tab. 1) parametry potwierdziły wcześniejszą obserwację (dla eterów aromatycznych), że

http://www.rcin.org.pl

kompleksowanie z Rh_2MPA_4 ma największy wpływ na atomy pierścienia aromatycznego. Największe przesunięcie sygnałów widoczne jest dla tzw. atomu *ipso* i wynosi co najmniej -5 ppm. Jednak tylko w przypadku adduktu **III-2-73**-Rh_2MPA_4 widoczna była dyspersja tych sygnałów (5 Hz). Duże wartości Δν – rzędu około 11 Hz – można było również zauważyć dla atomów węgla grup metylowych CH_3(1). Około 5 Hz wynosił parametr Δν dla sygnałów atomów C2.



Rys. 52. Struktury badanych tioeterów **III-2-72–III-2-76**.

	III-2-69	III-2-70	III-2-71	III-2-72	III-2-73
1	-2.5 (11)	-2.5 (10)	-2.6 (15)	-2.5 (10)	-2.5 (11)
2	3.4 (7)	2.6 (3)	3.1 (6)	4.4 (4)	2.3 (5)
3	-1.8 (4)	-1.7 (4)	-1.8 (3)	-1.8 (4)	-1.7 (6)
1'	-6.1 (0)	-5.4 (0)	-6.1 (0)	-6.0 (4)	-5.3 (5)
4'	2.6 (0)	1.2 (0)	3.1 (0)	0.1 (0)	1.3 (0)

Tab. 1. Wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ [ppm] oraz $\Delta\nu(^{13}C)$ [Hz] (w nawiasach okrągłych) dla wybranych atomów węgla fenylotioestrów **III-2-69–III-2-73**.

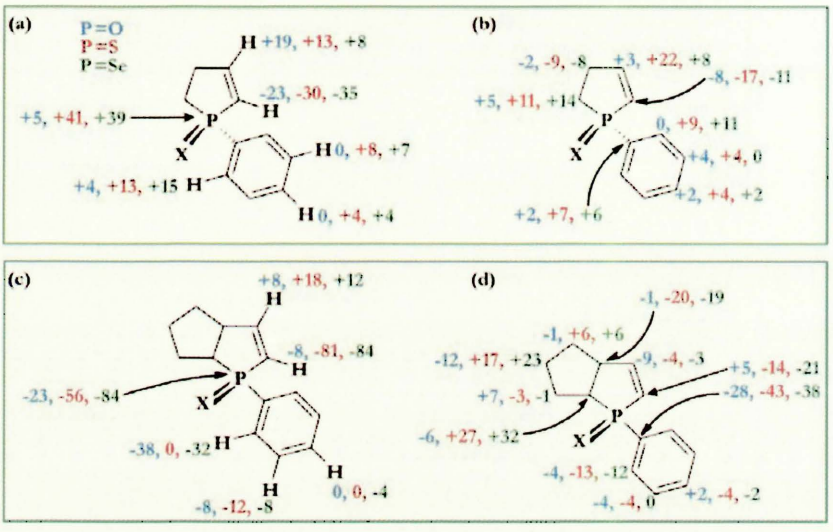
Podobne badania przeprowadzono dla serii analogicznych sulfotlenków [111], otrzymanych ze struktur **III-2-69–III-2-73**. Wartości Δδ dla ich kompleksów z Rh_2MPA_4 były jednak bardzo małe lub praktycznie niezauważalne. Dowodzi to, że atom tlenu będący w tym wypadku miejscem kompleksowania jest zbyt silną zasadą Lewisa.

Zastosowanie metody dirodowej do określania konfiguracji absolutnej

W ciągu ostatnich kilku lat Duddeck i współpracownicy prowadzili badania nad rozszerzeniem metody dirodowej w kierunku zastosowania jej nie tylko do oceny czystości optycznej związku, ale również do określenia konfiguracji absolutnej. Pierwsze obserwacje dające podstawy do zastosowania metody dirodowej w określaniu konfiguracji absolutnej zostały zarejestrowane w trakcie badań nad fosforowymi pochodnymi typu P=X (X=O, S, Se). Zaobserwowano wtedy, że znak dyspersji Δν może być wyznacznikiem konfiguracji absolutnej, gdy znana jest budowa stereochemiczna jednego związku z całej serii. Zauważono, że wartości Δν w serii związków P=O, P=S i P=Se układają się w określony sposób tworząc pewien trend zmian (Rys. 53, [101]). Autorzy powtórzyli więc badania dla pochodnych tlenowych, siarkowych i selenowych ligandów **III-2-52** i **III-2-54**, stosując tym razem związki wzbogacone w jeden z enancjomerów [112]. W ten sposób

http://www.rcin.org.pl

otrzymali widma, na których dzięki intensywności sygnałów możliwa była identyfikacja sygnałów enancjomerów (*S*) i (*R*). Po zmieszaniu substratów z (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4 okazało się, że w większości przypadków znaki dyspersji ^1H były zgodne dla każdej z dwóch serii (poza kilkoma wyjątkami). Jeśli chodzi o parametry $\Delta\nu(^{13}C)$, to nie obserwowano tutaj takiej zgodności. Dla kilku atomów w pochodnych P=O znaki dyspersji były przeciwne niż w związkach P=S i P=Se. Dla pochodnych siarkowych i selenowych **III-2-52** wartości $\Delta\nu(^{31}P)$ były dodatnie, podczas gdy dla pochodnych **III-2-54** były ujemne. Analogicznych wartości dla tlenków fosfin **III-2-52** i **III-2-54** nie udało się odczytać ze względu na poszerzenie sygnałów.

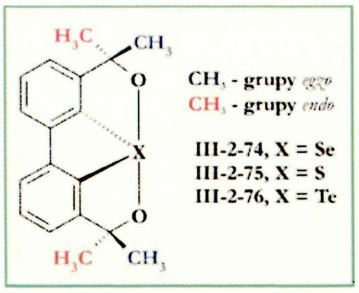


Rys. 53. (a, c) Wartości $\Delta\nu(^1H$ i $^{31}P)$ oraz $\Delta\nu(^{13}C)$ (b, d) [Hz] dla pochodnych **III-2-52** i **III-2-54**, gdzie X=O (niebieski), S (czerwony), Se (zielony).

W późniejszych latach badacze kontynuowali prace dla konkretnych serii związków. Oczywiście zdawano sobie sprawę z faktu, że metoda dirodowa nie może być bezpośrednią metodą określania konfiguracji absolutnej związków organicznych, gdyż taka jest ściśle związana z analizą konformacyjną adduktów, a wiadomo, że układy typu sól rodu-kompleks odznaczają się dużą labilnością. Z powodzeniem może być jednak użyta jako pośrednia metoda określania konfiguracji absolutnej, opierająca się na korelacji parametrów $\Delta\nu$ z budową przestrzenną chiralnych substratów.
W następnym etapie pracy Duddeck i współpracownicy [113] postanowili sprawdzić czy metoda dirodowa znajdzie zastosowanie w określaniu konfiguracji absolutnej spirocyklicznych pochodnych selenu, siarki i telluru, które zaliczyć można do grupy miękkich zasad Lewisa (Rys. 54). Związki te posiadają trygonalną bipiramidalną geometrię i odznaczają się chiralnością aksjalną, tzn. są chiralne nawet wtedy, gdy podstawniki po obu stronach są jednakowe. Grupy metylowe obecne w pochodnych **III-2-74–III-2-76** można podzielić na dwie kategorie: grupy *egzo*- i *endo*-CH_3 – na widmie ^1H MRJ występują w postaci dwóch sygnałów. Należy również zauważyć, że związki tego typu posiadają dwie różne strony, tzw. stronę wklęsłą (od strony X) i wypukłą (z ang. concave, convex).
Zmieszanie powyższych substratów z solą rodu (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4 powodowało powstanie adduktów o stechiometrii 1:1 (przy nadmiarze soli rodu) lub 1:2 (przy nadmiarze liganda). W sytuacji, gdy pozycje rodowe zdolne do utworzenia wiązania były wolne, nie obserwowano w roztworze obecności wolnego liganda. Kompleksowanie powodowało przesunięcie sygnałów

http://www.rcin.org.pl

ligandów na widmach ^{1}H i ^{13}C MRJ. Szczególnie wrażliwe były atomy H6/C6, czwartorzędowe atomy węgla, a także grupy *endo*-CH_3, zaś wpływ kompleksowania na grupy *egzo*-CH_3 był bardzo mały.



Rys. 54. Struktura związków spirocyklicznych **III-2-74–III-2-76**.

Wzorem autorów publikacji najpierw opiszę procedurę postępowania na przykładzie adduktu liganda **III-2-74**, a następnie przejdę do scharakteryzowania pozostałych dwóch związków. Pochodna **III-2-74**, podobnie jak i pozostałe, nie tworzyła mieszaniny racemicznej. Izomer (*l*) – występujący w większości – został zidentyfikowany jako enancjomer (*S*), natomiast izomer (*d*), będący w mniejszości, był enancjomerem (*R*). Na podstawie przeprowadzonej analizy widm MRJ adduktu **III-2-74**-Rh_2MPA_4 badacze wyciągnęli wnioski co do składu mieszaniny, równowagi obecnej w roztworze, enancjorozróżnienia i konfiguracji absolutnej, a następnie zastosowali ponownie całą procedurę dla kompleksów pozostałych związków. Analiza składu mieszaniny o proporcjach 1:1 i 1:4 była głównie prowadzona na przykładzie sygnałów $O\underline{CH_3}$ pochodzących od soli Mosher'a. W próbce o proporcjach 1:1 występują dwa addukty o stechiometrii 1:1 ((*d*)-**III-2-74**-Rh_2MPA_4 i (*l*)-**III-2-74**-Rh_2MPA_4), a także niezwiązana sól rodu. Sygnały protonowe OCH_3 odpowiadające obydwu adduktom znajdują się przy 3.20 i 3.11 ppm, sygnał wolnej soli rodu położony jest przy 3.24 ppm. Przypisanie sygnałów konkretnym kompleksom oparte było na ich intensywności, jako że izomer (*l*) był główną formą, istniejącą w przewadze. Na widmie widoczne były również niewielkie sygnały pochodzące od adduktów 1:2. W obecności nadmiaru liganda (próbka 1:4) w roztworze istnieją wyłącznie addukty o stechiometrii 1:2. Przy 2.80 ppm znajduje się sygnał $O\underline{CH_3}$ pochodzący od adduktu [(*l*)-**III-2-74**]$_2$-Rh_2MPA_4, przy 3.21 ppm położony jest sygnał [(*d*)-**III-2-74**]$_2$-Rh_2MPA_4, natomiast przy 3.01 ppm widoczny jest sygnał adduktu mieszanego: (*l*)-**III-2-74**-Rh_2MPA_4-(*d*)-**III-2-77**. Dla opisywanych tu sygnałów metoksylowych soli rodu obserwowano niespotykanie duże wartości dyspersji: -48 Hz dla próbki 1:1 i -208 Hz dla próbki 1:4. Parametr ten liczony był według następującego wzoru: $\Delta\nu=\nu(l)-\nu(d)$. W przypadku ligandów **III-2-75** i **III-2-76** $\Delta\nu$ wynosiła odpowiednio +97 i +60 Hz dla adduktów 1:1 i -303 Hz dla adduktu 1:2 pochodnej **III-2-76**. Dla kompleksu 1:2 związku **III-2-75** nie udało się odczytać dyspersji ze względu na koalescencję sygnałów.

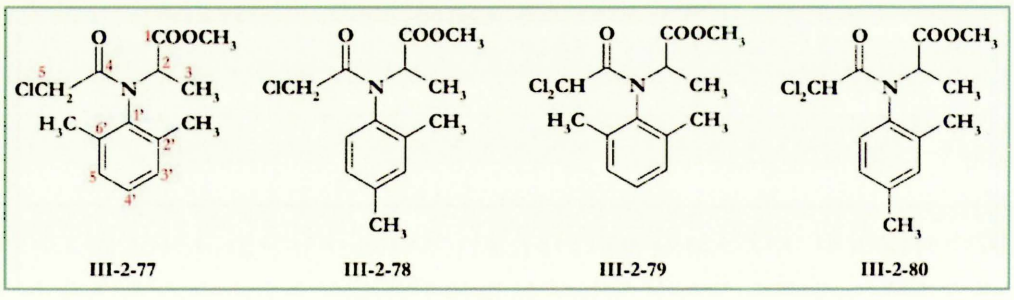
Wniosek z tej części badań był zatem następujący: optycznie czysta sól rodu kwasu Mosher'a rozróżnia enancjomery (*l*) i (*d*) liganda **III-2-74** w adduktach 1:1 i 1:2. Grupy metoksylowe Rh_2MPA_4 są w stanie rozpoznać konfigurację absolutną obydwu cząsteczek liganda jednocześnie.

Kolejnym etapem badań była identyfikacja pozostałych sygnałów adduktów **III-2-74**-Rh_2MPA_4, przy zastosowaniu m.in. pomiarów temperaturowych. Autorzy wykonali tu również eksperyment 1D ROESY w celu rozróżnienia grup *egzo*- i *endo*-CH_3. Rozróżnienie sygnałów pochodzących od poszczególnych kompleksów widoczne było również na widmach ^{77}Se MRJ: 829.8 ppm (*d*), 827.6

http://www.rcin.org.pl

ppm (*l*), 829.0 ppm (*dl*), 827.1 ppm (*dd*), 826.2 ppm (*ll*). Sygnał wolnego liganda znajdował się przy 786.7 ppm. Jak już wcześniej zaznaczyłam, największy wpływ kompleksowania widoczny był dla atomów grup *endo*-CH_3 i czwartorzędowych atomów węgla. Wartości Δδ wynosiły tu odpowiednio +0.29 i +0.27 ppm (^{1}H dla CH_3), -1.39 i -1.05 ppm (^{13}C dla CH_3) oraz +3.03 i +2.97 ppm (^{13}C dla C^{IV}). Przykładowo, wartości Δδ(^{1}H i ^{13}C) dla grup *egzo*-CH_3 wynosiły odpowiednio -0.03 i +0.08 ppm (^{1}H) oraz +0.17 i +0.07 ppm (^{13}C). Ostatni etap badań polegał na analizie parametrów Δν. Okazało się, że właściwie wszystkie wartości dyspersji dla atomów wodoru posiadają dodatni znak; wyjątek stanowiły tu sygnały *egzo*-CH_3, dla których Δν wynosiła -45.2 Hz. Podobny trend zmian występował w przypadku **III-2-75** i **III-2-76** (dla sygnałów (*l*) i (*d*) obu ligandów). Widoczną tu odmienność w zachowaniu grup metylowych *egzo* autorzy wytłumaczyli ich oddaleniem od podstawników soli Mosher'a (grupy *endo* znajdowały się w bezpośrednim sąsiedztwie grup OCH_3 soli rodu); oddziaływania te potwierdzono za pomocą eksperymentu NOE. Zgodność parametrów Δν(^{1}H) pozwoliła autorom na ich skorelowanie z konfiguracją absolutną liganda **III-2-74**, która została wcześniej określona, a następnie przeniesienie stworzonej zależności na pozostałe substraty z serii.

Cztery estry alaninowe **III-2-77–III-2-80**, będące analogami metalaksylu zostały przebadane pod kątem rozpoznania chiralnego (Rys. 55, [114]). Głównym celem było określenie konfiguracji absolutnej substratów za pomocą (*4R*)-(-)-Rh_2MPA_4, a także określenie nadmiaru enancjomerycznego. Pochodne **III-2-77** i **III-2-79** posiadają wyłącznie węglowe centrum stereogeniczne, podczas gdy związki **III-2-78** i **III-2-80** posiadają równocześnie osie chiralności (istnieją w postaci dwóch par enancjomerów). Konsekwencją tego jest obecność dwóch zestawów sygnałów na widmach MRJ wolnych ligandów **III-2-78** i **III-2-80**. Na podstawie intensywności sygnałów protonowych stwierdzono, że stosunek obydwu form wynosi odpowiednio 72:28 i 70:30. Autorzy za pomocą eksperymentu Overhausera określili budowę poszczególnych izomerów. Szczegółowe omówienie tego zagadnienia znaleźć można w publikacji [114].



Rys. 55. Struktury alaninowych pochodnych estrowych **III-2-77–III-2-80**.

Po zmieszaniu substratów z (*4R*)-(-)-Rh_2MPA_4 zaobserwowano, dla pochodnych **III-2-77** i **III-2-78**, wyraźne zwiększenie wartości Δδ natomiast w przypadku **III-2-79** i **III-2-80** przesunięcia sygnałów okazały się znikome. Na widmach MRJ pojawiło się rozszczepienie sygnałów potwierdzające kompleksowanie. Analiza wartości Δδ pozwoliła na zidentyfikowanie miejsca kompleksowania w związkach **III-2-77** i **III-2-78** jako karbonylowego atomu tlenu grupy amidowej. Dla atomów N-C=O obserwowano większe wartości Δδ(^{13}C) niż dla estrowych atomów węgla. Parametry te wynosiły odpowiednio +1.6 ppm (**III-2-77**) oraz +4.5 i około +5 ppm (**III-2-78**). Wprowadzenie drugiego atomu chloru do cząsteczki spowodowało jednak zablokowanie grupy amidowej i zmianę

http://www.rcin.org.pl

miejsca kompleksowania na grupę estrową, tj. jej karbonylowy atom tlenu. W ten sposób kompleksowały **III-2-79** i **III-2-80**.

Ponieważ niektóre sygnały widoczne na widmach ^{1}H i ^{13}C MRJ uległy rozdzieleniu, możliwe było odczytanie dla nich wartości dyspersji. Powyższe związki zostały przygotowane w ten sposób, że **III-2-77** stanowił mieszaninę izomerów (*R*):(*S*) o proporcjach 3:2, zaś pozostałe ligandy były mieszaninami 2:1, przez co nie było większych trudności z przypisaniem sygnałów odpowiednim diastereoizomerom-adduktom. Wartości dyspersji policzone zostały zatem zgodnie z następującym wzorem: $\Delta\nu=\nu(R)-\nu(S)$. Parametry $\Delta\nu$ w przypadku adduktów **III-2-77** i **III-2-78** sięgały nawet 24 Hz. Autorzy przy szukaniu zależności służącej określeniu konfiguracji absolutnej oparli się na wartościach charakteryzujących atomy grup H6 i C5. Okazało się również, że parametry dla związków z dwoma atomami chloru odbiegają znacznie od wartości ich monochlorowych odpowiedników (są znacznie mniejsze). Spowodowane jest to słabszymi właściowościami donorowymi dichloropochodnych, wynikającymi prawdopodobnie z zawady sterycznej, jaką stwarza grupa $CHCl_2$ przy zbliżaniu się do soli rodu – samo wprowadzenie drugiego atomu chloru do cząsteczki nie zmienia aż tak bardzo polarności grupy amidowej.

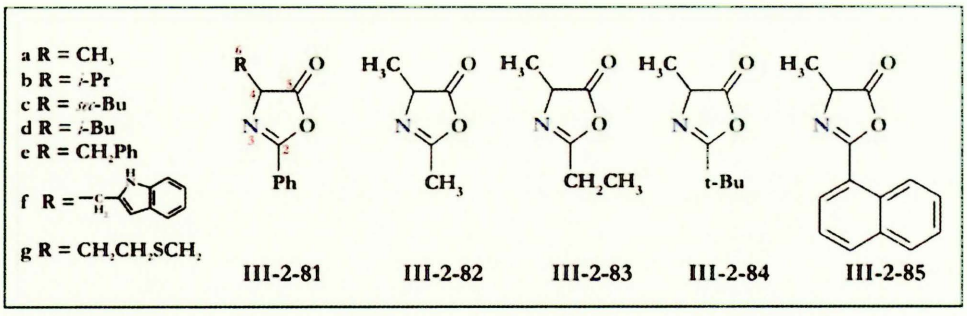
Seria enancjomerycznie czystych α-aminokwasów o konfiguracji (*S*) została przekształcona w cykliczne oksazolony zgodnie z równaniem przedstawionym na schemacie 3 [115]. Przekształcenie badanych substratów w związki o budowie cyklicznej było konieczne w celu ograniczenia mobilności konformacyjnej aminokwasów, która uniemożliwiała określenie ich konfiguracji absolutnej za pomocą soli rodu. Powstające w trakcie reakcji związki oksazolonowe uległy częściowej racemizacji, jednak dominującym izomerem był zawsze ten odpowiadający wyjściowemu aminokwasowi, czyli posiadający konfigurację (*S*).



Schemat 3. Reakcja przekształcenia α-aminokwasów w cykliczne oksazolony.

Wybór α-aminokwasów jako przedmiotu badań podyktowany był m.in. ich właściwościami farmakologicznymi, a także zastosowaniem, jakie znajdują, np. w chemii polimerów. Duddeck i inni chcieli sprawdzić czy (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4 okaże się skuteczny przy określaniu konfiguracji absolutnej tej serii związków – czy wartości dyspersji (znaki dyspersji) odczytane dla poszczególnych atomów będą tworzyły określony trend, a tym samym czy będą korelować z konfiguracją absolutną substratu. Badania wykonano dla serii związków przedstawionych na Rys. 56. Procedura pomiarowa polegała na zmieszaniu pochodnej aminokwasu z (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4 w proporcji 1:1, a następnie zarejestrowaniu widm ^{1}H i ^{13}C MRJ. Do śledzenia zmian $\Delta\nu$, a więc do określenia konfiguracji absolutnej związków niezbędne były tylko widma protonowe. Widma ^{13}C zostały wykonane jedynie w celu identyfikacji miejsca kompleksowania soli rodu.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 56. Struktury badanych oksazolonów **III-2-81–III-2-85**, pochodnych α-aminokwasów.

Pierwszym etapem badań była analiza wszystkich parametrów $\Delta\delta(^{13}C)$, które jednoznacznie wskazały atom N3 jako miejsce kompleksowania większości ligandów (oprócz **III-2-81g**). Wartości $\Delta\delta$ dla sąsiednich atomów węgla C2 wynosiły zwykle około +7 ppm (w niektórych przypadkach były większe, +16 i +24 ppm). Diagnostyczne były również zmiany przesunięć chemicznych atomów węgla w pozycji 4, aczkolwiek obserwowane wartości były tutaj mniejsze od tych charakteryzujących atomy C2: od -0.2 do +0.7 ppm. Wyjątek stanowił tutaj związek **III-2-81g** posiadający w bocznym łańcuchu atom siarki, będący w tym przypadku miejscem przyłączenia jednostki dirodowej. O *S*-kompleksowaniu świadczyły wartości $\Delta\delta$, które były największe dla atomów węgla znajdujących się w sąsiedztwie atomu siarki (-2.6 i +2.2 ppm). W przypadku badanej serii związków stwierdzenie, który zestaw sygnałów pochodzi od enancjomeru (*S*), a który odpowiada enancjomerowi (*R*) nie było trudne, gdyż ten pierwszy występował w przewadze. W związku z tym wartości dyspersji liczone były według następującego wzoru: $\Delta\nu=\nu(S)-\nu(R)$.
Parametry $\Delta\nu$ odpowiadające atomom H4 i H6 pochodnych **III-2-81a–III-2-81g** były bardzo duże, mieściły się w granicach od +10 do +129 Hz. Wskazywało to, że sygnały protonów znajdujących się w enancjomerze (*S*) odznaczają się większymi wartościami przesunięć chemicznych niż sygnały analogicznych atomów izomeru (*R*). Wartości te sugerowały również podobny sposób kompleksowania wszystkich ligandów, nawet pochodnej **III-2-81g**, kompleksującej przecież przez atom siarki łańcucha bocznego (aczkolwiek w tym przypadku mógł to być również zbieg okoliczności). W trakcie analizy wartości $\Delta\nu$ dla atomów H4 w pozostałych związkach **III-2-82–III-2-85** obserwowano widoczne zmniejszenie tego parametru – $\Delta\nu$ mieściła się w granicach od +1 do -31 Hz. Zmalały również wartości dyspersji dla atomów H6: od 0 do -24 Hz. Jedynie w pochodnej *tert*-butylowej **III-2-84** parametr ten był zbliżony do wartości obserwowanych w związkach z serii **III-2-81** i wynosił +10 Hz. Świadczy to o tym, że obecność dużego podstawnika w sąsiedztwie miejsca kompleksowania jest ważna i prawdopodobnie w jakiś sposób ogranicza mobilność liganda w trakcie kompleksowania z solą rodu. Zatem związki **III-2-82**, **III-2-83** i **III-2-85** wykazują tutaj prawdopodobnie inny mechanizm kompleksowania.

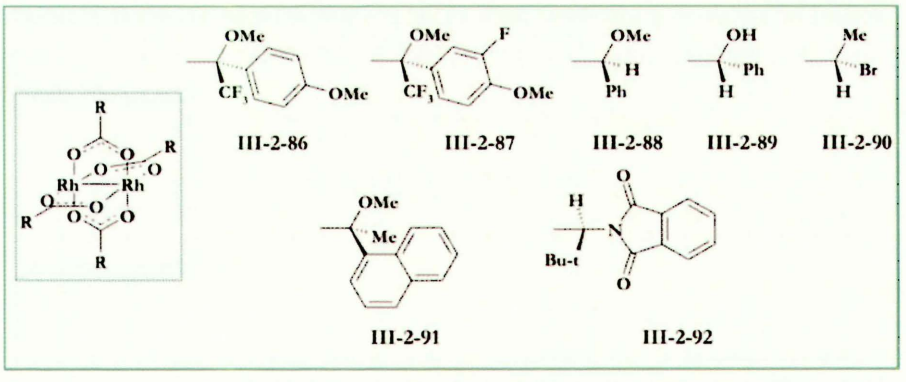
Podsumowując, analiza wartości $\Delta\nu$ dla sygnałów H4 i H6 okazała się wystarczająca do przypisania konfiguracji poszczególnym pochodnym oksazolonowym, a więc i odpowiadającym im α-aminokwasom. Przyjmując, że dyspersja jest liczona według następującego wzoru: $\Delta\nu=\nu(S)-\nu(R)$, wartości $\Delta\nu$ dla atomów H4 i H6 są większe od zera, gdy aminokwas ma konfigurację (*S*), jeśli są mniejsze od zera posiada – konfigurację (*R*). Ważne jest również, aby badane substraty nie zawierały innych potencjalnych centrów kompleksowania typu miękkich kwasów Lewisa. Zastosowana tutaj procedura okazała się skuteczna i możliwe jest jej rozszerzenie na inne tego typu związki. Metoda postępowania opiera się na tym, że konfiguracja jednego związku z serii jest znana, a przez analizę i

http://www.rcin.org.pl

porównanie wartości dyspersji Δν dla pozostałych ligandów możliwe jest również określenie ich konfiguracji absolutnej. Jeśli znaki dyspersji są takie same jak w związku o znanej konfiguracji cząsteczka posiada tą samą konfigurację, jeżeli są inne cząsteczka posiada konfigurację przeciwną.

Badania z wykorzystaniem innych soli rodu

Do zbadania serii różnych chiralnych i optycznie czystych soli rodu(II) (Rys. 57) wybrany został racemiczny sulfotlenek ($PhSOCH_3$). Związek ten można zaliczyć do ligandów dwufunkcyjnych, ze względu na obecność obdarzonego ładunkiem ujemnym atomu tlenu i posiadającego wolną parę elektronową atomu siarki. Z wcześniejszych badań z udziałem soli Mosher'a wiadomo, że atomy znajdujące się w pobliżu miejsca kompleksowania doświadczają efektu odsłaniającego, natomiast atomy położone dalej od centrum kompleksowania są przesłaniane. Odsłanianie wynika z efektu indukcyjnego, zaś zjawisko przesłaniania części atomów liganda przypisywane jest anizotropowemu wpływowi podstawników soli rodu. Grupy funkcyjne klasyfikowane jako twarde zasady koordynują z solą rodu za pomocą oddziaływań elektrostatycznych. Inaczej jest w przypadku miękkich zasad jak seleny, jodki czy olefiny, które tworzą addukty z solami rodu głównie za pomocą oddziaływań HOMO-LUMO. Sulfotlenki posiadają w swej strukturze obydwa rodzaje grup funkcyjnych: tlen (twarda zasada Lewisa) i siarkę (miękka zasada Lewisa). W pierwszej kolejności dla kryształu adduktu sulfotlenku i (*4R*)-Rh_2MPA_4 wykonano analizę rentgenograficzną, która pokazała, że kompleks formuje się na skutek oddziaływań orbitali HOMO liganda i LUMO soli rodu, czyli kompleksowanie zachodzi przez atom siarki. Kolejno zastąpiono sól rodu Mosher'a innymi chiralnymi, optycznie czystymi pochodnymi (Rys. 57) i przeprowadzono badania MRJ w cieczy [116].



Rys. 57. Grupy R **III-2-86–III-2-92** chiralnych, optycznie czystych soli rodu(II).

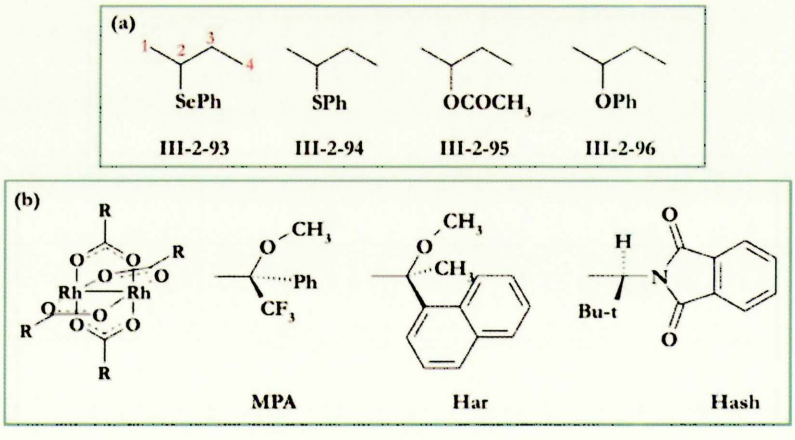
Do badań stosowano roztwory o proporcjach reagentów 1:1. Okazało się również, że sole rodu **III-2-88–III-2-90** są słabo rozpuszczalne w $CDCl_3$, nie pomogło nawet dodanie niewielkiej ilości acetonu. Skuteczny okazał się dopiero metanol dodawany do próbek również w małych ilościach. Analiza wartości $\Delta\delta(^1H)$ pokazała, że widoczne zmiany w położeniach sygnałów liganda obserwuje się jedynie w przypadku atomów grupy CH_3 (0.09-0.70 ppm) i protonów *orto* grupy fenylowej (od -0.04 do 0.35 ppm). Jeśli chodzi o położenie sygnałów na widmie ^{13}C, to w przypadku atomów węgla grup metylowych obserwuje się silny efekt diamagnetyczny, wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ wynoszą od -0.31 do -0.50 ppm. Podobnie jest w przypadku *ipso*-atomów węgla: $\Delta\delta(^{13}C)$ mieści się w granicach od

http://www.rcin.org.pl

-0.60 do -1.02 ppm. Z kolei w przypadku atomów węgla *orto* widoczne jest przesunięcie paramagnetyczne (od +0.33 do +0.53 ppm). Wyjątek stanowi kompleks **III-2-89**, w którym parametr ten dla węgla *orto* wynosi -0.31 ppm. Generalnie jednak dla wszystkich soli rodu obserwuje się podobny trend zmian w wartościach Δδ. Inaczej prezentują się tutaj wartości dyspersji, które są dosyć duże i przykładowo dla grup metylowych kompleksów **III-2-86–III-2-90** wynoszą odpowiednio: 4.5. 8.2, 5.1, 22.2 i 1.9 Hz dla atomów wodoru, oraz <1, 1.6, 10.9, 19.4 i 2.7 Hz dla atomów węgla. Oczekiwano, że kompleksy powstałe z udziałem sulfotlenku będą kinetycznie niestabilne, więc mobilność liganda będzie powodowała, że wszystkie atomy w cząsteczce w jednakowym stopniu będą doświadczać efektu anizotropowego płynącego od podstawników R soli rodu. Z zaskoczeniem zaobserwowano zwiększenie dyspersji w przypadku soli rodu **III-2-88** i **III-2-89**. Autorzy zinterpretowali zaistniałą sytuację tworzeniem się wiązań wodorowych pomiędzy grupą hydroksylową **III-2-89** a cząsteczką liganda. Wiązanie to uniemożliwiło cząsteczce sulfotlenku zmianę ułożenia i tym samym „zamroziło" go w określonej konformacji. Skutkiem tego było zwiększenie wartości Δν spowodowane oddziaływaniem z solą rodu.

Podsumowując, obecność w reagentach rodowych grup zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych wpływa na zwiększenie wartości dyspersji. Stwarza to na przyszłość możliwość projektowania bardziej efektywnych soli rodu(II).

Dla serii związków o podobnej budowie różniących się jedynie rodzajem kompleksującej grupy funkcyjnej (Rys. 58a), przeprowadzono badania z wykorzystaniem trzech chiralnych soli rodu(II): (*4R*)-(+)-Rh_2MPA_4, (*S*)-$Rh_2(Har)_4$, (*S*)-$Rh_2(Hash)_4$ (Rys. 58b, [117]). Sól rodu (*S*)-$Rh_2(Har)_4$ znana jest również pod nazwą kompleksu Harady i sprawdziła się jako niezwykle skuteczny odczynnik solwatujący (CDA) służący do określania konfiguracji absolutnej chiralnych alkoholi. Z kolei (*S*)-$Rh_2(Hash)_4$ znana jest jako tzw. kompleks Hashimoto, używany m.in. w syntezie asymetrycznej z udziałem karbenów.



Rys. 58. (a) Struktury badanych ligandów **III-2-93–III-2-96** zastosowanych w celu porównania właściwości różnych soli rodu (b).

Ligandy **III-2-93–III-2-96** tworzą szereg zestawiony w kierunku od najlepszych donorów (miękkich zasad Lewisa) do słabych donorów (twardych zasad Lewisa). Najlepsze właściwości donorowe wykazuje pochodna selenu **III-2-93**, a najgorszym ligandem, pod tym względem, jest eter **III-2-96**. Porównując wyniki uzyskane dla soli Mosher'a z wynikami dla kompleksu Harady można zauważyć, że wartości dyspersji w przypadku adduktów silnych donorów są większe w przypadku drugiej soli

http://www.rcin.org.pl

rodu. Przykładowo Δν dla atomów wodoru H4 w selenowej pochodnej wynosi 4 Hz dla Rh_2MPA_4 i 15 Hz dla $Rh_2(Har)_4$. W przypadku ligandów **III-2-95** i **III-2-96** będących słabymi donorami jest odwrotnie: słaby efekt dyspersji występuje w przypadku Rh_2MPA_4 i jest praktycznie niezauważalny dla $Rh_2(Har)_4$. Wytłumaczeniem tego zjawiska może być sposób kompleksowania poszczególnych ligandów z obiema solami rodu. Kompleksowanie silnych donorów typu **III-2-93** jest wypadkową dwóch rodzajów oddziaływań: elektrostatycznego i oddziaływań HOMO-LUMO. Drugi rodzaj oddziaływań jest w tym wypadku kluczowy. Z kolei w przypadku twardych kwasów Lewisa będących słabymi donorami (**III-2-95**, **III-2-96**) kluczowe znaczenie mają oddziaływania elektrostatyczne. Oddziaływania te jednak maleją wraz ze wzrostem odległości pomiędzy ligandem a atomem rodu oraz ze zwiększeniem się zawady przestrzennej wokół rdzenia dirodowego. W celu głębszego zbadania tego problemu, dla uproszczonego modelu soli rodu(II) zastosowano modelowanie molekularne i obliczenia DFT. Okazało się, że w przypadku Rh_2MPA_4 grupy metoksylowe i fenylowe powinny tworzyć lukę ułatwiającą zbliżenie się liganda. Silny donor typu pochodnej selenu jest w stanie „odepchnąć" te grupy na boki, ponieważ jego oddziaływanie z atomem rodu jest silne nawet przez większą odległość. Z kolei słabe ligandy mogą powodować podobne „odepchnięcie" grup metoksylowych w Rh_2MPA_4, lecz nie są w stanie tego zrobić w kompleksie Harady, posiadającym grypy naftylowe. Tym samym w drugim przypadku zbliżenie się liganda do soli rodu jest utrudnione. Z kolei większe wartości Δν widoczne w przypadku adduktów wybranych ligandów i $Rh_2(Har)_4$ wynikają z silniejszego efektu anizotropowego istniejącego w tej soli rodu.

Porównanie wartości dyspersji dla adduktów Rh_2MPA_4 i $Rh_2(Hash)_4$ pokazuje, że parametry te są większe w przypadku soli rodu Hashimoto (nawet dla słabych ligandów). Ponieważ efekt anizotropowy fragmentu ftalimidowego plasuje się pomiędzy efektem jaki dają grupy fenylowa i naftylowa, w związku z tym obserwowane dyspersje sygnałów muszą być spowodowane w tym wypadku specyficznym ułożeniem przestrzennym grup R soli rodu $Rh_2(Hash)_4$. Autorzy proponują tzw. poziome położenie podstawnika ftalimidowego, które stwarza więcej miejsca dla liganda (nawet tego o słabych właściwościach kompleksujących) i umożliwia jego przyłączenie do atomu rodu. W przeciwieństwie do dyspersji sygnałów Δν, wartości Δδ dla adduktów soli rodu Rh_2MPA_4 i $Rh_2(Hash)_4$ były podobne.

Podsumowując, do analizy silnych ligandów bardziej nadaje się sól rodu Harady, gdyż powoduje ona lepsze enancjorozróżnienie niż sól Mosher'a. Z kolei w przypadku ligandów będących słabymi donorami lepsze rezultaty osiąga się przy zastosowaniu Rh_2MPA_4. Z kolei $Rh_2(Hash)_4$ okazał się być zdecydowanie lepszy od Rh_2MPA_4 w odniesieniu do wszystkich badanych ligandów – wartości Δν były tu większe, a ponadto kompleks Hashimoto często powodował przesłanianie sygnałów protonowych, przesuwając je w mniej zatłoczone obszary widma MRJ.

2.2.2. Metoda dirodowa w spektroskopii dichroizmu kołowego

Sole rodu(II) są również z powodzeniem stosowane do określania konfiguracji absolutnej cząsteczek organicznych w metodach chiralooptycznych m.in. za pomocą spektroskopii dichroizmu kołowego (CD). Sama cząsteczka organiczna jest przezroczysta, natomiast sól rodu daje pasma absorpcyjne z zakresie widzialnym, w którym nie obserwuje się innych pasm. Metoda polega na tworzeniu kompleksu *in situ* pomiędzy niechiralną solą rodu a chiralnym i optycznie czystym ligandem. Zmierzenie widm CD dla serii związków o podobnej budowie pozwala skorelować znak efektu Cottona z ich konfiguracją absolutną.

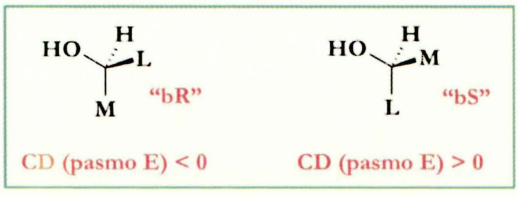
http://www.rcin.org.pl

W 1974 roku Andersen i współpracownicy [118] zastosowali związek europu, tworzący *in situ* chiralny kompleks, do analizy II- i III-rzędowych alkoholi. Pasma absorpcji pojawiły się przy około 525 nm i korelowały z geometrią badanych substratów. Niestety pomiary wymagały użycia dosyć stężonych próbek. W tym samym czasie Nakanishi i Dillon [119] zastosowali perfluorowany kompleks miedzi, aby skorelować sygnał pasma CD znajdującego się przy około 330 nm z konfiguracją absolutną alkoholi. Wadą kompleksu miedzi była obecność jego pasma absorpcyjnego w obszarze, w którym mogły się pojawiać również inne pasma – pochodzące od grup chromoforowych obecnych w ligandach. Kolejno pojawiały się w literaturze doniesienia o zastosowaniu m.in. związków osmu czy chiralnych fosforowych chlorków binaftylowych [120] do określenia konfiguracji absolutnej odpowiednio estrów i karbinoli. Wadą powyższych metod był jednak długi czas przygotowywania reagentów. W końcu Gerards i Snatzke [121] zastosowali w tym celu bimetaliczne kompleksy metali o wzorze ogólnym $M_2(COOR)_4$, gdzie M=Mo, Rh, Ru. Okazało się, że pochodne te tworzą z cząsteczkami organicznymi kompleksy wykazujące efekt Cottona w CD. Pomiędzy powyższymi związkami istniały jednak pewne różnice. Przykładowo związek molibdenu stosowany był m.in. do określania konfiguracji absolutnej chiralnych dioli, aminoalkoholi, diamin czy kwasów karboksylowych – czyli związków z dwiema grupami funkcyjnymi. Niestety, pochodna molibdenu wkazywała małe powinowactwo w kierunku tworzenia kompleksów aksjalnych. Zdecydowanie lepsze pod tym względem okazały się sole rodu i rutenu. Szczególnie przydatny był tetratrifluorooctan rodu(II) będący lepszym kwasem Lewisa, koordynujący nawet z epoksydami czy ketonami. W pracy z 1985 roku Frelek [122] opisała zastosowanie powyższych związków metalicznych do analizy szerokiej gamy cząsteczek organicznych, głównie aktywnych biologicznie (aminokwasów, nukleozydów, dioli). Wykonała również, podczas określania konfiguracji absolutnej aminokwasów, porównawcze eksperymenty przy użyciu soli rodu, molibdenu i rutenu [123].

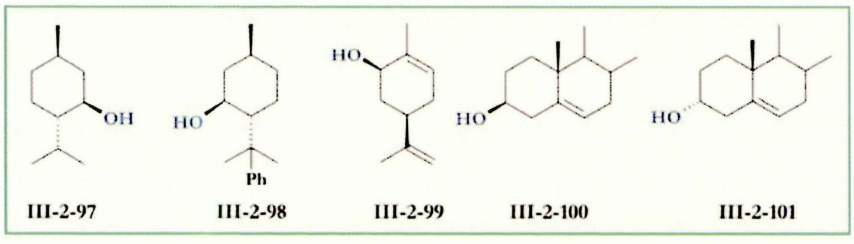
W pracy z 1990 roku Gerards i Snatzke [124] opisują zastosowanie Rh_2TFA_4 do oznaczenia konfiguracji absolutnej, metodą spektroskopii dichroizmu kołowego, chiralnych alkoholi, eterów, olefin i ketonów. Na typowym widmie elektronowym kompleksu Rh_2TFA_4 i dowolnego alkoholu w obszarze 750-250 nm widoczne są trzy pasma. Pasmo I pojawia się przy 590-585 nm, pasmo II przy 460-455 nm, a najmocniejsze ze wszystkich pasmo V wykazuje maksimum przy 260 nm. Pasma III i IV towarzyszą pasmom II (420 nm) i V (350 nm). W przypadku adduktów Rh_2TFA_4 i epoksydów, eterów oraz olefin pasmo elektronowe I pojawia się przy około 600-590 nm. Obserwowane przesunięcie przypisywane jest wrażliwości tego pasma na powstanie wiązania aksjalnego z atomem rodu. Chiralne alkohole w obecności fluorowej soli rodu(II) wykazywały na widmach CD pięć efektów Cottona w zakresie 700-300 nm. Pasmo A odpowiadało wyżej wymienionemu pasmu I, pasmo B pasmu II, natomiast D korespondowało z III, pasmo E odpowiadało zaś pasmu towarzyszącemu IV. Pasmo B występujące przy 500 nm jest charakterystyczne dla widm dichroizmu kołowego. Sposród wyżej wymienionych efektów jedynie ten obecny przy 350 nm mógł być skorelowany z konfiguracją absolutną chiralnych alkoholi. Geometrię kompleksów soli rodu Rh_2TFA_4 i chiralnych II-rzędowych alkoholi określono za pomocą reguły opartej na rozmiarach podstawników (Rys. 59), korelującej znak efektu Cottona z odpowiednią budową przestrzenną ligandów. Gdy efekt Cottona dla E był mniejszy od zera, cząsteczce przypisywano konfigurację *bR*, natomiast gdy E był większy od zera – konfigurację *bS*. W ten sposób przebadanych zostało kilka alkoholi. Wybrane przykłady przedstawiłam na Rys. 60. Większość badanych alkoholi posiadała przeciwny znak efektów Cottona B i C – za wyjątkiem pochodnej **III-2-99**, która charakteryzowała się dodatnim znakiem tych pasm. W cząsteczce tej znajduje się egzocykliczne wiązanie podwójne

http://www.rcin.org.pl

mogące być również potencjalnym miejscem kompleksowania, więc dodatni znak efektu Cottona dla B i C mógł wynikać z innego sposobu kompleksowania. Problem ten natomiast nie występował w związkach **III-2-100** i **III-2-101** co dowodzi, iż aksjalna koordynacja za pośrednictwem wiązania podwójnego jest możliwa tylko wtedy, gdy jest ono odsłonięte (znajduje się na zewnątrz cząsteczki). Gdy wiązanie to zlokalizowane jest wewnątrz struktury cyklicznej staje się praktycznie niedostepne dla jednostki dirodowej.

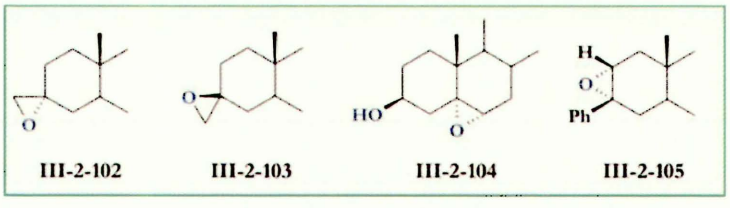


Rys. 59. Reguła empiryczna łącząca znak efektu Cottona pasma E z konfiguracją absolutną alkoholi. Definicja konfiguracji *bR* i *bS* opiera się na na rozmiarach podstawników (M–średni, L–duży).



Rys. 60. Struktury alkoholi **III-2-97–III-2-101** badanych za pomocą CD.

Na widamch CD kompleksów pochodnych oksiranów **III-2-102–III-2-105** (Rys. 61) widocznych było pięć pasm (A-E), w zakresie 700-300 nm. Przykładowo dla związków **III-2-102** i **III-2-103** obserwowano silne efekty Cottona odpowiednio przy: 509 i 454 nm oraz 414 i 355 nm. Spośród pochodnych epoksydowych jedynie związek **III-2-105** nie kompleksował i w związku z tym nie obserwowano w jego przypadku żadnego effektu Cottona.



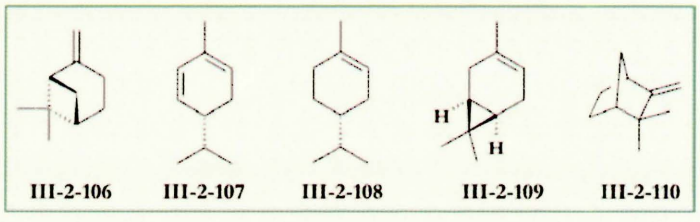
Rys. 61. Struktury epoksydów **III-2-102–III-2-105** badanych za pomocą CD.

Ciekawym przypadkiem jest ligand **III-2-104** posiadajacy w swej strukturze oprócz grupy epoksydowej również grupę hydroksylową. Widmo CD pokazało tutaj około 10 razy silniejsze efekty Cottona w porównaniu do alkoholu **III-2-100**, co pozwala stwierdzić, że kompleksowanie zachodzi w tym przypadku przez epoksydowy atom tlenu. W badaniach zastosowano również ketony strukturalnie podobne do omawianych epoksydów. Związki te wykazywały silne pasmo przy około 300 nm o przeciwnych znakach efektu Cottona. Dowiedziono, że ketony kompleksują z solą

http://www.rcin.org.pl

rodu przez atom tlenu, a nie poprzez elektrony wiązania podwójnego C=O, a grupa karbonylowa, w kompleksie, ułożona jest planarnie w stosunku do atomu rodu.

Gerards i Snatzke [124] zastosowali również jako substraty m.in. nienasycone związki **III-2-106–III-2-110**, przedstawione na Rys. 62. Widma CD dla kompleksów olefin pokazały zaskakująco silne efekty Cottona, szczególnie w przypadku pochodnej **III-2-107**, posiadającej sprzężony układ wiązań podwójnych. Pasma A i B odznaczały się tu intensywnością porównywalną do najmocniejszych pasm charakteryzujących kompleksy alkoholi. Ponieważ olefiny nie są dobrymi donorami dla soli rodu, autorzy doszukiwali się przyczyny obecności tak intensywnych efektów Cottona w specyficznym ułożeniu ligandów. Stwierdzili, że muszą one przyjmować konformację, w której wiązania podwójne są ułożone prostopadle do wiązania Rh-Rh. Takie ułożenie gwarantuje oddalenie dużych objętościowo podstawników alkenów od jednostki dirodowej. Przyjęcie takiej konformacji było niemożliwe w przypadku liganda **III-2-110**, w związku z czym nie obserwowano tu efektu Cottona – a co za tym idzie – i kompleksowania. Na podstawie widm CD olefin zaproponowano regułę korelującą znak efektu Cottona pasma C z konfiguracją absolutną substratów. Badacze podjęli równocześnie próbę zbadania ketonów – okazało się, że związki te dają dodatkowe pasma w zakresie 600-400 nm i 300-270 nm.



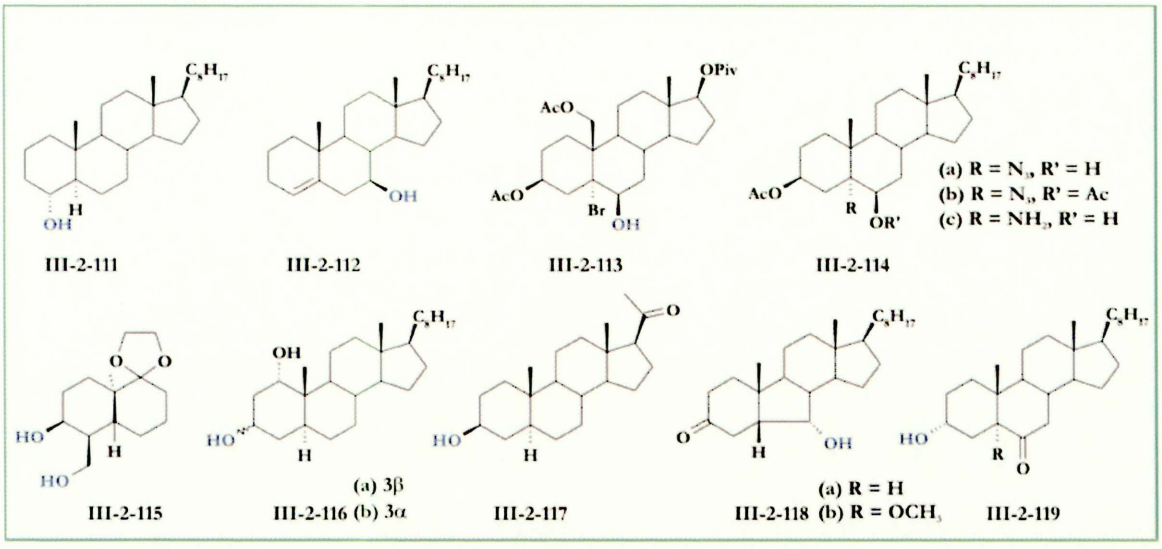
Rys. 62. Struktury olefin **III-2-106–III-2-110** badanych za pomocą CD.

Podsumowując, alkohole, etery i olefiny wykazują w obecności Rh_2TFA_4 efekty Cottona. Wstępnie zaproponowane zostały reguły służące określaniu konfiguracji absolutnej alkoholi i olefin.

Zagadnieniem zastosowania soli rodu(II) do określania konfiguracji absolutnej cząsteczek organicznych za pomocą spektroskopii dichroizmu kołowego, od wielu lat zajmuje się również zespół Frelek w IChO PAN. Frelek i współpracownicy [125] opisują m.in. zastosowanie Rh_2TFA_4 do analizy podstawionych II-rzędowych oraz III-rzędowych alkoholi steroidowych (Rys. 63, 64). Rozszerzają zastosowanie reguły podstawnikowej, opracowanej pierwotnie dla alkoholi II-rzędowych, korelującej znak pasma E (350 nm) z konfiguracją absolutną, na wyżej wymienione substraty. Dowodzą również, że metoda ta może być z powodzeniem stosowana w przypadku alkoholi posiadających również inne grupy funkcyjne. Jedynie w przypadku dwufunkcyjnych ligandów, takich jak diole, hydroksyketony, aminoalkohole czy alkohole z grupą azydkową, metoda nie wskazywała jednoznacznie miejsca kompleksowania. W tych przypadkach konieczne było zastosowanie spektroskopii ^1H i ^{13}C MRJ w celi zidentyfikowania centrum tworzącego wiązanie z solą rodu.

Na widmach CD kompleksów Rh_2TFA_4 i II-rzędowych alkoholi (Rys. 63) widocznych jest w zakresie 600-270 nm do sześciu pasm absorpcji. Do skorelowania znaku efektu Cottona z konfiguracją absolutną substratów zostało wykorzystane pasmo E, znajdujące się przy około 350 nm.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 63. Struktury II-rzędowych alkoholi **III-2-111–III-2-119**.

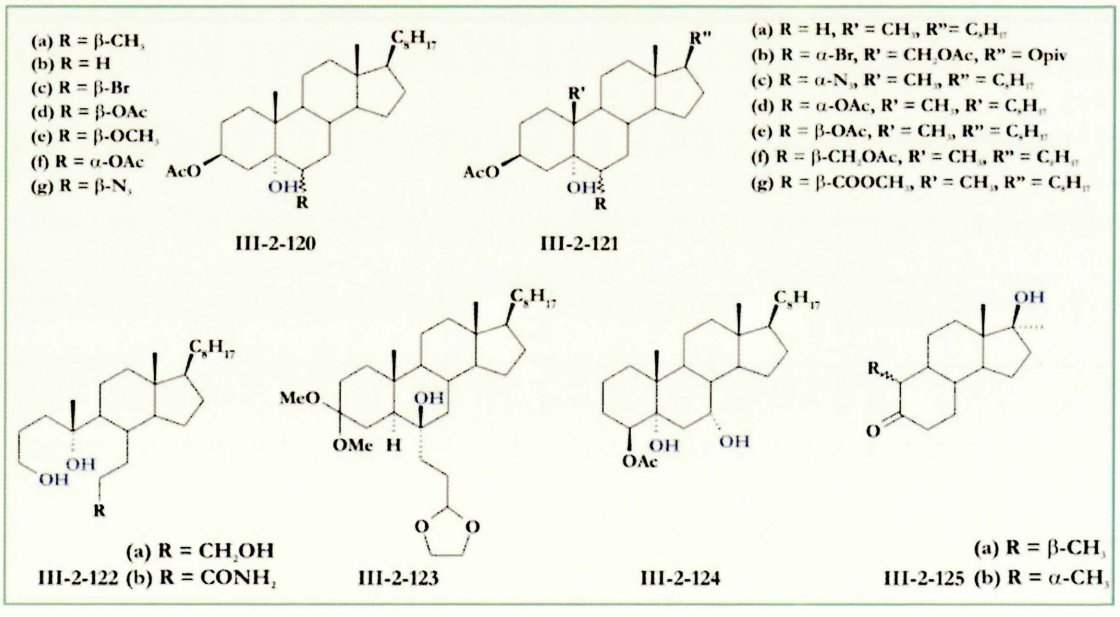
Zgodnie z regułą podstawników, alkohole **III-2-111** i **III-2-112** charakteryzują się odpowiednio geometrią *bR* i *bS*. Na widmach CD odpowiadają im efekty Cottona E o przeciwnych znakach (ujemnym i dodatnim). Wprowadzenie podstawnika bromowego (**III-2-113**) lub azydkowego (**III-2-114a**), w sąsiednie pozycje do grup OH, nie powoduje zmiany w znakach pasma E, jest on ujemny (geometria *bR*). By potwierdzić, że kompleksowanie w **III-2-114a** zachodzi rzeczywiście za pomocą grupy hydroksylowej, a nie przez grupę N_3, hydroksylowy atom tlenu został poddany reakcji acetylowania, w efekcie czego otrzymano pochodną **III-2-114b**. Widmo CD pochodnej acetylowej pokazuje dodatni dodatni znak efektu Cottona, spowodowany zmianą miejsca kompleksowania (na grupę acetylową lub azydkową), a także potwierdza kompleksowanie przez grupę hydroksylową w związku **III-2-114a**. Zmiana znaku pasma E w pochodnej **III-2-114c** stanowi dowód na koordynację za pomocą grupy aminowej, a nie hydroksylowej. Potwierdza to również pasmo absorpcyjne I na widmie UV-Vis, znajdujące się przy 541 nm, oraz różowy kolor próbki W tym wypadku niemożliwe było skorelowanie znaku efektu Cottona z konfiguracją absolutną cząsteczki. Addukt Rh_2TFA_4 i związku **III-2-115** daje na widmie CD pasmo E o dodatnim znaku, co pozwala przypisać mu geometrię typu *bS*; obserwuje się tu kompleksowanie przez I-rzędową grupę hydroksylową. Ciekawym przykładem są dwie cząsteczki **III-2-116**, posiadające dwie II-rzędowe grupy hydroksylowe. Przypuszczano, że kompleksowanie będzie zachodziło tutaj poprzez mniej zatłoczoną grupę -OH, znajdującą się w pozycji 3β lub 3α. Związek **III-2-116a** wykazuje ujemny znak efektu Cottona, co koreluje z geometrią *bR* i potwierdza kompleksowanie 3β-OH-Rh. Dowodów na taki sposób kompleksowania dostarczają również widma ^1H i ^{13}C MRJ. W przypadku związku **III-2-116b** widma MRJ pokazały udział obydwu grup hydroksylowych w mieszaninie, i obecność dwóch różnych kompleksów. Reguła podstawników mówi, że w przypadku kompleksowania przez grupę 1α-OH cząsteczka powinna mieć budowę *bR*, natomiast w przypadku kompleksowania 3α-OH powinna posiadać budowę *bS*. Znak dodatni pasma E, korelujący z geometrią typu *bS* sugeruje, że addukt powstający za pomocą grupy 3α-OH jest w tym wypadku dominujący.

Ligandy **III-2-117–III-2-119**, oprócz grupy hydroksylowej zawierają w swej strukturze podstawniki ketonowe. Zgodnie z regułą podstawników, w przypadku kompleksowania powyższych związków

http://www.rcin.org.pl

przez grupy hydroksylowe, **III-2-117** powinnien dawać dodatni efekt Cottona, natomiast **III-2-118** i **III-2-119** efekt ujemny. Widma CD dwóch pierwszych związków potwierdzają powyższe przypuszczenia, natomiast w przypadku pochodnych **III-2-119a** i **III-2-119b** obserwuje się dodatni znak pasm E, co sugeruje zaangażowanie grupy ketonowej w proces kompleksowania z solą rodu. W celu potwierdzenia takiego sposobu kompleksowania, wykonano widma CD dla adduktów związków o podobnej budowie do **III-2-119**, lecz pozbawionych grup hydroksylowych – ugrupowanie ketonowe było jedyną grupą funkcyjną w cząsteczkach. Obserwowane w tym przypadku dodatnie znaki efektów Cottona, potwierdziły kompleksowanie za pomocą grupy C=O w ligandach **III-2-119a** i **III-2-119b**. Powyższe rezultaty zostały uwiarygodnione za pomocą badań rentgenograficznych przeprowadzonych dla adduktu **III-2-117**-Rh_2TFA_4, które jednoznacznie pokazały aksjalną koordynację liganda przez grupę hydroksylową.

Dla III-rzędowych alkoholi (Rys. 64) autorzy opracowali regułę zakładającą, że jednostka dirodowa będzie kompleksować z cząsteczką liganda od strony mniej zatłoczonej – pomiędzy podstawnikami S (małym) i M (średnim). W związku z tym spodziewano się, że addukty pochodnych **III-2-120**, **III-2-124** i **III-2-121e** – **III-2-121g** będą posiadały geometrię *bR*, natomiast związki **III-2-121a**–**III-2-121d** będą się charakteryzowały geometrią *bS*. Widma CD potwierdziły powyższe przypuszczenia, pokazując jednocześnie tylko jedno odstępstwo od reguły: alkohol **III-2-120g** kompleksował prawdopodobnie przez grupę azydkową, co znalazło odzwierciedlenie w zmianie znaku pasma E. Pochodne **III-2-122** i **III-2-123** wykazują ujemny znak pasma E, co pozwala na przypisanie im geometrii typu *bR*. Na taką budowę wskazuje również reguła podsatwnikowa.



Rys. 64. Struktury III-rzędowych alkoholi **III-2-120**–**III-2-125**.

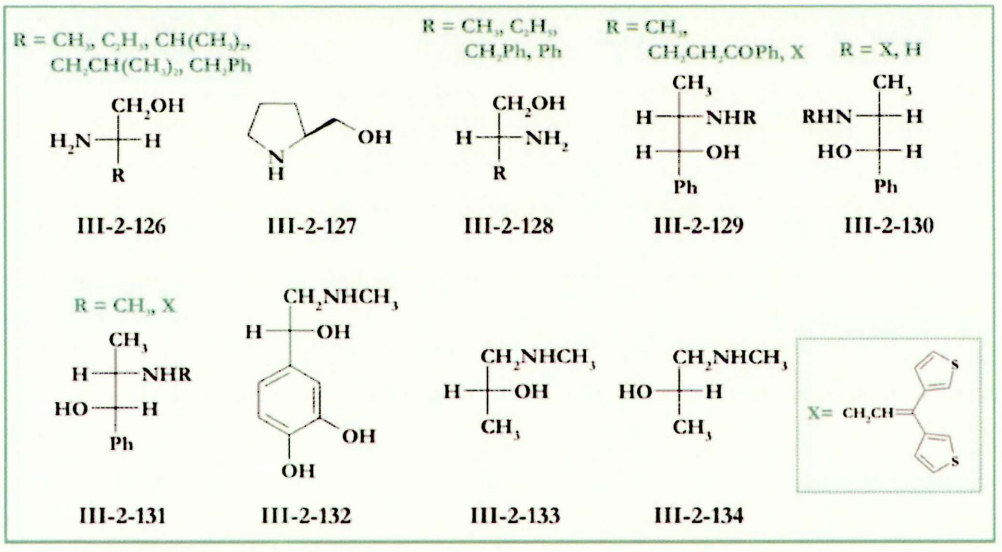
Ligand **III-2-124** tworzy wiązanie z Rh_2TFA_4 za pomocą II-rzędowej grupy hydroksylowej (jest mniej zatłoczona w porównaniu do grupy III-rzędowej), a na widmie CD widoczny jest ujemny znak pasma E, co odpowiada geometrii *bR* cząsteczki. Taki sposób kompleksowania potwierdziła również analiza RAS wykonana dla krystalicznego adduktu. W przypadku obydwu związków **III-2-125** prawdopodobnie obserwuje się kompleksowanie za pomocą, zarówno grupy hydroksylowej

http://www.rcin.org.pl

(**III-2-125a**), jak i ketonowej (**III-2-125b**). Ujemny znak pasma E dla **III-2-125a** wskazuje na budowę *bS* cząsteczki. Również ujemny znak tego pasma dla liganda **III-2-125b** jest w sprzeczności z regułą podstawnikową i sugeruje zmianę miejsca kompleksowania na grupę C=O. Za różnym sposobem kompleksowania przemawiają również inne kolory próbek. Jednocześnie na widmach UV-Vis położenie pasm o najmniejszej energii w przypadku obu ligandów jest podobne: 588 nm i 593 nm.

Podsumowując, opisana powyżej metoda *in situ* oznaczania konfiguracji absolutnej może być zastsosowana do analizy większości podstawionych alkoholi. Opiera się ona na korelacji znaku efektu Cottona (pasma E) z budową liganda (reguła podstawników). Przy wyborze substratów należy jednak uwzględnić obecność innych grup funkcyjnych, mogących konkurować z grupą hydroksylową w tworzeniu wiązania z solą rodu.

Kolejną grupą związków badaną za pomocą metody dirodowej przez Frelek i współpracowników [126] były wicynalne aminoalkohole. Zainteresowanie tymi pochodnymi wynika głównie z ich dużej aktywności biologicznej i szerokiego zastosowania w syntezie. Związki te tworzą z Rh_2AcO_4 kompleksy *in situ* dając widma CD, na podstawie których możliwe jest określenie ich konfiguracji absolutnej. Aminoalkohole generują dodatni lub ujemny efekt Cottona przy około 300 i 440 nm, a reguła helikalności łącząca znak efektu Cottona ze znakiem kąta torsyjnego N-C-C-O, pozwala na przypisanie im odpowiedniej geometrii. Związki **III-2-126–III-2-131** są pochodnymi efedryny, zaś ligandy **III-2-132–III-2-134** są analogami adrenaliny (Rys. 65).



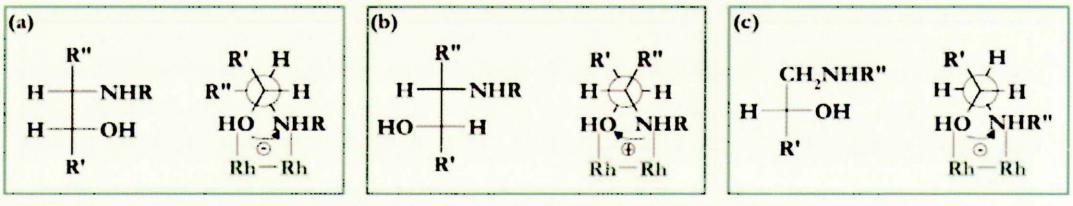
Rys. 65. Struktury wicynalnych amonoalkoholi **III-2-126–III-2-134**.

Wszystkie ligandy w obecności soli rodu(II) dają na widmach CD do pięciu pasm w zakresie 650-300 nm. Trzy najważniejsze pasma położone są przy: 310 nm (E), 440 nm (C) i 380 nm (D). Pasma przy 310 i 440 nm charakteryzują się ponadto takim samym znakiem. Przy 485 i 590 nm pojawiają się pasma charakterystyczne wyłącznie dla kompleksów soli rodu(II), odpowiadające przejściom π^*(Rh-Rh)$\rightarrow\sigma^*$(Rh-O), π(Rh-Rh, Rh-O)$\rightarrow\sigma^*$(Rh-O) oraz δ(Rh-Rh)$\rightarrow\sigma^*$(Rh-O). Na widmach UV-Vis kompleksów aminoalkoholi, w zakresie 220-250 nm oraz 300-380 nm, widoczne są wyraźne dwa pasma odpowiadające przejsciom $\pi^*\rightarrow\sigma^*$ i $\pi\rightarrow\sigma^*$. Kształt pasm na widmach CD adduktów wskazuje, że wszystkie związki kompleksują z solą rodu według podobnego mechanizmu.

http://www.rcin.org.pl

Pochodne **III-2-126–III-2-131** można podzielić na dwie grupy, stosując jako kryterium podziału znak poszczególnych pasm absoropcji. Dla pochodnych L-aminoalkoholi pasma E (310 nm) i C (440 nm) posiadają dodatni znak, natomiast pasmo D (380 nm) posiada znak ujemny. W przypadku pochodnych D-aminoalkoholi jest odwrotnie: ujemne znaki występują dla pasm E i C, a dodatni dla D. Przeciwną sytuację do wyżej opisanej obserwuje się w przypadku związków **III-2-132– III-2-134**. Wyjaśnieniem takiego stanu rzeczy może być powstawanie adduktów mostkowych. Na widmie UV-Vis czystej soli rodu(II) widoczne są sumarycznie cztery pasma: dwa pasma słabe I (600 nm) i II (450 nm), oraz dwa pasma silne III (250 nm) i IV (220 nm). Pasmo I jest wrażliwe na aksjalną koordynację do jednostki dirodowej, podczas gdy pasmo II przesuwa się w sytuacji, gdy ma miejsce powstawanie adduktu ekwatorialnego. Na widmach UV-Vis badancyh aminoalkoholi obserwuje się przesunięcie pasma II o około 30-50 nm (380-420 nm) i właściwie niezmienione położenia pasma I. Potwierdzałoby to zatem hipotezę o powstawaniu adduktów mostkowych, formujących się na skutek wymiany fragmentu acetylowego tetrakarboksylanu rodu(II) na aminoalkoholowy pochodzący od liganda. Wyjątek stanowi tu związek **III-2-132**, w przypadku którego nie obserwuje się przesunięcia pasma II (438 nm). W przypadku aksjalnej koordynacji cząsteczki liganda do soli rodu powinno jednak wystąpić, na widmie CD, przesunięcie pasma I – czego się tu nie obserwuje. Założono zatem, że aminoalkohol **III-2-132** podobnie jak inne ligandy tworzy kompleks ekwatorialny.

Kolejno, dla powstających adduktów przeprowadzono analizę konformacyjną, która umożliwiła określenie ich budowy (Rys. 66). Cząsteczka liganda zajmuje najdogodniejsze dla siebie ułożenie, gdy kąt torsyjny (Rh-O)-C-C-(N-Rh) wynosi ±60°. Zatem konformacja aminoalkoholi w adduktach z solą rodu powinna być taka, by fragmenty O-C-C-R i N-C-C-R znajdowały się w ułożeniu antiperiplanarnym – wtedy największe objętościowo podstawniki będą położone w pewnym oddaleniu od jednostki dirodowej, a największy podstawnik nie będzie w bezpośrednim sąsiedztwie reszty acetylowej soli rodu.



Rys. 66. Preferowane antiperiplanarne konformacje alifatycznych 1,2-aminoalkoholi o budowie: (a) (*1R, 2S*)-erytro, typu efedryny, (b) (*1S, 2S*)-treo oraz (c) typu adrenaliny.

Zatem związki o konfiguracji (*1S, 2R*)-erytro, takie jak **III-2-130**, będą się odznaczały się P-helikalnością, podczas gdy pochodne (*1R, 2S*) jak **III-2-132**, M-helikalnością. Preferowaną konformacją będzie w tym wypadku orientacja, w której grupa fenylowa zajmuje położenie *anti* w stosunku do atomu azotu (Rys. 66a). W przypadku związków treo, pochodne o konfiguracji (*1S, 2S*), np. **III-2-131** będą wykazywały P-helikalność, a fragmenty O-C-C-CH_3 i N-C-C-Ph przyjmą ułożenie antiperiplanarne (Rys. 66b). Preferowana konformacja dla związków o budowie typu adrenaliny przedstawiona jest na Rys. 66c.

Skorelowano znaki diagnostycznych pasm ze znakami kątów torsyjnych fragmentów aminoalkoholowych. Ligandy posiadające pozytywne znaki pasm C i E oraz ujemne znaki pasma D posiadają P-helikalność, która z kolei koreluje dodatnie efekty Cottona z dodatnim znakiem kąta

http://www.rcin.org.pl

torsyjnego. Z kolei ujemne pasma C i E oraz dodatnie pasmo D odpowiada M-helikalności i koreluje z ujemnym kątem torsyjnym. Powyższe rozumowanie sprawdza się w przypadku wszystkich substratów. Pochodne **III-2-126**, **III-2-127**, **III-2-130**, **III-2-131** i **III-2-134** wykazują dodatnie pasma E i C, co odpowiada dodatniemu kątowi torsyjnemu fragmentu N-C-C-O i P-helikalności. Pochodne **III-2-128**, **III-2-129**, **III-2-132** i **III-2-133** odznaczają się z kolei M-helikalnością, która odpowiada ujemnemu kątowi torsyjnemu fragmentu N-C-C-O.

Podsumowując, za pomocą Rh_2AcO_4 określono konfigurację absolutną szeregu aminoalkoholi. Fragment dirodowy ogranicza ruchliwość konformacyjną liganda powodując, że przyjmuje on tylko jedno ściśle określone ułożenie. Zjawisko to znajduje odzwierciedlenie w większych efektach Cottona (C, D, E), które mogą być następnie wykorzystane do określenia kąta torsyjnego fragmentu aminoalkoholowego.

W kolejnych pracach Frelek i współpracownicy [127] zajmowali się m.in. problemem wpływu rozpuszczalnika na kompleksowanie aminoalkoholi z solami rodu. Zaobserwowano bowiem, że w zależności od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika (CH_3CN, $CHCl_3$, EtOH) otrzymywano widma CD różniące się kształtem i znakiem efektów Cottona. Postanowiono zatem zbadać ten problem dokładniej. Autorzy chcieli stwierdzić, w jaki sposób dany rozpuszczalnik wpływa na rodzaj powstającego adduktu (aksjalnego bądź ekwatorialnego). Głównym celem pracy była próba rozszerzenia reguły helikalności dla wicynalnych aminoalkoholi, na rozpuszczalniki takie jak: CH_3CN i $CHCl_3$ (wcześnejsze badania prowadzone były w etanolu). W tym celu wykorzystano pasmo CD pojawiające się przy około 620 nm. Stosując D-fenyloalaninol jako związek modelowy, dobrano najpierw optymalne warunki eksperymentalne oraz przetestowano stabilność tworzących się kompleksów w poszczególnych roztworach. Przebadana została również zależność pomiędzy wyglądem widma CD a stosunkiem molowym reagentów – dla następujących proporcji soli rodu do liganda: 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:3, 1:5, 1:6.5, 1:8 i 1:10. Najbardziej optymalne wyniki, w obu rozpuszczalnikach, uzyskano dla próbek o proporcjach 1:0.5-1:5. Okazało się, że znak efektu Cottona jest niezależny od czasu, choć intensywność pasm rosła w miarę jego upływu, osiągając maksimum po 24 godzinach od zmieszania próbki.

Badanymi związkami były aminoalkohole (takie same lub podobne do wyżej opisanych, Rys. 65). Zauważono, że w chloroformie efekty Cottona są mocniejsze. Efekt Cottona w $CHCl_3$ obserwowano dla wszystkich przebadanych ligandów (przy około 620 nm), podczas gdy w acetonitrylu obecny był jedynie dla wybranych związków (głównie typu adrenaliny). Określenie budowy powstających adduktów za pomocą spektroskopii CD okazało tu jednak niemożliwe i autorzy zmuszeni byli zastosować inne techniki spektroskopowe. Pomiary UV-Vis i MRJ jednoznacznie potwierdziły powstawanie aksjalnych adduktów o stechiometrii 1:1 lub 1:2, w których centrum kompleksującym z solą rodu jest atom azotu grupy aminowej. Z przeprowadzonych badań wynika, że reguła helikalności zastosowana dla aminoalkoholi w etanolu, nie może być rozszerzona dla rozpuszczalników takich jak acetonitryl i chloroform.

Mając na uwadze otrzymane wyniki (dla CH_3CN i $CHCl_3$) autorzy zaproponowali, do określenia konfiguracji absolutnej cząsteczek, regułę sektorową koordynującą widma CD z budową ligandów. Reguła ta opiera się również na paśmie znajdującym się przy około 620 nm i zakłada usytuowanie projekcji wzdłuż wiązania Rh-Rh, prowadzonej od atomu azotu w ten sposób, by najdłuższy podstawnik łańcuchowy był skierowany w stronę osi poziomej. Cząsteczka powinna być ułożona w ten sposób, by najdłuższe wiązanie C-C połączone z atomem azotu posiadało ułożenie antiperiplanarne – wtedy grupa znajdująca się z tyłu po prawej stronie posiada przy 620 nm dodatni efekt Cottona, natomiast grupa znajdująca się z po lewej stronie posiada ujemny efekt Cottona.

http://www.rcin.org.pl

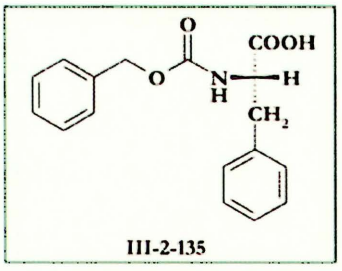
Reasumując, w sytuacji gdy niemożliwe okazało się rozszerzenie reguły helikalności stosowanej do adduktów aminoalkoholi w EtOH, na rozpuszczalniki takie jak CH_3CN i $CHCl_3$, zaproponowana została reguła sektorowa pozwalająca określić konfigurację absolutną ligandów.

Frelek wraz ze współpracownikami [128] powróciła jeszcze raz w swych badaniach do problemu powstawania różnych adduktów, w zależności od zastosowanego rozpuszczalnika. W pracy z 2005 roku opisuje wyniki uzyskane ponownie dla kompleksów Rh_2AcO_4 i aminoalkoholi, które potwierdzają formowanie się adduktów aksjalnych w rozpuszczalnikach, takich jak chloroform i acetonitryl, oraz produktów przegrupowanych w etanolu. W czasie eksperymentów prowadzonych dla D-fenyloalaninolu w metanolu, zaobserwowano na widmach ^1H i ^{13}C MRJ obecność czterech sygnałów pochodzących od grup metylowych soli rodu. Była to raczej niespotykana sytuacja, sugerująca obecność czterech nierównocennych grup CH_3 jednostki dirodowej w kompleksie. W przypadku standardowego adduktu aksjalnego wszystkie grupy metylowe są równocenne i na widmach MRJ obserwuje się tylko jeden sygnał. Po dokładniejszym zbadaniu tego zagadnienia okazało się, że próbka jest niestabilna w czasie i tworzący się na początku addukt aksjalny ulega przegrupowaniu do innego produktu. Proces ten obserwowano wyłącznie w temperaturze pokojowej, pomiary niskotemperaturowe wskazywały na obecność tylko adduktu aksjalnego o stechiometrii 1:1 lub 1:2. Ponownie wykonane pomiary MRJ, dla próbki zawierającej przegrupowany addukt, pokazały co najmniej dwa zestawy sygnałów grup CH_3 (sumarycznie osiem), pochodzących prawdopodobnie od dwóch różnych adduktów. Na widmach widoczny był również sygnał charakteryzujący niewielką ilość adduktu aksjalnego. Opisywane tu zagadnienie poruszone zostanie przeze mnie w części badań własnych dotyczącej diamin, gdzie podaję również proponowane przez autorów struktury formujących się adduktów przegrupowanych (IV, 2, str. 122).

W cytowanej tutaj pracy opracowana została reguła helikalności korelująca znak kąta torsyjnego N-C-C-O ze znakiem pasm przy 330 nm i 440 nm. Reguła ta znajduje zastosowanie w badaniach aminoalkoholi, prowadzonych w acetonitrylu i chloroformie, nie może jednak być stosowana do etanolu jako rozpuszczalnika – ponieważ w CH_3CN i $CHCl_3$ powstają addukty o budowie aksjalnej, natomiast EtOH sprzyja formowaniu się produktów ekwatorialnych. Powstaje pytanie: dlaczego acetonitryl i etanol sprzyjają powstawaniu innych produktów kompleksowania skoro zaliczają się do jednej grupy rozpuszczalników – tzw. koordynujących z solami rodu? Proponowane przez autorów wyjaśnienie opiera się na odmiennej budowie CH_3CN i $CHCl_3$: cząsteczka acetonitrylu, w przeciwieństwie do etanolu, jest mniejsza i posiada budowę liniową co sprawia, że nie blokuje w całości pozycji aksjalnej. Zatem możliwe jest zbliżenie się innej cząsteczki (aminoalkoholu) do atomu rodu.

Na koniec części rozdziału poświęconego metodzie dirodowej, chciałabym scharakteryzować inną ciekawą pracę, dotyczącą zagadnienia powstawania adduktów różniących się budową (w innych rozpuszczalnikach) [129]. Podjęto próbę scharakteryzowania właściwości chiraloptycznych kompleksów soli rodu o wzorze Rh_2L_n, gdzie L oznacza ligand a n=1-4. Próbki przygotowano przez zmieszanie Rh_2AcO_4 i *N*-benzyloksykarbonylo-L-fenyloalaniny **III-2-135** (Rys. 67) w różnych proporcjach. Otrzymano mieszaniny różniące się wzajemnym składem adduktów Rh_2L_1–Rh_2L_4 a następnie, poszczególne kompleksy rozdzielono chromatograficznie i wykonano dla nich widma ECD w różnych rozpuszczalnikach (CH_3CN, $CHCl_3$, EtOH). Ponownie okazało się, że struktura powstających adduktów zależy nie tylko od liczby chiralnych ligandów, ale także od charakteru rozpuszczalnika.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 67. Struktura *N*-benzyloksykarbonylo-L-fenyloalaniny **III-2-135**.

Widmo absorpcyjne Rh_2AcO_4 w etanolu składa się z dwóch słabych pasm występujących w zakresie widzialnym: pasmo I (591 nm) i II (445 nm). W $CHCl_3$ pasma te pojawiają się odpowiednio przy 607 i 425 nm, zaś w CH_3CN – przy 525 i 436 nm. Widma UV-Vis wszystkich kompleksów pokazały niezmienione położenie pasma znajdującego się przy większej długości fali. Położenie pasma II w EtOH pozostało również niezmienione, zaś w CH_3CN i w $CHCl_3$ obserwowano niewielkie jego przesunięcie, odpowiednio do 444 nm i 434 nm.
Na widmach ECD adduktów widocznych było od dwóch do pięciu pasm w zakresie od 200 do 300 nm. Pasma charakteryzujące addukt Rh_2L_1 odznaczały się małą intensywnością, a ich kształt był podobny, zarówno w CH_3CN jak i $CHCl_3$. Pasmo A adduktów Rh_2L_1 i Rh_2L_2 było właściwie niewidoczne we wszystkich rozpuszczalnikach. W przypadku Rh_2L_3 i Rh_2L_4 w CH_3CN obserwowano zmianę położenia pasma A. Widma ECD kompleksów Rh_2L_1–Rh_2L_4 w CH_3CN różniły się znacznie od widm zmierzonych w $CHCl_3$ i EtOH. Ich cechą charakterystyczną była obecność ujemnego pasma B i dodatniego pasma C (w CH_3CN). Pasmo B występujące powyżej 500 nm było bardziej wyraźne w przypadku Rh_2L_3 i Rh_2L_4. Z kolei pomiędzy widmami adduktów Rh_2L_1–Rh_2L_3, wykonanych w $CHCl_3$ i EtOH, obserwowano znaczne różnice w położeniu, znaku i intensywności pasm B i C. Na widmie komplesku Rh_2L_4 w $CHCl_3$ i EtOH pasmo B było dodatnie, a pasmo C ujemne. Pasma D i E były ujemne we wszystkich rozpuszczalnikach.

Na podstawie znaków pasm B i C widocznych na widmach ECD możliwe było zaproponowanie konfiguracji absolutnej dla adduktów Rh_2L_1–Rh_2L_4, aczkolwiek dokładna struktura poszczególnych kompleksów pozostaje nieznana. Autorzy przypuszczają jednak, że powstające tu kompleksy przyłączją aniony liganda w pozycjach aksjalnych i ekwatorialnych. Przykładowo anion karboksylowy liganda może przyłączyć się wyłącznie w pozycji mostkowej, podczas gdy koordynacja przez pierścień aromatyczny lub atom tlenu inny niż karboksylowy może zajść w pozycji aksjalnej. Ostatecznie nie można również wykluczyć powstawania łańcuchów, w których jednostki dirodowe są przyłączone w różny sposób. Tłumaczyłoby to różnorodność widm kompleksów, których wygląd zależny jest od składu mieszaniny. Na właściwości chiralooptyczne adduktów ma również wpływ rozmiar grupy podstawionej do centrum streogenicznego, zaś wygląd widm ECD w dużej mierze zależy od charakteru rozpuszczalnika.

3. Rozpoznanie chiralne

Synteza asymetryczna stanowi jedną z ważniejszych dziedzin współczesnej chemii organicznej. Z tego powodu niezbędna jest znajomość metod służących określaniu czystości optycznej i enancjomerycznej cząsteczek organicznych. Metody bazujące na właściwościach fizycznych izomerów, takich jak temperatura wrzenia czy gęstość nie znajdują zastosowania na tym

http://www.rcin.org.pl

polu. Bardziej przydatne są tutaj metody spektroskopii optycznej, jednak w czasie ich stosowania trzeba zachować ostrożność ze względu na prawdopodobieństwo wystąpienia błędów pomiarowych spowodowanych m.in.: obecnością chiralnych zanieczyszczeń, polarnością rozpuszczalnika, temperaturą czy pH środowiska. Metody chiraloptyczne zostały obecnie wyparte m.in. przez chromatografię i elektroforezę kapilarną. W analizie związków chiralnych znajduje zastosowanie spektroskopia dichroizmu kołowego i oczywiście rentgenografia strukturalna. Najczęściej jednak stosowaną obecnie w tym celu jest technika magnetycznego rezonansu jądrowego, na której chciałabym się skoncentrować.

Rozpoznaniem chiralnym – w uproszczeniu – można nazwać zdolność jednej chiralnej cząsteczki do rozpoznania chiralności cząsteczki drugiej. Mislow i Raban [130] jako pierwsi zaobserwowali na widmie ^{1}H MRJ nierównocenność diastereoizomerów. Na widmie ^{1}H estru kwasu 1-metylofenyloetanowego i 1-(2-fluorofenylo)etanolu widoczne były dwa dublety charakteryzujące atomy wodoru metylowych grup -OCH$\underline{CH_3}$ świadczące o ich różnym przestrzennym otoczeniu. Wyniki badaczy potwierdzone zostały kolejno przez prace Pirkle'a [131a, 131b], który zauważył, że rozpuszczenie chiralnej mieszaniny enancjomerów w enancjomerycznie wzbogaconym rozpuszczalniku zmienia widmo ^{1}H substratu. Z kolei Whitesides i Lewis [132] byli pierwszymi, którzy zastosowali chiralne kompleksy lantanowców (kompleks europu) do oznaczania czystości optycznej chiralnych związków organicznych.

Podstawą rozpoznania chiralnego w MRJ jest przekształcenie pary enancjomerów w mieszaninę diastereoizomerów poprzez zastosowanie pomocnika chiralnego, gdyż jak wiadomo enancjomery są nierozróżnialne przez spektroskopię MRJ. Diastereotopowe atomy diastereoizomerów są z kolei nierównocenne magnetycznie. W pracach Mislowa'a i Raban'a tę funkcję spełniał kwas 1-metylofenyloetanowy, natomiast w badaniach Pirkle'a był nim chiralny rozpuszczalnik. Lewis i współpracownicy zastosowali z kolei kompleks lantanowca, spełniający rolę różnicującego pomocnika chiralnego.

Diastereoizomery widoczne są na widmie MRJ w postaci oddzielnych zestawów sygnałów. Na podstawie integracji sygnałów możliwe jest określenie wzajemnych proporcji diastereoizomerów (a więc i proporcji enancjomerów), można zatem oznaczyć w ten sposób czystość optyczną, nadmiar enancjomeryczny i określić konfigurację absolutną.

Cząsteczki organiczne pełniące funkcje pomocników chiralnych w spektroskopii MRJ można podzielić na cztery grupy:

(i) odczynniki używane do syntezy chiralnych pochodnych,
(ii) chiralne odczynniki solwatujące,
(iii) kompleksy metali, w tym lantanowców i innych.

Do rozpoznania chiralnego stosuje się również chiralne kompleksy inkluzyjne, a także związki z heteroatomem spełniającym funkcję sondy (np. ^{31}P, ^{77}Se, ^{199}Hg). Pomocniki te czasami trudno jest zaliczyć do konkretnej grupy, gdyż same w sobie tworzą oddzielną klasę związków. Stosunkowo nową grupą wykorzystywaną w tym celu są związki ciekłokrystaliczne.

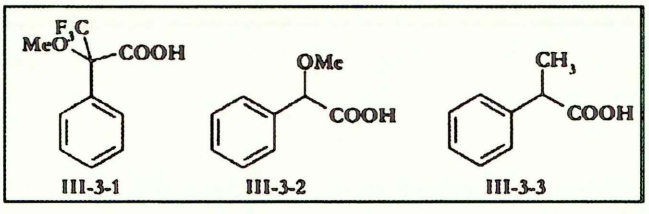
W kolejnych podrozdziałach chciałabym w skrócie scharakteryzować – na wybranych przykładach – wyżej wymienione grupy pomocników chiralnych. Opisane powyżej związki dirodowe stosowane w metodzie dirodowej są również pomocnikami chiralnymi.

http://www.rcin.org.pl

3.1. Odczynniki używane do syntezy chiralnych pochodnych (Chiral Derivatizing Agents, CDA)

Rozróżnianie enancjomerów za pomocą odczynników służących do syntezy chiralnych pochodnych jest najpopularniejszą metodą wykorzystującą spektroskopię MRJ w określaniu czystości optycznej związków organicznych. Należy zaznaczyć, że metoda ta różni się zdecydowanie od technik wykorzystujących lantanowce czy odczynniki solwatujące, w których pomocnik chiralny tworzy z substratem diastereoizomeryczne kompleksy *in-situ*, które mogą być użyte bezpośrednio. W metodzie CDA pomocnik chiralny tworzy z substratem wiązanie kowalencyjne przekształcając mieszaninę dwóch enancjomerów w parę diastereoizomerów, które trzeba najpierw wydzielić z mieszaniny reakcyjnej. Ostatecznie jednak uzyskuje się większe rozdzielenie sygnałów odpowiednich grup diastereotopowych na widmie MRJ. Metoda ta ma również swoje wady. Jednym z głównych jej ograniczeń jest możliwość wystąpienia rozdziału kinetycznego, bądź też racemizacji. Rozdział kinetyczny odnosi się do sytuacji, gdy jeden z enancjomerów reaguje szybciej z chiralnym pomocnikiem niż drugi, co ostatecznie prowadzi do powstania mieszaniny diastereoizomerów nie odpowiadającej rzeczywistej proporcji enancjomerów. Rozdzielenie kinetyczne odgrywa kluczową rolę podczas oznaczania czystości optycznej związków chiralnych, nie ma natomiast wpływu podczas określania konfiguracji absolutnej cząsteczek. Konieczne jest również przeprowadzenie reakcji syntezy chiralnych pochodnych w warunkach wykluczających możliwość wystąpienia ewentualnej racemizacji, której może ulec zarówno substrat, jak i pomocnik CDA. Pierwsze badania prowadzone z udziałem odczynników CDA koncentrowały się na dobraniu optymalnych warunków reakcji, w których proces racemizacji nie zachodzi lub zachodzi w minimalnym stopniu. Kluczowe jest również dla tej metody, aby odczynnik CDA był w 100% czysty optycznie. Odpowiednia musi być również procedura oczyszczania produktu po reakcji, dobrana w taki sposób, by nie następowało wzbogacanie jednego z diastereoizomerów (krystalizacja jest tutaj wykluczona).

Odczynniki CDA stosuje się przede wszystkim do określania konfiguracji absolutnej i oznaczania czystości optycznej cząsteczek organicznych. Analizie poddawane są najczęściej chiralne aminy i alkohole. Jednym z najbardziej znanych i najczęściej stosowanych w spektroskopii MRJ pomocników chiralnych jest kwas α-metoksy-α-trifluorometylofenylooctowy **III-3-1**, czyli tzw. kwas Mosher'a (Rys. 68). Znakomita część literatury opisująca zastosowanie kwasu Mosher'a odnosi się do analizy chiralnych alkoholi II-rzędowych. Jego przydatność nie ogranicza się jednak tylko do tej grupy związków, a obejmuje również jej analogi, takie jak diole i poliole oraz różnego rodzaju aminy.



Rys. 68. Struktura kwasu Mosher'a **III-3-1** i innych pomocników chiralnych z grupy odczynników CDA.

Kwas Mosher'a został po raz pierwszy zastosowany przez Dale'a i Mosher'a w 1969 roku do określenia czystości optycznej II-rzędowych alkoholi i I-rzędowych amin [133a–133b]. W trakcie swoich badań autorzy stosowali również inne pomocniki chiralne, jednak zupełna odporność kwasu

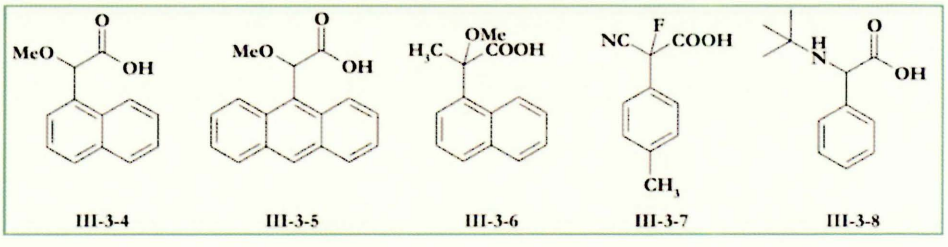
http://www.rcin.org.pl

Mosher'a na racemizację okazała się decydującą zaletą tego związku. Nie bez znaczenia była również możliwość łatwego zarejestrowania widm ^{19}F MRJ (w epoce aparatów niskopolowych). Późniejsze badania Dale'a i Mosher'a poszły w kierunku oznaczania konfiguracji absolutnej amin i alkoholi poprzez zastosowanie innych odczynników z grupy CDA. Mimo, że pomocniki chiralne, takie jak kwas α-metoksyfenylooctowy **III-3-2**, czy kwas 2-fenylopropionowy **III-3-3** (Rys. 68) dawały znacznie lepsze rezultaty, objawiające się większymi różnicami $\Delta\delta^{RS}$ na widmach ^1H MRJ, to jednak zupełny brak racemizacji w przypadku kwasu Mosher'a i jego analogów był tutaj czynnikiem decydującym, przemawiającym na korzyść tej grupy pomocników chiralnych. Autorzy przebadali sumarycznie 19 estrów i 6 amidów będących pochodnymi kwasu Mosher'a i łącznie dla 19 związków zaobserwowali tendencję zmian $\Delta\delta(^{19}F)$ korelującą z konfiguracją absolutną. Obecnie pomimo wzrostu liczby znanych pomocników chiralnych z grupy CDA, kwas Mosher'a jest nadal jednym z najczęściej stosowanych. W literaturze dostępne są przeglądy dotyczące metod analizy z użyciem kwasu Mosher'a i jego pochodnych jako odczynników CDA, służących określaniu konfiguracji absolutnej alkoholi i amin [134]. Zawarte w nich informacje opisują metodologię, zastosowanie, ograniczenia, a także aspekt eksperymentalny użycia tych związków.

Podsumowując, kwas α-metoksy-α-trifluorometylofenylooctowy **III-3-1** posiada wiele zalet:

(i) nie ma atomu wodoru w pozycji α, co czyni go odpornym na ewentualną racemizację,
(ii) można stosować ten odczynnik nawet w drastycznych warunkach (kwaśnych i zasadowych lub też w wysokiej temperaturze),
(iii) położenia sygnałów grup diastereotopowych odznaczają się dużymi różnicami $\Delta\delta^{RS}$,
(iv) ze względu na obecność grupy CF_3 możliwe jest zastosowanie spektroskopii ^{19}F MRJ,
(v) jest handlowo dostępny,
(vi) łatwo reaguje z alkoholami i aminami dając diastereomeryczne estry lub amidy.

Na bazie kwasu Moshera'a powstało wiele jego prostych analogów. Ich cechą charakterystyczną jest obecność pierścienia aromatycznego i podstawnika elektronoakceptorowego. Często dla pochodnych tych obserwuje się większe wartości $\Delta\delta^{RS}$ (nawet trzykrotnie), niż dla samego kwasu Mosher'a [135]. Dzieje się tak m.in.w przypadku kwasu α-(9-antracylo)-α-metoksyoctowego **III-3-5** (Rys. 69), stosowanego do analizy II-rzędowych chiralnych alkoholi. Tak dobre rezultaty można tłumaczyć obecnością grupy antracylowej, która ma działanie ekranujące i powoduje przesunięcie sygnałów w kierunku silniejszego pola. Analogiczna pochodna naftylowa **III-3-4** (Rys. 69) jest również z powodzeniem wykorzystywana do określania konfiguracji absolutnej II-rzędowych alkoholi.



Rys. 69. Struktury przykładowych odczynników CDA **III-3-4–III-3-8**.

W przypadku związku **III-3-4** wartości $\Delta\delta^{R,S}$ są jeszcze większe niż dla pomocnika **III-3-5**. Japońscy badacze [135] analizowali chiralne alkohole III-rzędowe za pomocą odczynników **III-3-4** i **III-3-6**. Dla obydwu związków odnotowali bardzo dobre rezultaty, odczynnik **III-3-4** ulegał jednak

http://www.rcin.org.pl

niewielkiej racemizacji (reagent **III-3-6** nie posiada atomu wodoru w pozycji α, więc zjawisko to w jego przypadku jest wykluczone). Mimo niepożądanego procesu ubocznego zachodzącego w przypadku pochodnej kwasu metoksyoctowego **III-3-4**, jest on jednym z częściej stosowanych związków przy ustalaniu konfiguracji absolutnej chiralnych amin i alkoholi. Zastosowanie przestrzennie zatłoczonych substratów, przy użyciu **III-3-4**, znacznie zmniejsza jednak stopień racemizacji.

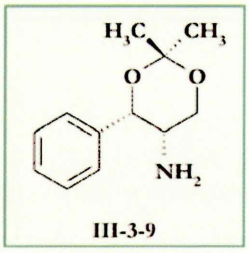
Inni japońscy naukowcy [136] opisują z kolei zastosowanie pomocnika **III-3-7** i jego analogów do analizy chiralnych alkoholi, amin i estrów. Użycie tego odczynnika gwarantuje lepsze rozdzielenie enancjomerów, a ponieważ związek ten nie posiada wodoru w pozycji α, nie ma ryzyka wystąpienia racemizacji. Autorzy wykorzystują również obecność atomu fluoru w cząsteczce, korelując wartości $\delta(^{19}F)$ z konfiguracją absolutną szeregu α-aminoestrów. Związek ten ponadto szybko reaguje z zatłoczonymi aminami, co sprawia, że ryzyko rozdziału kinetycznego jest minimalne.

Popularnym, handlowo dostępnym odczynnikiem służącym określaniu konfiguracji absolutnej I- i II-rzędowych amin jest pochodna fenyloglicyny **III-3-8** (Rys. 69). Szczególnie zadowalające rezultaty dla tego pomocnika osiągnięto podczas badania amin posiadających centrum stereogeniczne w pozycji α [137a, 137b]. Na widmach ^{1}H obserwowano większe wartości $\Delta\delta^{RS}$ niż w przypadku kwasu Mosher'a **III-3-1** czy związku **III-3-2**.

Z powyższych przykładów wynika, że zdecydowana większość odczynników CDA służy do analizy chiralnych amin i alkoholi. O wiele mniej informacji dotyczy badań chiralnych kwasów karboksylowych. Chciałabym podać jednak kilka przykładów. Użyteczne są tutaj m.in. chiralne alkohole [138a, 138b], aczkolwiek do analizy tej grupy związków stosuje się głównie aminy. Najczęściej używanymi odczynnikami w analizie kwasów karboksylowych są fenyloetyloamina oraz jej pochodne: naftylowa i antracylowa. Za pomocą fenyloetyloaminy oznaczano czystość optyczną m.in. ferrocenowego kwasu karboksylowego, kwasu 2-bromo-2,3,3,3-tetrafluoropropionowego oraz 2-(4-dimetylowinylofenylo)propionowego. Dalsze badania z udziałem tego odczynnika pozwoliły oznaczyć konfigurację absolutną m.in. takich związków, jak ketoprofen, *N*-ftalilowe pochodne aminokwasów, difosfaferrocenowe kwasy karboksylowe czy kwasy z różnego rodzaju podstawnikami w pozycji β. Skuteczność wymienionych pochodnych fenyloetyloaminy związana jest jest z obecnością pierścieni aromatycznych oraz ich ekranującego działania na cząsteczki substratu, które przyjmują dzięki temu określoną konformację. Związki te powodują również enancjorozróżnienie na widmie ^{31}P MRJ fosfonowych kwasów 1-hydroksyalkilowych. Fenyloetyloamina stosowana była z powodzeniem do analizy chiralnych substratów zawierających wiązanie P-Cl oraz do oznaczania konfiguracji absolutnej chlorków sulfonowych. Fenyloetyloamina sprawdziła się również w badaniach oznaczania czystości optycznej chiralnych izocyjanianów.

Jeszcze mniej liczna jest literatura omawiająca problem analizy chiralnych związków karbonylowych za pomocą odczynników CDA. Zazwyczaj aldehydy i ketony były najpierw redukowane do odpowiednich alkoholi, które następnie przekształcano w pochodne kwasu Mosher'a. Meyers i Brich opisują [139] przykład zastosowania pochodnej aminowej diterpenu **III-3-9** (Rys. 70) do analizy aldehydów.

http://www.rcin.org.pl



III-3-9

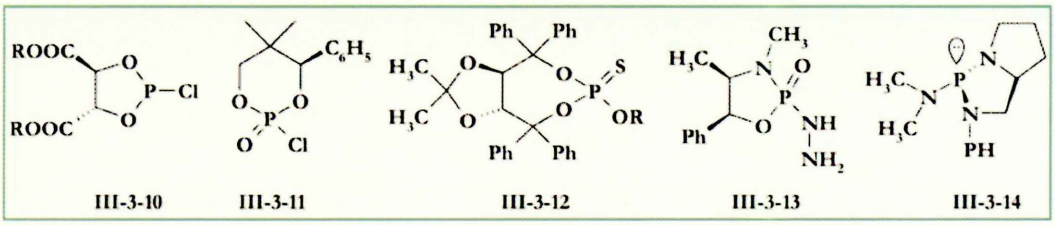
Rys. 70. Struktura pochodnej diterpenu **III-3-9**.

3.1.1. Odczynniki CDA zawierające heteroatom spełniający funkcję sondy

Pomocnikami chiralnymi należącymi do grupy odczynników CDA są związki zawierające w swej strukturze heteroatomy takie jak ^{19}F, ^{31}P, ^{77}Se czy ^{199}Hg. Atomy te spełniają rolę „sondy" służącej do obserwowania enancjorozróżnienia na widmach innych niż ^{1}H MRJ. Ze względu na swe właściwości magnetyczne, wyżej wymienione jądra stanowią bardzo dogodne narzędzie do badania rozpoznania chiralnego. Przykładowo, izotopy ^{19}F i ^{31}P odznaczają się liczbą spinową równą 1/2 i dużą zawartością naturalną, w związku z czym ich widma są łatwe w rejestracji. Ponieważ nie obserwuje się na nich nakładania sygnałów, jak np. na widmach ^{1}H MRJ, są również łatwe w interpretacji. Duże różnice w wartościach $\Delta\delta^{RS}$ sprawiają, że spektroskopia tych jąder jest chętnie stosowana.

W poprzednim punkcie podanych zostało kilka przykładów pomocników chiralnych z atomami fluoru (np. kwas Mosher'a **III-3-1**), jednak związki te stosowane były głównie pod kątem rozpoznania chiralnego w spektroskopii ^{1}H, wykorzystanie spektroskopii ^{19}F było ich dodatkowym atutem. W tej części rozdziału chciałabym podać wybrane przykłady odczynników chiralnych, które zostały zaprojektowanie pod kątem zastosowania spektroskopii innych niż ^{1}H MRJ.

Szczególnie użyteczne w rozpoznaniu chiralnym są cząsteczki posiadające w swej strukturze atom fosforu, natomiast głównym ich zastosowaniem jest określenie nadmiaru enancjomerycznego. Pod kątem rozpoznania chiralnego przebadano szeroką gamę związków fosforowych. Wyniki tych prac wskazują, że związki P(V) posiadające grupy P=O lub P=S są najbardziej stabilne, zaś pochodne P(III) powodują większe enancjorozróżnienie na widmach MRJ. Większość tych reagentów jest niedostępna drogą handlową – przygotowuje się je z odpowiednich związków fosforowych i optycznie czystych substratów. Na Rys. 71 przedstawiłam struktury wybranych pochodnych fosforowych z grupy odczynników CDA.



III-3-10 III-3-11 III-3-12 III-3-13 III-3-14

Rys. 71. Struktury przykładowych fosforowych pomocników chiralnych CDA **III-3-10–III-3-14**.

Pomocnik **III-3-10** stosowany jest do oznaczania czystości optycznej chiralnych alkoholi, niestety jest wrażliwy na śladowe ilości wilgoci. W atmosferze gazu obojętnego może być jednak

http://www.rcin.org.pl

przechowywany przez dłuższy czas (nawet kilka tygodni). Z kolei związek **III-3-11** znalazł zastosowanie głównie w analizie chiralnych amin, estrów i aminokwasów. Pochodna **III-3-12** odznacza się tym, że była pierwszym związkiem fosforowym zastosowanym do badania kwasów karboksylowych [140]. Jej przydatność w chiralnym rozpoznaniu została również sprawdzona dla serii pochodnych mentolu.

Amerykańscy naukowcy [141] opisują odczynnik przygotowany z trójchlorku fosforu i (*S*)-binaftolu, użyteczny przy określaniu nadmiaru enencjomerycznego chiralnych alkoholi i amin.

Metodę fosforową badano również pod kątem zastosowania do analizy związków karbonylowych. Próby te zakończyły się powodzeniem dla podstawionych cykloheksanonów, przy zastosowaniu związku **III-3-13** jako pomocnika chiralnego. Negatywne wyniki uzyskano natomiast dla ketonów bardziej rozbudowanych i α,β-nienasyconych.

Ciekawe zastosowanie wykazuje pochodna fosforowa **III-3-14**, która służy do analizy chiralnych halohydryn [142].

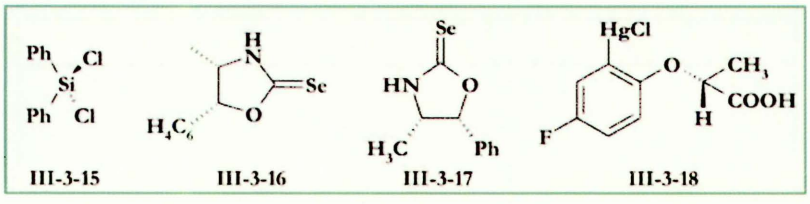
Literatura podaje również przykłady zastosowania związków fosforowych do badania takich chiralnych cząsteczek organicznych, jak np. azydki [143], sulfotlenki [144] czy alkeny [145]. Taylor i Parker [146a, 146b] charakteryzują metaliczny kompleks (platynowy i palladowy) zawierający w swej strukturze atomy fosforu, będący potencjalnym narzędziem do określania czystości enancjomerycznej alkenów, alkinów czy allenów. Wstępne wyniki podane przez autorów odnoszą się do badań wykonanych z udziałem etenu.

W 1995 roku opublikowano przegląd [147] dotyczący fosforowych reagentów służących chiralnemu rozpoznaniu w spektroskopii MRJ. Praca ta prezentuje szerokie spektrum pomocników chiralnych zawierających atomy fosforu, omawiając wady i zalety poszczególnych reagentów.

W literaturze można również znaleźć doniesienia dotyczące zastosowania spektroskopii ^{31}P do analizy próbek krystalicznych (w ciele stałym) pod kątem rozpoznania chiralnego [148].

Równie popularną techniką MRJ w oznaczaniu czystości optycznej i konfiguracji absolutnej związków organicznych jest spektroskopia ^{19}F MRJ. Wynika to m.in. z wyżej omówionych czynników (duża intensywność sygnałów, brak nakładania z innymi multipletami, duże różnice w przesunięciach chemicznych sygnałów poszczególnych diastereoizomerów).

Spośród innych jąder wykorzystywanych w rozpoznaniu chiralnym warto wymienić izotopy ^{29}Si, ^{77}Se i ^{199}Hg. Przykładowo, difenylochlorosilan **III-3-15** (Rys. 72) stosowany jest do oznaczania czystości enancjomerycznej chiralnych alkoholi [149].



III-3-15 III-3-16 III-3-17 III-3-18

Rys. 72. Struktury przykładowych pomocników chiralnych **III-3-15–III-3-18** zawierających heteroatomy, takie jak Si, Se i Hg.

Do analizy amin i alkoholi zastosowano również karboksylową pochodną sililową z grupą metylową przyłączoną bezpośrednio do atomu krzemu. Pochodna selenu **III-3-16** z powodzeniem wykorzystywana jest do określania konfiguracji absolutnej *N*-podstawionych aminokwasów, a także do oznaczania czystości optycznej chiralnych kwasów karboksylowych [150] i chlorków kwasowych.

http://www.rcin.org.pl

Zaletą spektroskopii selenu jest duża czułość tego jądra i duży zakres przesunięć chemicznych (około 3400 ppm). Ponadto pojedynczy sygnał selenowy dla diastereoizomerycznych adduktów będzie rozszczepiony na dwie składowe. Podjęte zostały również próby – zakończone sukcesem – zastosowania związków selenu m.in. do określenia czystości optycznej oksazoli, a także analizy amin i alkoholi I- i II-rzędowych.

W literaturze pojawiają się też doniesienia o próbach wykorzystania izotopu ^{195}Pt do badania rozpoznania chiralnego (patrz punkt niżej). Jądro to jednak – ze względu na wiele wad (niska czułość, poszerzenie linii) – może znaleźć jedynie akademickie zastosowanie. Znane są również pojedyncze przykłady zastosowania izotopów ^{2}H i ^{3}H do określania czystości optycznej chiralnych związków organicznych.

3.1.2. Odczynniki CDA zawierające atom metalu

Do tej grupy związków należą przede wszystkim kompleksy platyny, np. $[PtCl_3(C_2H_4)^-][AmH^+]$, gdzie (AmH^+) jest (*S*, *S*)-bis(α-metylobenzylo)aminą lub *1S,1'S*-bis[1-(1-naftylo)etyloaminą]. Włoscy badacze [151a–151d] zastosowali powyższe pochodne do analizy chiralnych olefin, nienasyconych estrów i trójpodstawionych allenów. W trakcie reakcji cząsteczka chiralnego substratu zastępuje etylenowy ligand, a do określenia nadmiaru enancjomerycznego wystarczające jest zarejestrowanie widma ^{195}Pt MRJ. Ta sama grupa włoskich naukowców [151d, 152] opisuje inny kompleks platyny: $PtCl_2(Am)(C_2H_4)$, w którym (Am) jest binaftyloaminą lub α-metylobenzyloaminą. Kompleks ten znalazł zastosowanie w analizie chiralnych, nienasyconych estrów i alkoholi.

Inną grupą metalicznych odczynników typu CDA są kompleksy palladu, np. cykliczny kompleks z chiralnym ligandem aminowym wykorzystywany do analizy pochodnych fosforu czy kompleks palladu zwierający chiralny ligand fosforowy. Pierwsza z wymienionych pochodnych wykorzystywana była m.in. do analizy fosforanów [153], natomiast druga do określania nadmiaru enancjomerycznego aminokwasów [154].

W literaturze dostępne są również przykłady zastosowania metalicznych kompleksów porfiryn (kobaltu) w chiralnym rozpoznaniu. Następuje tu przyłączenie chiralnego substratu do jonu metalu, a rozróżnienie enancjomerów jest możliwe dzięki wpływowi prądu pierścieniowego porfiryny. Niestety wartości $\Delta\delta^{RS}$ są w tym wypadku bardzo małe, co powoduje jednocześnie niewielkie rozróżnienie diastereoizomerów.

3.2. Chiralne odczynniki solwatujące (Chiral Solvating Agents, CSA)

Zjawisko tworzenia przez chiralne odczynniki solwatujące innego otoczenia przestrzennego wokół enancjomerycznych jąder zostało po raz pierwszy zaobserwowane przez Mislowa'a i Raban'a w latach 60-tych [155], a następnie doświadczalnie zademonstrowane przez Pirkle'a [131a]. Działanie chiralnych odczynników solwatujących polega na tworzeniu niekowalencyjnych wiązań z chiralnym substratem. Wiązania te mają charakter oddziaływań jonowych (typu dipol-dipol), lub oddziaływań angażujących elektrony π-π. Metoda wykorzystująca tę grupę związków stosowana jest głównie do oznaczania czystości optycznej cząsteczek organicznych, znane są jednak przypadki jej użycia do określania konfiguracji absolutnej. By można było określić budowę przestrzenną cząsteczki, natura oddziaływania występującego pomiędzy odczynnikiem CSA i substratem musi być dobrze poznana, a także musi powodować widoczną tendencję zmian $\Delta\delta^{RS}$. W przeciwieństwie do pomocników

http://www.rcin.org.pl

chiralnych CDA, reagenty należące do grupy odczynników solwatujących nie muszą posiadać 100% czystości optycznej. Metoda wykorzystująca odczynniki CSA jest często w dużym stopniu zależna od stężenia pomocnika oraz temperatury. Generalnie, lepsze wyniki uzyskuje się przy wyższych stężeniach pomocników chiralnych. Większy stopień asocjacji pomiędzy cząsteczkami chiralnego reagenta i substratu można uzyskać również przez obniżenie temperatury, co prowadzi ostatecznie do lepszego rozdzielenia enancjomerów. Decydujące znaczenie ma dobranie odpowiedniego rozpuszczalnika. Pomocniki CSA z reguły są bardziej skuteczne w niepolarnych mediach, które w minimalnym stopniu solwatują polarne grupy obydwu reagentów (substratu i pomocnika chiralnego). Chiralne odczynniki solwatujące ulegają wymianie z substratem, a w zależności od szybkości tej wymiany widma MRJ przyjmują różną postać. W celu analizy mechanizmu działania odczynników solwatujących załóżmy, że X(*R*) i X(*S*) oznaczają dwa enancjomery substratu, natomiast A oznacza chiralny odczynnik CSA. Możliwe są zatem trzy przypadki:

(i) szybka wymiana pomiędzy odczynnikiem CSA i substratem (widmo MRJ składa się z dwóch zestawów multipletów, z których jeden jest wypadkową sygnałów zasocjowanego enancjomeru AX(*R*) i niezwiązanego substratu X(*R*), zaś drugi jest średnią ważoną multipletów drugiego zasocjowanego enancjomeru AX(*S*) i niezwiązanego substratu X(*R*)),

$$X(R) + A \underset{}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} AX(R)$$

$$X(S) + A \underset{}{\overset{k'}{\rightleftharpoons}} AX(S)$$

(ii) wolna wymiana pomiędzy odczynnikiem CSA i substratem (w tej sytuacji nie wszystkie cząsteczki substratu ulegają zasocjowaniu, w efekcie czego na widmie MRJ widoczne są sumarycznie trzy zestawy sygnałów – odpowiadające kompleksom AX(*R*) i AX(*S*) oraz substratowi X(*R*, *S*)),

(iii) średnia szybkość wymiany (w tym wypadku na widmach MRJ znajdują się poszerzone sygnały).

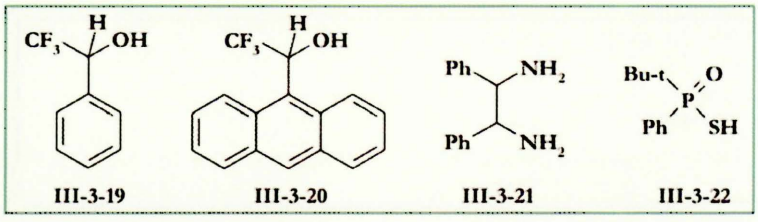
Do grupy chiralnych odczynników solwatujących zaliczyć można aminy, alkohole, kwasy karboksylowe, sulfotlenki, a także związki cykliczne, takie jak cyklodekstryny, etery koronowe, peptydy i wiele innych (pochodne makrocykliczne zostaną przeze mnie scharakteryzowane w osobnym podpunkcie). Związki te mogą występować w postaci stałej lub ciekłej (wtedy spełniają funkcję rozpuszczalnika).

Najbardziej popularnym i najczęściej stosowanym odczynnikiem CSA jest 2,2,2-trifluorofenyloetanol **III-3-19** (Rys. 73), po raz pierwszy zastosowany jako pomocnik CSA w 1968 roku przez Pirkle'a [156]. Autor zastosował **III-3-19** jako rozpuszczalnik w badaniach nad aminami i zaobserwował, że różnicuje on ich enancjomery na widmach ^{1}H MRJ. Zauważył również charakterystyczny trend korelujący przesunięcia chemiczne z konfiguracją absolutną. Związek ten jest obecnie stosowany w analizie szerokiej gamy cząsteczek organicznych. Davis i współpracownicy [157] opisują zastosowanie odczynnika **III-3-19** do określenia czystości enancjomerycznej kwasu 3-dimetyloamino-3-fenylopropionowego. W literaturze opisany jest również przypadek zastosowania tego reagenta do oznaczania konfiguracji absolutnej kwasu Winterstein'a (fragmentu Taksyny B, produktu naturalnego). Pomocnik **III-3-19** należy do dużego grona chiralnych reagentów posiadających w swojej strukturze grupę hydroksylową.

Fluoroalkohole stosowane są do badań z udziałem laktonów, sulfotlenków, laktamów czy oksaazirydyn, a ich dużą zaletą jest handlowa dostępność obu izomerów. Szczególnie wszechstronne zastosowanie wykazuje pochodna **III-3-20**. Dzięki obecności podstawnika antracylowego, związek ten jest z powodzeniem stosowany przede wszystkim do określania konfiguracji absolutnej. Przyłączenie chiralnego substratu (np. sulfotlenku) do **III-3-20** powoduje przyjęcie przez kompleks

http://www.rcin.org.pl

określonej geometrii, w której pierścienie grupy antracylowej mają działanie ekranujące. Efekt ten znajduje odzwierciedlenie na widmie ^{1}H MRJ, przez co może być wykorzystany do określenia konfiguracji absolutnej substratu [158].



Rys. 73. Struktury wybranych pomocników chiralnych **III-3-19–III-3-22** należących do grupy odczynników solwatujących.

Kolejną dużą i ważną grupą związków pełniących funkcje chiralnych odczynników solwatujących są pochodne aminowe. W ostatnich latach dowiedziono, że dobre rezultaty osiąga się przy użyciu diamin, takich jak np. **III-3-21**. Za pomocą chiralnej pochodnej diaminy oznaczano m.in. czystość enancjomeryczną kwasów nikotynowego i chinolinowego. Do tej kategorii pomocników zaliczyć można również aminokwasy, które są szczególnie przydatne w badaniach peptydów.

Arylowe pochodne kwasu mlekowego stosowane są do analizy składu enancjomerycznego chiralnych alkoholi i amin. Innym przykładem kwasowego odczynnika solwatującego jest (*S*)-naproksen, który okazał się użyteczny w analizie chiralnych sulfotlenków. W literaturze opisany jest również przypadek oznaczania czystości optycznej oksiranów przy zastosowaniu odczynnika CSA [159].

Ciekawą kategorię odczynników solwatujących stanowią pochodne zawierające atom fosforu – stosowane są raczej w celu oznaczania czystości optycznej, niż określania konfiguracji absolutnej. Szczególna przydatność tych związków wynika z możliwości zastosowania spektroskopii ^{31}P MRJ. Dwa diastereoizomery pojawiają się na widmie fosforowym w postaci dwóch sygnałów, których integracja pozwala w łatwy sposób określić czystość optyczną mieszaniny. Pochodne typu **III-3-22** dają dobre rezultaty podczas określania nadmiaru enancjomerycznego sulfotlenków, posiadających długie podstawniki alifatyczne przyłączone do atomu siarki. Wiązanie wodorowe powstające pomiędzy atomem tlenu substratu a atomem wodoru grupy SH pomocnika, powoduje nierównocenność magnetyczną enancjotopowych atomów wodoru β i δ (podstawnika alkilowego) [160]. Zagadnienie użycia heteroatomu jako sondy zostało szerzej omówione w podrozdziale 3.1.1.

3.2.1. Chiralne kompleksy inkluzyjne

Chiralne związki makrocykliczne typu gospodarz-gość są ważną grupą pomocników chiralnych, należących do grona odczynników solwatujących. Pochodne te można podzielić na kilka rodzajaów:

(i) cyklodekstryny (**CDs**) – stosowane do analizy szerokiej gamy substratów,

(ii) etery koronowe – wykorzystywane przede wszystkim do analizy amin II-rzędowych,

(iii) kaliksareny i kaliksarezorcynoareny (najmniej zbadana, pod kątem chiralnego rozpoznania za pomocą spektroskopii MRJ, grupa chiralnych kompleksów inkluzyjnych),

(iv) akceptory zaprojektowane pod kątem ściśle określonych substratów,

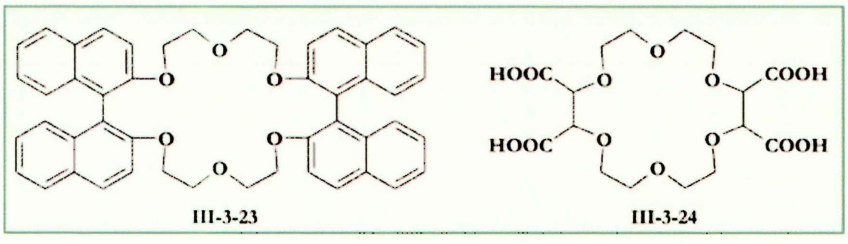
http://www.rcin.org.pl

(v) inne struktury makrocykliczne zawierające m.in. grupy peptydowe i amidowe.

Najintensywniej badanymi grupami są tutaj cyklodekstryny i etery koronowe. Do analizy chiralnych substratów wykorzystuje się cyklodekstryny kationowe, np. protonowane aminy [161], czy pochodne trimetyloamoniowe [162] oraz cyklodekstryny anionowe, np. sulfobutyloeterowe [163]. Pierwsza grupa związków służy analizie substratów anionowych, natomiast druga stosowana jest do badań z udziałem substratów kationowych. Cyklodekstryny są to cykliczne oligosacharydy skonstruowane z jednostek D-glukozy, posiadające kształt „wiaderka" bądź „kosza". Jedna strona takiej struktury (węższa) zakończona jest I-rzędowymi grupami hydroksylowymi, zaś druga strona (szersza) otoczona jest hydroksylowymi grupami II-rzędowymi. Cyklodekstryny mogą być różnej wielkości, w zależności od liczby budujących je jednostek. Na temat zastosowania spektroskopii MRJ jako narzędzia służącego analizie mechanizmu, według którego zachodzi chiralne rozpoznanie z udziałem cyklodekstryn ukazały się dwa ciekawe przeglądy [164, 165]. Należy jednak zauważyć, że prace te nie dotyczą bezpośrednio problemu rozróżnienia enancjomerów, a technika MRJ odgrywa w nich jedynie drugorzędną rolę i służy autorom do określenia budowy agregatu CD-substrat. Nie mniej opracowania te ze względu na poruszaną problematykę są warte wymienienia. Autorzy wykorzystali do określenia geometrii powstającego agregatu m.in. eksperymenty NOESY i ROESY, a także pomiary czasów relaksacji.

Cram i współpracownicy [166] jako pierwsi zastosowali eter koronowy do chiralnego rozpoznania. Badanym substratem była protonowana fenyloetyloamina, a eterem koronowym związek **III-3-23** (Rys. 74). Od tego czasu wprowadzono wiele innych eterów koronowych a te najczęściej stosowane charakteryzują się strukturą 18-korona-6.

Ze względu na złożone metody otrzymywania i oczyszczania tej grupy związków, jedynym handlowo dostępnym optycznie czystym eterem koronowym jest kwas (+) i (-) (18-korona-6)-2,3,11,12-tetrakarboksylowy **III-3-24** (18-C-6-TCA); Rys. 74. Związek ten jest jednocześnie jednym z najpopularniejszych i najczęściej stosowanych w spektroskopii MRJ eterów koronowych (jako pomocnik chiralny). Może być użyty do analizy m.in. chiralnych protonowanych amin I-rzędowych, aminokwasów i aminoalkoholi. Szczególnie użyteczny okazał się w przypadku α-metyloaminokwasów, które nie mogą być rozdzielone za pomocą standardowych kolumn chromatograficznych [167]. Makrocykl ten może być zastosowany również do analizy neutralnych amin. Pierwsza praca opisująca zastosowanie eteru koronowego do enancjorozróżnienia za pomocą spektroskopii MRJ ukazała się w 1998 roku [168].



Rys. 74. Struktury eterów koronowych **III-3-23** i **III-3-24** stosowanych w spektroskopii MRJ jako pomocniki chiralne.

Obecnie dostępnych jest wiele rodzajów eterów koronowych posiadających w swej strukturze różne podstawniki i grupy funkcyjne, np. jednostki binaftylowe, triazolowe, fenolowe itd. Jako przykłady makrocyklicznych związków tego typu można wymienić m.in. azofenolowe etery koronowe

http://www.rcin.org.pl

posiadające *para*-podstawione grupy fenylowe [169] czy pochodne β-D-galaktopiranozydu [170]. Za ich pomocą badano pochodne aminoetanolu, protonowane aminy, aminokwasy, aminoalkohole w różnych rozpuszczalnikach. W literaturze można również znaleźć opis zastosowania eterów koronowych do analizy peptydów [171].

Amerykańsko-japoński zespół badaczy [172] opisuje bioorganorodowy, supramolekularny makrocykl zbudowany z fragmentów deoksyadenozynowych, który jest rozpuszczalny w wodzie. Otrzymana przez naukowców struktura tworzy kompleksy gospodarz-gość o stechiometrii 1:1, w których przyłączenie substratu nie zachodzi poprzez grupy heteroatomowe typu OH, SH, NH, lecz opiera się na niekowalencyjnych oddziaływaniach π-π – niewykluczone są również oddziaływania hydrofobowe. Makrocykl ten zastosowany był głównie do analizy cząsteczek o znaczeniu biologicznym – peptydów i aminokwasów. Jego dużą zaletą jest prosty sposób otrzymywania. Jedynym ograniczeniem dla powyższej struktury są wymogi steryczne – analiza substratu o steroidowym szkielecie zakończyła się niepowodzeniem.

Kaliksareny i kaliksarezorcynoareny to grupa związków makrocyklicznych charakteryzujących się kształtem „kosza". Otrzymywane są w reakcji kondensacji aldehydów z fenolem i rezorcyną. Najczęściej stosowane kaliksareny zbudowane są z czterech jednostek monomeru (jednak może ich być więcej), natomiast kaliksarezorcynoareny są zawsze zbudowane z czterech jednostek dowolnego aldehydu. Jest to najmniej zbadana, pod kątem rozpoznania chiralnego w spektroskopii MRJ, grupa pochodnych makrocyklicznych. Ich ograniczone zastosowanie wynika również z niewystarczającego stopnia kompleksowania z substratem. Związki należące do tej grupy często zawierają w swej strukturze dodatkowy optycznie czysty podstawnik. W przypadku kaliksarenów możliwe jest wystąpienie komplikacji, polegającej na inwersji pierścieni aromatycznych, co w efekcie prowadzi do powstania kilku izomerów konformacyjnych.

Najnowsze badania dotyczące związków typu gospodarz-gość jako chiralnych odczynników pomocniczych, koncentrują się głównie nad projektowaniem i syntezą pochodnych przeznaczonych do analizy ściśle określonego substratu. Poniżej wymieniam kilka przykładów tego typu związków:

(i) dioksycykleny, syntezowane na bazie neutralnych aminokwasów [173],

(ii) heksaazamakrocykle, zawierające w swej strukturze jedną lub dwie jednostki cykloheksano-1,2-diaminy [174],

(iii) receptory spirobifluorenowe [175],

(iv) receptory typu „cleft-like" o szkielecie spirobisindanowym, będące w stanie rozróżnić enancjomery lizyny i metylowego estru argininy (szczególnie trudnego do rozróżnienia dla innych reagentów) [176],

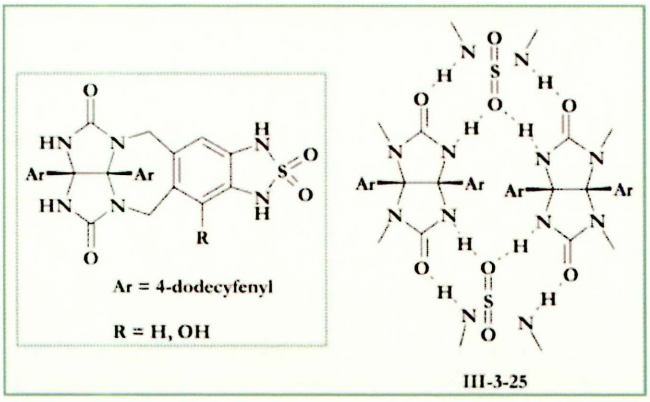
(v) hydrofilowe hemikarcerandy służące do analizy np. alkenów,

(vi) cyklofany, których struktura bazuje na dwóch jednostkach kwasu winowego i dwóch jednostkach difenylometanu, wykorzystywane do analizy chiralnych związków aromatycznych [177].

Spośród wyżej wymienionych grup pochodnych makrocyklicznych, hemikarcerandy stanowią jedną z bardziej interesujących. Przyłączenie substratu do hemikarcerandu zachodzi z niezwykle wysoką selektywnością i zależy jedynie od kształtu i rozmiaru gościa (substratu). Potencjalnym zastosowaniem tej klasy związków może być rozpoznawanie biomolekuł.

Szczególnie interesującym przykładem związku typu gospodarza – będącego cyklicznym tetramerem, powstającym *in-situ* z chiralnego i niechiralnego monomeru – jest związek **III-3-25** (Rys. 75, [178]). Ma on charakterystyczną formę kapsuły (analogia do kieszeni lub jaskini), a zastosowany był do enancjorozróżnienia ketonów.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 75. Struktura cyklicznego tetrameru **III-3-25**.

3.2.2. Faza ciekłokrystaliczna (**C**hiral **L**iquid-**C**rystalline solution, **CLCs**)

Zastosowanie chiralnych polipeptydowych ciekłych kryształów jako odczynników CSA do analizy chiralnych substratów jest jedną z najbardziej wszechstronnych technik służących do określania czystości optycznej związków chiralnych za pomocą spektroskopii MRJ. Kluczową cechą odróżniającą tę technikę od wcześniej opisanych jest fakt, że substraty nie muszą posiadać w swej strukturze żadnych grup funkcyjnych, mogą nimi być np. proste alkany, gdyż tak naprawdę pomiędzy ciekłokrystalicznym medium a chiralnym substratem nie występują żadne oddziaływania. Ponadto, w przypadku odczynników CDA i standardowych pomocników CSA często najlepsze rezultaty osiąga się dla jąder znajdujących się w bliskim sąsiedztwie centrum stereogenicznego. W przypadku ciekłych kryształów odległość danego jądra od centrum chiralności nie ma znaczenia. Rola, jaką spełnia ciekły kryształ, polega na różnicowaniu enancjomerów poprzez ich inne zorientowanie. Cząsteczki medium, pod wpływem działania pola magnetycznego, przyjmują określoną orientację (cholesteryczną bądź helikalną), a następnie niejako wymuszają na cząsteczkach enancjomerów rozpuszczonego substratu przyjęcie różnego ustawienia. Efekt ten znajduje następnie odzwierciedlenie w różnicach anizotropii przesunięcia chemicznego, a także w sprzężeniach dipolarnych i rozszczepieniu kwadrupolowemu jąder o I>1/2. Na widmie MRJ obserwuje się podwojoną liczbę sygnałów, na podstawie których można określić czystość optyczną chiralnego substratu. Zmiany znajdujące odzwierciedlenie w wyżej wymienionych parametrach umożliwiają rozróżnienie enancjomerów na trzy sposoby:

(i) pierwszy z nich opiera się na anizotropii przesunięcia chemicznego i prowadzi do rozdzielenia określonych sygnałów poszczególnych enancjomerów, przez co zajmują one różne położenia,

(ii) drugi sposób uwzględnia różnice pomiędzy dipolowymi stałymi sprzężenia jąder dwóch enancjomerów, przez co np. dla danego wiązania ^{1}H-^{13}C sprzężenie będzie inne w przypadku każdego z enancjomerów (sygnał ^{13}C będzie występował w postaci dwóch dubletów o tym samym przesunięciu – nie ma anizotropii przesunięcia chemicznego), lecz o różnych stałych sprzężenia,

(iii) trzeci sposób polega na rejestrowaniu widm MRJ jąder kwadrupolowych, np. deuteru (stopień rozszczepienia kwadrupolowego sygnału ^{2}H będzie różny dla obu enancjomerów).

Trzecia z wymienionych metod jest najbardziej popularną i najczęściej stosowaną, natomiast pierwsza jest metodą stosowaną najrzadziej, ze względu na niewielkie różnice przesunięć chemicznych enancjomerów.

http://www.rcin.org.pl

Mechanizm działania ciekłych kryształów, według którego zachodzi chiralne rozpoznanie, był przedmiotem kilku opracowań literaturowych [179a–179g]. W pracach tych rozważania dotyczyły głównie poli-γ-benzylo-L-glutaminianu (PBLG) jako fazy ciekłokrystalicznej, ze względu fakt, że większość badań prowadzonych jest z użyciem właśnie tego medium. PBLG rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych, takich jak chloroform, chlorek metylenu czy DMF. Innym przykładem często stosowanej pochodnej ciekłokrystalicznej jest poli-ε-karbobenzyloksy-L-lizyna (PCBLL).

Pierwszymi, którzy zademonstrowali użycie ciekłych kryształów do chiralnego rozróżnienia w spektroskopii MRJ byli Sackamann, Meiboom i Snyder [180]. Zastosowali oni w swoich eksperymentach pochodne epoksydowe jako chiralne substraty. Od tego czasu zostało przebadanych kilka innych grup związków, niemożliwych do analizy z udziałem typowych odczynników CSA, m.in. chiralne alkany, fluoroalkany, *cis*-dekalina. Szczególnie interesujący jest przypadek rozróżnienia *cis*-dekaliny występującej w postaci dwóch wzajemnie w siebie przechodzących konformerów (typu krzesło-krzesło) [181]. Otrzymane tu wyniki mogą być punktem wyjścia do ewentualnej analizy związków cyklicznych za pomocą spektroskopii MRJ i odczynników CLC.

Sarfati i współpracownicy [179f] na przykładzie prostej chlorohydryny omawiają w swej pracy wiele aspektów wykorzystania techniki ciekłokrystalicznej w spektroskopii MRJ. Jako pierwsi opisują przypadek enancjorozróżnienia na podstawie szczątkowych różnic stałych sprzężenia ^{13}C-^{13}C. Prócz zagadnień mechanistycznych, dużo uwagi poświęcają również aspektom praktycznym. Charakteryzują m.in. parametry odpowiednio dobranej fazy ciekłokrystalicznej wymieniając warunki, jakie musi ona spełniać (rozpuszczać chiralny substrat, zapewniać homogeniczną anizotropową mezofazę i posiadać niską lepkość w temperaturze pokojowej). Autorzy stosowali reagenty w ilościach 2-100 mg (substrat) i 80-100 mg (PBLG), bazując na naturalnej zawartości izotopu ^{2}H.
Ta sama grupa badaczy [182] dokonała po raz pierwszy enancjorozróżnienia, za pomocą spektroskopii MRJ, alkanów nie posiadających żadnych grup funkcyjnych, bazując na naturalnej zawartości deuteru. Badanymi substratami były: 3-metyloheksan, 1-metyloheptan oraz 2- i 3-metylooktan, natomiast zastosowanym medium był PBLG. Z kolei Tavasli ze współpracownikami [183] opisuje zastosowanie spektroskopii ^{2}H MRJ z wykorzystaniem fazy ciekłokrystalicznej do analizy fluoroalkanów. Rozróżnienie enancjomerów zaobserwowano poprzez anizotropię przesunięcia chemicznego oraz różnice w dipolowych i kwadrupolowych stałych sprzężenia.

Związki zawierające odległe od siebie centra stereogeniczne (nawet o dziewięć wiązań), powodujące występowanie substratu w postaci izomerów *mezo* i *treo* również mogą być rozróżnione, za pomocą spektroskopii ^{2}H MRJ, przy użyciu PBLG.

Pomimo niekwestionowanych zalet techniki CLC metoda ta nie jest jeszcze szeroko stosowana. Spowodowane jest to m.in. niekonwencjonalnością spektroskopii ^{2}H MRJ (obecność jądra kwadrupolowego), a także małą czułością wynikającą z pracy na naturalnej zawartości deuteru.

3.3. Odczynniki przesunięcia chemicznego (Chiral Shift Reagents, CSR)

Odczynniki przesunięcia chemicznego są paramagnetycznymi związkami stosowanymi pierwotnie w spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego w celu uproszczenia widm. Wraz z rozwojem techniki (aparaty wysokopolowe), zaczęto stosować odczynniki przesunięcia chemicznego do określania składu enancjomerycznego mieszanin. Ich funkcja polega na różnicowaniu enancjomerów, w efekcie czego na widmie MRJ obserwuje się oddzielne sygnały obu izomerów.

http://www.rcin.org.pl

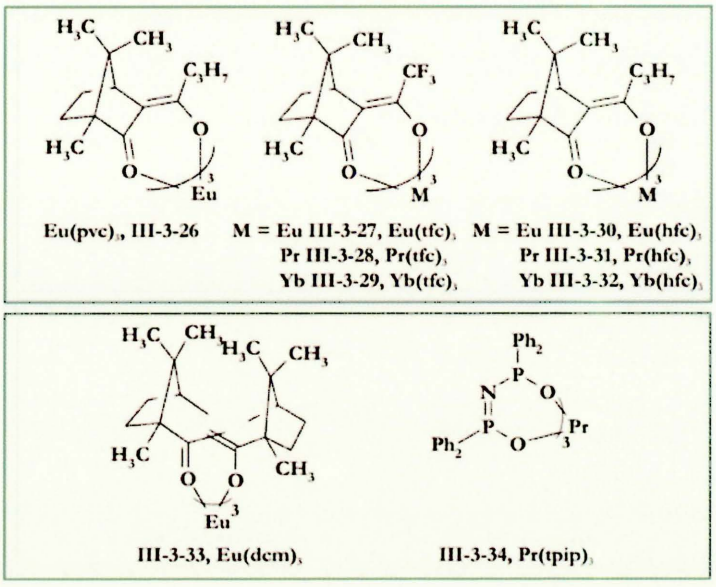
Sygnały te zostają przesunięte przez odczynnik przesunięcia chemicznego w kierunku słabszego bądź silniejszego pola, a ich integracja umożliwia określenie proporcji enancjomerów bezpośrednio z widma. Pomocniki typu CSR można podzielić na dwie grupy: kompleksy lantanowców i sole dirodowe(II). Druga grupa związków została omówiona w punkcie 2.2 (str. 50).

3.3.1. Kompleksy lantanowców (**C**hiral **L**anthanide **S**hift **R**eagents, **CLSR**)

Sześciokoordynacyjne kompleksy lantanowców asocjują z szeroką gamą związków organicznych. W efekcie powstają słabe kompleksy addycyjne, a na widmach MRJ obserwuje się przesunięcie sygnałów w kierunku silniejszego lub słabszego pola. Do chwili obecnej zostały przebadane właściwe wszystkie jony lantanowców. Najczęściej stosowanymi są pochodne Eu(III), Pr(III) i Yb(III), o strukturach przedstawionych na Rys. 76 Kompleksy lantanowców wymagają zachowania szczególnej ostrożności, gdyż śladowe ilości wilgoci powodują ich hydrolizę. Wadą tej grupy pomocników chiralnych jest fakt, iż powodują poszerzenie linii na widmach MRJ. Ponadto szybkość wymiany pomiędzy substratem a odczynnikiem jest duża w skali czasu MRJ w związku z czym na widmie widoczne są uśrednione sygnały charakteryzujące jednocześnie skompleksowany i nieskompleksowany substrat. O odczynnikach przesunięcia chemicznego z grupy lantanowców po raz pierwszy doniósł Hinckley [184], który zastosował dipirydynowy kompleks europu, zawierający również dwa fragmenty piwalonowe, do badań z udziałem cholesterolu. W roku 1970 Sanders i Williams [185] zaobserwowali poprawę wyglądu widm po dodaniu do próbki bezwodnego kompleksu Eu(III). W tym samym roku Whitesides i Lewis [132] po raz pierwszy zastosowali kompleks atomu lantanowca jako odczynnik przesunięcia chemicznego. Kamforowy kompleks europu **III-3-26**, oznaczany jako $Eu(pvc)_3$, stał się pierwszym odnotowanym w literaturze odczynnikiem przesunięcia chemicznego z grupy lantanowców. Badacze zastosowali powyższy kompleks do rozdzielenia m.in. sygnałów enancjomerów α-fenyloetyloaminy. W trakcie dalszych badań z udziałem tego kompleksu okazało się, że dobre rezultaty daje on właściwie jedynie w analizie amin. Od momentu pierwszego zastosowania związku **III-3-26** przebadanych zostało wiele innych pochodnych lantanowców o różnej budowie [186a, 186b], z których większość jest w chwili obecnej dostępna drogą handlową. Generalnie jednak najlepsze rezultaty osiąga się przy zastosowaniu innych kompleksów europu: $Eu(hfc)_3$, **III-3-30** i $Eu(dcm)_3$, **III-3-33**. Szczególnie duże rozdzielenie $\Delta\delta^{RS}$ obserwuje się tutaj na widmach ^{13}C MRJ. Z kolei lepsze efekty na widmach protonowych osiąga się dzięki kompleksom prazeodymu – $Pr(hfc)_3$, **III-3-30**, który – użyty w niewielkich ilościach – daje doskonałe wyniki. Jeśli chodzi o kompleksy iterbu, to sprawdziły się one szczególnie przy analizie chiralnych sulfotlenków ($Yb(hfc)_3$, **III-3-32**, [187]). Ogólnie rzecz biorąc, związki te znajdują zastosowanie główne w spektroskopii ^1H MRJ, lecz wykorzystuje się je również w spektroskopii takich jąder jak ^{13}C, ^{19}F i ^{31}P. Najczęściej stosowane kompleksy Eu(III) z reguły powodują przesunięcie sygnałów chiralnego substratu w kierunku słabszego pola, co niestety skutkuje czasem nakładaniem się sygnałów. Ponadto na widmach ^1H MRJ zdarzają się trudności z identyfikacją sygnałów izomeru mniej spopulowanego. Nie mniej kompleksy tego typu były szczególnie często wykorzystywane w analizie półproduktów o znaczeniu farmaceutycznym, takich jak cykliczne imidy, oksazolinony [188], 2,4-imidazolodiony [189]. Wyniki lepsze niż kompleksy europu dają często kompleksy prazeodymu, gdyż na ogół przesuwają sygnały substratu w kierunku silniejszego pola (zmniejszają tym samym ryzyko nakładania się sygnałów). Kompleksy Pr(III) były głównie wykorzystywane do analizy pochodnych karboksylowych. Kwasy karboksylowe mogą być analizowane na dwa sposoby: poprzez przekształcenie w amidowe pochodne lub badanie

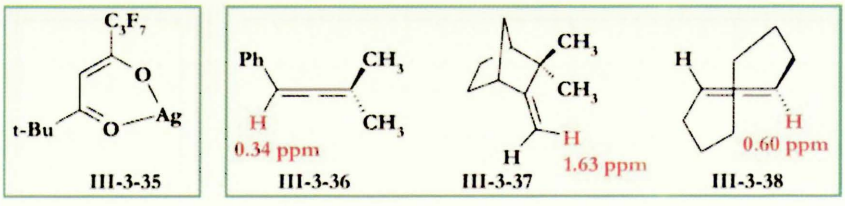
http://www.rcin.org.pl

bezpośrednio w wodnym roztworze. Przykładowo kompleks **III-3-34** stosowany był do oznaczania nadmiaru enancjomerycznego kwasu 2-fenylomasłowego.



Rys. 76. Struktury najczęściej spotykanych kompleksów lantanowców **III-3-26–III-3-34**.

Dodatek soli srebra **III-3-35** (Rys. 77) do kompleksu iterbu **III-3-32** umożliwia jego zastosowanie w badaniach z udziałem chiralnych alkenów. Mechanizm działania polega na przyłączeniu srebra do chiralnego substratu. Kolejno, dzięki paramagnetycznemu atomowi lantanowca na widmie MRJ obserwuje się przesunięcie sygnałów. Na poniższym rysunku zamieściłam przykłady wybranych chiralnych nienasyconych związków (**III-3-36–III-3-38**) analizowanych tym sposobem. Czerwonym kolorem zaznaczyłam atomy, dla których obserwowano rozróżnienie na widmach ^{1}H MRJ, na czerwono podałam również odpowiadające im wartości $\Delta\delta^{RS}$. Badania wykazały, że odległości pomiędzy analogicznymi sygnałami dwóch diastereoizomerów nienasyconej pochodnej mieszczą się w granicach od 0.3 do 1.0 ppm. Więcej przykładów dotyczących analizy olefin, w tym terpenów, opisanych zostało przez Wenzel'a i Sievers'a [190a, 190b].



Rys. 77. Struktury: soli srebra **III-3-35**, a także wybranych nienasyconych substratów (**III-3-36–III-3-38**), analizowanych przy użyciu kompleksu Yb(III). Na czerwono zaznaczyłam sygnały ulegające rozróżnieniu oraz odpowiadające im wartości $\Delta\delta^{RS}$.

Wenzel i Russett opisują [191] również zastosowanie kompleksu Pr(III) i soli srebra do analizy mieszaniny trzech ksylenów – określenia proporcji w jakich występują poszczególne izomery: *orto*-ksylen, *meta*-ksylen i *para*-ksylen. Zastosowanie kompleksu prazeodymu w połączeniu z solą

http://www.rcin.org.pl

srebra pozwala na rozdział sygnałów izomerów *orto* i *meta* (nakładających się na widmie ^{1}H), a tym samym umożliwia oznaczenie, na podstawie integracji sygnałów, ilości poszczególnych związków.

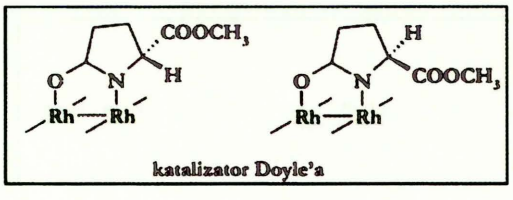
Podjęto próbę zastosowania kompleksów lantanowców do oznaczania czystości optycznej halogenopochodych [190a]. Badania przeprowadzone dla chlorowej, bromowej i jodowej pochodnej butanu (podstawionego w pozycji 1) z udziałem kompleksu Yb(III) wykazały, że największe przesunięcie sygnałów obserwuje się dla jodobutanu. Wielkość tego przesunięcia jest jednak za mała, aby metoda znalazła praktyczne zastosowanie do analizy halogenopochodnych. Autorzy cytowanej pracy testowali również kompleks dysprozu(III), jednak obserwowali w tym przypadku duże poszerzenie linii na widmie MRJ.

Za pomocą kompleksów lantanowców możliwa jest również analiza mieszanin składających się z izomerów *d/l* oraz formy *mezo* [192]. Zastosowanie związków Yb(III) i Eu(III) umożliwia rozdzielenie sygnałów pochodzących od poszczególnych izomerów. Metodą tą badano m.in. mieszaninę *cis*- i *trans*-2,3-epoksybutanu. Na widmie ^{1}H MRJ widoczne były sumarycznie cztery zestawy sygnałów: dwa pochodzące od formy *mezo*, jeden od izomru *l* i jeden od izomeru *d*. Pomimo faktu rozróżnienia enancjomerów, metodą tą nie można określić ich konfiguracji absolutnej.

Ciekawy przykład zastosowania kompleksów lantanowców opisuje Coxon i współpracownicy [193]. Badacze stosują chiralne kompleksy europu i iterbu (**III-3-30** i **III-3-32**) do rozróżnienia protonów w pozycji α, w stosunku do tlenowej grupy funkcyjnej (-(CO)O$\underline{CH_2}$-), w serii pochodnych estrowych (na widamch ^{1}H MRJ widoczne było rozszczepienie sygnałów protonów α spowodowane ich nierównocennością). Badacze doszli również do wniosku, że poprzez wprowadzenie aromatycznego podstawnika w pozycję β ($\underline{Ar}CH_2(CO)OCH_2R$) możliwe jest zróżnicowanie protonów β. Przesłanką do powyższych badań była potrzeba znalezienia narzędzia służącego rozróżnieniu prochiralnych protonów β, bowiem autorzy zajmowali się wcześniej przegrupowaniem niesymetrycznych, optycznie czynnych deuterowanych epoksydów do aldehydów. Wyniki powyższych badań mogą być szczególnie przydatne przy badaniu produktów stereoselektywnego deuterowania alkoholi.

4. Inne zastosowania soli rodu(II)

Ze względu na swe właściwości dimeryczne sole rodu(II) znajdują zastosowanie nie tylko w chemii, ale również w biologii i medycynie. W syntezie organicznej pełnią funkcję stabilizującą karben [2]. Enancjomerycznie czyste karboksylowe i karboksyamidowe sole rodu(II) stosowane są jako chiralne katalizatory [3, 194] biorące udział m.in. w reakcjach asymetrycznego cyklopropanowania i cyklopropenowania, w reakcjach insercji do wiązania C-H oraz powstawania wiązań C-C poprzez wprowadzenie karbenoidu. Odznaczają się również wysoką wydajnością i selektywnością w reakcjach hetero-Dielsa-Aldera. Przykładem takiego odczynnika jest katalizator Doyle'a (Rys. 78, [3]).



Rys. 78. Struktura katalizatora Doyle'a.

http://www.rcin.org.pl

Dzięki kompleksowaniu z zasadami nukleinowymi niektóre związki dirodowe są zdolne do hamowania replikacji DNA, z czego wynika ich zastosowanie w terapii antynowotworowej [195a–195f]. Jednostki dirodowe są również popularnymi łącznikami przy konstruowaniu rozbudowanych struktur supramolekularnych. Struktura zbudowana z jednostek dirodowych zawierająca fluorofory służy do detekcji tlenku azotu (NO) w płynach biologicznych za pomocą zjawiska odwracalnej fluorescencji [196].

4.1. Reakcje soli rodu(II)

Związki rodu(II) wykorzystywane są w różnorodnych procesach katalitycznych, co jest spowodowane m.in. ich zdolnością do występowania na różnych stopniach utlenienia (0 - (+3)). Przykładowo, katalizatorami posiadającymi duże znaczenie w procesach przemysłowych są metaliczny rod oraz kompleksy rodu(I) i fosfin. Z kolei związki rodu(III) są strukturami pośrednimi tworzącymi się w trakcie cyklu katalitycznego, np. podczas oksydatywnej insercji do rodu(I). Najszersze zastsowanie zanjdują jednak sole rodu(II), a szczególnie karboksylany rodu(II), spośród których szczególne miejsce zajmuje tetraoctan rodu(II) Rh_2AcO_4.
Sole rodu stosowane są jako katalizatory w reakcjach uwodornienia/odwodornienia, utleniania i oksydatywnej addycji, reakcjach z udziałem karbenów oraz reakcjach fotokatalitycznych.

Reakcje uwodornienia i odwodornienia

Użycie tetraoctanu rodu(II) w DMF, w temperaturze 30-80°C i pod ciśnieniem 1 atm, umożliwia uwodornienie szeregu terminalnych alkenów. Reakcja zachodzi zgodnie z równaniem 4. Ponieważ olefiny w trakcie reakcji ulegają w pewnym stopniu izomeryzacji, octan rodu(II) nie znajduje zastosowania w uwodornieniu alkenów wewnętrznych. Analogiczna reakcja z udziałem alkinów zachodzi bardzo wolno, w związku z czym Rh_2AcO_4 jest rzadko stosowany do tej grupy związków.

$$Rh_2AcO_4 \xrightarrow[-HOAc]{H_2} HRh(AcO)_3Rh \xrightarrow{\text{olefina}} (alkil)Rh(AcO)_3Rh \xrightarrow{+HOAc} Rh_2AcO_4 + alkil \qquad (4)$$

Sole rodu zbudowane z fragmentów pirydynowych i fenantrenowych o wzorze $Rh_2(COOH)_2Cl_2(bpy)_2$ i $Rh_2(COOH)_2Cl_2(phen)_2$, oraz ich analogi wykazują umiarkowaną aktywność podczas uwodornienia cykloheksenów oraz ketonów alifatycznych, takich jak aceton i ketonów cyklicznych, np. cykloheksanonu. Zastosowanie powyższych związków w roztworze alkoholowym umożliwia uwodornienie olefin a przy dodaniu dużego nadmiaru chelatujących amin możliwe jest również uwodornienie ketonów odznaczających się podobną budową. Z kolei $Rh_2[COOCH(OH)Ph]_4(H_2O)_2$ katalizuje uwodornienie (za pomocą wodoru cząsteczkowego) prochiralnych olefin, np. kwasu α-metylocynamonowego. Rh_2AcO_4 w obecności trifenylofosfiny spełnia funkcję homogenicznego katalizatora selektywnego uwodornienia 2-propanolu.

Reakcje z udziałem karbenów

Reakcje tego typu polegają na rozkładzie diazoestrów do odpowiednich karbenoidów i stanowią największą grupę procesów zachodzących z udziałem tetrakarboksylanów rodu(II). Reakcje

http://www.rcin.org.pl

wykorzystujące karbeny zostały odkryte przez Tessié'go [197] i służą m.in. do insercji do wiązań C-H, N-H, O-H, S-H oraz addycji do olefin i innych związków nienasyconych. Wprowadzenie karbometoksykarbenu do polarnych wiązań w związkach RXH, gdzie X=OH, SH, NH, katalizowane Rh_2AcO_4 prowadzi do pochodnych o wzorze $RXCH_2COOCH_3$. W reakcji karbenu etylowo-diazoacetylowego z alkoholem ROH otrzymuje się pochodną $ROCH_2COOC_2H_5$ (R=Et, *i*-Pr, *t*-Bu, CH_3CO). W obecności optycznie czynnych soli rodu(II), otrzymanych z chiralnych kwasów karboksylowych bądź soli rodu podstawionych 2-oksopirydyną lub ligandami oksazolidynowymi, przeprowadza się enancjoselektywną insercję do wiązań S-H i C-H. W literaturze znaleźć można opis reakcji polegających na wprowadzeniu karbenu do wiązań C-H w alkenach łańcuchowych i rozgałęzionych, których regioselektywność zależy od rodzaju podstawnika R w soli rodu $Rh_2(COOR)_4$. Tetrakarboksylany rodu(II) katalizują również reakcje wewnątrzcząsteczkowej addycji karbonylowych związków diazowych do alkenów i alkinów prowadzące do cyklopropanów i cyklopropenów. Bezpośrednie cyklopropanowanie alkenów stosowane jest, gdy substratami są monoalkeny, dieny, trieny i etery enolowe. Zastosowanie chiralnych optycznie czystych soli rodu(II) pozwala na przeprowadzenie enancjoselektywnego cyklopropanowania, zwłaszcza sól rodu $Rh_2(HNCOCH_3)_4$ pozwala osiągnąć w reakcjach cyklopropanowania wysoką enancjoselektywność *trans* (*anti*).

Reakcje wykorzystujące związki diazowe w obecności soli rodu(II) pozwalają przede wszystkim na syntezę niezwykle ważnej grupy pochodnych, jaką są ylidy. Przykładowo ylidy tiofenowe otrzymuje się w reakcji addycji diazomalonianu dimetylowego do tiofenu, katalizowanej Rh_2AcO_4. Z kolei dekompozycja diazoketonów w obecności grup karbonylowych katalizowana również tetraoctanem rodu(II) prowadzi do ylidów karbonylowych. Ylidy sulfonowe uzyskuje się w reakcji metylowego związku diazowoacetylowego z 5-(*p*-metoksylo)-1,3,4-oksatiazol-2-onem w obecności octanu rodu. Katalizowana solami rodu(II) dekompozycja α-diazo-3-hydroksyestrów i reakcja 3-etylo-3-trifluoro-2-diazopropionianu z nitrylami prowadzi do oksazoli podstawionych grupami CF_3.

Reakcje utleniania i oksydatywnej addycji

Mieszanina tetrakarboksylanu rodu(II) i związków molibdenu lub wanadu katalizuje utlenianie cykloheksenu. Prawdopodobnie sól rodu promuje utlenianie substratu do nadtlenku cykloheksylu w pierwszym etapie, a kolejno – dzięki obecności związku wanadu lub molibdenu – otrzymuje się epoksyd. Reakcja ta jest przykładem homogenicznego procesu i prowadzona jest w temperaturze 55 °C. Najlepsze rezultaty osiągnięto tu przy zastosowaniu fluorowych soli rodu, gdzie R=CF_3 lub C_6F_5. Rh_2AcO_4 znajduje również zastosowanie jako katalizator oksydatywnej aromatyzacji np. 1,4-cykloheksadienu. Przykładowo 1-izopropylo-4-metylo-1,4-cykloheksadien jest przekształcany w *p*-cymen przy zastosowaniu tetraoctanu rodu(II), w temperaturze 25°C, pod ciśnieniem atmosferycznym. Kompleksy $Rh_2AcO_4\times(H_2O)$ i $[Rh_2AcO_4\times(H_2O)_2]ClO_4\times H_2O$ były badane jako potencjalne katalizatory reakcji rozkładu nadtlenku kumenu.

W 1968 roku po raz pierwszy opisano reakcję hydrosililowania z użyciem soli rodu(II), rolę katalizatora pełnił tu kompleks o wzorze $Rh_2(dmg)_4\times(PPh_3)_2$. Również tetraoctan rodu(II) jest stosowany jako katalizator hydrosililowania m.in. terminalnych olefin, dienów, cyklicznych ketonów i terminalnych acetylenów. Z kolei hydrosililowanie 1-alkinów zachodzi w obecności $Rh_2(COOC_3H_7)_4$.

http://www.rcin.org.pl

Literatura zawiera również doniesienia o zastosowaniu soli rodu(II) jako katalitycznych prekursorów w reakcjach hydroformylowania alkenów. Tetraoctan rodu(II) zredukowany do kompleksu rodu(I) jest aktywnym katalizatorem hydroformylowania olefin.

Reakcje fotokatalityczne

Znanych jest kilka przykładów takich reakcji, np. katalizowane dirodowymi kompleksami izocyjanianowymi uwalnianie wodoru z wody.

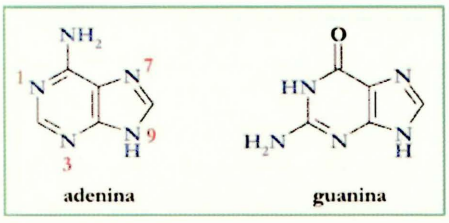
4.2. Zastosowanie soli rodu(II) w biologii i medycynie – właściwości antynowotworowe

Pierwszym związkiem metalicznym, który znalazł zastosowanie w terapii antynowotworowej była cisplatyna (*cis*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$) [198]. Od czasu zastsowania cisplatyny przebadano wiele innych związków metalicznych o mniejszej toksyczności i większej specyficzności – związki dirodowe były jednymi z nich. Pierwsze badania prowadzone w latach 70-tych pokazały, że karboksylany dirodowe o wzorze $Rh_2(COOR)_4$, gdzie R=CH_3, CH_2CH_3, $CH_2CH_2CH_3$, wykazują znaczącą aktywność antynowotworową *in vivo*, w stosunku do określonych rodzajów komórek rakowych [199]. Zaobserwowano również, że aktywność związków wzrasta w wyżej wymienionym szeregu. Zastąpienie podstawników alkilowych grupami CF_3 powodowało zwiększenie reaktywności odczynnika. Kontynuowane dalej badania, polegające na wprowadzaniu w pozycje aksjalne i ekwatorialne różnych ligandów dostarczyły wielu informacji dotyczących zależności pomiędzy strukturą a reaktywnością tej grupy związków. Próby znalezienia soli rodu dającej najlepsze rezultaty pozwoliły rozszerzyć wyżej wymieniony szereg związków $Rh_2(COOR)_4$ o następujące podstwniki R: $CH_3 < C_2H_5 < C_3H_7 < C_4H_9 > C_5H_{11}$. Równocześnie badania dotyczące mechanizmu działania soli rodu wykazały, że związki te hamują syntezę DNA, lecz nie hamują syntezy RNA w komórkach rakowych [44d]. Właściwość ta wynika prawdopodobnie ze zdolności soli dirodowych do aksjalnej koordynacji cząsteczek ligandów. Przyłączeniu do atomów rodu ulegałyby atomy azotu adeniny i sulfhydrylowe grupy reszt cysteinowych, jakkolwiek nie można wykluczyć powstawania produktów przegrupowanych, w których koordynacja odbywa się również w pozycjach ekwatorialnych i chelatowych. Ograniczeniem w stosowaniu soli rodu jako związków leczniczych o działaniu antynowotworowym jest jednak ich toksyczność. Struktura tetrakarboksylanu rodu(II) ulega *in vivo* degradacji do dwutlenku węgla, jonów acetylowych i metalicznego rodu [44c]. Ponadto związki te są niestabilne *in vivo*. Surowica albuminy (HSA) została zaproponowana jako białko transportujące dla karboksylanów rodowych [200].

Ponieważ zauważono, że związki o właściwościach antynowotworowych wiążą się głównie z DNA, szczególnie uważnie badano oddziaływanie soli rodu z zasadami purynowymi i nukleozydami [201]. Pochodne rodu(II) wykazują szczególnie duże powinowactwo do adeniny (Rys. 79, [202a–202c]). Zmieszanie roztworu soli rodu z adeniną powoduje natychmiastową zmianę koloru próbki z zielonego na fioletowy, będącą wynikiem zastąpienia fragmentów acylowych (zawierających tlen) atomami azotu. Adenina kompleksuje głównie za pomocą atomów N7 i N1. Guanina (Rys. 79) w przeciwieństwie do adeniny posiada umiarkowaną aktywność w stosunku do soli rodu(II). Tłumaczone jest to odpychaniem pomiędzy karboksylowymi fragmentami soli rodu i egzocyklicznym atomem tlenu zasady. Początkowo badacze wyciągnęli mylne wnioski, jakoby guanina nie oddziaływała z solami rodu w ogóle [203]. Badania rentgenograficzne wykonane dla

http://www.rcin.org.pl

kompleksów zbudowanych z guanainy i Rh_2AcO_4 jednoznacznie potwierdziły jednak kompleksowanie zasady ze związkami dirodowymi [204a, 204b].

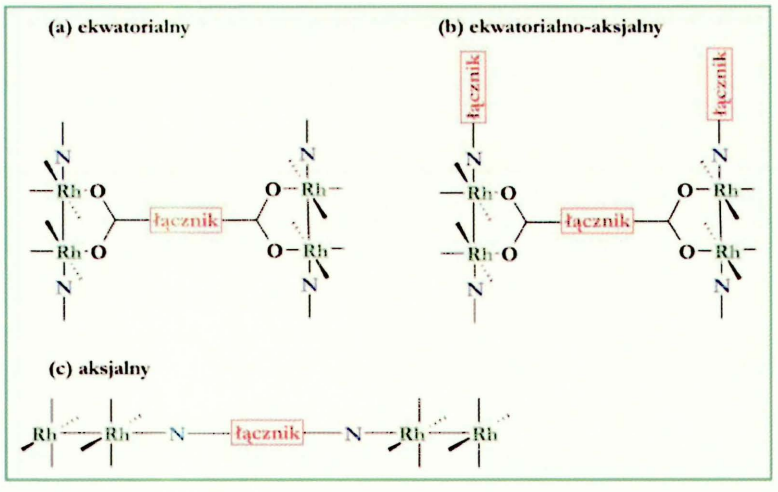


Rys. 79. Struktura adeniny i guaniny.

Badania dotyczące kompleksowania zasad purynowych z solami rodu(II) doprowadziły do ogólnego wniosku, że ligandy te kompleksują głównie w pozycjach ekwatorialnych (mostkowych), zastępując fragmenty karboksylowe. Proponowany mechanizm działania zakłada przyłączenie zasady w pozycji aksjalnej, a następnie przegrupowanie do położenia ekwatorialnego. Prowadzono również badania nad kompleksami soli rodu(II) i nukleotydów adeninowych, jednak nie udało się w tym wypadku wydzielić produktów [202a]. Dowiedziono, że oddziaływania pomiędzy związkami dirodowymi i DNA zachodzą najprawdopodobniej przez kowalencyjne połączenia łączące obydwie nitki DNA [205].

4.3. Struktury supramolekularne konstruowane z jednostek dirodowych

Sole rodu(II) połączone cząsteczkami organicznymi pełniącymi funkcje tzw. łączników tworzą struktury supramolekularne jedno i dwuwymiarowe o różnej budowie i kształtach (tuby, pętle, kwadraty, trójkąty, helisy, „kieszonki", „wnęki", nanodruty itp.). Cząsteczki łączników mogą zajmować pozycje aksjalne i ekwatorialne. Jako tzw. łączniki stosuje się aniony polikarboksylanowe, polinitryle i polipirydyle. Rys. 80 przedstawia kombinacje możliwych połączeń związków dirodowych i cząsteczek organicznych tworzących struktury supramolekularne.



Rys. 80. Trzy główne typy połączeń sól rodu(II)-łącznik.

http://www.rcin.org.pl

Powstające w ten sposób oligomery oraz struktury w kształcie sieci są zwykle obojętne chemicznie, jednak możliwość zastosowania różnych ligandów organicznych przy ich konstruowaniu sprawia, że możliwe jest wpływanie na właściwości elektrochemiczne i magnetyczne otrzymywanych struktur. Struktury supramolekularne spełniają funkcję gospodarza dla cząsteczek gościa o różnej wielkości.
Ciekawy przykład zastosowana tzw. trójkątów i kwadratów supramolekularnych podają Cotton i współpracownicy [206]. Opisują oni zdolność tego typu związków do zmiany („przełączania") powinowactwa w stosunku do różnych jonów. Molekularne trójkąty i kwadraty są szeroko opisywane w literaturze chemicznej [207, 198]. Reakcja odpowiednich soli rodu(II) i porfiryn stwarza możliwość konstruowania molekularnych „pudełek" posiadających rozbudowane właściwości fotochemiczne i właściwości redoks [208]. Kombinacja jednostek dirodowych i cząsteczek łączników np. anionów szczawianowych połączonych aksjalnie i ekwatorialnie prowadzi do otrzymania struktur w kształcie tub [209]. Zastąpienie jonów szczawianowych anionami malonianowymi powoduje powstanie struktury o kształcie pętli [209] Z kolei zastosowanie 1,4-dicyjanobenzenu jako łącznika sprawia, iż preferowana staje się struktura w kształcie tzw. dwuwymiarowego arkusza. Poprzez zmianę proporcji reagentów można wpływać na budowę powstających makrocząsteczek.

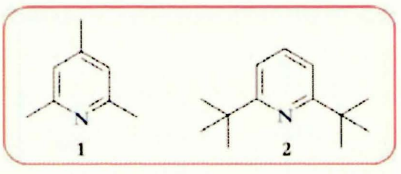
http://www.rcin.org.pl

IV. BADANIA WŁASNE I DYSKUSJA WYNIKÓW

1. Związki heteroaromatyczne

1.1. Wprowadzenie

Wcześniejsze badania prowadzone w zespole XVI IChO PAN pokazały, że pirydyna i pikoliny tworzą addukty zarówno z tetraoctanem, jak i tetratrifluorooctanem rodu(II). Kompleksowanie przez pirydynowy atom azotu w powyższej grupie związków powoduje przesunięcie odpowiadającego mu sygnału ^{15}N MRJ o około -50 do -75 ppm. Analogiczne eksperymenty kompleksowania wykonane dla 2,4,6-trimetylopirydyny **1** i 2,6-di*tert*-butylopirydyny **2** pokazały, że ligand **1** tworzy addukty wyłącznie z Rh_2TFA_4 (dla Rh_2AcO_4 nie obserwowano kompleksowania), natomiast pochodna pirydyny **2** nie tworzy adduktów z żadną z powyższych soli rodu.

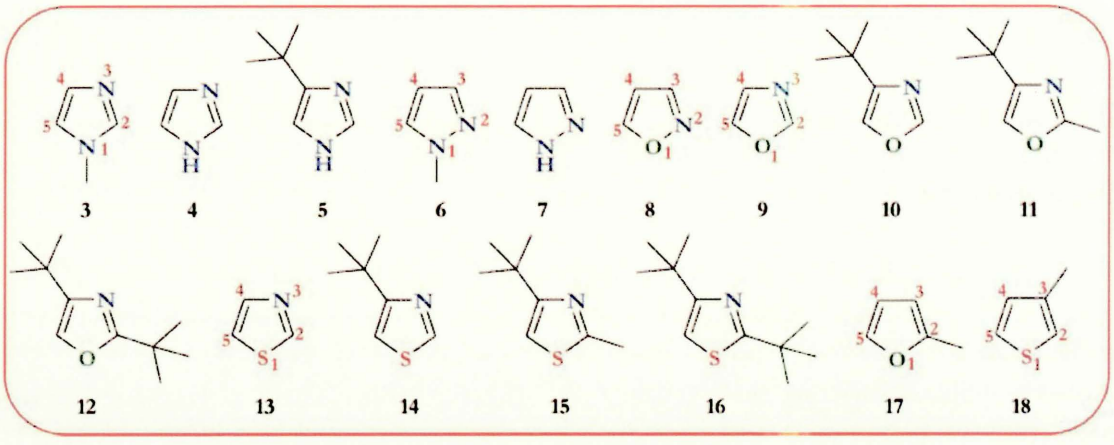


Rys. 81. Struktury pochodnych pirydyny **1** i **2**.

Takie wyniki sugerują, że przez wprowadzenie dużych objętościowo podstawników w sąsiedztwie atomu azotu możliwe jest zablokowanie miejsca przyłączania jednostki rodowej. Spostrzeżenie to nasuwa pytanie, czy przez modyfikację struktury odpowiednich ligandów możliwa jest zmiana preferowanego miejsca przyłączenia jednostki dirodowej na inne, mniej uprzywilejowane, tzn. czy można sprawić, by w obecności atomu azotu nastąpiło kompleksowanie przez inny heteroatom, np. siarkę lub tlen. Postanowiłam zbadać ten problem, używając jako modelowych ligandów wielofunkcyjnych (wieloheteroatomowych) związków aromatycznych, czyli azoli: 1,2- i 1,3-oksazoli oraz 1,3-tiazoli (**8**–**16**, Rys. 82). Jako związków porównawczych użyłam pochodnych tiofenu i furanu (**17**, **18**).

Poszczególne pochodne każdej grupy różnią się między sobą rodzajem oraz liczbą podstawników w pierścieniu. Grupy metylowe i *tert*-butylowe wprowadzane były do cząsteczek w taki sposób, by można było obserwować stopniowe przesłanianie atomu azotu przez podstawniki. Oprócz wymienionych związków przebadałam również kilka pochodnych imidazolu i pirazolu (**3**–**7**). Tego typu cząsteczki charakteryzują się obecnością dwóch różnych atomów azotu, określanych jako atomy typu pirydynowego i pirolowego. Przesłanką do zbadania tej grupy związków był wynik uzyskany dla mieszaniny soli rodu(II) i 1-metylopirolu, w której nie obserwowano kompleksowania (na widmach ^1H, ^{13}C i ^{15}N MRJ wykonanych w $CDCl_3$ nie było widocznych żadnych zmian w położeniach sygnałów). Brak reakcji ze związkiem rodowym dowodzi odporności pirolowego atomu azotu na kompleksowanie w warunkach tego eksperymentu. W związku z tym, że kompleksowanie z całą pewnością zachodzi w cząsteczkach zawierających atomy azotu typu pirydynowego, chciałam zbadać wzajemną konkurencyjność tych centrów w obrębie jednej cząsteczki.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 82. Struktury badanych ligandów heteroaromatycznych.

W trakcie prowadzenia badań okazało się również, że w celach porównawczych użyteczne byłoby zbadanie kompleksowania dwóch heteroaromatycznych związków modelowych podobnych do azoli, lecz nie zawierających atomów azotu, czyli pochodnych furanu i tiofenu (**17** i **18**).

Pomimo faktu, że parametry MRJ większości wyżej wymienionych pochodnych są dostępne w literaturze, w celu uzyskania danych zarejestrowanych w tych samych warunkach eksperymentalnych zarówno dla ligandów, jak i ich adduktów, powtórzyłam wszystkie pomiary jeszcze raz, stosując $CDCl_3$ jako rozpuszczalnik. Przypisań sygnałów dokonałam na podstawie widm korelacyjnych $^{13}C,\{^1H\}$ gHSQC i $^{13}C,\{^1H\}$ gHMBC. Skorelowałam również eksperymentalne przesunięcia ^{13}C MRJ z wartościami obliczonymi dla niektórych azoli[†]. Pomiędzy parametrami eksperymentalnymi i teoretycznymi istnieje liniowa zależność, potwierdzająca prawidłowość przypisań; najlepsze dopasowanie parametrów ^{15}N MRJ uzyskałam dla $y=(0.94\pm0.0)x+(1.9\pm3)$, $n=23$, $r^2=0.994$, $RMS=1.8$, natomiast najlepszą zgodność parametrów ^{13}C dla $y=(1.0\pm0.02)x+(13.2\pm2.2)$, $n=7$, $r^2=0.999$, $RMS=2.9$, gdzie n oznacza ilość punktów eksperymentalnych, a x i y odpowiednio parametry policzone i eksperymentalne. Obydwa zestawy danych charakteryzujące substraty **3–18** zestawiłam w tabelach 2, 3 i 4.

W dalszym toku tej części pracy scharakteryzuję krótko widma MRJ wolnych ligandów, a następnie przejdę do omówienia wyników badań uzyskanych dla adduktów. Omówienie wyników rozpocznę od pochodnych imidazolu, a skończę na grupie związków tiazolowych.

Badania prowadziłam głównie przy pomocy spektroskopii MRJ. Typowy eksperyment polegał na miareczkowaniu soli rodu w probówce MRJ roztworem liganda. Kluczowe znaczenie przy identyfikacji miejsca kompleksowania w azolach miała spektroskopia azotu ^{15}N. Jako technikę pomocniczą zastosowałam również pomiary absorpcji w świetle widzialnym (UV-Vis). W niektórych przypadkach wspomagałam się obliczeniami wykonanymi przez dr Bociana.

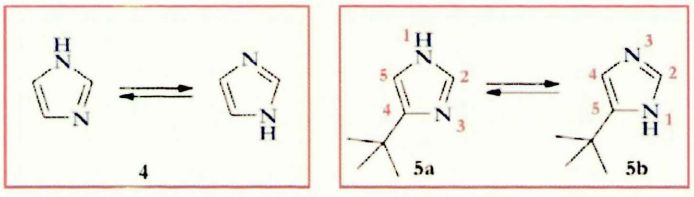
[†] Obliczenia parametrów spektralnych dla związków **3–16** zostały wykonane przez dr Wojciecha Bociana przy pomocy pakietu Gaussian. Geometria struktury ligandów została zoptymalizowana za pomocą funkcjonału hybrydowego B3LYP z bazą 6-311+G(2d,p). Wartości δ obliczono metodą GIAO/B3LYP/6-311+G(2d,p) zakładając obecność rozpuszczalnika ($CDCl_3$, model IEF PCM).

http://www.rcin.org.pl

Spektroskopia MRJ ligandów

Widmo ^{1}H imidazolu **3** składa się z trzech sygnałów pochodzących od atomów wodoru pierścienia pięcioczłonowego i jednego sygnału grupy *N*-metylowej. Na widmie ^{15}N widoczne są dwa sygnały: -220.0 ppm (atom pirolowy N1) i -125.2 ppm (atom pirydynowy N3). Należy zauważyć, że pomiędzy położeniami sygnałów atomów N1 i N3 istnieje różnica rzędu 100 ppm.

Zjawisko wymiany atomu wodoru NH w ligandach **4** i **5** powoduje, że występują one postaci dwóch tautomerów (Rys. 83). Oba tautomery imidazolu **4** są identyczne, podczas gdy tautomery **5a** i **5b** są różnymi cząsteczkami. Procesy tautomeryczne redukują liczbę sygnałów (**4**) lub powodują uśrednienie przesunięć chemicznych (**5**). Widmo ^{1}H imidazolu **4** składa się z sygnału atomu H2 i jednego sygnału atomów H4/H5. Przy około 13 ppm znajduje się sygnał protonu NH. Sygnał atomu azotu występuje przy -173.5 ppm. Wygląd widma nie zmienia się nawet po obniżeniu temperatury pomiaru (do 253 K). Na widmie ^{15}N CP-MAS NMR imidazolu **4** widoczne są dwa sygnały ^{15}N, przy -210.0 i -138.0 ppm. Widmo ^{15}N MRJ związku **5** składa się z dwóch sygnałów o praktycznie identycznych położeniach: -177.4 oraz -172.4 ppm. Parametry te wyraźnie potwierdzają obecność wymiany protonu, gdyż w normalnej sytuacji położenia sygnałów atomów azotu pirydynowego i pirolowego powinny być zdecydowanie różne (jak w **3**).



Rys. 83. Tautomery ligandów **4** i **5**.

Dla obydwu form substratu **5** obliczone zostały parametry MRJ. Teoretyczne wartości $\delta(^{15}N)$ charakteryzujące atomy NH1 wynoszą odpowiednio dla tautomerów **5a** i **5b** -247.0 oraz -243.4 ppm, podczas gdy wartości charakteryzujące atomy N3 są o około 100 ppm mniejsze: -134.8 ppm dla **5a** oraz -139.7 ppm dla **5b**. Analogiczne obliczenia wykonane dla pochodnej **4** pokazały, że teoretyczne wartości przesunięć ^{15}N atomów NH1 i N3 wynoszą -252.6 ppm i -137.1 ppm (wartości nieskalowane), podczas gdy pomiary ^{15}N CP-MAS NMR dały wartości odpowiednio -210.0 i -138.0 ppm.

Na widmach ^{1}H MRJ pochodnych oksazolowych i tiazolowych **9–16** znajdują się trzy sygnały (protonów pierścieniowych i podstawników metylowych bądź *tert*-butylowych). Sygnały charakteryzujące atomy azotu związków **9–12** położone są przy około -130 ppm, zaś sygnały pochodnych tiazolowych **13–16** znajdują się przy około -60 ppm.

http://www.rcin.org.pl

Tab. 2. Eksperymentalne wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (w nawiasie) i ^{15}N MRJ dla ligandów **3–16** [ppm].

Imidazole

	NH1/NCH$_3$(1)	CH2	N3	CH4/C4	CH5	CH$_3$/*t*-Bu
3	-220.0	7.43 (137.5)	-125.2	7.06 (129)	6.88 (120.2)	3.69 (33.2) NCH$_3$
4	-173.5	7.79 (135.2)	-173.5	7.16 (121.6)	7.16 (121.6)	-
4[a]	-210.0	-	-138.0	-	-	-
5	-177.4/-172.4	7.56 (134.5)	-177.4/172.4	(146.4)	6.77 (115.4)	1.31 (30.3) C(CH$_3$)$_3$

Oksazole

	N3	CH2	CH4/C4	CH5	CH$_3$/*t*-Bu
9	-125.3	7.92 (151.2)	7.17 (126.7)	7.70 (138.8)	-
10	-122.1	7.77 (150.7)	(150.0)	7.26 (131.7)	1.24 (29.2) C(CH$_3$)$_3$, (30.7) C(CH$_3$)$_3$
11	-129.6	(161.0)	(150.4)	7.19 (131.2)	2.42 (13.9) CH$_3$; 1.25 (29.1) C(CH$_3$)$_3$, (30.6) C(CH$_3$)$_3$
12	-133.3	(170.5)	(150.1)	7.16 (130.5)	1.23 (29.3) C(CH$_3$)$_3$(4), (30.8) C(CH$_3$)$_3$(4) 1.34 (28.7) C(CH$_3$)$_3$(2), (33.6) C(CH$_3$)$_3$(2)

Tiazole

13	-61.4	8.87 (152.8)	7.97 (143.5)	7.41 (118.6)	-
14	-56.7	8.76 (152.1)	(167.5)	6.95 (110.1)	1.38 C(CH$_3$)$_3$
15	-61.9	(164.8)	(166.5)	6.69 (109.5)	2.68 (19.2) CH$_3$; 1.32 (30.0) C(CH$_3$)$_3$, (34.6) C(CH$_3$)$_3$
16	-63.6	(179.4)	(165.9)	6.67 (108.2)	1.31 (30.0) C(CH$_3$)$_3$(4), (34.8) C(CH$_3$)$_3$(4) 1.40 (30.9) C(CH$_3$)$_3$(2), (37.5) C(CH$_3$)$_3$(2)

[a] Oznacza wartości zmierzone za pomocą techniki CP-MAS NMR.

http://www.rcin.org.pl

Tab. 3. Obliczone wartości przesunięć chemicznych ^{13}C (w nawiasie) i ^{15}N MRJ dla wybranych ligandów [ppm].

Imidazole

	NH1/NCH$_3$(1)	CH2	N3	CH4/C4	CH5
3	-252.6	(139.2)	-137.1	(134)	(119)
4	-235.1	(142.9)	-137.1	(136.4)	(123.6)
5a	-247.0	(140.2)	-134.8	(161.0)	(113.9)
5b	-243.4	(141.1)	-139.7	(130.3)	(147.2)

Oksazole

	N3	CH2	CH4/C4	CH5
6	-140.9	(158.9)	(132.9)	(146.0)

Tiazole

10	-75.6	(162.0)	(147.4)	(127.6)

Tab. 4. Eksperymentalne i obliczone wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (w nawiasie) i ^{15}N MRJ dla ligandów **6–8** oraz **17** i **18** [ppm]. Zielonym kolorem zaznaczyłam teoretyczne parametry ^{13}C MRJ.

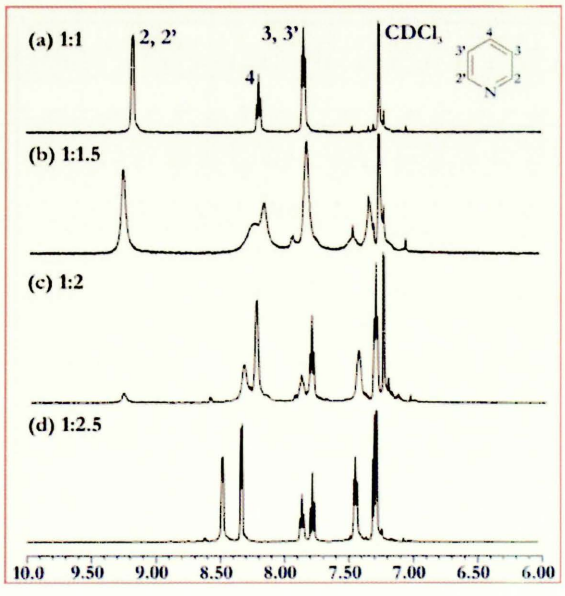
	CH3	CH4	CH5		
6	7.48 (139.1), (142.9)	6.24 (105.5), (110.3)	7.34 (129.5), (133.1)		
7	7.64 (133.6), (144.7)	6.35 (104.8), (107.7)	7.64 (133.6), (131.4)		
8	8.29 (149.0), (155.5)	6.39 (103.4), (106.2)	8.46 (157.6), (165.3)		
	CH2/C2	CH3/C3	CH4	CH5	CH$_3$
17	(152.1), (158.1)	5.96 (105.4), (109.4)	6.27 (110.3), (113.6)	7.28 (140.7), (145.4)	2.30 (13.40)
18	6.91 (120.5), (129.7)	(137.6), (143.9)	6.91 (129.2), (132.7)	7.23 (125.1), (135.1)	2.30 (15.43)

http://www.rcin.org.pl

1.2. Addukty azoli z solami rodu(II): tetraoctanem i tetratrifluorooctanem

Procedura pomiarowa dla wszystkich reagentów polegała na wykonaniu miareczkowania MRJ soli rodu(II) roztworem liganda; standardowo były przygotowywane próbki o proporcjach 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2 oraz 1:2.5. Na wszystkich widmach ^{1}H MRJ widoczne były pojedyncze zestawy sygnałów o położeniach będących średnią przesunięć chemicznych wolnego liganda i adduktu (szybka wymiana w skali czasu MRJ). Zastosowanie obniżonej temperatury okazało się w przypadku tych związków nieskuteczne i nie powodowało rozdzielenia sygnałów, jedynie ich poszerzenie. Największe wartości $\Delta\delta$ obserwowałam dla próbek 1:0.5 – w trakcie miareczkowania parametr ten zmniejszał się, co świadczyło o zwiększaniu się proporcji wolnego liganda do kompleksu w mieszaninie i przesunięciu równowagi w kierunku wolnego azolu (w przypadku braku kompleksowania $\Delta\delta$=0 ppm). Sygnały w próbkach o większej zawartości pochodnej azolowej ulegały również widocznemu poszerzeniu. Z uwagi na wyżej wymienione czynniki, a także podobieństwo w zachowaniu poszczególnych grup ligandów w obecności soli rodu, podaję parametry δ i $\Delta\delta$(^{1}H, ^{13}C i ^{15}N) MRJ jedynie dla próbek 1:0.5. Powyższy sposób przedstawiania wyników podyktowany jest również spostrzeżeniem, że w obecności nadmiaru liganda prawdopodobne jest przegrupowanie adduktu aksjalnego prowadzące do powstawania bliżej nieokreślonych adduktów ekwatorialnych. Przegrupowanie produktu zachodzi zwykle kilkanaście minut po zmieszaniu próbki. Zjawisko to ma miejsce m.in. w przypadku pochodnych **9** i **13**.

W trakcie wcześniejszych prac nad kompleksami pirydyny również obserwowano powstawanie produktów o niezdefiniowanej strukturze. Na widmach ^{1}H mieszaniny Rh_2TFA_4 i pirydyny o stechiometrii 1:0.5 i 1:1 widoczne są trzy sygnały skompleksowanego aksjalnie liganda (Rys. 84a). Dalszy dodatek pirydyny powoduje poszerzenie sygnałów, zmianę ich położeń, a w dalszej kolejności podwojenie ich liczby (Rys. 84d). Na podstawie doniesień literaturowych można wnioskować, że przemiany te związane są z tworzeniem się tzw. adduktów ekwatorialnych, w których reszta kwasu karboksylowego wymienia się na cząsteczki pirydyny. Prawdopodobnie podobny proces zachodzi w przypadku niektórych azoli.



Rys. 84. Widma ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i pirydyny o różnych proporcjach.

http://www.rcin.org.pl

Należy również zauważyć, że w przypadku Rh_2TFA_4 wszystkie reagenty są rozpuszczalne w $CDCl_3$ i skład mieszaniny odpowiada ilości dodanych odczynników. Inaczej jest dla Rh_2AcO_4, który jest słabo rozpuszczalny w $CDCl_3$, dopiero powstawanie adduktu powoduje jego przechodzenie do roztworu (w postaci kompleksu). Zatem skład roztworu może różnić się od składu wynikającego z ilości dodanych substratów.
Omawiając wyniki kompleksowania posługuję się jedynie wartościami Δδ – tam gdzie nie było możliwe obliczenie tego parametru podaję wyjątkowo wartości δ. Równocześnie w tabelach pomijam parametry Δδ charakteryzujące podstawniki metylowe i *tert*-butylowe, gdyż wpływ kompleksowania na znajdujące się w nich atomy jest praktycznie niezauważalny (w przypadkach, gdzie jest inaczej, zostanie to zaznaczone w tekście).

1.2.1. Addukty pochodnych imidazolu **3–5** oraz *N*-metylopirazolu **6**

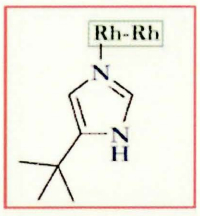
Kompleksowanie z Rh_2TFA_4

Jak już wcześniej wspomniałam, eksperyment wykonany dla *N*-metylopirolu pokazał, że atom azotu typu pirolowego nie tworzy wiązań z solami rodu(II), w przeciwieństwie do atomów azotu w pirydynie i jej pochodnych. Zatem w przypadku pochodnej **3** posiadającej zarówno grupę *N*-metylopirolową, jak i pirydynową spodziewałam się kompleksowania wyłącznie przez drugi rodzaj atomu azotu, N3. Widma azotowe kompleksów potwierdziły powyższe przypuszczenie. Dla adduktu **3**-Rh_2AcO_4 wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ wynosiły +1.8 ppm dla atomu N1 oraz -51.8 ppm dla atomu N3, natomiast dla **3**-Rh_2TFA_4 +3.6 ppm dla N1 i -62.5 ppm dla N3 (Tab. 5). Jedynie utworzenie wiązania z jednostką dirodową może być przyczyną tak dużych zmian w położeniach sygnałów pochodzących od atomów N3 (podobne wielkości parametrów $\Delta\delta(^{15}N)$ zarejestrowane zostały wcześniej dla kompleksów pirydyny i jej pochodnych).
W podobny sposób reaguje również pochodna **6**, posiadająca wyżej wymienione rodzaje atomów azotu, znajdujące się jednak obok siebie. 1-Metylopirazol **6** tworzy wiązanie z jednostką Rh_2TFA_4 wyłącznie przez niepodstawiony atom azotu N2. Parametr $\Delta\delta(^{15}N)$ dla kompleksującego atomu wynosi -73.2 ppm, podczas gdy zmiana przesunięcia chemicznego sygnału metylowanego atomu azotu N1 wynosi +1.4 ppm. Próbowałam wykonać pomiary również dla niepodstawionego *1H*-pirazolu **7**, ale nie udało mi się zarejestrować najbardziej diagnostycznych sygnałów ^{15}N dla tego adduktu. Tworzenie kompleksu z Rh_2TFA_4 zostało potwierdzone zmianą koloru roztworu oraz zmianami przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C MRJ.

W przypadku pochodnych **4** i **5**, w których obydwa atomy azotu zaangażowane są w proces wymiany atomu wodoru NH założyłam, że kompleksowanie z solą rodu spowoduje zahamowanie tego procesu. W przypadku związku **4** wymiana nie będzie miała wpływu na rodzaj tworzącego się adduktu, gdyż obydwa konformery są jednakowe (Rys. 83a), jednak w przypadku **5** teoretycznie możliwe jest powstanie dwóch różnych produktów kompleksowania (tautomery **5a** i **5b** są nierównocenne).
Struktura adduktu **5**-Rh_2TFA_4 została określona za pomocą eksperymentu NOE wykonanego w obniżonej temperaturze (273 K). Naświetlenie sygnału pochodzącego od atomów wodoru grupy *tert*-butylowej powoduje wzrost intensywności sygnałów NH (9.52 ppm) oraz CH4/CH5 (7.44 ppm). Z kolei naświetlenie sygnału atomu H2 daje odpowiedź sygnału NH. Brak reakcji sygnału NH na naświetlenie piku H4/H5 stanowi jednoznaczne potwierdzenie struktury powstającego adduktu

http://www.rcin.org.pl

jako kompleksu konformeru **5b** (**5b**-Rh_2TFA_4, Rys. 85). Wiązanie z jednostką dirodową tworzy się poprzez pirydynowy atom azotu N3.



Rys. 85. Struktura adduktu **5b**-Rh_2TFA_4.

W związku z tym, że na widmie azotowym wolnego liganda **5** występują dwa sygnały o praktycznie identycznych położeniach, nie można właściwie określić, jak zmienia się położenie tych sygnałów w addukcie. Dysponuję jednak teoretycznymi wartościami $\delta(^{15}N)$ dla tautomeru **5b** wynoszącymi: -243.3 ppm (NH1) oraz -139.7 ppm (N3). Obliczone na ich podstawie parametry $\Delta\delta(^{15}N)$ dla adduktu **5b**-Rh_2TFA_4 wynoszą +6.7 ppm dla pirolowego atomu azotu N1 oraz -62.7 ppm dla atomu N3. Wartości te potwierdzają zatem kompleksowanie przez pirydynowy atom azotu.

	Rh_2TFA_4			**Rh_2AcO_4**
	3	**4**	**5**	**3**
N1	+3.6	-13.2[b]/-5.8[c]	+6.7[c]	+1.8
CH2	0.82	8.48[a] (135.6[a])	0.74 (1.8)	0.87 (1.0)
N3	-62.5	-49.7[b]/-63.6[c]	-62.7	-51.8
C4	0.71	7.84[a] (127.9[a])	0.67 (5.9)	0.74 (0.4)
CH5	0.48	7.52[a] (116.7[a])	(-5.0)	0.34 (1.0)

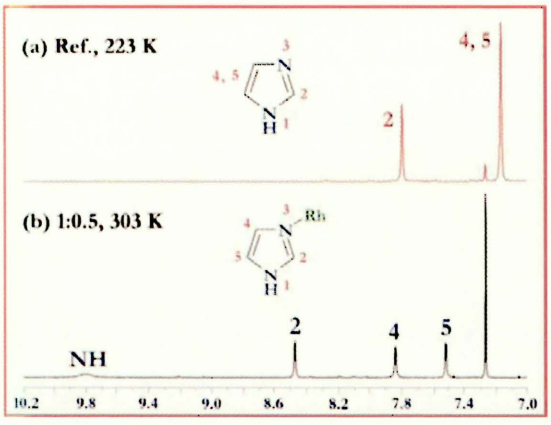
Tab. 5. Wybrane wartości $\delta(^1H$ i $^{13}C)^a$ i $\Delta\delta(^1H$, ^{13}C i $^{15}N)$ MRJ dla kompleksu **3**-Rh_2AcO_4 oraz dla adduktów Rh_2TFA_4 i ligandów **3**, **4** i **5** [ppm]. [b] Oznacza wartości $\Delta\delta$ policzone względem parametrów uzyskanych z pomiarów ^{15}N CP-MAS NMR, zaś [c] oznacza obliczone przesunięcie chemiczne. W nawiasach podałam parametry δ lub $\Delta\delta(^{13}C)$ MRJ.

Parametry $\Delta\delta$ dla adduktów pochodnych imidazolu i tetratrifluorooctanu rodu(II) zestawiłam w tabeli 5. Dla kompleksu **3**-Rh_2TFA_4 nie udało mi się zmierzyć widm ^{13}C, w związku z czym podałam tylko parametry charakteryzujące sygnały protonowe. Dla atomów wodoru i węgla adduktu **4** wyjątkowo podaję wartości przesunięć chemicznych, a nie parametry $\Delta\delta$. Spowodowane jest to niemożnością ich policzenia, gdyż na widmach wolnego liganda widoczne były sygnały o uśrednionych przesunięciach chemicznych. By zobrazować wpływ kompleksowania na wygląd widma ^1H liganda, na Rys. 86 zestawiłam widmo kompleksu **4**-Rh_2TFA_4 z widmem odniesienia imidazolu **4**. Widoczne jest, że utworzenie wiązania z solą rodu(II) powoduje przesunięcie sygnałów liganda w kierunku większych wartości δ; szczególnie wrażliwy pod tym względem jest sygnał atomu H2. Ponadto następuje zróżnicowanie sygnałów atomów H4 i H5.

W kompleksach **3** i **5** największe wartości $\Delta\delta(^1H)$ również obserwuje się dla atomów H2, czyli atomów znajdujących się obok centrum kompleksowania, parametry te nie przekraczają jednak 1 ppm (0.82 i 0.74 ppm). Na przykładzie adduktu **5** widać, że zdecydowanie bardziej zmieniają swe położenia sygnały atomów węgla. Szczególnie wrażliwe na kompleksowanie są atomy C4 i C5:

http://www.rcin.org.pl

położenie odpowiadających im pików zmienia się w stosunku do wolnego liganda odpowiednio o -5.0 i +5.9 ppm. W tabeli pominęłam parametry dla atomów grup CH_3 i *tert*-butylowej. W obydwu przypadkach zmiana położenia sygnałów protonowych podstawników jest rzędu około 0.3 ppm, z kolei w przypadku sygnałów węglowych tych grup nie obserwuje się praktycznie żadnych zmian.



Rys. 86. Widmo adduktu 1:1 **4**-Rh_2TFA_4 (b) w zestawieniu z widmem odniesienia liganda **4** (a).

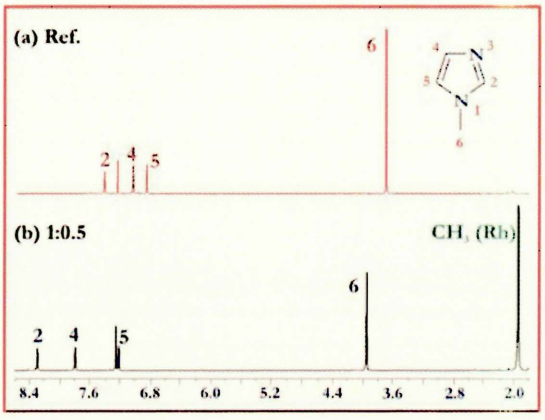
W tabeli 6 zestawiłam wartości Δδ opisujące kompleks Rh_2TFA_4 i pirazolu **6**. Prócz omówionych wyżej wartości zmian przesunięcia chemicznego ^{15}N, duże zmiany Δδ obserwuje się również dla sygnałów atomów węgla. O prawie +5 ppm zmienia się pozycja piku atomu C5, w odniesieniu do wolnego liganda. Wartości Δδ(^{13}C) opisujące pozostałe atomy węgla wynoszą +2.5 i +1.5 ppm. Rzędu 0.5 ppm są przesunięcia sygnałów na widmie ^1H adduktu **6**-Rh_2TFA_4.

Kompleksowanie z Rh_2AcO_4

Jeśli chodzi o kompleksowanie z tetraoctanem rodu(II), to spośród pochodnych imidazolowych ulegają mu związki **3** i **4**; **5** nie tworzy adduktów z Rh_2AcO_4 w zastosowanych przeze mnie warunkach eksperymentalnych. O braku kompleksowania świadczy w tym przypadku m.in. brak przechodzenia soli rodu(II) do roztworu (w trakcie miareczkowania z udziałem liganda **5** osad octanu znajdował się cały czas na dnie probówki, a roztwór był bezbarwny), w przypadku kompleksowania ciecz powinna się zabarwić. Rozpuszczanie się soli rodu a także niebieskawy kolor był widoczny dla mieszaniny Rh_2AcO_4 i **3** oraz **4**. Przykładowe widmo ^1H MRJ adduktu **3**-Rh_2AcO_4 w zestawieniu z widmem odniesienia liganda przedstawiłam na Rys. 87.
Kompleksowanie **3** z octanem rodu przez atom azotu N3 potwierdza wartość Δδ(^{15}N) wynosząca -51.8 ppm. Analogicznie do adduktów Rh_2TFA_4 największym przesunięciom na widmie ^1H ulegają sygnały atomów H2 i H4 (0.87 i 0.74 ppm). Zaskakująco małym zmianom ulegają położenia sygnałów atomów węgla, są nie większe niż 1 ppm. Dalsze miareczkowanie (próbki 1:1 i 1:1.5) powoduje stopniowe przesuwanie sygnałów na widmie ^1H w kierunku większych wartości. Niebiesko-fioletowy kolor próbki 1:1 sugeruje obecność mieszaniny adduktów 1:1 i 1:2 z przewagą kompleksu 1:1. Z kolei w próbce 1:1.5 występuje odwrotna sytuacja, mianowicie przewaga kompleksu 1:2. Powyższe obserwacje potwierdza również integracja sygnałów mieszanin (1:1.33 i 1:1.66). W próbce 1:2 – posiadającej już czerwoną barwę – powstają wyłącznie addukty 1:2

http://www.rcin.org.pl

(integracja sygnałów wynosi 1:2.15). Na widmie ^1H widoczny jest również powrót sygnałów w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych.



Rys. 87. Widmo adduktu 1:1 **3**-Rh_2AcO_4 (b) w zestawieniu z widmem odniesienia liganda **3** (a).

Badałam również proces formowania się adduktu Rh_2AcO_4 i pochodnej pirazolu **6**. Dane charakteryzujące kompleks 1:1 zamieściłam w tabeli 6. Nie dysponuję niestety wartościami azotowymi, jednak kompleksowanie liganda **6** potwierdzają m.in. parametry odczytane z widm ^1H i ^{13}C MRJ. Położenie sygnałów atomów C3 i C5 zmienia się o około +3 ppm. Wartości $\Delta\delta(^1H)$ są tradycyjnie mniejsze i sytuują się na poziomie 0.5 ppm.

	Rh_2AcO_4	**Rh_2TFA_4**
	6	**6**
N1	-	+1.4
N2	-	-73.2
CH3	0.64 (3.1)	0.62 (2.5)
CH4	0.36 (0.8)	0.51 (1.5)

Tab. 6. Wartości $\Delta\delta(^1H, ^{13}C$ i $^{15}N)$ MRJ dla adduktów **6**-Rh_2AcO_4 i **6**-Rh_2TFA_4 [ppm]. W nawiasach podałam parametry $\Delta\delta(^{13}C)$.

1.2.2. Addukty pochodnych oksazolu **9–12**

Kompleksowanie z Rh_2AcO_4

Wstępne badania pokazały, że jedynie pochodne **9** i **10** reagują z tetraoctanem rodu(II). Zarejestrowane dla adduktu **9**-Rh_2AcO_4 widmo ^{15}N pokazuje zmianę położenia sygnału azotowego, wynoszącą około -44 ppm. Jest to bezpośredni dowód kompleksowania tego liganda z Rh_2AcO_4. Dla adduktu pochodnej **10** nie udało mi się zmierzyć widma azotowego, jednak zmiana koloru próbki jednoznacznie wskazuje na tworzenie się kompleksu (sama sól rodu nie rozpuszcza się bowiem w $CDCl_3$, a ligand jest bezbarwny). Dla mieszanin Rh_2AcO_4 i oksazoli **11** i **12** nie obserwowałam przechodzenia soli rodu do roztworu.
Powyższe spostrzeżenia świadczą o tym, że w przypadku tetraoctanu rodu(II), aby uniemożliwić komplekoswanie przez atom azotu i tym samym kompleksowanie liganda w ogóle, wystarczające jest

http://www.rcin.org.pl

wprowadzenie do cząsteczki azolu grup *tert*-butylowej i metylowej. Brak kompleksowania z Rh_2AcO_4 w przypadku **11** i **12** przemawia również za tym, iż w przypadku **10** addukt tworzy się przez koordynację atomu azotu a nie tlenu. Zatem w kompleksach tetraoctanu rodu(II) i oksazoli nie obserwuje się zmiany miejsca przyłączania jednostki dirodowej (z azotu na tlen) a zawada przestrzenna wokół atomu azotu uniemożliwia powstawanie jakiegokolwiek adduktu.

W tabeli 7 zestawiłam parametry Δδ charakteryzujące addukty o stechiometrii 1:1 Rh_2AcO_4 i oksazoli **9** i **10**. Ciekawe jest, że protonowe wartości zmiany przesunięcia chemicznego dla kompleksu **9**-Rh_2AcO_4 są większe od węglowych, natomiast w addukcie **10**-Rh_2AcO_4 jest odwrotnie. Generalnie parametry te nie przekraczają 1 ppm, wyjątek stanowi atom C2 kompleksu **10**-Rh_2AcO_4 dla którego $\Delta\delta(^{13}C)$ wynosi +1.7 ppm.

Dalsze miareczkowanie niepodstawionego oksazolu **9** powoduje poszerzenie sygnałów i ich nieznaczne przesuwanie w kierunku większych wartości. Począwszy od próbki 1:1.5 obserwuje się wytrącanie czerwonego osadu będącego głównym produktem kompleksowania (prawdopodobnie adduktu 1:2). Z kolei w przypadku liganda **10** położenia sygnałów na widmach ^1H próbek 1:1-1:2.5 nie ulegają dużym zmianom, widoczne jest tylko nieznaczne poszerzenie sygnałów. W próbce o stechiometrii 1:1.5 pojawia się czerwona zawiesina.

	Rh_2AcO_4		**Rh_2TFA_4**			
	9	**10**	**9**	**10**	**11**	**12**
N3	-43.8	-	-37.8	-48.8	-50.4	+2.4
CH2/C2	0.96 (-0.1)	0.42 (1.7)	0.98 (2.3)	0.67 (5.2)	(6.3)	(0.7)
CH4/C4	0.84 (0.0)	(0.8)	0.76 (-0.7)	(0.7)	(1.8)	-0.4
CH5	0.40 (-0.1)	0.25 (0.9)	0.53 (1.1)	0.54 (2.6)	0.47 (2.7)	0.04 (0.5)

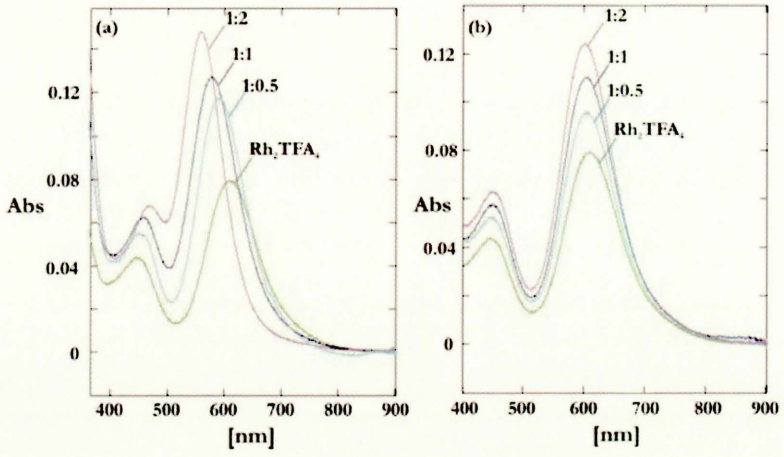
Tab. 7. Wartości $\Delta\delta(^1H, ^{13}C$ i $^{15}N)$ MRJ dla adduktów **9**-Rh_2AcO_4 i **10**-Rh_2AcO_4 oraz dla kompleksów Rh_2TFA_4 i pochodnych oksazolu **9–12** [ppm]. W nawiasach podałam wartości $\Delta\delta(^{13}C)$.

Kompleksowanie z Rh_2TFA_4

O wiele ciekawsze wyniki uzyskałam dla azoli i fluorowej soli rodu. Wszystkie ligandy ulegają tu kompleksowaniu. Dla pochodnych **9**, **10** i **11** obserwuje się na widmach ^{15}N duże zmiany w położeniach sygnałów azotowych, bezsprzecznie świadczące o kompleksowaniu przez ten atom – wynoszą one odpowiednio -37.8, -48.8 i -50.4 ppm. Dodatnia wartość $\Delta\delta(^{15}N)$ dla pochodnej azolowej **12** – wynosząca +2.4 ppm – sugeruje brak kompleksowania przez atom azotu. Różne od zera parametry Δδ dla pozostałych atomów (Tab. 7) pozwalają przypuszczać, że addukt **12**-Rh_2TFA_4 jednak powstaje, prawdopodobnie z solą rodu związaną przez atom tlenu. Na takie kompleksowanie liganda **12** wskazywałyby pomiary spektroskopii absorpcyjnej UV-Vis wykonane dla oksazoli **10**, **11** i **12**. Na Rys. 88 zestawiłam wyniki z pomiarów w świetle widzialnym przeprowadzonych dla pochodnych **10** i **12**, czyli związków kompleksujących przez różne heteroatomy.

Roztwór Rh_2TFA_4 w $CDCl_3$ daje jedno wyraźne pasmo w zakresie światła widzialnego przy 608 nm (ε=123). Na podstawie widm MRJ wiadomo jest, że ligand **10** z całą pewnością tworzy kompleks z udziałem atomu azotu. Wykonane dla niego miareczkowanie w UV-Vis dało następujące rezultaty: mieszanina Rh_2TFA_4 i **10** o stechiometrii 1:0.5 (niebieski kolor) absorbuje przy 590 nm, natomiast dodanie sumarycznie dwóch równoważników liganda powoduje przesunięcie pasma absorpcji do 557 nm (ε=230). Próbka 1:2 miała fioletowy kolor.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 88. Widma UV-Vis dla adduktów **10**-Rh_2TFA_4 (a) oraz **12**-Rh_2TFA_4 (b).

Wyżej opisana tendencja zmian widoczna jest również na widmach wykonanych dla azolu **11**: niebieski roztwór o stechiometrii 1:0.5 posiada pasmo absorpcji przy 598 nm, natomiast fioletowy roztwór 1:2 absorbuje przy 585 nm (ε=198). Sugerując się wcześniejszymi wynikami badań dotyczących amin przypuszczam, że zmiany kolorów poszczególnych mieszanin odpowiadają powstającym w nich adduktom: kolor niebieski charakteryzuje kompleks 1:1, zaś kolor fioletowy pochodzi od adduktu 1:2 lub mieszaniny adduktów 1:1 i 1:2.

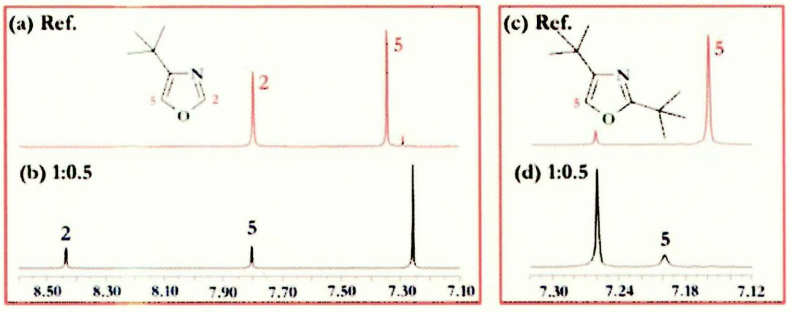
Mieszanina o stechiometrii 1:2 soli rodu(II) i liganda **12** charakteryzuje się z kolei zieloną barwą i daje pasmo absorpcji przy 606 nm. Położenie tego pasma nie zmienia sie w czasie miareczkowania, wzrasta jedynie jego intensywność. Wynik ten wskazuje na kompleksowanie **12**, a ponieważ w tworzeniu wiązania nie uczestniczy atom azotu (co wiadomo z pomiarów ^{15}N MRJ), w jego tworzenie musi być zaangażowany atom tlenu.

W celu porównawczym wykonałam pomiary UV-Vis dla metylofuranu **17**. Ligand ten zachowuje się w czasie miareczkowania podobnie do **12**. Mieszanina ma kolor zielononiebieski a pasmo absorpcji nie zmienia swojego położenia w czasie miareczkowania. Dla mieszaniny 1:2 soli rodu i liganda **17** pasmo absorpcji widoczne było przy 607 nm (ε=137). Zmiany położeń sygnałów ^1H i ^{13}C MRJ w czasie miareczkowania dowodzą kompleksowania tego liganda. Na podstawie tych wyników wnioskuję, że możliwe jest wiązanie Rh_2TFA_4 poprzez furanowy atom tlenu.

Podsumowując powyższe rozważania, pochodne **9**, **10** i **11** tworzą kompleksy z Rh_2TFA_4 przez atom azotu, natomiast cząsteczka **12** kompleksuje za pomocą atomu tlenu. Zatem w celu przełączenia miejsca kompleksowania z Rh_2TFA_4 w serii oksazoli, konieczne jest wprowadzenie do cząsteczki dwóch dużych objętościowo podstawników, typu grup *tert*-butylowych.

Na rysunku 89 przedstawiłam fragmenty widm ^1H MRJ wybranych adduktów powstających przez kompleksowanie różnych atomów (azotu (b) i tlenu (d)).

http://www.rcin.org.pl



Rys. 89. Fragmenty widm ^{1}H MRJ adduktów 1:1: **10**-Rh_2TFA_4 (b) i **12**-Rh_2TFA_4 (d), w zestawieniu z widmami odniesienia wolnych ligandów (a, c).

W trakcie wykonywania miareczkowania MRJ dla **9** zaobserwowałam, że nadmiar liganda w roztworze (próbka 1:2) prowadzi do powstawania produktów ekwatorialnych, co objawia się m.in. podwojeniem liczby sygnałów na widmie ^{1}H oraz zmianą ich położeń. Zmiany te następują po upływie około 15 minut od przygotowania próbki. Widmo ^{19}F MRJ składa się z kilku sygnałów, co jednoznacznie potwierdza przegrupowanie w jednostce dirodowej, prowadzące do nierównocenności grup CF_3. Powstawanie produktów przegrupowanych widoczne było jedynie w przypadku niepodstawionego substratu; podobne zjawisko miało miejsce w przypadku mieszaniny Rh_2TFA_4 i tiazolu **13** (opis poniżej).

Analizując zmiany położeń sygnałów pozostałych atomów obecnych w cząsteczkach ligandów **9–12** można zauważyć, że bardzo wrażliwa na zmiany wywołane kompleksowaniem jest sąsiednia grupa w pozycji 2 (CH2 lub C2), a szczególnie jej atom węgla (Tab. 7). Wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ dla atomu C2 niepodstawionego azolu **9** wynosi +2.3 ppm. Wprowadzenie dużego objętościowo podstawnika w pozycję 4 powoduje wzrost wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ do +5.2 ppm w addukcie pochodnej **10**. Z kolei w kompleksie związku **11** posiadającego dodatkowo podstawnik metylowy w pozycji 2 parametr ten wzrasta do +6.3 ppm. Wzrost wartości $\Delta\delta$ wraz ze zwiększeniem zatłoczenia wokół atomu azotu (dla pochodnych **9–11**) widoczny jest także na widmach azotowych. Dla pozostałych atomów węgla również obserwuje się wzrostowy trend parametrów $\Delta\delta$, aczkolwiek wartości te są już znacznie mniejsze (Tab. 7). Na widmach ^{1}H MRJ podobnego efektu się nie obserwuje. Dla liganda **12** widoczne jest zdecydowane zmniejszenie wszystkich wartości $\Delta\delta$, co związane jest z innym sposobem kompleksowania lub też przesunięciem równowagi w kierunku wolnego liganda. Dalsze miareczkowanie w przypadku ligandów **9**, **10** i **11** – dla próbek 1:1 – nie powoduje większych zmian w położeniach sygnałów protonowych. Przesunięcia sygnałów na widmach ^{1}H widoczne są dopiero począwszy od próbek o stechiometrii 1:1.5. Dla roztworów zawierających zwiększone ilości ligandów można było również zaobserwować pewne poszerzenie sygnałów na widmach. Podczas miareczkowania związku **12** nie obserwowałam w kolejnych próbkach większych zmian w położeniach poszczególnych sygnałów.

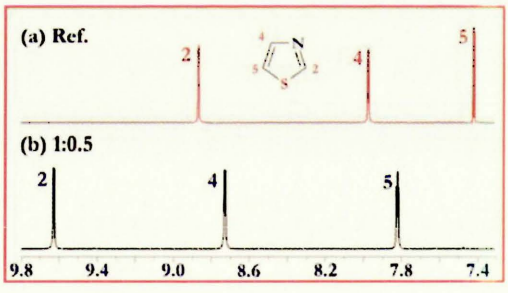
W ramach prac nad kompleksowaniem Rh_2TFA_4 i **9–12** wykonałam również pomiary MRJ dla związku podobnego strukturalnie do oksazoli, izoksazolu **8**, w którym atomy azotu i tlenu zajmują sąsiednie pozycje. Ligand ten kompleksuje z solą rodu przez atomu azotu, aczkolwiek nie udało się dla jego adduktu zmierzyć widma ^{15}N MRJ, które by to potwierdziło. Na taki sposób kompleksowania wskazują m.in. wartości $\Delta\delta(^{1}H$ i $^{13}C)$, a także niebieski kolor próbki. Wartości zmiany przesunięcia chemicznego dla atomów wodoru wynoszą od 0.64 do 0.68 ppm. Położenie sygnału atomu C4 zmienia się natomiast o +2.0 ppm.

http://www.rcin.org.pl

1.2.3. Addukty pochodnych tiazolu **13–16**

Kompleksowanie z Rh_2AcO_4

Spośród pochodnych tiazolowych kompleksowaniu z tetraoctanem rodu(II) ulega jedynie niepodstawiony ligand **13**. Dla pozostałych cząsteczek z serii nie obserwowałam reakcji z tetraoctanem rodu(II) (brak rozpuszczania soli rodu w $CDCl_3$, bezbarwny roztwór). Zatem w przypadku podstawionych tiazoli w celu zablokowania kompleksowania z Rh_2AcO_4 wystarczająca jest obecność jednego dużego objętościowo podstawnika występującego w sąsiedztwie atomu azotu. Analogicznie do pochodnych oksazolu, tworzenie adduktów z tetraoctanem rodu(II) zachodzi wyłącznie przez atom azotu, nie obserwuje się tu *S*-kompleksowania, tak jak wcześniej nie występowało *O*-kompleksowanie.
Wartości zmiany przesunięcia chemicznego dla adduktu **13**-Rh_2AcO_4 o stechiometrii 1:1 zestawiłam w tabeli 8. Bezpośrednim dowodem na kompleksowanie tiazolu **13** jest oczywiście wartość $\Delta\delta(^{15}N)$ wynosząca -52.3 ppm. Tak duża zmiana położenia sygnału azotowego może być wyłącznie wynikiem utworzenia wiązania Rh-N. Zmiany położeń innych sygnałów nie są tak spektakularne. Przykładowo o 0.76 ppm przesuwają się sygnały pochodzące od atomów H4 i H5. Na widmie ^{13}C MRJ najbardziej wrażliwy na kompleksowanie jest sygnał atomu C2, którego położenie zmienia się o +2.6 ppm. Dalsze miareczkowanie nie wpływa na pozycje poszczególnych sygnałów na widmach ^1H MRJ. Przesunięcie sygnałów w kierunku mniejszych wartości widoczne jest dopiero na widmie protonowym próbki 1:2 .
Na Rys. 90 przedstawiłam widmo ^1H MRJ kompleksu 1:1 **13**-Rh_2AcO_4 w zestawieniu z widmem odniesienia wolnego liganda.



Rys. 90. Widmo ^1H MRJ adduktu 1:1 **13**-Rh_2AcO_4 (b) w zestawieniu z widmem odniesienia liganda (a).

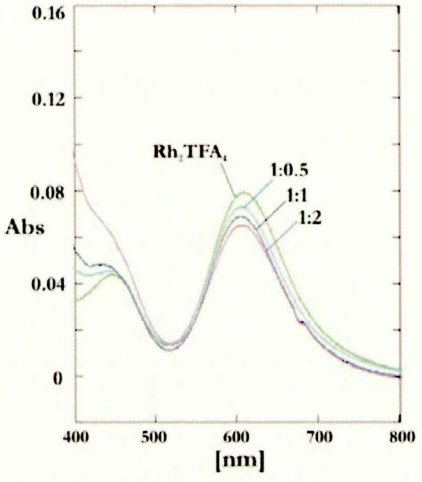
Kompleksowanie z Rh_2TFA_4

W przeciwieństwie do tetraoctanu rodu(II) kompleksowaniu z Rh_2TFA_4 ulegają wszystkie pochodne tiazolu. Analogicznie do oksazolu **9**, tiazol **13** tworzy z solą rodu produkt przegrupowany. Efekt ten występuje w obecności nadmiaru liganda (próbka 1:2) i objawia się zwiększeniem liczby sygnałów na widmach ^1H i ^{19}F MRJ. Duże wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ dla ligandów **13** i **14** dowodzą kompleksowania przez atom azotu, parametry te wynoszą odpowiednio -61.9 oraz -63.1 ppm. W przypadku tiazoli **15** i **16** zmiany w położeniach sygnałów azotowych są znacznie mniejsze, wynoszą -5.9 oraz +0.4 ppm. Dowodzi to zatem w ich przypadku braku kompleksowania przez atom azotu. Ponieważ jednak wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ dla **15** i **16** są różne od zera można domniemywać, że addukty

http://www.rcin.org.pl

z Rh_2TFA_4 powstają poprzez drugi z heteroatomów obecny w pierścieniu. Ponownie w celu potwierdzenia rzeczywistego udziału heteroatomu czyli, w tym przypadku atomu siarki, zastosowałam spektroskopię UV-Vis.

Miareczkowanie w świetle widzialnym wykonałam dla mieszaniny Rh_2TFA_4 i ligandów **14**, **15** oraz **16**. Roztwór soli rodu i tiazolu **14** o stechiometrii 1:0.5 ma niebieski kolor i daje pasmo absorpcji przy 592 nm. Próbka 1:2, o fioletowej barwie, absorbuje przy 570 nm (ε=173). Z kolei roztwory pochodnych **15** i **16** zachowują się inaczej. Analogicznie do kompleksu oksazolu **12** charakteryzują się zielonkawym kolorem. Pasmo absorpcji dla adduktu **15**-Rh_2TFA_4 znajduje się przy 601 nm, natomiast pasmo odpowiadające kompleksowi **16**-Rh_2TFA_4 położone jest przy 600 nm. Zbiorczy wykres z miareczkowania dla drugiego liganda przedstawiłam na Rys. 91.



Rys. 91. Widmo UV-Vis dla adduktu **16**-Rh_2TFA_4.

W celu porównawczym, a także w celu potwierdzenia rzeczywistego zaangażowania atomu siarki w tworzenie wiązania Rh-S wykonałam podobne pomiary UV-Vis dla metylotiofenu **18**. Dla mieszaniny 1:2 soli rodu i liganda **18** pasmo absorpcji widoczne jest przy 604 nm. Wynik ten – podobny do rezultatów uzyskanych w przypadku ligandów **15** i **16** – jednoznacznie potwierdza zjawisko *S*-kompleksowania.

Przy omawianiu wpływu *N*-kompleksowania na położenie sygnałów MRJ widać, że największe przesunięcie obserwuje się dla sygnałów grupy CH w pozycji 2 (Tab. 8). Dla adduktu liganda **13** parametry $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ wynoszą odpowiednio 0.69 i +3.6 ppm. Wyraźnej zmianie położenia ulega tu również sygnał atomu C5: $\Delta\delta(^{13}C)$=+2 ppm (Tab. 8). Wprowadzenie podstawnika *tert*-butylowego do pierścienia powoduje wzrost wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ – analogiczna sytuacja wystąpiła w kompleksach oksazoli **9–11**. Przykładowo, położenie sygnału atomu C2 w addukcie liganda **14** zmienia się aż o +6.5 ppm. Tiazole **15** i **16** nie kompleksują już przez atomy azotu, co znajduje odzwierciedlenie w wyglądzie widm MRJ. Wartości zmian przesunięcia chemicznego dla poszczególnych atomów nie są tak duże, aczkolwiek w przypadku pierwszego z ligandów są większe, np. o +2.1 ppm zmienia pozycję sygnał atomu C2. Wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ charakteryzujące addukt **16**-Rh_2TFA_4 są rzędu około +0.5 ppm. Dalsze miareczkowanie w przypadku wszystkich ligandów tiazolowych nie powoduje większych zmian na widmach ^1H MRJ. Nieznaczne przesunięcia sygnałów w kierunku mniejszych wartości zauważalne są dopiero przy nadmiarze liganda (próbki 1:1.5 lub 1:2). Jak już wcześniej wspomniałam, kompleks związku **13** ulega w tych warunkach

http://www.rcin.org.pl

przegrupowaniu do struktury o bliżej niezidentyfikowanej budowie, prawdopodobnie adduktu ekwatorialnego.

	Rh_2AcO_4	Rh_2TFA_4			
	13	**13**	**14**	**15**	**16**
N3	-52.3	-61.9	-63.1	-5.9	+0.4
CH2/C2	0.76 (2.6)	0.69 (3.6)	0.45 (6.5)	(2.1)	(0.5)
CH4/C4	0.76 (0.1)	0.64 (0.4)	(1.2)	(0.4)	(0.4)
CH5	0.41 (1.2)	0.55 (2.2)	0.51 (2.3)	0.12 (0.5)	0.05 (0.0)

Tab. 8. Wartości $\Delta\delta(^1H, ^{13}C$ i $^{15}N)$ MRJ dla kompleksu **13**-Rh_2AcO_4 oraz dla adduktów Rh_2TFA_4 i tiazoli **13–16** [ppm]. W nawiasach podałam wartości $\Delta\delta(^{13}C)$.

1.3. Podsumowanie

Podsumowując, wszystkie substraty **3–16** tworzą addukty z Rh_2TFA_4, natomiast tylko wybrane ligandy kompleksują z Rh_2AcO_4.

Pochodne imidazolu **3–5** tworzą addukty z Rh_2TFA_4 wyłącznie przez atom azotu typu pirydynowego; pirolowy atom azotu nie bierze udziału w kompleksowaniu. *N*-metylopirol **3** w ten sam sposób kompleksuje z tetraoctanem rodu(II).

Pochodne oksazolu tworzą połączenia z fluorową solą rodu za pomocą atomu azotu (ligandy **9**, **10**, **11**), bądź przy udziale atomu tlenu (**12**). Zatem w celu przełączenia kompleksowania z atomu azotu na tlen w tej serii związków konieczne jest zablokowanie atomu azotu rozbudowanymi przestrzennie podstawnikami. By osiągnąć ten sam efekt w pochodnych tiazolowych wystarczy wprowadzić w sąsiedztwie atomu azotu jeden duży i jeden mały podstawnik (ligandy **15**, **16**). Wynika z tego, że centrum siarkowe kompleksuje z Rh_2TFA_4 dużo chętniej od centrum tlenowego. Oczywiście zdecydowanie najbardziej preferowanym miejscem kompleksowania jest atom azotu.

W przypadku Rh_2AcO_4 obserwuje się powstawanie wyłącznie *N*-adduktów. Spośród pochodnych oksazolu kompleksy takie tworzą ligandy **9** i **10**, zaś spośród pochodnych tiazolu kompleksuje jedynie związek **13**.

2. Diaminy

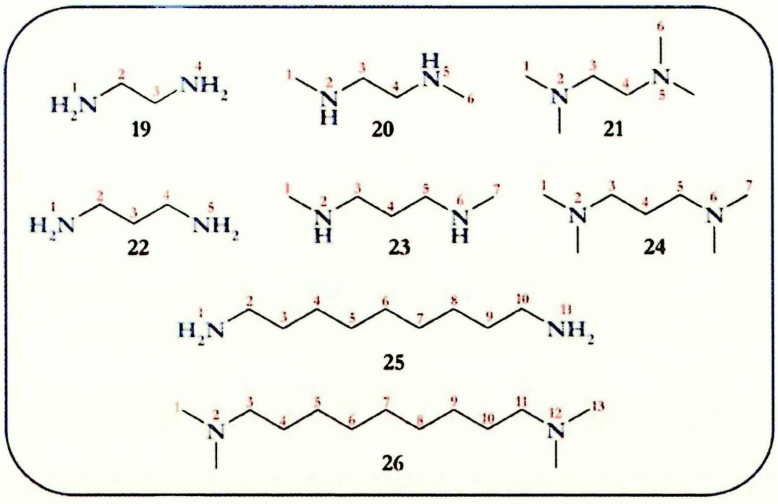
2.1. Wprowadzenie

Kolejną grupą ligandów, którą zajmowałam się w ramach badań nad kompleksowaniem tetrakarboksylanów rodu(II) i amin są diaminy **19–26**. Związki te można sklasyfikować według kryterium długości łańcucha alkilowego (C_2, C_3, C_9) lub rodzaju podstawnika aminowego (NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$). Struktury badanych ligandów przedstawiłam na Rys. 92.

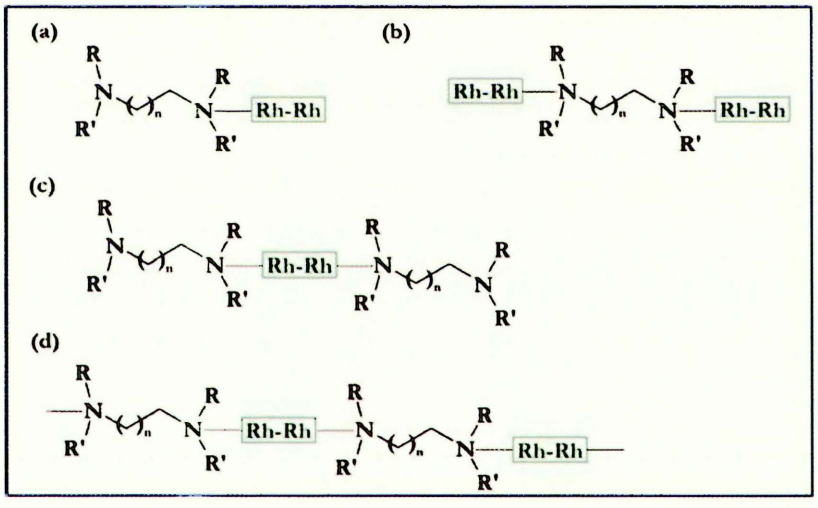
Ze względu na obecność dwóch grup aminowych, diaminy należą do ligandów dwufunkcyjnych. Pochodne te mogą potencjalnie tworzyć z solami rodu(II) kilka rodzajów adduktów różniących się stechiometrią (Rys. 93). W przypadku, gdy w roztworze ilość soli rodu przeważa nad ilością liganda (w pierwszym etapie miareczkowania), może formować się addukt 2:1, w sytuacji przeciwnej, tj. gdy występuje nadmiar diaminy, może powstać addukt 1:2. W równomolowej mieszaninie liganda i soli rodu może utworzyć się kompleks 1:1 lub też kompleks typu polimerycznego. Powyższe rozważania

http://www.rcin.org.pl

dotyczą sytuacji, gdy cząsteczki diaminy wiążą się z solami rodu osiowo, tzn. powstają addukty „aksjalne".



Rys. 92. Badane diaminy **19–26**.



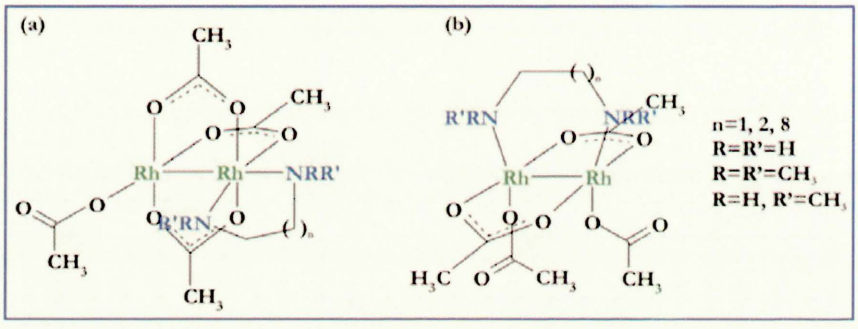
Rys. 93. Struktury teoretycznie możliwych osiowych adduktów diamin i soli rodu(II): (a) addukt 1:1, (b) addukt 2:1, (c) addukt 1:2, (c) addukt polimeryczny (R, R'=H, CH_3, n=1, 2, 8).

Długość i kształt cząsteczek diaminowych powoduje, że prawdopodobne staje się również powstawanie w tym przypadku kompleksów innych niż aksjalne, na przykład tzw. kompleksów ekwatorialnych. Addukty te mogą mieć różną budowę – dwie przykładowe struktury przedstawiłam na Rys. 94. W pierwszej z nich cząsteczka diaminy połączona jest z jednym atomem rodu poprzez obie grupy aminowe (Rys. 94a). Drugi z możliwych adduktów ekwatorialnych powstaje przez przyłączenie jednej cząsteczki diaminy do obu atomów rodu tetrakarboksylanu (Rys. 94b).

W trakcie eksperymentów miareczkowania z udziałem diamin pojawiły się trudności związane między innymi z powstawaniem produktów polimerycznych, które nie rozpuszczają się w chloroformie, ani w innych popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Sytuacja taka nie była zaskoczeniem, ponieważ podobne produkty otrzymano w trakcie poprzednich badań wykonanych w

http://www.rcin.org.pl

zespole XVI IChO PAN (w przypadku adduktów Rh_2AcO_4 z pirazyną, pirymidyną, 1,3,5-triazyną i urotropiną [210]). W moich badaniach diamin regułą było wytrącanie się w próbkach osadu, który był prawdopodobnie produktem głównym, w roztworze pozostawały bądź małe ilości adduktu w równowadze z osadem, bądź produkty uboczne. Możliwa też była kumulacja zanieczyszczeń w próbce, o czym świadczyła obecność dużej liczby sygnałów o małej intensywności, praktycznie niemożliwych do identyfikacji. W pewnych przypadkach powstawały kompleksy w postaci żelu, który wyglądał jak roztwór, ale dawał na widmie MRJ szerokie nieinterpretowalne sygnały. Po pewnym czasie (kilkanaście-kilkadziesiąt minut) okazywało się, że roztwór jest bezbarwny, a na dnie znajduje się produkt przypominający swoim wyglądem osad. Powyższe komplikacje spowodowały, że pomiary w roztworze były trudne a wyniki w pewnych przypadkach były niepowtarzalne. Dlatego też w przypadku diamin – oprócz pomiarów w cieczy – wykonano również pomiary MRJ w ciele stałym.



Rys. 94. Budowa przykładowych adduktów ekwatorialnych.

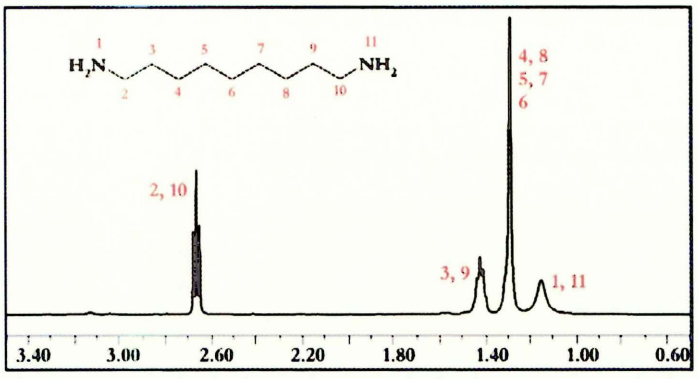
W badaniach zastosowałam tetraoctan rodu(II) i tetratrifluorooctan rodu(II). W wybranych przypadkach, w celu zwiększenia rozpuszczalności tworzących się adduktów powyższe sole dirodowe zastępowałam pochodną posiadającą długie podstawniki alkilowe ($-(CH_2)_6CH_3$), używałam też diamin o długich łańcuchach (C_9). W swoich badaniach nad kompleksowaniem z udziałem diamin chciałam przede wszystkim określić budowę i stechiometrię tworzących się kompleksów, a także sprawdzić, w jaki sposób modyfikacje struktury ligandów wpływają na budowę tworzących się adduktów.

*Diaminy **19–26**: charakterystyka ligandów*

W tabeli 9 zestawiłam przesunięcia chemiczne ^1H, ^{13}C i ^{15}N MRJ diamin. Pomiary wykonałam w $CDCl_3$, a w przypadku ciekłych diamin również dla czystych związków, bez rozpuszczalnika. Widma ^1H MRJ etanodiamin **19–21** składają się z singletów: grupy metylenowej $NC\underline{H}_2$, grup $C\underline{H}_3$ (diaminy **20** i **21**) i często poszerzonego singletu protonów $N\underline{H}$ (diaminy **19** i **20**). W przypadku 1,3-propanodiamin **22–24** na widmach widoczny jest multiplet środkowej grupy $C\underline{H}_2$, tryplet pochodzący od grup metylenowych $NC\underline{H}_2$ oraz singlety atomów $N\underline{H}$ i/lub grup $C\underline{H}_3$. Trochę bardziej złożone są widma 1,9-nonanodiamin (Rys. 95, 96), ponieważ sygnały widoczne na tych widmach w dużym stopniu nakładają się na siebie.
Przykładowo widmo ^1H MRJ diaminy **25** (Rys. 95) składa się z czterech multipletów. Sygnały pochodzące od atomów wodoru H4/H8 nakładają się z sygnałami atomów wodoru H5/H7 i H6 (stąd też ich jednakowe położenie przy około 1.28 ppm, podane w tabeli 9). Trudności wystąpiły

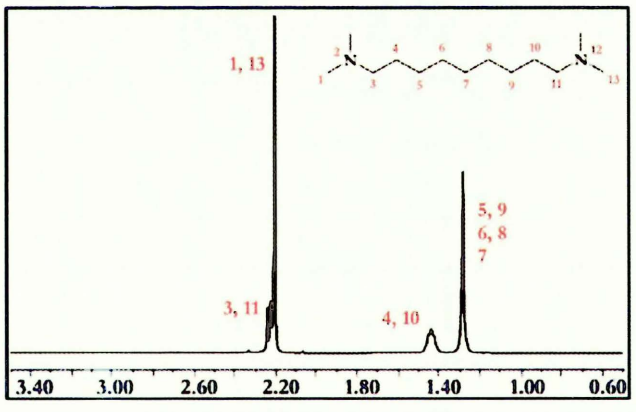
http://www.rcin.org.pl

również w trakcie analizy widma ^{13}C MRJ. Nie udało mi się przypisać odpowiednich sygnałów atomom C5/C7 i C6, ze względu na ich praktycznie jednakowe przesunięcia chemiczne (29.4 i 29.5 ppm).



Rys. 95. Fragment widma ^{1}H MRJ diaminy **25**.

Na widmie ^{1}H MRJ diaminy **26** jest podobna sytuacja. Sumarycznie występują tu cztery sygnały. Obecność multipletu przy 1.28 ppm wynika z nałożenia kilku sygnałów pochodzących do atomów H4/H8, H5/H7 i H6. Obserwuje się również częściowe nakładanie multipletów atomów H3/H11 i H1/H13. Na widmie ^{13}C MRJ przy około 25 ppm widoczne są dwa sygnały o bardzo zbliżonych do siebie położeniach (29.52 i 29.55 ppm), które przypisałam odpowiednio atomom węgla w pozycjach 4/8 oraz 6.



Rys. 96. Fragment widma ^{1}H MRJ diaminy **26**.

http://www.rcin.org.pl

Tab. 9. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (w nawiasie) i ^{15}N MRJ dla diamin **19–26**[a] [ppm].

diamina	N	NCH_2	$NCCH_2$	NCH_3	inne
19	-363.4	2.65 (44.8)	-	-	1.07 (NH)
19[a]	-363.8	1.51 (45.7)	-	-	0.43 (NH)
20	-358.3	2.67 (51.1)	-	2.41 (36.3)	1.70 (NH)
20[a]	-361.5	1.75 (51.9)	-	1.50 (36.5)	1.04 (NH)
21	-353.3	2.39 (57.5)	-	2.24 (45.7)	-
21[a]	-356.3	2.32 (57.0)	-	1.43 (45.5)	-
22	-357.7	2.72 (39.8)	1.54 (37.3)	-	1.06 (NH)
22[a]	-359.1	1.61 (40.1)	0.44 (38.1)	-	0.31 (NH)
23	-353.8	2.60 (50.5)	1.64 (29.9)	2.39 (36.4)	1.40 (NH)
23[a]	-357.0	1.70 (51.2)	0.73 (30.4)	1.48 (36.7)	0.60 (NH)
24	-353.1	2.28 (57.8)	1.63 (25.9)	2.21 (45.4)	-
24[a]	-357.9	1.45 (58.0)	0.77 (26.5)	1.35 (45.7)	-
25	-357.1	2.66 (42.2)	1.42 (33.8)	-	1.28 (26.8, 29.4, 29.6)
26	-352.5	2.21 (59.9)	1.44 (27.7)	2.20 (45.4)	1.28 (29.52, 29.4, 29.5)

[a] Oznacza pomiar dla czystej aminy (bez rozpuszczalnika).

http://www.rcin.org.pl

2.2. Addukty diamin – badania w roztworze ($CDCl_3$)

Poprzednie badania azotowych ligandów wielofunkcyjnych (np. pirazyny i pirymidyny) wykonanych w zespole XVI IChO PAN [210] wykazały, że głównym produktem kompleksowania tych ligandów są nierozpuszczalne addukty polimeryczne o dość dobrze zdefiniowanej strukturze. W wyjątkowych przypadkach można było zaobserwować uboczne produkty kompleksowania w roztworze. Polimery takie mogą pełnić rolę tzw. drutów molekularnych lub materiałów przewodzących prąd elektryczny i budzą duże zainteresowanie chemii supramolekularnej [211]. Przewidywałam, że podobne polimeryczne addukty będą również powstawały w przypadku diamin, co zostało potwierdzone w trakcie moich badań. W rozdziale poniżej omówię najpierw próby badań kompleksowania diamin w roztworze, a na koniec rozdziału przejdę do omówienia badań adduktów polimerycznych metodą CP-MAS NMR.

2.2.1. Addukty diamin **19**-**26** z tetraoctanem rodu(II)

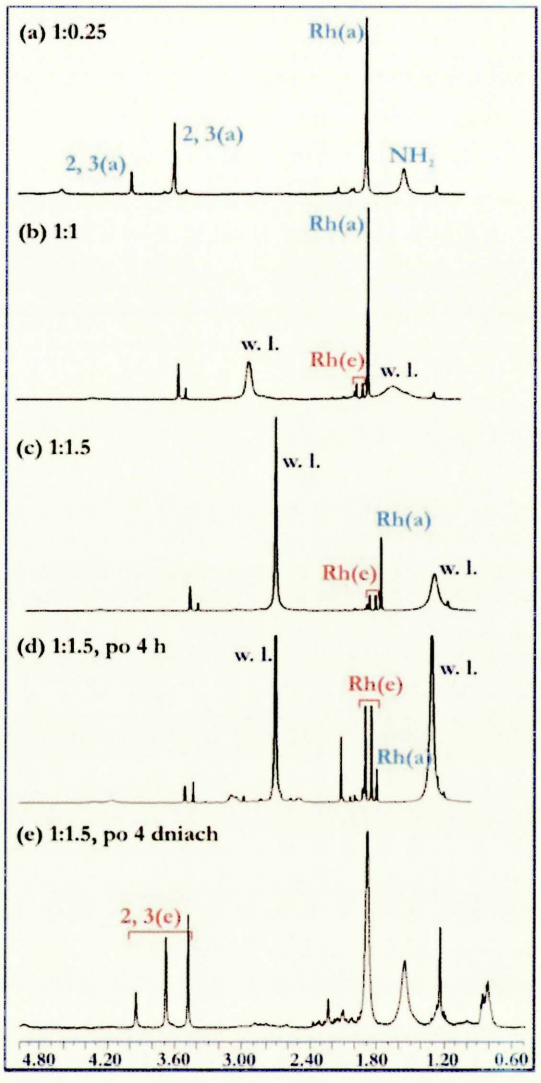
*Kompleksowanie diaminy **19** z Rh_2AcO_4*

W próbce mieszaniny liganda **19** i Rh_2AcO_4 duża część produktu wytrąca się w postaci osadu; w roztworze pozostaje jego mniejsza ilość (należy pamiętać, że sam octan rodu jest trudno rozpuszczalny w chloroformie). W trakcie miareczkowania bardzo szybko (już w próbce 1:0.5) pojawiają się poszerzone sygnały liganda. Sygnały te są początkowo przesunięte w kierunku słabszego pola (2.88 ppm, sygnał $C\underline{H}_2$, próbka 1:0.5), a w trakcie dalszego miareczkowania wyostrzają się i przesuwają w kierunku wartości charakterystycznych dla nieskompleksowanej diaminy (Rys. 97a–97c). Widma ^1H MRJ mieszaniny liganda **19** i soli rodu(II) wskazują na występowanie niewielkich ilości produktów rozpuszczalnych w $CDCl_3$. Obecność osadu innego niż Rh_2AcO_4 jest dowodem kompleksowania i to bardzo silnego, natomiast widmo ^1H wskazuje na istnienie pewnej ilości rozpuszczalnych adduktów. Pierwszy z tych związków pojawiający się już w próbce 1:0.25 jest trudny do jednoznacznej identyfikacji. Sygnał tego kompleksu (przy około 3.6 ppm), jak również obecność singletu grupy metylowej Rh_2AcO_4 sugerują obecność adduktu osiowego (aksjalnego) lub też mieszaninę takich adduktów o różnej stechiometrii (sygnał przy 3.6 ppm ma formę kilku nakładających się szerokich linii). Niezgodne z tą hipotezą jest przesunięcie chemiczne drugiego sygnału widocznego na widmie ^1H (o mniejszej intensywności), któremu odpowiada atom węgla o położeniu wynoszącym około 44.0 ppm; $\Delta\delta(^{13}C)$=-1.6 ppm. W innych kompleksach osiowych wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ dla atomu węgla NCH_2 była dodatnia. W trakcie miareczkowania zmienia się też proporcja intensywności tego sygnału do intensywności sygnału soli rodu; multiplet ten jest też widoczny w obecności nadmiaru liganda (brak szybkiej wymiany spodziewanej dla adduktów osiowych). Długotrwałe mieszanie próbki (mieszadło magnetyczne, 4-7 dni) powoduje pojawienie się większej liczby sygnałów w okolicach 3.5 ppm (Rys. 97e), co sugeruje pochodzenie tych sygnałów od produktów będących wynikiem przegrupowania pierwotnych adduktów osiowych (w przeciwieństwie do adduktów ekwatorialnych, addukty aksjalne tworzą się w roztworze praktycznie natychmiastowo).

Strukturę drugiego z obecnych w roztworze związków udało się z dużym prawdopodobieństwem określić. Związek ten daje charakterystyczną parę sygnałów o jednakowej intensywności w pobliżu sygnału metylowego Rh_2AcO_4 (Rys. 97b i 97c, sygnały zaznaczone na czerwono); podobne sygnały obserwowałam również dla innych ligandów (patrz niżej). Sygnały te zawsze mają taką samą

http://www.rcin.org.pl

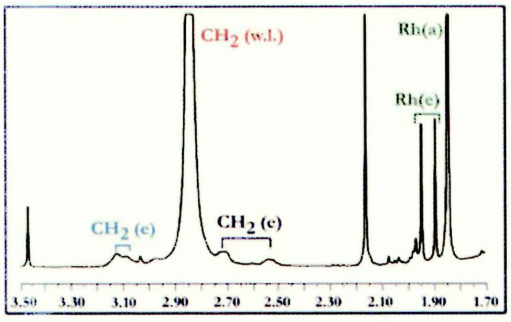
intensywność, chociaż ich proporcja do innych sygnałów w tym zakresie zmienia się. Pozwala to na wyciągnięcie wniosku, że oba te piki pochodzą od jednego związku.



Rys. 97. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i diaminy **19** o proporcjach 1:0.25 (a), 1:1 (b) i 1:1.5 (c, d, e). Rysunki (c, d, e) przedstawiają widma tej samej próbki wykonane w różnych odstępach czasowych. Symbole (a), (e) i w. l. oznaczają odpowiednio addukt aksjalny i ekwatorialny oraz wolny ligand.

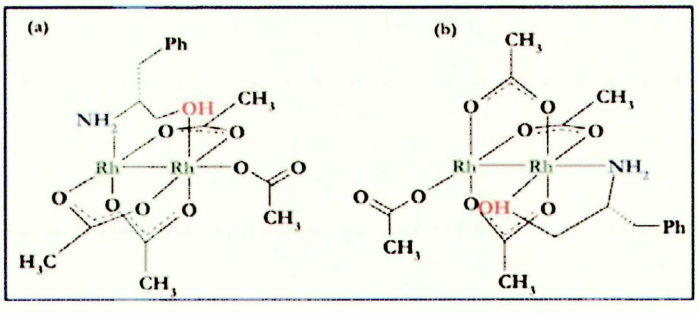
Drugi produkt powstaje w mieszaninie w trakcie przechowywania próbki; przemianę taką zaobserwowałam w trakcie długich pomiarów. Jeśli cały eksperyment miareczkowania został wykonany w krótkim czasie – około 1.5 godz. – powstawała niewielka ilość tego związku, w przypadku długich pomiarów związek ten stawał się głównym produktem (Rys. 97d). Należy jednak pamiętać, że w próbce przechowywanej przez 4 dni nie było tego adduktu, co dowodzi nietrwałości związku. Staranna analiza widma dwuwymiarowego $^{13}C\{^1H\}$ gHSQC wykazała obecność par protonów CH_2 (Rys. 98) korelujących z tym samym atomem węgla. Wynik taki sugeruje obecność produktu cyklicznego, w którym rotacja grupy CH_2 jest zahamowana. Warunki takie spełnia addukt „ekwatorialny".

http://www.rcin.org.pl



Rys. 98. Fragment widma ^{1}H MRJ próbki o proporcjach 1:1 mieszaniny Rh_2AcO_4 i **19**. Symbole (e), (a) i (w.l) oznaczają odpowiednio addukt ekwatorialny i aksjalny oraz wolny ligand. Poszczególne sygnały zróżnicowałam kolorami: zielony – Rh_2AcO_4, niebieski i granatowy – skompleksowana diamina, czerwony – wolny ligand. Klamerkami zaznaczyłam sygnały atomów wodoru dwóch różnych grup CH_2 adduktu ekwatorialnego.

Powstawanie takiego kompleksu obserwowano w przeszłości dla innych związków dwufunkcyjnych (Frelek i wsp. [128]). W trakcie badania kompleksów tetraoctanu rodu(II) i wicynalnych aminoalkoholi odnotowano powstawanie produktu kompleksowania innego niż aksjalny. Miało to miejsce dla kompleksu Rh_2AcO_4 i D-fenyloalaninolu w metanolu jako rozpuszczalniku. Na widmach ^{1}H i ^{13}C MRJ widoczne były cztery sygnały pochodzące od grup metylowych soli dirodowej. Takie zróżnicowanie podstawników sugerowało ich nierównocenność, która mogła być spowodowana formowaniem się adduktów przegrupowanych. Jako wyjaśnienie takiego wyglądu widm MRJ autorzy zaproponowali dla adduktu dwie teoretycznie możliwe struktury (Rys. 99). Jedną z nich nazwali mostkową, drugą natomiast strukturą typu chelatowego. Formowanie się produktu przegrupowanego posiadającego zaproponowaną przez autorów budowę, jest przyczyną zróżnicowania grup metylowych octanu rodu, które w klasycznym addukcie aksjalnym na skutek swobodnej rotacji liganda wokół wiązania rod-heteroatom są równocenne.

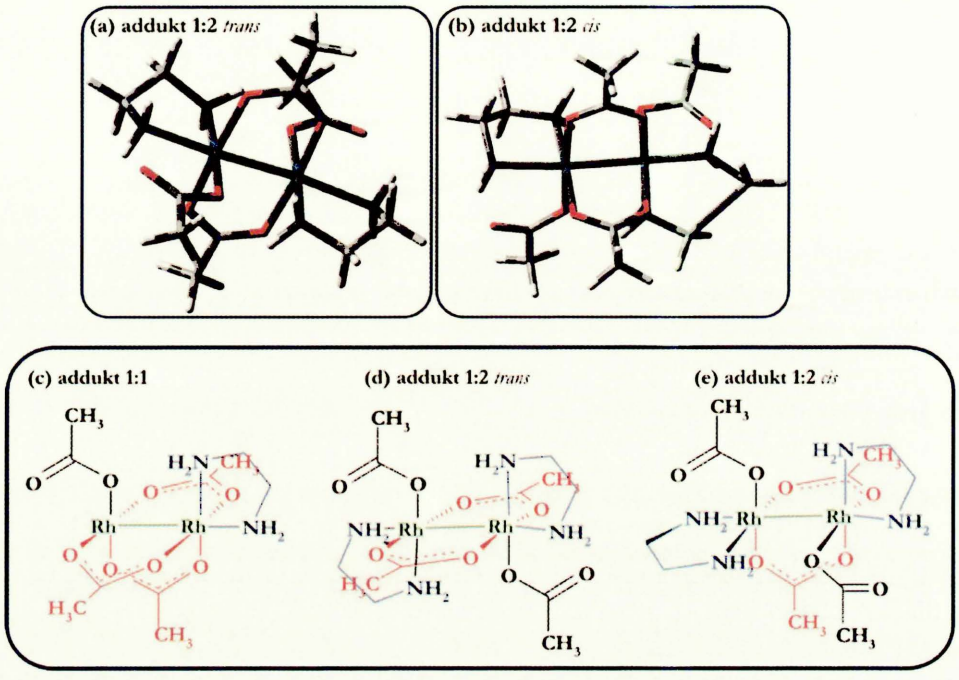


Rys. 99. Struktury zaproponowane przez Frelek i współpracowników [128] dla tworzącego się przegrupowanego adduktu: (a) kompleks mostkowy, (b) kompleks chelatowy.

W przypadku kompleksu diaminy **19** i Rh_2AcO_4 obserwuje się na widmach ^{1}H i ^{13}C MRJ obecność dwóch sygnałów pochodzących od grup metylowych octanu rodu(II) (nie licząc sygnału adduktu aksjalnego). Niesprzeczna z takim wynikiem jest struktura zawierająca dwie cząsteczki aminy i jedną cząsteczkę soli rodu (addukt ekwatorialny 1:2). Możliwe są dwie aranżacje spełniające to kryterium, których modele przedstawiłam na Rys. 100a i 100b. Struktury graficzne

http://www.rcin.org.pl

proponowanych kompleksów ekwatorialnych widoczne są również na Rys. 100d i 100e. Rysunek 100c przedstawia dodatkowo addukt ekwatorialny o stechiometrii 1:1.



Rys. 100. Wymodelowane struktury adduktów ekwatorialnych *trans* (a, d) i *cis* (b, e) o budowie 1:2 dla Rh_2AcO_4 i **19**. (c) Struktura adduktu ekwatorialnego 1:1.

W tabeli 10 zestawiłam wartości przesunięć chemicznych oraz wartości Δδ dla diaminowych atomów wodoru i węgla znajdujących się w powstających adduktach. W próbce o stechiometrii 1:0.25 występuje prawdopodobnie tylko addukt o budowie aksjalnej. Kompleksowanie diaminy **19** z Rh_2AcO_4 powoduje przesunięcie sygnału atomów H2/H3 aminy na widmie ^1H w kierunku większych wartości ($\Delta\delta(^1H)$=0.94 ppm). Położenie korespondującego z tymi atomami sygnału węglowego (na widmie ^{13}C) zmienia się aż o -4.3 ppm. Dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:0.5) powoduje pojawienie się na widmach MRJ multipletów charakteryzujących nowo powstający addukt ekwatorialny oraz nadmiar nieskompleksowanego liganda. Należy również pamiętać o wytrącaniu się głównego produktu kompleksowania, tzn. adduktu aksjalnego w postaci osadu. Widoczny na widmie ^1H sygnał atomów H2/H3 (3.54 ppm) świadczy jednak o ciągłej obecności pewnej ilości tego kompleksu w cieczy ($\Delta\delta(^1H)$=0.89 ppm). Dalsze miareczkowanie nie wpływa na zmianę położenia sygnałów atomów H2/H3 i H1/ H4.

Sygnały diaminy charakteryzujące addukt ekwatorialny znajdują się przy 2.53, 2.72 oraz 3.10 ppm (próbka 1:1). Odpowiedni fragment widma ^1H próbki 1:1 przedstawia Rys. 98. Widoczne na nim sygnały diaminy adduktu ekwatorialnego zróżnicowałam kolorami: niebieskim i granatowym. Pomiędzy nimi znajduje się sygnał wolnego liganda. Piki oznaczone jako Rh(e) pochodzą od fragmentu octanu rodu tego kompleksu (1.89, 1.94 ppm), zaś sygnał przy 1.84 ppm (Rh(a)) charakteryzuje kompleks aksjalny. Zaobserwowanie sygnałów odpowiadających adduktowi ekwatorialnemu jest możliwe dopiero po silnym wzmocnieniu widma. Dalsze miareczkowanie nie powoduje zmian w położeniach wymienionych tu sygnałów (Tab. 10).

http://www.rcin.org.pl

	1:0.25	1:0.5	1:1	1:1.5
Addukt aksjalny				
1, 4	1.55 (0.48)	1.58 (0.51)	1.36 (0.29)	1.36 (0.29)
2, 3	3.59 (0.94) [40.5 (-4.3)]	3.54 (0.89) [40.5 (-4.3)]	3.54 (0.89)	3.53 (0.88)
Addukt ekwatorialny				
2, 3	-	2.53 (-0.12) 2.72 (0.07) 3.10 (0.45)	2.53, 2.71 [45.3 (0.5)] 3.10 [41.6 (-3.2)]	2.53, ~2.69 [45.2] 3.10 [41.5]

Tab. 10. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktów **19**-Rh_2AcO_4 [ppm].

Podsumowując, przeprowadzone eksperymenty sugerują następujący obraz kompleksowania w roztworze $CDCl_3$: (i) w mieszaninie powstaje polimeryczny addukt 1:1, który wytrąca się w postaci osadu (badania CP-MAS NMR opisane są w dalszej części pracy); (ii) w roztworze pozostają niewielkie ilości adduktów, prawdopodobnie osiowe kompleksy 2:1 lub podobne kompleksy polimeryczne oraz mieszanina kompleksów, w których fragmenty octanowe zastąpione są przez ligand. Addukty osiowe są prawdopodobnie wynikiem równowagi nadmiaru wolnego liganda z nierozpuszczalnym polimerem; (iii) jednym z produktów obecnych w roztworze jest addukt ekwatorialny o stechiometrii 1:2.

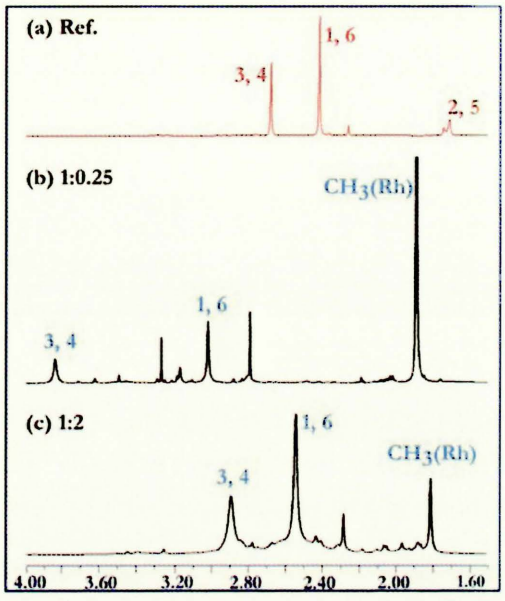
*Kompleksowanie diaminy **20** z Rh_2AcO_4*

Kolejno sprawdzałam kompleksowanie aminy **20**, posiadającej w swej strukturze dwie grupy aminowe $NHCH_3$. W przypadku tej pochodnej również ma miejsce wytrącanie się osadu w trakcie pomiarów (analogicznie do przykładu wyżej). Na widmie ^{1}H próbki o stechiometrii 1:0.25 widoczne są sygnały skompleksowanej diaminy (H1/H6 oraz H3/H4) oraz sygnał Rh_2AcO_4 (Rys. 101b). Integracja sygnałów wskazuje na formowanie się adduktu 2:1, o tym, że jest to kompleks aksjalny świadczy kształt pików (przede wszystkim singlet $C\underline{H}_3$ soli rodu przy 1.88 ppm). Na widmie znajdują się również sygnały o mniejszej intensywności, jednak pochodzą one prawdopodobnie od zanieczyszczeń lub śladowych ilości innych produktów (na widmie $^{13}C\{^{1}H\}$ gHSQC nie dają one żadnych korelacji). Na widmie ^{1}H próbki 1:0.5 nie obserwuje się większych zmian, dopiero dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:1) powoduje poszerzenie sygnałów i zmianę stechiometrii adduktu na 1:2. W roztworze pojawia się również nadmiar nieskompleksowanej diaminy. Dalsze miareczkowanie powoduje wzrost intensywności sygnałów diaminy kosztem intensywności sygnału octanowego, co świadczy o wytrąceniu się z roztworu większej ilości produktu głównego w postaci osadu. Ostatecznie w próbce 1:2 znajduje się pewna ilość adduktu 1:2 w obecności dużego nadmiaru wolnego liganda.

By stwierdzić ostatecznie, czy powstają tutaj inne kompleksy, podjęłam również próbę pomiarów w obniżonej temperaturze. Nie przyniosła ona jednak nadających się do interpretacji wyników. W przypadku próbki 1:0.5 sygnały adduktu aksjalnego uległy poszerzeniu, widoczne natomiast stały się liczne drobne multiplety, wskazujące na obecność złożonej mieszaniny adduktów, prawdopodobnie innych niż aksjalne (sygnały te widoczne są też na widmie próbki 1:2 w temperaturze pokojowej, patrz Rys. 101c). Dla wielu z nich zarejestrowałam w obniżonej temperaturze sygnały odpowiadających im atomów węgla (technika $^{13}C\{^{1}H\}$ gHSQC), ale nie

http://www.rcin.org.pl

pozwoliło to na identyfikację poszczególnych związków. W przypadku próbki 1:1 nastąpiło całkowite wytrącenie się osadu a na widmie pojawił się jeden szeroki multiplet.



Rys. 101. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i **20** o proporcjach 1:0.25 (b) i 1:2 (c), w zestawieniu z widmem odniesienia liganda (a). Kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały nieskompleksowanej diaminy **20**, zaś kolorem niebieskim sygnały adduktu.

Sygnały diaminy znajdującej się w addukcie 2:1 ulegają na widmie ^{1}H przesunięciu w kierunku większych wartości (próbka 1:0.25, Tab. 11). Wartość $\Delta\delta(^1H)$ dla sygnału atomów H3/H4 wynosi 1.45 ppm, natomiast dla sygnału atomów H1/H6 0.77 ppm. Dodatek liganda (próbka 1:0.5) powoduje minimalne przesunięcie sygnałów na widmie protonowym. Wartości zmiany przesunięcia chemicznego dla pików atomów węgla wynoszą tutaj +3.5 ppm dla C1/C6 oraz +2.2 ppm dla C3/C4. Dalsze miareczkowanie powoduje przesuwanie się sygnałów protonowych w kierunku mniejszych wartości, co prawdopodobnie związane jest ze zmianą stechiometrii adduktu i pojawieniem się nieskompleksowanej diaminy. Ostatecznie w próbce 1:2 wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ są bardzo małe i charakteryzują już właściwie nieskompleksowaną aminę **20**.

	1:0.25	**1:0.5**	**1:1**	**1:1.5**	**1:2**
1, 6	3.01 (0.77)	2.99 (0.58) [39.8 (3.5)]	2.82 (0.58)	2.63 (0.24)	2.54 (0.13) [36.2 (-0.1)]
3, 4	3.84 (1.45)	3.82 (1.15) [53.3 (2.2)]	3.62 (1.23)	3.07 (0.68)	2.89 (0.22) [50.5 (-0.6)]

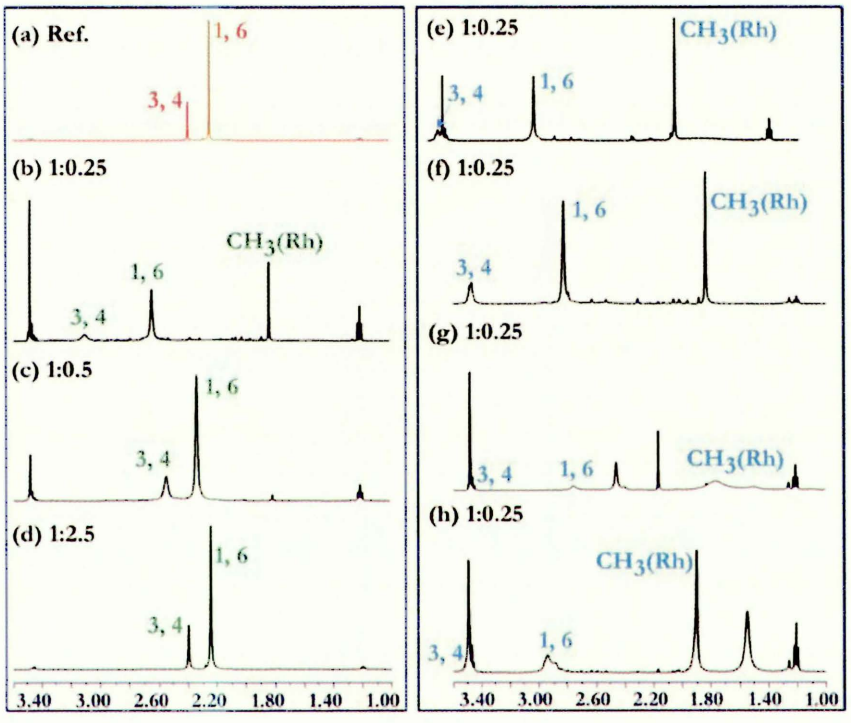
Tab. 11. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **20**-Rh_2AcO_4 [ppm].

*Kompleksowanie diaminy **21** z Rh_2AcO_4*

W przypadku kompleksowania diaminy **21** z Rh_2AcO_4 podstawową trudnością było wytrącanie się powstających produktów. Po około 24 godzinach od zmieszania roztwory były

http://www.rcin.org.pl

praktycznie bezbarwne a pomiary w fazie ciekłej były możliwe jedynie bezpośrednio po rozpuszczeniu reagentów. Niestabilność próbki prowadziła do niepowtarzalnych wyników. W ramach moich badań wykonałam kilka serii miareczkowań dla tego układu. Wybrane wyniki, tzn. widma ^{1}H MRJ jednego z miareczkowań oraz widma kilku próbek o stechiometrii 1:0.25 z różnych serii przedstawiłam na rysunku 102. Widma próbek 1:0.25 pokazują wyraźnie niepowtarzalność pomiarów (Rys. 102e–102h). Porównanie widm z różnych serii pozwala na identyfikację sygnałów aminy (sygnały $C\underline{H}_3$ i $C\underline{H}_2$). Widoczne są na nich również multiplety pochodzące od zanieczyszczeń, np. tryplet i kwartet wskazujące na obecność grupy etylowej ($\delta(^1H)$=3.48 i 1.21 ppm, $\delta(^{13}C)$=65.4 i 15.1 ppm). Nie udało się też zidentyfikować wąskiego singletu przy 3.49 ppm ($\delta(^{13}C)$=50.0 ppm); sygnał ten nakłada się z kwartetem pochodzącym od zanieczyszczeń, a w przypadku widm kilku próbek 1:0.25 również z sygnałem $NC\underline{H}_2$ (Rys. 102e, 102g, 102h).



Rys. 102. Widma ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i diaminy **21** o różnej stechiometrii. W kolumnie po lewej stronie znajdują się widma z jednej serii pomiarowej, natomiast po stronie prawej zamieściłam widma próbek o proporcji 1:0.25 pochodzące z różnych serii miareczkowań.

Porównanie wszystkich widm prowadzi do wniosku, że w próbce o stechiometrii 1:0.25 występuje w roztworze skompleksowany ligand, prawdopodobnie w formie polimerycznych adduktów. Bardzo szybko w miarę dodawania następnych porcji liganda addukt wytrąca się, a w cieczy pozostaje tylko wolna diamina. Za takim przebiegiem procesu kompleksowania przemawiają zmiany przesunięć chemicznych sygnałów (Tab. 12). Największe wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ obserwuje się dla próbki 1:0.25. Położenie sygnału atomów H3/H4 zmienia się o 0.72 ppm, natomiast sygnał charakteryzujący atomy wodoru grup metylowych H1/H6 przesuwa się o 0.40 ppm. Na widmie ^{13}C największą zmianę położenia obserwuje się dla sygnału C3/C4: $\Delta\delta(^{13}C)$=-3.8 ppm, zaś pik odpowiadający atomom węgla grup metylowch C1/C6 zmienia swe położenie o -2.4 ppm. W kolejnych próbkach ma miejsce zmniejszenie wartości $\Delta\delta$, spowodowane wytrąceniem osadu i obecnością

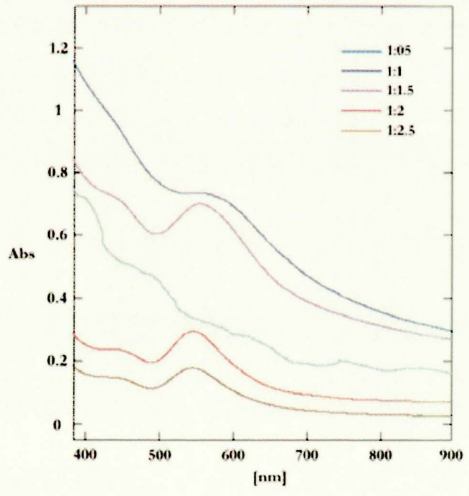
http://www.rcin.org.pl

nieskompleksowanej diaminy. Fakt ten potwierdza również widmo $^{15}N\{^{1}H\}$ HMBC wykonane dla próbki 1:2.5 ($\Delta\delta(^{15}N)$=-2.4 ppm).

	1:0.25	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
N	-	-	-	-	-	-356.0 (-2.4)
1, 6	2.64 (0.40) [43.3 (-2.4)]	2.33 (0.09) [45.3 (-0.4)]	2.26	2.24	2.24	2.24 (-0.01)
3, 4	3.11 (0.72) [53.7 (-3.8)]	2.54 (0.15) [56.8 (-1.0)]	2.42	2.40	2.39	2.39 (-0.01)

Tab. 12. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **21**-Rh_2AcO_4 [ppm].

Chcąc zbadać kompleksowanie diaminy **21** z tetraoctanem rodu(II) za pomocą innych technik spektroskopowych, wykonałam również miareczkowanie w świetle widzialnym UV-Vis (Rys. 103). Niestety wskutek nieklarowności roztworów spowodowanej ciągłym wytrącaniem się osadu nie udało się otrzymać widm dobrej jakości.



Rys. 103. Wykres zbiorczy z miareczkowania Rh_2AcO_4 diaminą **21** w UV-Vis. Różnymi kolorami zaznaczyłam mieszaniny o innych proporcjach reagentów.

Widma mają zaburzoną linię podstawową i nie nadają się do ilościowej interpretacji. Nieskuteczne okazało się kilkakrotne przesączanie roztworów bezpośrednio przed pomiarem. Próbki nie były stabilne, co tłumaczy niepowtarzalność, która miała miejsce w trakcie pomiarów MRJ. Odczytanie wartości λ_{max} możliwe było dopiero dla próbki 1:1, dla której wartość ta wynosi 576 nm. Dla porównania w przypadku adduktów Rh_2AcO_4 z aminami obserwowano wartości ok. 580-600 nm (addukt 1:1) i 530-550 nm (addukt 1:2). Sam roztwór Rh_2AcO_4 (bardzo rozcieńczony z powodu słabej rozpuszczalności soli) wykazuje pasmo przy ok. 625 nm [83]. Wymienione wyżej spostrzeżenia z wcześniejszych badań, a także zielonkawy kolor roztworu 1:1 pozwalają przypuszczać, że w mieszaninie tej istnieje addukt 1:1. Z kolei wartość λ_{max} dla próbki 1:1.5 wynosi około 555 nm i sugeruje obecność adduktu 1:2 – przeczy temu jednak niebieskawy kolor roztworu. Maksimum absorpcji λ_{max} dla próbek kolejnych (1:2 i 1:2.5) wynosi 548 nm i jednoznacznie wskazuje

http://www.rcin.org.pl

na obecność adduktu 1:2 (potwierdza to również różowy kolor próbek). Odczytanie wartości λ_{max} dla roztworu 1:0.5 było niemożliwe i zaobserwowałam również, że próbka ta posiadała żółtą barwę.

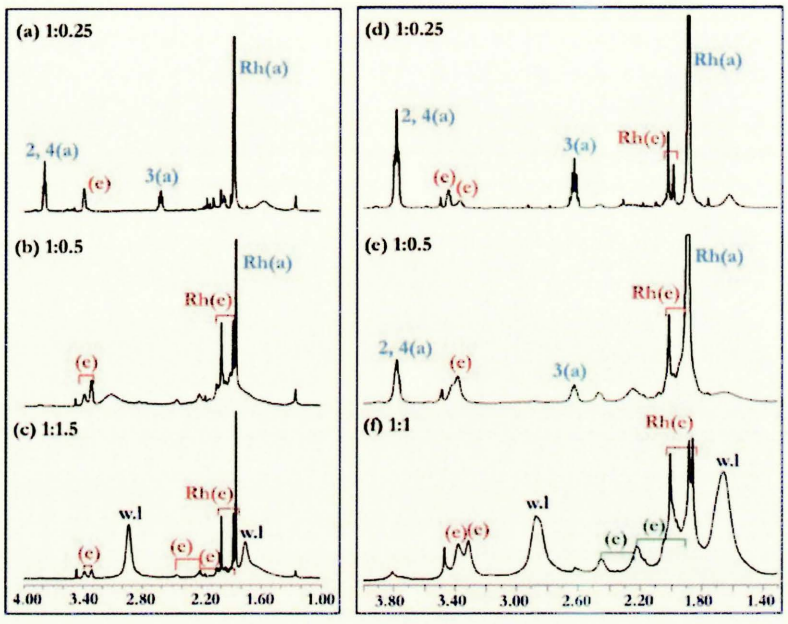
Kompleksowanie diaminy ***22*** *z* Rh_2AcO_4

Na widmach ^1H MRJ adduktu diaminy **22** z tetraoctanem rodu(II) możliwa jest identyfikacja sygnałów pochodzących od głównego produktu, jednak widma te są trudne do interpretacji ze względu na pojawiające się na nich dodatkowe sygnały, których przypisanie jest niejednoznaczne. Prawdopodobnie analogicznie do diaminy **19** są one następstwem procesów przegrupowania zachodzących w roztworze i powstawania kompleksu innego niż aksjalny. Wydaje się, że bardzo istotną rolę w trakcie prowadzenia badań odgrywał sposób przeprowadzania eksperymentu i liczba wykonywanych pomiarów. Podobnie jak w poprzednich badaniach, serie pomiarów wykonywałam metodą miareczkowania, wykorzystując jedną porcję soli rodu. W zależności od tego, czy rejestrowałam tylko widma ^1H, czy też widma ^1H i widma 2D dla każdej próbki, otrzymywałam różne wyniki. W pierwszym przypadku seria pomiarów trwała stosunkowo krótko (Rys. 104a–104c), w drugim po każdym dodaniu liganda próbka pozostawała w aparacie przez około 1-2 godzin (Rys. 104d–104f). Podobnie jak przy omówionych wcześniej adduktach większa część kompleksu wytrąca się z roztworu w postaci osadu, tylko próbki o stechiometrii 1:0.25 odznaczały się klarownością. Wykonanie dłuższych i powtarzalnych pomiarów dla poszczególnych mieszanin było w tym przypadku również bardzo trudne. Na rysunku 104 zestawiłam widma ^1H MRJ pochodzące z dwóch różnych serii pomiarowych. Widma próbek o podobnej stechiometrii różnią się, lecz proces kompleksowania jest w przybliżeniu powtarzalny.

Integracja sygnałów mieszaniny o stechiometrii 1:0.25 wskazuje na powstawanie aksjalnego adduktu o budowie 2:1, tzn. adduktu, w którym cząsteczka diaminy połączona jest z dwiema cząsteczkami Rh_2AcO_4. Sygnały kompleksu są stosunkowo wąskie, z zaznaczoną strukturą multipletową – właściwość ta okazała się dość istotna do zrozumienia dalszych wyników. Na widmie widoczne są równocześnie dodatkowe multiplety charakteryzujące zarówno tetrakarboksylan rodu(II), jak i ligand (Rys. 104d). Dodatkowe sygnały pochodzące od grup metylowych soli dirodowej znajdują się na widmie ^1H przy 1.98 oraz 2.02 ppm i różnią się od siebie intensywnością. Odpowiadające im wartości $\delta(^{13}C)$ wynoszą odpowiednio 24.8 oraz 22.7 ppm. Sygnały liganda położone są przy 3.37 i 3.45 ppm na widmie ^1H i przy 42.0 i 39.80 ppm na widmie ^{13}C. Z kolei sygnał tetraoctanu rodu(II) pochodzący od adduktu osiowego o budowie 2:1 znajduje się przy 1.88 ppm (widmo ^1H) i 23.3 ppm (widmo ^{13}C). Pojawiająca się tutaj nierównocenność dodatkowych sygnałów charakteryzujących octan rodu(II) pozwala przypuszczać, że jednocześnie powstaje tu kompleks ekwatorialny. Dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:0.5) powoduje poszerzenie sygnałów adduktu aksjalnego na widmie ^1H (Rys. 104b, e). Interesującym zjawiskiem jest tu dość gwałtowna zmiana wyglądu widma z pierwszej serii (Rys. 104b), pomimo dodatku małej ilości liganda (zmiana stechiometrii próbki z 1:0.25 na 1:0.5). Znaczne poszerzenie sygnałów, które się tutaj pojawia, spowodowane jest częściowo wytrąceniem się większości głównego produktu w formie osadu, ale też prawdopodobnie wskazuje na przyspieszenie wymiany ligand-addukt. Zjawisko to można zinterpretować następująco: w próbce 1:0.25 w roztworze obecny jest addukt aksjalny o stechiometrii 2:1 i prawdopodobnie addukt ekwatorialny o nieznanej budowie, brak jest natomiast wolnego liganda i brak jest również wymiany (stąd „ostre" sygnały adduktu). W próbce 1:0.5 pojawia się natomiast wolny ligand, zatem szeroki sygnał na widmie jest wynikiem wymiany addukt-ligand o szybkości pośredniej w skali czasu MRJ. Dalszy dodatek aminy **22** (próbka 1:1) powoduje przesunięcie sygnałów adduktu aksjalnego a

http://www.rcin.org.pl

w mieszaninie pojawia się nadmiar nieskompleksowanej diaminy. Jednocześnie zwiększa się liczba sygnałów, które można przypisać adduktom ekwatorialnym (cechą charakterystyczną adduktów ekwatorialnych jest obecność dwóch atomów wodoru korelujących z jednym atomem węgla (Rys. 104f). Na podstawie starannej analizy widm 2D można przypuszczać, że w roztworze znajdują się co najmniej dwa takie addukty. W pobliżu sygnału Rh_2AcO_4 widoczny jest charakterystyczny dublet multipletów obserwowany również dla diaminy **19** (2.22 i 2.44 ppm).



Rys. 104. Fragmenty wybranych widm ^1H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i diaminy **22** o różnych proporcjach. W kolumnie po lewej stronie zestawiłam widma z „krótkiej" serii, w której wykonywałam tylko pomiary ^1H, zaś po stronie prawej umieściłam widma próbek z serii „długiej", dla których wykonywałam również pomiary 2D. Symbole (a), (e) i (w.l) oznaczają odpowiednio addukt aksjalny, ekatorialny i wolny ligand.

W drugiej serii pomiarów dość interesująca okazała się analiza intensywności sygnałów. Na widmie próbki 1:0.5 (Rys. 104e) znajduje się singlet pochodzący od Rh_2AcO_4 z adduktu aksjalnego. Na widmie mieszaniny 1:1 dominujące są sygnały adduktu ekwatorialnego (pomiędzy pomiarami ^1H MRJ wykonałam pomiary 2D, a więc upłynął czas rzędu godziny). Dodatek nowej porcji liganda (próbka 1:1.5) powoduje tu skokowy wzrost intensywności sygnału adduktu aksjalnego.

Formowanie się kompleksu aksjalnego o budowie 2:1 powoduje przesunięcie sygnałów diaminy na widmie ^1H w kierunku większych wartości (próbka 1:0.25, Tab. 13). Położenia sygnałów atomów wodoru zmieniają się o około 1 ppm. Na widmie ^{13}C, sygnał atomu C3 przesuwa się o -2.8 ppm, natomiast położenie sygnału atomów C2/C4 zmienia się o +1.2 ppm. Począwszy od próbki 1:1 obserwuje się zmniejsznie wartości $\Delta\delta$, spowodowane wytrąceniem kompleksu aksjalnego z roztworu i zmniejszeniem jego ilości w cieczy, oraz zwiększeniem ilości wolnego liganda (Tab. 13). Wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ dla próbki 1:1.5 wskazują na obecność w roztworze jedynie nieskompleksowanej diaminy (obok adduktów ekwatorialnych).

Jeśli chodzi o sygnały charakteryzujące kompleks o budowie ekwatorialnej to na widmach MRJ próbki 1:0.25 widoczne są dwa sygnały, dla których $\delta(^1H)$=3.37 i 3.45 ppm a $\delta(^{13}C)$=42.0 i 39.8 ppm.

http://www.rcin.org.pl

Dalsze miareczkowanie nie zmienia położenia wymienionych sygnałów, natomiast powoduje pojawienie się nowych, pochodzących prawdopodobnie od innego adduktu ekwatorialnego (wskazują na to widma 2D). Widma próbki 1:1 zawierają dodatkowo dwie pary nowych sygnałów: $\delta(^1H)$=~1.88, 2.22 ppm i $\delta(^1H)$=2.22, 2.24 ppm. Odpowiadające im wartości $\delta(^{13}C)$ wynoszą odpowiednio 28.8 i 41.4 ppm.

	1:0.25	1:0.5	1:1	1:1.5
2, 4	3.79 (1.07) [41.0 (1.2)]	3.78 [41.0]	2.87 (0.15)	2.80 (0.08) [39.4 (-0.4)]
3	2.62 (1.08) [34.5 (-2.6)]	2.62 [34.5]	1.65 (0.11)	1.62 (0.08) [36.7 (-0.6)]

Tab. 13. Wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla aksjalnego adduktu **22**-Rh_2AcO_4 [ppm].

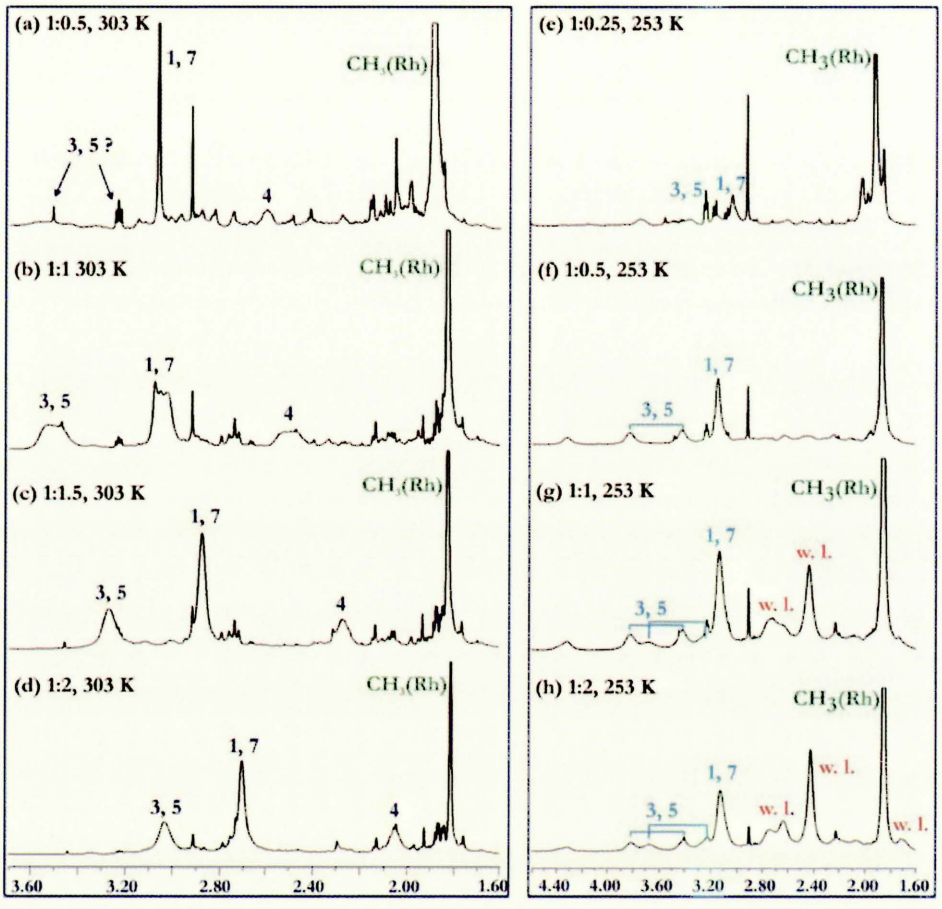
Podsumowując, głównym produktem kompleksowania pomiędzy tetraoctanem rodu(II) i aminą **22** jest addukt aksjalny 2:1 (próbka 1:0.25). W roztworze istnieje również niewielka ilość kompleksu o budowie ekwatorialnej. Dalsze miareczkowanie powoduje pojawienie się w mieszaninie nieskompleksowanego liganda, co skutkuje przegrupowywaniem się adduktu aksjalnego do adduktu ekwatorialnego. Równocześnie główny produkt wytrąca się z roztworu w postaci osadu. Próbki są niestabilne, a zachodzące w nich procesy nie zatrzymują się na etapie powstania kompleksów ekwatorialnych. Wykonane przeze mnie widmo sprawdzające jednej z mieszanin, po upływie około 48 godzin od zmieszania próbki, okazało się zupełnie nieinterpretowalne. Ostatecznie otrzymuje się roztwór będący mieszanką adduktów ekwatorialnych i wolnego liganda.

*Kompleksowanie diaminy **23** z Rh_2AcO_4*

Amina **23** zawiera dwie metylowane grupy aminowe $NHCH_3$. W trakcie miareczkowania następuje ciągłe wytrącanie się osadu, podobnie więc jak w poprzednich przypadkach skład roztworu zmienia się. Dla tego liganda wykonałam serię pomiarów zarówno w temperaturze pokojowej, jak i w temperaturze obniżonej, a wybrane widma przedstawiłam na Rys. 105. Widmo próbki 1:0.5 (Rys. 105a) zawiera dużą ilość stosunkowo „ostrych" sygnałów o niewielkiej intensywności. Zjawisko to szczególnie dobrze widoczne jest w przypadku widma mieszaniny 1:0.25 zmierzonego w obniżonej temperaturze (Rys. 105e). Pomimo analizy widm 2D nie udało mi się zidentyfikować i przypisać tych sygnałów. Ponieważ multiplety te pojawiają się na początku miareczkowania, a ich liczba nie przyrasta w trakcie dalszych pomiarów wydaje się, że pochodzą one od zanieczyszczeń obecnych w ligandzie (wytrącanie się głównego produktu reakcji powoduje kumulację zanieczyszczeń w roztworze). Nie mogę jednak wykluczyć, że są to sygnały produktów przegrupowania adduktów aksjalnych, powstających w obecności dużego nadmiaru soli rodu (duża liczba sygnałów w formie singletów w okolicy sygnału Rh_2AcO_4 wskazywałaby na obecność kompleksów ekwatorialnych). Na widmie próbki 1:0.5 (303 K) w sposób jednoznaczny można zidentyfikować tylko sygnał grup metylowych i sygnał soli rodu – integracja tych sygnałów wskazuje na obecność adduktu o stechiometrii 2:1. W próbce 1:1 sygnały skompleksowanej diaminy są dobrze widoczne, aczkolwiek odznaczają się znacznym poszerzeniem (Rys. 105b). Mają również złożoną strukturę świadczącą o wymianie liganda z powstającym adduktem (ze średnią szybkością w skali czasu MRJ). Intensywność integralna sygnałów wskazuje na formowanie się kompleksu 1:1. Dalsze miareczkowanie powoduje wytrącanie się osadu, w efekcie czego stopniowo zmniejsza się ilość

http://www.rcin.org.pl

kompleksu w cieczy i wzrasta ilość nieskompleksowanej diaminy. Szczególnie dobrze jest to widoczne na widmach ^{1}H próbek o stechiometrii 1:1.5 i 1:2 (Rys. 105c, 105d). Czynniki te wpływają na zmianę położenia i kształtu sygnałów, które pozostają jednak niezmiennie szerokie.



Rys. 105. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i diaminy **23** o różnych proporcjach, zmierzone w różnych warunkach: widma (a, b, c, d) w 303 K, zaś widma (e, f, g, h) w temperaturze 253 K. Skrót w.l. oznacza wolny ligand.

Widma w obniżonej temperaturze okazały się zaskakująco skomplikowane (Rys. 105e–105h). W przypadku próbki o stechiometrii 1:0.5 (253 K) udało mi się na podstawie widma $^{13}C\{^1H\}$ HSQC zidentyfikować dwa sygnały pochodzące od atomów wodoru H3/H5 (sygnały przy 3.42 i 3.83 ppm, którym odpowiada na widmie 2D sygnał korelacyjny położony przy 50.6 ppm) oraz sygnały atomów H1/H7 i Rh_2AcO_4 (Rys. 105f). Intensywność integralna wskazuje na proporcje sygnałów diaminy $NC\underline{H}_2$(3, 5):$NC\underline{H}_2$(3, 5):$NC\underline{H}_3$(1, 7)=2:2:6. Porównanie intensywności sygnałów Rh_2AcO_4 i liganda wskazuje na obecność adduktu 1:1. Na widmie próbki 1:2 (253 K) widoczne są cztery sygnały pochodzące od atomów H3/H5, a także sygnały H1/H7 (3.14 ppm) i Rh_2AcO_4 (1.84 ppm) – Rys. 105h. Intensywność integralna sygnałów wskazuje również na obecność adduktu 1:1 (chociaż widma próbek 1:0.5 i 1:2 różnią się pomimo tej samej proporcji ligand/sól rodu). Oprócz sygnałów opisujących produkt kompleksowania można zidentyfikować na widmie multiplety odpowiadające wolnemu ligandowi. Ważną cechą wszystkich widm jest obecność sygnału soli dirodowej w formie singletu, co świadczy o obecności głównie adduktów aksjalnych w roztworze. Należy zaznaczyć, że

http://www.rcin.org.pl

stechiometria kompleksów wyznaczona na podstawie integracji szerokich i nakładających się sygnałów jest przybliżona, gdyż nie wszystkie z nich udało się zidentyfikować na podstawie widm 2D (szerokie sygnały widoczne na widmach ^{1}H nie dawały sygnałów korelacyjnych).

Na podstawie widm MRJ oraz wyników poprzednich badań mogę zaproponować następujący przebieg procesu kompleksowania dla tego układu. Na początku miareczkowania powstaje aksjalny addukt o budowie 2:1. W trakcie dalszych pomiarów powstają aksjalne addukty o stechiometrii 1:1 bądź mieszanina adduktów polimerycznych $(1:1)_n$ (wskazują na to różnice pomiędzy niskotemperaturowymi widmami próbek 1:0.5 i 1:2, zawierającymi addukty o praktycznie tej samej sumarycznej stechiometrii 1:1). Złożoność widm w obniżonej temperaturze można wytłumaczyć obecnością ugrupowania $NHCH_3$ w ligandzie. W addukcie tej diaminy powstaje względnie stabilne centrum stereogeniczne, którego wpływ uwidacznia się podczas pomiarów niskotemperaturowych. Konsekwencją tego jest nierównocenność dwóch atomów wodoru w grupie NCH_2, a w przypadku adduktów, w których oba końce aminy są skompleksowane (np. addukt $(1:1)_n$), powstawanie adduktów diastereomerycznych rozróżnianych przez MRJ (np. addukt 1:1 powinien składać się z dwóch nierozróżnialnych enancjomerów, ale już addukt 1:2 może wystąpić w formie dwóch rozróżnialnych diastereoizomerów, które dają trzy zestawy sygnałów liganda na widmie, itd.). Podobne zjawiska były przedmiotem badań w przeszłości [84] i stanowią równocześnie przedmiot badań w niniejszej pracy [212]. Należy zaznaczyć, że zjawiska związane z azotowym centrum stereogenicznym obserwowano w przeszłości metodami MRJ dla kompleksów z Rh_2TFA_4, natomiast w adduktach z tetraoctanem rodu(II) efekty te nie były widoczne – nawet w obniżonej temperaturze [83]. Poprzednie badania dotyczyły jednak innych ligandów – amin o małej masie cząsteczkowej z jednym atomem azotu.

Sygnały diaminy adduktu powstającego w próbce 1:0.5 (303 K, Tab. 14) ulegają przesunięciu na widmie ^{1}H w kierunku większych wartości δ, jednak parametry $\Delta\delta(^1H)$ są niewielkie i nie przekraczają 1 ppm. O -4.5 ppm zmienia się położenie sygnału atomu węgla C4, natomiast o -2.9 ppm przesuwa się sygnał atomów C3/C5. Położenie piku charakteryzującego atomy węgla grup metylowych zmienia się o +0.9 ppm. Dalsze miareczkowanie powoduje stopniowe przesuwanie sygnałów skompleksowanej diaminy na widmie ^{1}H w kierunku silniejszego pola. Ostatecznie w próbce 1:2 (303 K) wartości $\Delta\delta(^1H)$ wynoszą około 0.3 ppm. Największą wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ obserwuje się dla sygnału atomu C4 (-2.2 ppm), podczas gdy położenie pozostałych pików węglowych nie różni się praktycznie od położenia sygnałów wolnego liganda.

Parametry $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ uzyskane podczas pomiarów niskotemperaturowych (253 K) różnią się nieznacznie od swoich odpowiedników z temperatury pokojowej (Tab. 14).

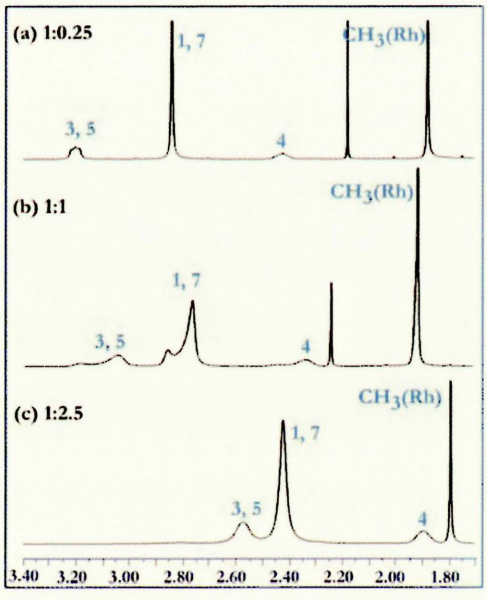
	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2
1, 7	3.06 (0.67) [37.3 (0.9)] 3.14 (0.75) [36.9 (0.5)]	3.05	2.87	2.70 (0.31) [36.4 (0.0)] 3.12 (0.73) [37.0 (0.6)]
3, 5	3.23 (0.63) [47.6 (-2.9)] 3.42 (0.82), 3.83 (1.23) [50.6 (0.1)]	3.53	3.24	3.03 (0.43) [50.8 (0.3)] ~3.22 (0.62), 3.67 (1.07) [51.2 (0.7)] 3.40 (0.80), 3.81 (1.21) [50.7 (0.2)]
4	2.60 (0.96) [25.4 (-4.5)]	2.50	2.27	2.04 (0.40) [27.7 (-2.2)]

Tab. 14. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu aksjalnego **23**-Rh_2AcO_4 [ppm]. Kolorem czarnym zaznaczyłam wartości uzyskane w temperaturze 303 K, zaś kolorem niebieskim parametry zmierzone w temperaturze 253-263 K.

http://www.rcin.org.pl

*Kompleksowanie diaminy **24** z Rh_2AcO_4*

W mieszaninie tetraoctanu rodu(II) z kolejną diaminą **24** również wytrącał się osad, lecz nie utrudniało to w znaczącym stopniu pomiarów. W próbce 1:0.25 powstaje kompleks 2:1 (Rys. 106a). Dodanie kolejnej porcji liganda nie powodowało zmiany stechiometrii adduktu. Dopiero w mieszaninie 1:1 obserwuje się powstawanie kompleksu o innych proporcjach, prawdopodobnie kompleksu 1:1 (Rys. 106b). Dalsze miareczkowanie (próbki 1:1.5 i 1:2) powoduje prawdopodobnie formowanie się adduktu 1:2, przy czym integracja sygnałów widma ^1H próbki 1:2 wskazuje na występowanie nadmiaru liganda. Prawdopodobna zatem jest obecność adduktu 1:2 i pewnej ilości nieskompleksowanej diaminy **24**. Potwierdza to widmo ^1H MRJ próbki kolejnej, na którym widoczny jest zdecydowany nadmiar liganda w stosunku do soli rodu(II) (Rys. 106c). Z całą pewnością nie obserwuje się tutaj powstawania kompleksów innych niż aksjalne.



Rys. 106. Fragmenty widm ^1H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i diaminy **24** o proporcjach 1:0.25 (a), 1:1 (b) i 1:2.5(c).

W wyniku utworzenia wiązania N-Rh ma miejsce przesunięcie sygnałów liganda na widmie ^1H w kierunku większych wartości δ (próbka 1:0.25, Tab. 15), aczkolwiek parametry $\Delta\delta(^1H)$ nie przekraczają 1 ppm. Na widmie ^{13}C sygnały pochodzące od atomów C1/C7 oraz C3/C5 również przesuwają się w kierunku większych wartości δ, zaś sygnał atomu węgla C4 przesuwa się w stronę wartości mniejszych. Parametry $\Delta\delta(^{13}C)$ dla tych atomów wynoszą odpowiednio +2.4, +3.0 oraz -6.4 ppm. Większe zmiany w położeniach sygnałów widoczne są w przypadku próbki 1:1 (zmiana stechiometrii adduktu z 2:1 na 1:1). Dalsze miareczkowanie powoduje przesuwanie sygnałów diaminy w kierunku silniejszego pola. Wielkość parametrów $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ w próbce 1:2.5 świadczy o obecności pewnej ilości nieskompleksowanego liganda w roztworze.

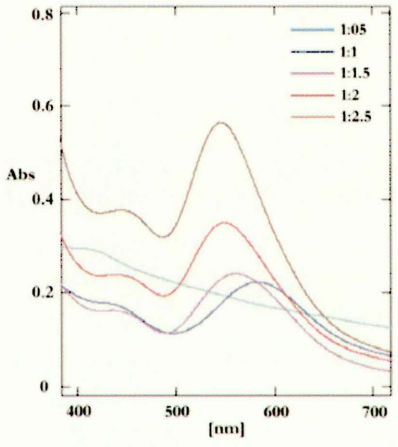
W związku z tym, że w trakcie miareczkowania MRJ nie obserwowałam większych trudności pomiarowych (mimo wytrącania się osadu), postanowiłam zastosować spektroskopię UV-Vis do zbadania procesu kompleksowania diaminy **24** i tetraoctanu rodu(II). Niestety widma te mają zaburzoną linie podstawową i nie nadają się do ilościowej interpretacji (Rys. 107). Odczytanie

http://www.rcin.org.pl

maksimum absorpcji λ_{max} dla próbki 1:0.5 było niemożliwe, a roztwór ten – podobnie jak w przypadku diaminy **21** – charakteryzował się żółtą barwą. Wartość λ_{max} dla próbki 1:1 (niebieska barwa) wynosi około 587 nm i potwierdza obecność adduktu 1:1 w roztworze. Dalsze miareczkowanie powoduje przesuwanie się maksimum absorpcji, które wynosi odpowiednio 560 nm dla próbki 1:1.5 oraz 546 nm dla próbek 1:2 i 1:2.5. Mieszanina 1:1.5 posiadała barwę fioletową, natomiast próbki 1:2 i 1:2.5 były różowe, co wskazuje na stopniowe zwiększanie się w nich ilości adduktu 1:2.

	1:0.25	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
1, 7	2.84 (0.63) [47.8 (2.4)]	2.85 [47.7]	2.72	2.58	2.48	2.42 (0.21) [46.0 (0.6)]
3, 5	3.21 (0.93) [60.8 (3.0)]	3.23 [60.7]	3.02	2.82	2.66	2.57 (0.29) [58.7 (0.9)]
4	2.43 (0.80) [19.5 (-6.4)]	2.44 [19.6]	2.27	2.09	1.97	1.89 (0.26) [24.3 (-1.6)]

Tab. 15. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **24**-Rh_2AcO_4 [ppm].



Rys. 107. Wykres zbiorczy z miareczkowania roztworu Rh_2AcO_4 diaminą **24** monitorowanego za pomocą spektroskopii UV-Vis. Różnymi kolorami zaznaczyłam mieszaniny o innych proporcjach reagentów.

*Kompleksowanie diaminy **25** z Rh_2AcO_4*

Na koniec tej części badań dotyczących kompleksów tetraoctanu rodu(II) omówię kompleksy diamin posiadających w cząsteczce długie łańcuchy alkilowe -$(CH_2)_9$-. Przypuszczałam, że zastosowanie tych ligandów zwiększy rozpuszczalność powstających adduktów. Przewidywanie to okazało się słuszne: podczas miareczkowania z udziałem aminy **25** nie obserwowałam wytrącania się osadu. Wszystkie roztwory w trakcie pomiarów były klarowne, jedynie w ostatniej próbce (1:2) w kilka godzin po zmieszaniu powstał galaretowaty osad, czego powodem było prawdopodobnie powstawanie adduktu polimerycznego. Ze względu na nakładanie się sygnałów soli dirodowej i diaminy nie można dokładnie określić stechiometrii tworzącego się adduktu (Rys. 108b). Przy założeniu, że z sygnałem Rh_2AcO_4 nakłada się sygnał jednej z grup CH_2 (wynika to z analizy widm 2D) i jego intensywność jest identyczna z sygnałem znajdującym się przy ok. 3.4 ppm (H2/H10),

http://www.rcin.org.pl

można wprowadzić odpowiednią poprawkę i oszacować zgrubnie stosunek soli rodu do liganda. Z szacunku tego wynika, że w próbce 1:0.25 powstaje kompleks 2:1, natomiast w trakcie dalszego miareczkowania pojawia się kompleks 1:1 i ostatecznie niewielki nadmiar liganda. Ze względu na nakładanie się sygnałów, zakres wysokopolowy widma jest trudny do interpretacji, w związku z czym do analizy wykorzystałam sygnały o przesunięciach większych niż pik Rh_2AcO_4 (Rys. 108b).

Widmo próbki 1:0.25 w interesującym mnie zakresie zawiera dwa szerokie multiplety znajdujące się przy 4.44 ppm (prawdopodobnie sygnał NH, gdyż nie koreluje on z żadnym sygnałem węglowym) oraz 3.45 ppm (sygnał H2/H10); Rys. 1108b. W zakresie tym pojawiły się również dwa niewielkie sygnały: singlet przy 5.50 ppm i multiplet przy 3.30 ppm. Ponieważ sygnały te zanikają w trakcie dalszego miareczkowania i nie pojawiają się w innych seriach pomiarów założyłam, że pochodzą od zanieczyszczeń. W trakcie miareczkowania multiplet przy 4.44 ppm poszerza się i staje się niewidoczny. Położenie sygnału atomów H2/H10 (3.45 ppm) praktycznie nie zmienia się aż do próbki o stechiometrii 1:1.5, potem sygnał ten poszerza się i przesuwa w kierunku mniejszych wartości δ. Począwszy od próbki 1:1.5, w roztworze oprócz kompleksu pojawia się również nadmiar nieskompleksowanej diaminy. W tej samej mieszaninie pojawiają się dwa dodatkowe sygnały pochodzące od grup metylowych Rh_2AcO_4 (obok piku głównego znajdującego się przy 1.85 ppm charaketryzującego addukt 1:2). Odznaczają się one mniejszymi intensywnościami w porównaniu do intensywności sygnału adduktu głównego, a charakteryzujące je wartości $\delta(^1H)$ wynoszą 1.90 i 1.96 ppm. Widmo korelacyjne $^{13}C\{^1H\}$ HSQC wykonane dla próbki 1:2 pozwoliło na odczytanie wartości $\delta(^{13}C)$ tych sygnałów: 24.5 i 22.7 ppm. Na podstawie poprzednich badań nad adduktami diamin wnioskuję, że sygnały te pochodzą od adduktu ekwatorialnego. Niestety nie udało mi się zidentyfikować innych multipletów pochodzących od tego adduktu, prawdopodobnie z powodu ich dużego poszerzenia. Addukt ekwatorialny mógł powstać bądź w czasie długotrwałych pomiarów próbki (seria pomiarów trwała kilka godzin), bądź też w warunkach nadmiaru liganda w mieszaninie. Na podstawie posiadanych danych eksperymentalnych nie potrafię tego rozstrzygnąć.

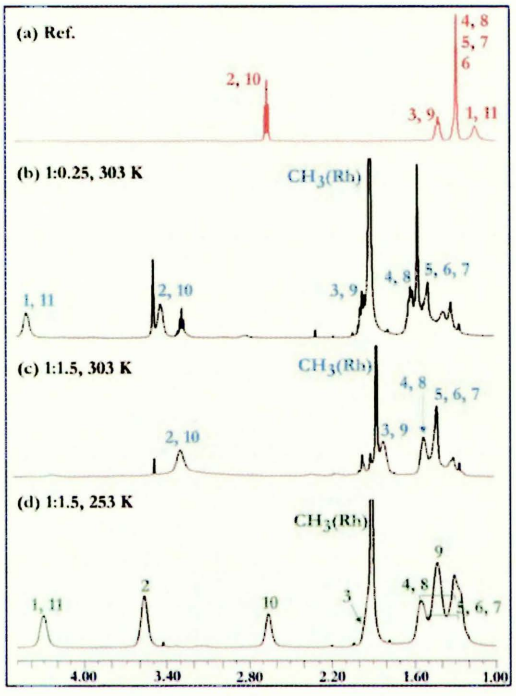
Wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C MRJ z opisanych wyżej pomiarów zestawiłam w tabeli 16.

Chcąc uzyskać lepsze rezultaty miareczkowania, np. rozdzielenie sygnałów na widmach ^1H, wykonałam ponownie pomiary stosując obniżoną temperaturę. Zamierzenie to generalnie nie powiodło się – dla próbek 1:0.25-1:1 uzyskałam wyniki analogiczne do tych z temperatury pokojowej. Różnice pojawiły się dopiero w przypadku widm próbki 1:1.5, na których widoczne jest zwiększenie liczby sygnałów diaminy (Rys. 108d, Tab. 17). Zjawisko to jest efektem zróżnicowania dwóch końców diaminy **25**, potwierdza to analiza widm 2D. Bardzo charakterystyczny jest tutaj sygnał przy ok. 2.6 ppm, który pojawia się na widmie ^1H, a którego brak na widmach poprzednich mieszanin. Zróżnicowanie to może wynikać z kompleksowania tylko jednej grupy aminowej cząsteczki i utworzenia aksjalnego adduktu 1:1 – tzn. adduktu, w którym do jednej cząsteczki soli dirodowej przyłączona jest jedna cząsteczki aminy (na taką stechiometrię wskazuje integracja sygnałów). Z taką strukturą niezgodna natomiast jest intensywność sygnałów znajdujących się przy 3.56 i 2.66 ppm (H2:H10=1:0.6), które powinny być jednakowe. Próby zmierzenia widm azotowych, które byłyby pomocne w tym przypadku, zakończyły się niepowodzeniem. Należy pamiętać, że w analogicznej próbce mierzonej w temperaturze pokojowej istniał addukt 1:2 i pewien nadmiar nieskompleksowanej diaminy.

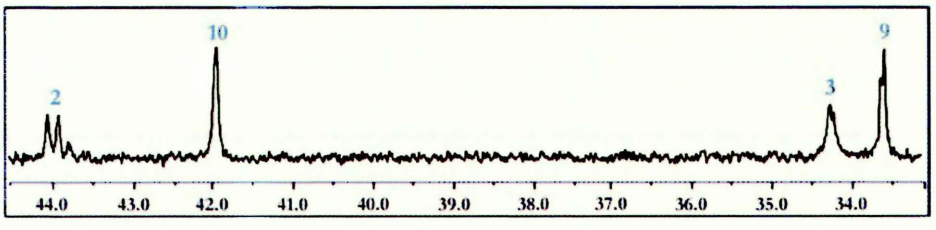
Wydaje się, że w moich warunkach eksperymentalnych (w warunkach niedoboru aminy) powstaje addukt 2:1, następnie rozpuszczalny addukt polimeryczny $(1:1)_n$, a kolejno addukty polimeryczne zawierające ligandy skompleksowane na dwa sposoby: kilka cząsteczek diamin związanych poprzez obie grupy aminowe (fragment $(1:1)_n$) i cząsteczkę diaminy związaną przez jedną grupę NH_2

http://www.rcin.org.pl

(zakończenia łańcuchów polimerycznych). Za takim sposobem kompleksowania przemawia widmo ^{13}C MRJ (Rys. 109), na którym widoczne są podwojone sygnały pochodzące prawdopodobnie od ligandów skompleksowanych w różny sposób. Ciekawe jest natomiast, że w obniżonej temperaturze nie obserwuję już dodatkowych pików pochodzących od tetraoctanu rodu(II), których obecność mogłaby wskazywać na formowanie się kompleksu ekwatorialnego. Świadczy to o tym, że w temperaturze niższej od pokojowej przegrupowanie nie zachodzi (lub zachodzi znacznie wolniej) i tego typu produkt nie tworzy się.
Wartości przesunięć chemicznych z pomiarów w obniżonej temperaturze zestawiłam w tabeli 17.



Rys. 108. Fragmenty widm ^1H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i diaminy **25** o proporcjach 1:0.25 (b) oraz 1:1.5 (c, d), w zestawieniu z widmem odniesienia wolnego liganda (a).



Rys. 109. Fragment widma ^{13}C MRJ próbki o proporcjach 1:2, pokazujący rozszczepienie sygnałów diaminowych adduktu **25**-Rh_2AcO_4.

Na widmie ^1H próbki 1:0.25 ma miejsce przesunięcie sygnałów diaminy w kierunku większych wartości δ. Położenie najbardziej diagnostycznych sygnałów H2/H10 zmienia się o około 0.8 ppm (Tab. 16, 303 K). Największą wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ obserwuje się dla atomów C3/C9 (-2.6 ppm), pozostałe nie przekraczają 1 ppm. Dalsze miareczkowanie powoduje przesuwanie sygnałów protonowych aminy w kierunku mniejszych wartości (Tab. 16). Ostatecznie w próbce o

http://www.rcin.org.pl

stechiometrii 1:2 wartości $\Delta\delta(^1H)$ nie są większe od 0.5 ppm, zaś parametry $\Delta\delta(^{13}C)$ mieszczą się w granicach od -0.4 do +0.4 ppm. Wartości $\delta(^1H$ i $^{13}C)$ usyskane w trakcie pomiarów niskotemperaturowych (263-273K), dla próbek 1:0.25-1:1, nie odbiegają od wartości zmierzonych w 303 K.

	1:0.25	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2
2, 10	3.45 (0.79) [42.9 (0.7)] 3.47 (0.81) [43.0 (0.8)]	3.50 [43.5] 3.56 [43.5]	3.48 3.56 [43.5]	3.28	3.07 (0.41) [42.6 (0.4)]
3, 9	1.97 (0.55) [31.2 (-2.6)] ~1.93 (0.51) [32.0 (-1.8)]	1.94 [32.9] ~1.91 [33.5]	~1.92 ~1.91 [33.7]	1.80	1.67 (0.25) [33.4 (-0.4)]
4, 8	1.61 (0.33) [26.4 (-0.4)] 1.69 (0.41) [25.9 (-0.9)]	1.58 [26.6] 1.57 [26.4]	1.57 1.56 [26.5]	1.51	1.44 (0.16) [26.6 (-0.2)]
5, 6, 7	1.48 (0.20) [28.8] 1.46 (0.18) [28.4]	1.46 [29.1] 1.44 [28.9]	1.45 1.44 [29.1]	1.41	1.37 (0.09) [29.1]

Tab. 16. Wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **25**-Rh_2AcO_4 [ppm]. Kolorem czarnym zaznaczyłam wartości zmierzone w temperaturze 303 K, zaś kolorem niebieskim podałam wartości zmierzone w temperaturze 263-273 K.

	1:1.5	1:2
2	3.56 (0.90) [43.9 (1.7)]	3.56 (0.90) [43.9 (1.7)]
3	~1.91 (~0.49) [34.1 (0.3)]	~1.92 (~0.50) [34.2 (0.4)]
4	1.54 (0.26) [26.8 (0.0)]	1.50 (0.22) [26.8 (0.0)]
5, 7	~1.31, ~1.41 [29.4]	~1.22, ~1.42 [29.3]
6		~1.40 [29.5]
8	~1.30 [26.8 (0.0)]	1.23 [26.7 (-0.1)]
9	~1.42 [33.6 (-0.2)]	1.40 [33.5 (-0.3)]
10	2.66 [42.0 (-0.2)]	2.64 [41.9 (-0.3)]

Tab. 17. Wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla wybranych sygnałów adduku **25**-Rh_2AcO_4, zmierzone w temperaturze 243-253 K [ppm].

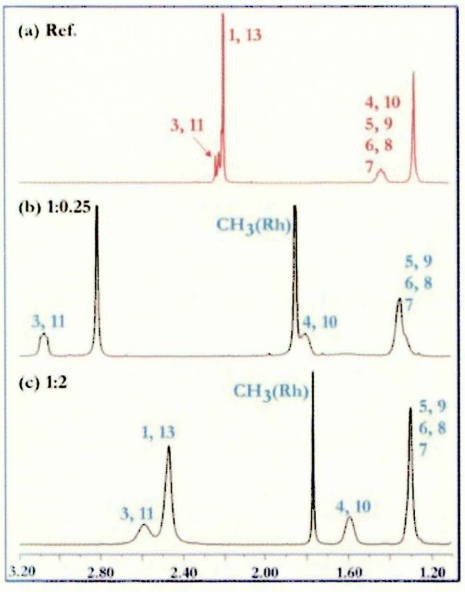
*Kompleksowanie diaminy **26** z Rh_2AcO_4*

Wybrane widma mieszaniny octanu rodu(II) z diaminą **26** przedstawiłam na Rys. 110. Podobnie jak w przypadku **25**, roztwory diaminy **26** z octanem rodu są klarowne, nie wytrąca się osad nierozpuszczalnego adduktu. Nakładanie się sygnału liganda z sygnałem Rh_2AcO_4 utrudnia ustalenie stechiometrii kompleksu, ale założenie, że sygnał diaminy znajdujący się przy około 1.8 ppm ma taką samą intensywność jak sygnał przy 3.08 ppm (H3/H11), umożliwia wprowadzenie odpowiednich poprawek. Oszacowana stechiometria pokazuje, że w próbce 1:0.25 znajduje się addukt 2:1, a w próbce 1:0.5 addukt 1:1 (prawdopodobnie addukt polimeryczny $(1:1)_n$). W trakcie dalszego miareczkowania ilość liganda wzrasta.

Kompleksowanie z solą rodu(II) powoduje przesunięcie sygnałów diaminy **26** na widmie ^1H w kierunku większych wartości δ (próbka 1:0.25). Dodatek liganda (próbka 1:0.5) nie powoduje znaczących zmian na widmie ^1H. Wartości $\Delta\delta(^1H)$ dla najbardziej diagnostycznych atomów H1/H13 i H3/H11 wynoszą odpowiednio 0.61 oraz 0.82 ppm. O +1.8 i o +2.5 ppm zmieniają swe położenia

http://www.rcin.org.pl

sygnały atomów węgla C1/C13 i C3/C11, zaś w kierunku przeciwnym przesuwa się sygnał atomów C4/C10 ($\Delta\delta(^{13}C)$=-2.9 ppm). Dalsze miareczkowanie powoduje stopniowe przesuwanie sygnałów w kierunku mniejszych wartości δ – zmiany te mogą wynikać z innej stechiometrii adduktu i wzrostu ilości nieskompleksowanej diaminy w roztworze (o czym świadczą wartości Δδ w próbce ostatniej, tzn. 1:2.5).



Rys. 110. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i diaminy **26** o proporcjch 1:0.25 (b) i 1:2 (c), zestawione z widmem odniesienia liganda (a).

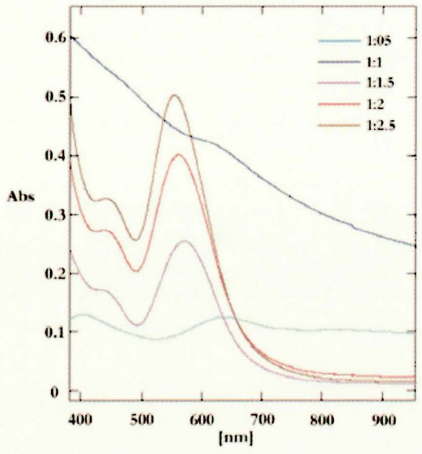
	1:0.25	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
1, 13	2.82	2.81 (0.61) [47.2 (1.8)]	2.65	2.54	2.47	2.44 (0.24) [46.2 (0.8)]
3, 11	3.08	3.03 (0.82) [62.4 (2.5)]	2.83	2.68	2.59	2.55 (0.34) [60.9 (1.0)]
4, 10	1.80	~1.80 (0.36) [24.8 (-2.9)]	1.69	1.63	1.59	1.57 (0.13) [26.6 (-1.1)]
5, 9	1.34	1.32 (0.04) [27.9 (0.5)]	1.30	1.30	1.29	1.29 (0.01) [27.7 (0.3)]
5, 6, 7	1.34	1.32 (0.04) [29.5]	1.30	1.30	1.29	1.29 (0.01) [29.63, 29.68]

Tab. 18. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **26**-Rh_2AcO_4 [ppm].

Dla aminy **26** wykonałam również miareczkowanie w świetle widzialnym UV-Vis. Analogicznie do wcześniejszych pomiarów UV-Vis wykonanych dla diamin **21** i **24**, tutaj również próbka 1:0.5 charakteryzowała się żółtą barwą, a odczytana dla niej przybliżona wartość λ_{max} wynosi około 640 nm. Przypuszczalnie wynik ten odpowiada kompleksowi 2:1. Sam roztwór Rh_2AcO_4 wykazuje pasmo przy ok. 625 nm, zaś addukty 1:1 dają pasma w granicach 580-600 nm. Zielony kolor próbki kolejnej (1:1) sugeruje obecność właśnie adduktu o stechiometrii 1:1. Przeczy temu wartość maksimum absorpcji, która wydaje się dość duża, podobnie jak w mieszaninie 1:0.5 (λ_{max}=630 nm). Być może występuje tu również addukt 2:1 lub mieszanina kompleksów 2:1 i 1:1. Wątpliwości nie pozostawiają natomiast próbki kolejne, 1:1.5, 1:2 i 1:2.5, dla których wartości λ_{max} wynoszą odpowiednio 571, 562 oraz 553 nm. W przypadku roztworu 1:1.5 obserwuje się prawdopodobnie mieszaninę adduktów 1:1 i 1:2 (kolor niebiesko-fioletowy), natomiast w próbkach

http://www.rcin.org.pl

1:2 i 1:2.5 (odznaczających się kolorem fioletowym) obecne są już tylko kompleksy 1:2. Zbiorczy wykres z miareczkowania Rh_2AcO_4 diaminą **8** przedstawiłam na Rys. 111.



Rys. 111. Wykres zbiorczy z miareczkowania Rh_2AcO_4 diaminą **26** w UV-Vis. Różnymi kolorami zaznaczyłam mieszaniny o innych proporcjach reagentów.

Podsumowując część rozdziału dotyczącą kompleksowania diamin z tetraoctanem rodu(II) stwierdzam, że ligandy **19–26** tworzą z Rh_2AcO_4 addukty aksjalne o różnej stechiometrii, natomiast niektóre z nich wykazują również tendencję do tworzenia adduktów ekwatorialnych. Ligandami, które nie tworzą kompleksów ekwatorialnych są aminy **20**, **21**, **24**, **25** i **26**. Schemat kompleksowania dla tych pochodnych z reguły jest następujący: (i) w próbce 1:0.25 tworzy się addukt 2:1, (ii) dodatek liganda powoduje zmianę stechiometrii kompleksu na 1:1, (iii) dalsze miareczkowanie skutkuje formowaniem się kompleksu 1:2 i ewentualnie adduktu polimerycznego (**25**, obniżona temperatura). Wyjątek stanowi tutaj amina **21**, w przypadku której addukty polimeryczne powstają już od początku miareczkowania i nie obserwuje się produktów o innej stechiometrii. Powyższy sposób kompleksowania prawdziwy jest również dla liganda **23**, aczkolwiek istnieje tutaj duże prawdopodobieństwo równoczesnego powstawania adduktów ekwatorialnych (na podstawie widm MRJ nie można było tego rozstrzygnąć). Kompleksy takie (ekwatorialne) z całą pewnością tworzą diaminy **19** i **22**, a sprzyjającymi czynnikami do ich powstawania są nadmiar liganda oraz czas (addukty ekwatorialne nie powstają natychmiast po zmieszaniu próbki lecz po upływie określonego czasu). W trakcie pomiarów z udziałem amin **19–24** miało miejsce wytrącanie się osadu, będącego prawdopodobnie głównym produktem kompleksowania. Klarowne były jedynie próbki amin **25** i **26**.

2.2.2. Addukty diamin **21**, **24** i **26** z tetratrifluorooctanem rodu(II)

Poprzednie badania adduktów amin wykazały, że aminy I- i II-rzędowe rozkładają bardzo szybko (1-2 godz.) tetratrifluorooctan rodu(II). Jedynie addukty z aminami trzeciorzędowymi były wystarczająco trwałe do przeprowadzenia pomiarów [83]. Z tego też powodu w moich badaniach z Rh_2TFA_4 wykorzystałam jedynie diaminy trzeciorzędowe **21**, **24** i **26**.

W trakcie pomiarów kompleksów tetratrifluorooctanu rodu(II) i diamin **21**, **24** i **26** okazało się, że każda pochodna zachowuje się inaczej w obecności tej soli rodu. Najwięcej trudności pomiarowych wystąpiło w trakcie eksperymentów z udziałem pierwszego liganda, a trudności te

http://www.rcin.org.pl

związane były między innymi z wytrącaniem się osadu i wynikającą z tego niepowtarzalnością pomiarów. Zbadanie kompleksowania diaminy **21** z fluorową pochodną rodu wymagało wielu godzin pracy i kilku serii pomiarowych, w trakcie których dobrałam procedurę związaną z przygotowaniem próbek i ich badaniem za pomocą techniki MRJ. Sytuację komplikowała tutaj również tendencja tej diaminy (dwie grupy CH_2) do tworzenia adduktów innych niż aksjalne, np. adduktów ekwatorialnych. W przypadku adduktu **24**-Rh_2TFA_4 pomimo wytrącania się osadu pomiary odznaczały się powtarzalnością i nie było większych problemów z ich przeprowadzeniem. Podobnie było w przypadku ostatniego liganda **26**, gdzie osad pojawił się dopiero po obniżeniu temperatury pomiarów.

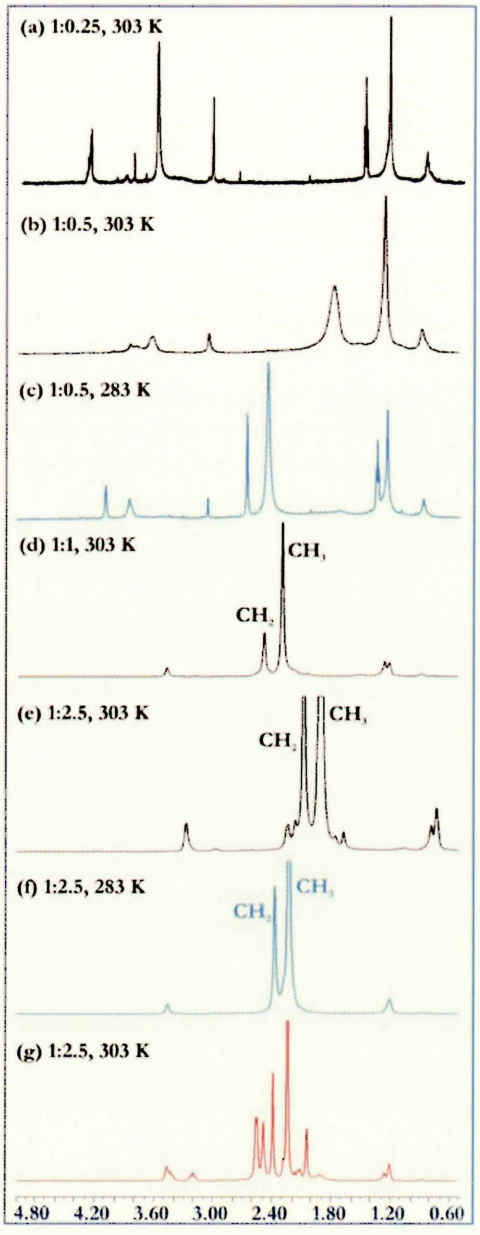
Oprócz wytrącania się osadu w trakcie pomiarów, dodatkową trudnością był tutaj brak sygnału soli rodu na widmie - sygnał ten w przypadku Rh_2AcO_4 był bardzo diagnostyczny, ułatwiał interpretację widma i umożliwiał oszacowanie stechiometrii powstających adduktów.

*Kompleksowanie diaminy **21** z Rh_2TFA_4*

Wyniki pomiarów z dwóch pierwszych serii miareczkowań z udziałem pochodnej **21** okazały się trudne do interpretacji oraz niepowtarzalne, widma z drugiej serii znacznie różniły się od tych z pierwszego miareczkowania. Wykonałam więc eksperyment jeszcze raz, obniżając temperaturę pomiarów z 303 na 283 K. Widma MRJ zmierzone w obniżonej temperaturze wskazują, że tylko w próbce o stechiometrii 1:0.5 obserwuje się w roztworze obecność adduktu **21**-Rh_2TFA_4. Dalsze miareczkowanie powoduje jego wytrącenie z cieczy w postaci osadu, a na widmach ^1H widoczne są już tylko sygnały liganda. W przypadku mieszaniny 1:2.5 zaobserwowałam jednak interesujące zjawisko: na widmie ^1H uzyskanym w 283 K widoczne są multiplety wolnej diaminy (Rys. 112f), natomiast widmo tego samego roztworu – po ogrzaniu do temperatury pokojowej (303 K) – pokazuje zwiększoną liczbę sygnałów (Rys. 112g) trudnych do jednoznacznej identyfikacji. Wskazywać by to mogło na obecność w roztworze nie tylko wolnego liganda, ale również pewnej ilości produktu kompleksowania, jednak bardziej prawdopodobne wydaje się, że nastąpiło tutaj rozpuszczenie pewnych składników osadu. Należy cały czas pamiętać, że większa część produktu znajduje się w postaci osadu, co sprawia, że w roztworze może nastąpić kumulacja zanieczyszczeń. W trakcie wykonywania pomiarów zaobserwowałam, że widma ^1H zmierzone po upływie pewnego czasu od zmieszania próbki różnią się od tych zmierzonych tuż po przygotowaniu roztworu, prawdopodobnie próbka stabilizuje się. Postanowiłam więc prowadzić pomiary miareczkowania po upływie 24 godzin od zmieszania poszczególnych próbek. Tym sposobem udało mi się wykonać pomiary MRJ dla dwóch mieszanin: o proporcji 1:1 oraz 1:1.5.

Na widmie ^1H MRJ mieszaniny 1:1 widoczna jest zwiększona liczba sygnałów, która wskazuje na powstawanie tutaj co najmniej dwóch adduktów (Rys. 113a). Wykonane przeze mnie kolejne eksperymenty MRJ (^{13}C, $^{13}C\{^1H\}$ gHSQC i gHMBC) dla tej próbki pokazują wyraźnie trzy zestawy sygnałów pochodzące od trzech różnych produktów kompleksowania. Fragment widma węglowego tej próbki z sygnałami grup metylowych i metylenowych przedstawiłam na Rys. 113b. Ze względu na nakładanie się sygnałów na widmie ^1H trudno jest powiedzieć coś na temat budowy tworzących się kompleksów. Prawdopodobnie jednak obserwuje się tutaj powstawanie dwóch adduktów o budowie ekwatorialnej i jednego adduktu aksjalnego. Dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:1.5) nie powoduje większych zmian w składzie próbki, znacznie poprawia się natomiast wygląd widma ^1H. Dodatkowo wykonane eksperymenty ^{13}C, $^{13}C\{^1H\}$ gHSQC i gHMBC, a także widmo DEPT potwierdzają obecność trzech kompleksów.

http://www.rcin.org.pl

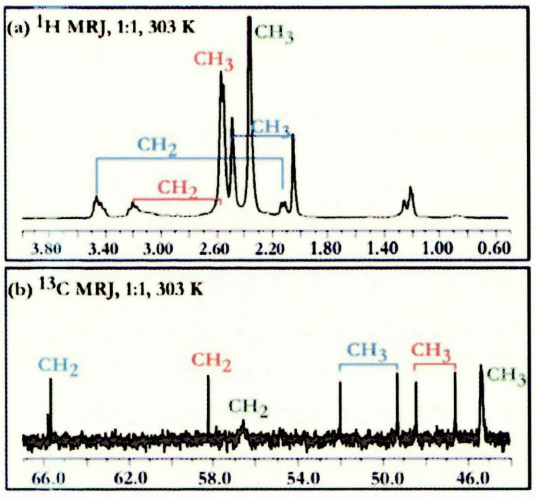


Rys. 112. Fragmenty wybranych widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i diaminy **21** o różnych proporcjach, zmierzonych w odmiennych warunkach: w temperaturze 303 K (widma a, b, d, e, g) i w temperaturze 283 K (widma c, f). Widma (f, g) zmierzyłam dla tego samego roztworu w odmiennych warunkach, najpierw 283 K a następnie w 303 K.

Podczas pomiarów tych mieszanin zaobserwowałam jednocześnie, że roztwory charakteryzowały się żółtawą barwą (znajdował się w nich również czerwony osad produktu głównego). Z innych prac dotyczących tetrakarboksylanów rodu(II) wiadomo jest, że żółty kolor roztworu na ogół oznacza zerwanie wiązania Rh-Rh. Jednak w trakcie moich badań z udziałem diamin (co zostanie opisane w dalszej części tego rozdziału) obserwowałam kilkakrotnie powstawanie mieszanin o tym kolorze lub też mieszanin posiadających barwę brązową. Z wcześniejszych prac prowadzonych w zespole XVI IChO PAN wiadomo jest, że brązowy kolor próbki często był związany z powstawaniem adduktów ekwatorialnych. Obserwowałam również przechodzenie jednego koloru w drugi (żółtego w

http://www.rcin.org.pl

brązowy). Próbka koloru żółtego może być rozcieńczonym roztworem barwy brązowej. Kierując się dalszymi rezultatami badań uzyskanymi dla diamin, a także wynikami naszych wcześniejszych prac przypuszczam, że omawiane tu próbki 1:1 i 1:1.5 zawierają właśnie kompleksy ekwatorialne. Za hipotezą adduktu ekwatorialnego przemawia również widmo ^{19}F MRJ (próbka 1:1.5), na którym widoczne są trzy sygnały soli dirodowej. Sygnały przy -75.8 i -75.2 ppm są porównywalnej intensywności, zaś sygnał przy -75.6 ppm charakteryzuje się zdecydowanie mniejszą intensywnością. Obecność większej liczby sygnałów niż jeden na tym widmie jednoznacznie świadczy o nierównocenności grup CF_3 w soli rodu(II), która nie występuje w przypadku adduku aksjalnego. Jest to cecha charakterystyczna adduktów o budowie ekwatorialnej. W przypadku rozkładu próbki, na widmie ^{19}F byłaby widoczna jeszcze większa liczba pików. Zatem wygląd widma fluorowego potwierdza hipotezę zakładającą powstawanie kompleksów innych niż aksjalne.



Rys. 113. Fragmenty widm ^{1}H i ^{13}C MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i diaminy **21** o proporcjach 1:1. Widma wykonałam w temperaturze 303 K, 24 godz. po zmieszaniu próbki. Kolorami niebieskim, czerwonym i zielonym zróżnicowałam sygnały pochodzące od trzech różnych adduktów.

W tabeli 19 zestawiłam wartości przesunięć chemicznych charakteryzujące wszystkie addukty. Ponieważ udało mi się przyporządkować sygnały trzem różnym kompleksom, rozróżniłam je przypisując im oznaczenia I, II i III. Chciałam jednak podkreślić, że użyta numeracja jest całkowicie arbitralna i zastosowałam ją jedynie w celu nadania przejrzystości uzyskanym wynikom.

	1:1		
	Addukt I	**Addukt II**	**Adukt III**
1, 6	2.05 [49.3] 2.49 [52.0]	2.55 [48.4] 2.56 [46.5]	2.36 [45.2, 45.3]
3, 4	2.12, 3.47 [65.6]	~2.50, 3.20 [58.2]	~2.50 [56.6]
	1:1.5		
	Addukt I	**Addukt II**	**Addukt III**
1, 6	2.04 [49.2] 2.48 [52.0]	2.54 [48.4] 2.56 [46.5]	2.38 [44.9]
3, 4	2.11, 3.43 [65.6]	~2.50, 3.20 [58.2]	~2.50 [56.7]

Tab. 19. Wartości ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ dla adduktów **21**-Rh_2TFA_4 [ppm].

http://www.rcin.org.pl

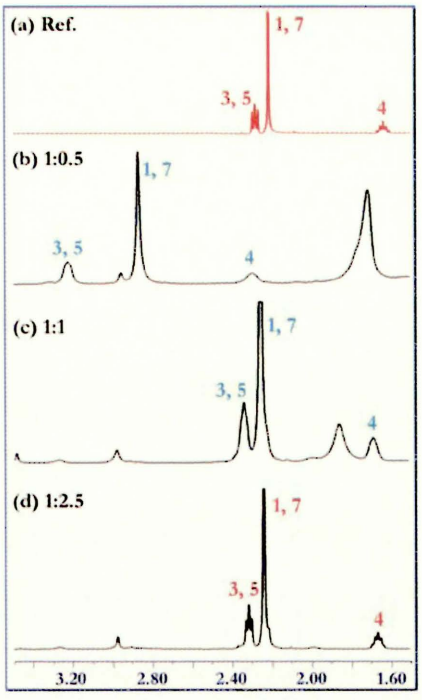
Przypisałam poszczególne sygnały grupom metylowym (1, 6) oraz metylenowym (3, 4). Adduktom I i II na widmie ^{1}H MRJ (próbka 1:1) odpowiadają po dwa sygnały charakteryzujące atomy wodoru grup CH_2(3, 4). Fakt ten pozwala przypuszczać, że addukty te posiadają budowę ekwatorialną (w kompleksach aksjalnych takie zróżnicowanie nie występuje). Podwojona jest również liczba sygnałów atomów H1/H6. Na widmie ^{13}C podwójny zestaw widoczny jest jedynie dla metylowych atomów węgla (1, 6). Dla adduktu III obserwuje się tylko jeden sygnał atomów wodoru grup CH_2(3, 4), w związku z czym zakładam, że kompleks ten posiada budowę aksjalną. Widma MRJ próbki o stechiometrii 1:1.5 nie różnią się od widm próbki poprzedniej (1:1).

Podsumowując, ze względu na niestabilność próbek pomiary były utrudnione, obniżenie temperatury nie przyniosło pozytywnych efektów. Konieczne okazało się opracowanie specjalnej metody prowadzenia eksperymentów polegającej na wykonywaniu pomiarów po upływie około 24 godzin od zmieszania próbek. Po zmieszaniu roztworu Rh_2TFA_4 z diaminą **21** produkt główny (prawdopodobnie polimeryczny addukt aksjalny) wytrąca się, a w roztworze pozostaje mieszanka kilku kompleksów, zarówno o budowie aksjalnej, jak i ekwatorialnej, przy czym ten ostatni tworzy się po pewnym czasie, w trakcie przechowywania próbki. Określenie dokładnej budowy poszczególnych adduktów było niemożliwe na podstawie posiadanych przeze mnie wyników spektroskopowych.

*Kompleksowanie diaminy **24** z Rh_2TFA_4*

Na Rys. 114 przedstawiłam wybrane widma ^{1}H MRJ dla mieszaniny Rh_2TFA_4 i kolejnego liganda, diaminy **24**. Podczas całego miareczkowania miało miejsce wytrącanie się osadu. Ze względu na brak sygnału soli dirodowej na widmie ^{1}H niemożliwe jest określenie stechiometrii tworzącego się kompleksu, można jedynie – kierując się wyglądem widm MRJ – przypuszczać, jaka jest jego budowa. Na podstawie widm ^{1}H i ^{13}C{^{1}H} gHSQC próbki 1:0.25 można stwierdzić, że formujący się addukt jest typu aksjalnego, przemawia za tym brak dodatkowych multipletów na widmie ^{1}H i sygnałów korelacyjnych na widmie 2D. Trudniej jest zaproponować tutaj stechiometrię kompleksu, aczkolwiek roztwór ten – w przeciwieństwie do następnych próbek – odznacza się niebieskim kolorem, co sugeruje obecność adduktu, w którym tylko jeden atom rodu w soli jest związany z atomem azotu. W mieszaninie o tej proporcji (1:0.25) istnieje nadmiar Rh_2TFA_4 w stosunku do liganda, w związku z czym możliwe jest formowanie się w tym wypadku adduktu 2:1, w którym dwie cząsteczki soli dirodowej przyłączone są do jednej cząsteczki diaminy. Dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:0.5) nie ma większego wpływu na wygląd i położenie sygnałów charakteryzujących addukt **24**-Rh_2TFA_4. Zmianie ulega jedynie kolor próbki, która staje się czerwona, co może świadczyć o zmianie stechiometrii kompleksu z 2:1 na 1:2 lub – co bardziej prawdopodobne – na $(1:1)_n$ (addukt polimeryczny). Duża zmiana w położeniu sygnałów widoczna na widmie ^{1}H mieszaniny o proporcjach 1:1 sugeruje, że dodanie diaminy powoduje wytrącenie się większej części produktu kompleksowania w postaci osadu. Sygnały widoczne na widmie ^{1}H w dużej mierze odpowiadają nieskompleksowanemu ligandowi. Na tej podstawie można wnioskować, że w poprzedniej próbce produkt kompleksowania występował w postaci polimeru $(1:1)_n$. Podobna sytuacja ma miejsce w próbkach następnych. Na widmie mieszaniny 1:2.5 z całą pewnością widoczne są multiplety pochodzące wyłącznie od wolnego liganda, co świadczy o braku kompleksu w roztworze.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 114. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i diaminy **24** o proporcjach 1:0.5 (b), 1:1 (c) i 1:2.5 (d), w zestawieniu z widmem odniesienia liganda (a). Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały adduktu, zaś kolorem czerwonym sygnały nieskompleksowanego liganda.

O powstawaniu wiązania pomiędzy ligandem **24** a Rh_2TFA_4 świadczą wartości $\Delta\delta(^{1}H$ i $^{13}C)$ charakteryzujące aminę. Na widmie próbki o stechiometrii 1:0.25 sygnały pochodzące od atomów wodoru zmieniają swe pozycje średnio o około 0.7 ppm (Tab. 20). O około +3 ppm przesuwają się z kolei sygnały opisujące atomy węgla C1/C7 oraz C3/C5. Największa wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ charakteryzuje atom węgla C4 i wynosi -4.5 ppm. Dodatek porcji liganda powoduje jedynie minimalne przesunięcia sygnałów na widmach ^{1}H i ^{13}C MRJ. Zdecydowana zmiana w położeniach sygnałów widoczna jest dopiero w przypadku widma ^{1}H próbki 1:1. Wartości $\Delta\delta(^{1}H)$ wynoszą tu około 0.05 ppm, co pozwala przypuszczać, że w dużej mierze pochodzą od nadmiaru nieskompleksowanej diaminy, co potwierdza dalsze miareczkowanie (Tab. 20).

	1:0.25	**1:0.5**	**1:1**	**1:1.5**	**1:2**	**1:2.5**
1, 7	2.87 (0.66) [48.5 (3.1)]	2.87 [48.5]	2.25 (0.04)	2.23	2.22	2.23 (0.02) [45.2 (-0.2)]
3, 5	3.22 (0.94) [61.0 (3.2)]	3.22 [61.0]	2.33 (0.05)	2.30	2.29	2.31 (0.03) [57.6 (-0.2)]
4	2.27 (0.64) [21.4 (-4.5)]	2.29 [21.9]	1.68 (0.05)	1.65	1.64	1.66 (0.03) [25.4 (-0.5)]

Tab. 20. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **24**-Rh_2TFA_4 [ppm].

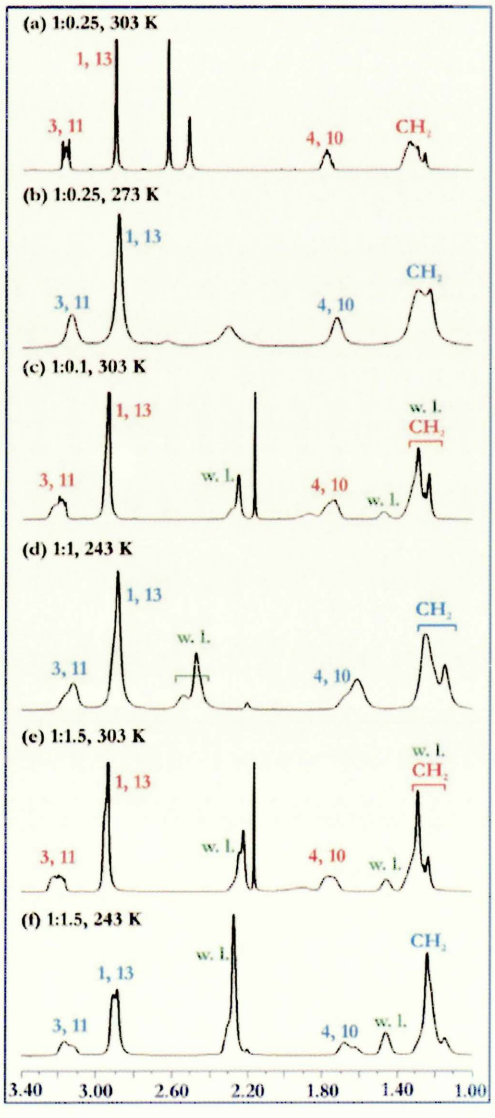
Podsumowując, diamina **24** kompleksuje z tetratrifluorooctanem rodu(II) tworząc wyłącznie addukty o budowie aksjalnej. Początkowo, przy małej ilości liganda powstaje kompleks 2:1, a

http://www.rcin.org.pl

podczas dalszego miareczkowania tworzy się nierozpuszczalny polimer $(1:1)_n$. W trakcie pomiarów cały czas wytrącał się osad.

Kompleksowanie diaminy ***26*** *z* Rh_2TFA_4

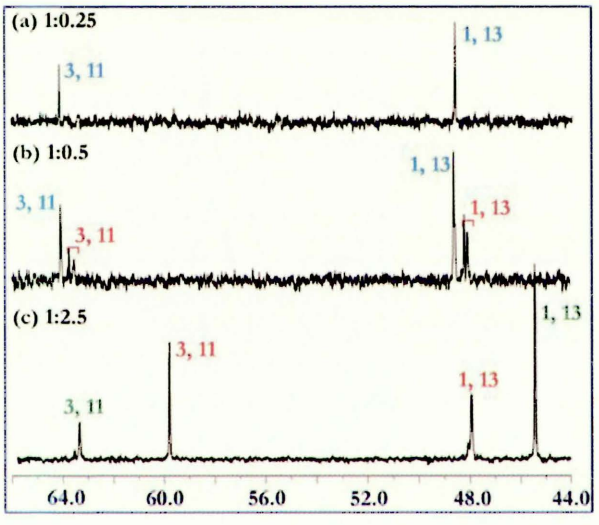
Widmo ^{1}H próbki 1:0.25 Rh_2TFA_4 i diaminy **26** zawiera cztery poszerzone sygnały przy: 3.18 (4H, $NC\underline{H}_2$), 2.90 (12H, $NC\underline{H}_3$), 1.79 (4H, $NCH_2C\underline{H}_2$) i 1.33 ppm (przypisane pozostałym grupom $C\underline{H}_2$ w ligandzie); Rys. 115a. Sygnały te są przesunięte w stosunku do sygnałów wolnego liganda w kierunku większych wartości δ. Przypuszczam, że w tych warunkach formuje się addukt aksjalny o stechiometrii 2:1, o czym świadczy m.in. widmo ^{13}C MRJ, na którym prócz sześciu pików pochodzących od skompleksowanej aminy **26** widoczny jest tylko jeden sygnał karbonylowego atomu węgla soli dirodowej.



Rys. 115. Fragmenty wybranych widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i diaminy **26** o różnych proporcjach, wykonanych w różnych temperaturach: 303 K (a, c, e) i 243-273 K (b, d, f). Skrót w. l. oznacza wolny ligand, natomiast CH_2 odnosi się do sygnałów atomów H5/H9, H6/H8 i H7.

http://www.rcin.org.pl

Na widmach MRJ próbki kolejnej (1:0.5) nadal widoczne są multiplety charakteryzujące addukt, lecz na widmie ^{13}C pojawiają się dodatkowe sygnały o mniejszych intensywnościach, które wskazują na równoczesne powstawanie kompleksu o innej budowie (Rys. 116b). Trudno jest określić strukturę drugiego produktu, tym bardziej, że nie obserwuje się żadnych charakteryzujących go sygnałów na widmie ^{1}H (bądź też sygnały te nakładają się z sygnałami kompleksu 2:1). Mogę jedynie przypuszczać, że powstaje tu równocześnie addukt o budowie polimerycznej lub – co jest bardziej prawdopodobne – kilka adduktów polimerycznych o krótkich łańcuchach. Za takim przebiegiem kompleksowania przemawia wygląd sygnałów grupy $NC\underline{H}_3$ (Rys. 117b), a podobne zmiany obserwuje się w przypadku sygnału $NC\underline{H}_2$ znajdującego się przy 3.18 ppm, chociaż tam z powodu szerokości multipletu są one mniej widoczne. Po dodaniu porcji liganda (próbka 1:1) na widmie ^{1}H obok sygnałów kompleksu pojawiają się również sygnały o wartościach $\delta(^{1}H)$ zbliżonych do wolnego liganda, chociaż przesunięte w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych (przy ok. 2.26 ppm); Rys. 115c. W trakcie miareczkowania sygnały te zbliżają się do położenia charakterystycznego dla wolnej diaminy.

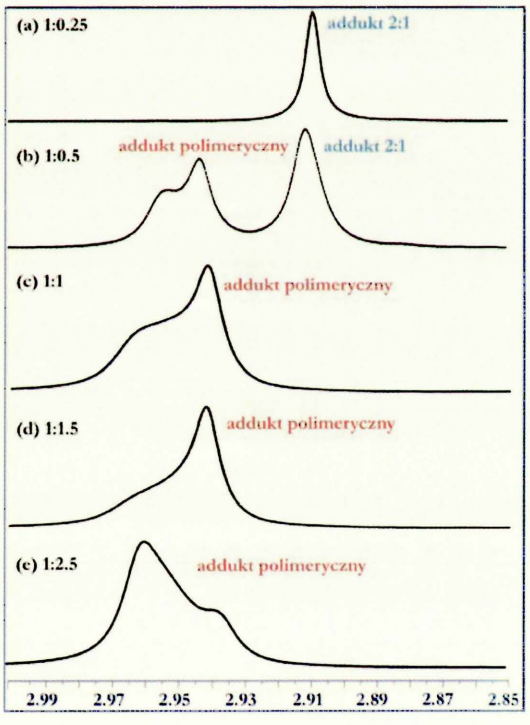


Rys. 116. Fragmenty wybranych widm ^{13}C MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i diaminy **26** o proporcjach 1:0.25 (a), 1:0.5 (b) oraz 1:2.5 (c), przedstawiające sygnały atomów wodoru grup CH_2(3, 11) oraz CH_3(1, 13). Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały adduktu 2:1, kolorem czerwonym sygnały adduktu polimerycznego, zaś na zielono sygnały nieskompleksowanego liganda.

Na podstawie danych eksperymentalnych można zaproponować następujący obraz kompleksowania: początkowo powstaje addukt 2:1 o dobrze zdefiniowanej strukturze. W trakcie dalszego miareczkowania powstają addukty polimeryczne zawierające zarówno cząsteczki liganda skompleksowane przez obie grupy aminowe, jak i ligand związany tylko przez jedną grupę aminową, obecny w zakończeniu łańcuchów polimerycznych. Te skrajne łańcuchy ulegają wymianie z wolnym ligandem obecnym w roztworze (dla próbek 1:1, 1:1.5 i 1:2). Sygnał przy ok. 2.26 ppm byłby przy takim założeniu sygnałem uśrednionym pochodzącym od wolnej diaminy i skrajnych cząsteczek adduktów polimerycznych, cząsteczki liganda „wewnątrz" łańcucha polimerycznego ulegałyby wolniejszej wymianie i to właśnie od nich pochodziłby sygnał adduktu obecny na widmie. Pewnym potwierdzeniem takiej hipotezy jest zmieniający się kształt sygnału $NC\underline{H}_3$ w trakcie miareczkowania. Zmiany te (Rys. 117) wyraźnie wskazują na obecność kilku nierównocennych grup metylowych w

http://www.rcin.org.pl

kompleksie. Widoczny na widmie próbki 1:0.25 sygnał pochodzi od adduktu aksjalnego 2:1 (Rys. 117a). Na widmie mieszaniny 1:0.5 widoczne są dwa takie sygnały: jeden o niezmienionym położeniu charakteryzuje ponownie kompleks o stechiometrii 2:1, natomiast drugi pochodzi od nowo powstałego produktu – prawdopodobnie o budowie polimerycznej (lub kilku takich adduktów); Rys. 117b. Z kolei na widmie próbki 1:1 znajduje się już wyłącznie sygnał charakteryzujący drugi rodzaj adduktów, nie obserwuje się tu sygnału kompleksu 2:1 (Rys. 117c). Świadczy to o zaniku tego produktu na korzyść adduktu i/lub adduktów polimerycznych. Dalsze miareczkowanie nie powoduje już zmiany struktury tworzącego się produktu, obserwuje się jedynie stopniowy wzrost ilości nadmiaru nieskompleksowanego liganda, który w mieszaninie 1:2 przeważa już nad adduktem (Rys. 117d, 117e). Wykonane przeze mnie widma temperaturowe są zgodne z powyższym obrazem. Na widmach ^{1}H próbek 1:0.25 (Rys. 115b) i 1:0.5, zmierzonych w temperaturze 273 i 263 K, znajdują się sygnały kompleksu aksjalnego 2:1. Począwszy od mieszaniny 1:1 na widmach MRJ pojawiają się dodatkowe sygnały, które razem z wcześniej widocznymi multipletami charakteryzują produkt polimeryczny (Rys. 115d). Sygnały kompleksu o budowie polimerycznej istnieją w równowadze z wolną diaminą (podobnie jak na widmach uzyskanych w temperaturze 303 K).



Rys. 117. Fragmenty wybranych widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i diaminy **26** o różnych proporcjach, przedstawiające sygnały atomów wodoru grup metylowych CH_3(1, 13).

Położenie sygnału atomu azotu w kompleksie aksjalnym 2:1 zmienia się o -16.5 ppm (próbka 1:0.25, 303 K, Tab. 21). Wartości $\Delta\delta(^{1}H)$ charakteryzujące atomy wodoru nie przekraczają 1 ppm, przy czym największej zmianie ulegają położenia sygnałów atomów znajdujących się w bliskim sąsiedztwie centrum kompleksowania, tzn. atomów H1/H13, H3/H11 i H4/H10 (odpowiednio o 0.70, 0.96 i 0.33 ppm). Podobna sytuacja ma miejsce na widmie ^{13}C, gdzie zmiana położenia sygnałów atomów węgla znajdujących się obok centrum azotowego jest największa i wynosi po kilka

http://www.rcin.org.pl

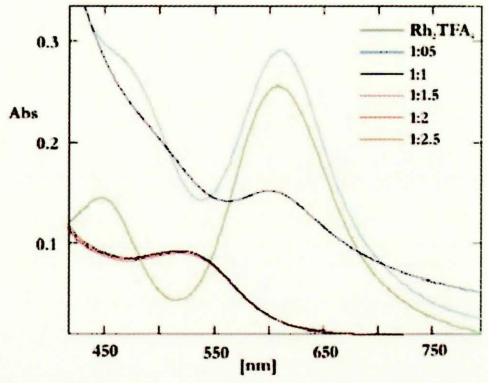
ppm: +3.1 ppm (C1/C13), +4.2 ppm (3/C11) oraz -3.3 ppm (C4/C10). Wartości δ(^{1}H i ^{13}C) zmierzone w obniżonej temperaturze są podobne do parametrów uzyskanych w trakcie pomiarów w temperaturze pokojowej (Tab. 21, parametry oznaczone kolorem niebieskim). W próbce o stechiometrii 1:0.5 wartości δ opisujące addukt aksjalny 2:1 nie ulegają zmianie. W mieszaninie tej – co zostało wcześniej opisane – pojawia się również addukt polimeryczny (lub kilka takich adduktów). Jest on widoczny na widmie ^{13}C w postaci podwojonej liczby sygnałów o mniejszej intensywności. Przykładowe wartości δ(^{13}C) opisujące ten produkt zaznaczyłam w tabeli 21 kolorem czerwonym. Dalsze miareczkowanie (próbki 1:1-1:2) powoduje rozpad adduktu aksjalnego o stechiometrii 2:1 na rzecz adduktów polimerycznych, które stają się głównymi produktami kompleksowania. Wartości Δδ(^{1}H i ^{13}C) dla próbek 1:1-1:2 zestawione w tabeli 21 odnoszą się już tylko do tego typu kompleksów.

	1:0.25	**1:0.5**	**1:1**	**1:1.5**	**1:2**	**1:2.5**
^{15}N	-369.0 (-16.5)	-369.5	-	-	-	-
1, 13	2.90 (0.70) [48.5 (3.1)] 2.88 [48.0]	2.91, 2.94 [48.5] [48.0, 48.1] 2.90 [48.1]	2.94 2.89 [47.2]	2.94 2.90 [48.0]	2.96 2.91 [48.0]	2.96 (0.76) [48.00 (2.6)]
3, 11	3.17 (0.96) [64.1 (4.2)] 3.14 [63.6]	3.18 [64.0] [63.5, 63.7] 3.14 [63.6]	3.20 3.12 [63.0]	3.20 3.16 [63.2]	3.23 3.17 [63.3]	3.23 (1.02) [63.5 (3.6)]
4, 10	1.77 (0.33) [24.4 (-3.3)] 1.72 [24.1]	1.77 [24.4] [25.5, 25.9] 1.65 [26.1]	1.75 1.61 [25.1]	1.75 1.68 [25.1]	1.78 1.69 [25.0]	1.78 (0.34) [24.8 (-2.9)]
5, 9	1.32 (0.04) [27.3 (-0.1)] ~1.28 [26.6]	1.25 [27.3] [27.6, 27.7] ~1.25 [27.8]	1.25 ~1.25	1.25 ~1.24	1.28 ~1.24	1.28 (0.001)
6, 8	1.32 (0.04) [29.3 (-0.2)] ~1.22 [28.9]	1.25 [29.3] ~1.16 [29.9]	1.25 ~1.15	1.25 ~1.24	1.28 ~1.24	1.28 (0.00)
7	1.32 (0.04) [29.2 (-0.3)] ~1.22 [28.7]	1.25 [29.2] ~1.16 [30.1]	1.25 ~1.15	1.25 ~1.24	1.28 ~1.24	1.28 (0.00)

Tab. 21. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **26**-Rh_2TFA_4 [ppm]. Kolorem czarnym zaznaczyłam wartości zmierzone w temperaturze 303 K, zaś kolorem niebieskim podałam wyniki uzyskane z miareczkowania w obniżonej temperaturze 247-273 K. Kolor czerwony odnosi się do parametrów δ(^{13}C) charakteryzujących addukt o budowie polimerycznej, zmierzonych w 303 K.

Dla diaminy **26** i soli rodu Rh_2TFA_4 wykonałam również miareczkowanie w świetle widzialnym UV-Vis (Rys. 118). Wartości maksimum absorpcji λ_{max} dla próbek 1:0.5 i 1:1 są praktycznie identyczne i wynoszą odpowiednio: 609 i 605 nm (addukt 2:1), przy czym w przypadku próbki 1:1 obserwuje się zdecydowane zmniejszenie intensywności pasma, co jest związane z równoczesnym pojawieniem się w mieszaninie produktów o budowie polimerycznej. Począwszy od próbki 1:1.5 ma miejsce zdecydowane przesunięcie λ_{max} do około 526 nm. Podobna sytuacja występuje w przypadku mieszanin 1:2 i 1:2.5. Kierując się wynikami pomiarów w MRJ mogę stwierdzić, że pasmo absorpcji występujące przy około 520 nm pochodzi wyłącznie od adduktów polimerycznych.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 118. Wykres zbiorczy z miareczkowania Rh_2TFA_4 diaminą **26** w UV-Vis. Różnymi kolorami zaznaczyłam mieszaniny o innych proporcjach reagentów.

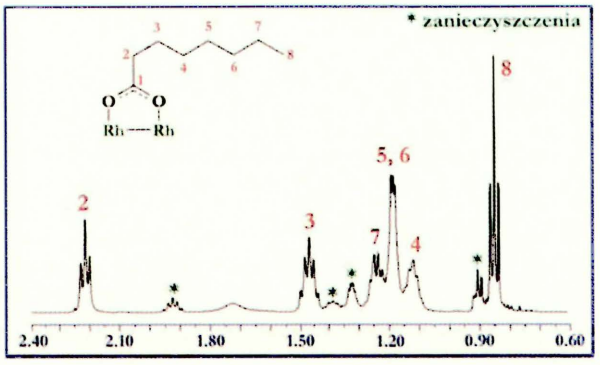
Podsumowując, głównymi produktami kompleksowania diamin **21**, **24** i **26** z Rh_2TFA_4 są kompleksy aksjalne. W przypadku liganda **21** addukt główny wytrąca się z roztworu w postaci osadu pozostawiając w cieczy mieszaninę kompleksów aksjalnych i ekwatrorialnych. Dla aminy **21** konieczne było opracowanie specjalnej procedury pomiarów, ze względu na trudności związane z wytrącaniem się osadu; pewna ilość osadu powstawała również w trakcie miareczkowania aminą **24**. Diaminy **24** i **26** tworzą z tetratrifluorooctanem rodu(II) addukty o stechiometrii 2:1, które następnie wyparte zostają przez produkty o budowie polimerycznej. W przypadku liganda **24** tworzy się jeden addukt polimeryczny o budowie $(1:1)_n$, natomiast diamina **26** tworzy kilka takich kompleksów różniących się długością łańcuchów.

2.2.3. Addukty diamin z solą rodu(II) $Rh_2(okt)_4$

W tej części rozdziału omówię kompleksowanie wybranych diamin z solą rodu $Rh_2(okt)_4$, która jest, jeśli chodzi o właściwości kompleksotwórcze, zbliżona do tetraoctanu rodu(II). W pochodnej tej grupy metylowe zostały zastąpione podstawnikami alkilowymi o większej liczbie atomów węgla: $-(CH_2)_6CH_3$. Przewidywałam, że obecność długiego łańcucha alkilowego w cząsteczce zwiększy rozpuszczalność tej soli w chloroformie, a tym samym rozpuszczalność jej adduktów. Przypuszczenie to okazało się słuszne: w przypadku kompleksowania z udziałem $Rh_2(okt)_4$ nie wystąpiło zjawisko wytrącania się osadu. W przeciwieństwie do Rh_2TFA_4 (tetratrifluorooctanu rodu(II)), który również rozpuszcza się w chloroformie, w tym wypadku mogłam zastosować do badań również diaminy z grupami aminowymi typu NH_2 i $NHCH_3$. Użycie tego typu ligandów podczas miareczkowania z udziałem fluorowej soli rodu było bardzo utrudnione, gdyż aminy I- i II-rzędowe powodują szybki rozkład Rh_2TFA_4. Badając kompleksowanie diamin z $Rh_2(okt)_4$ starałam się wybrać te ligandy, które w trakcie wcześniejszych pomiarów (z Rh_2AcO_4 i Rh_2TFA_4) wykazywały tendencję do tworzenia kompleksów ekwatorialnych. Wszystkie wybrane diaminy: **19**, **20**, **21**, **22**, **24**, **25** i **26** kompleksowały z $Rh_2(okt)_4$.
Ze względu na nakładanie się sygnałów pochodzących od soli rodu, w analizie widm wykorzystałam oprócz sygnałów liganda tylko wybrane sygnały soli rodu $Rh_2(okt)_4$: tryplet przy 2.22 ppm ($C\underline{H}_2COO$) i rzadziej tryplet $C\underline{H}_3$ przy 0.84 ppm. Widmo ^1H MRJ $Rh_2(okt)_4$ wraz z przypisaniem wszystkich sygnałów przedstawiłam na Rys. 119.

http://www.rcin.org.pl

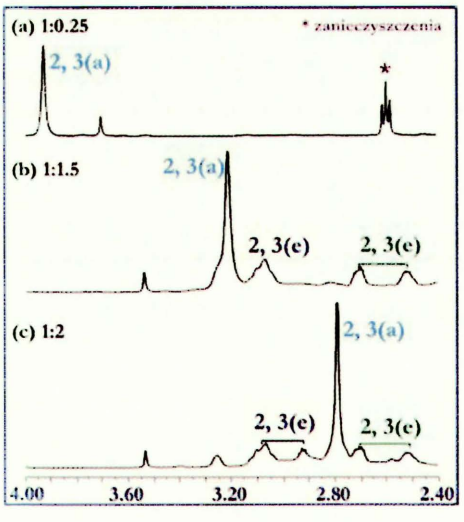
1	[194.3]
2	2.22 [37.3]
3	1.45 [25.7]
4	1.11 [28.9]
5	~1.18 [28.9]
6	~1.18 [31.7]
7	1.23 [22.6]
8	0.84 [14.0]



Rys. 119. Widmo ^{1}H MRJ soli rodu $Rh_2(okt)_4$ wra z odpowiadającymi jej wartościami przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (w nawiasie) MRJ [ppm].

Kompleksowanie diaminy ***19*** *z* $Rh_2(okt)_4$

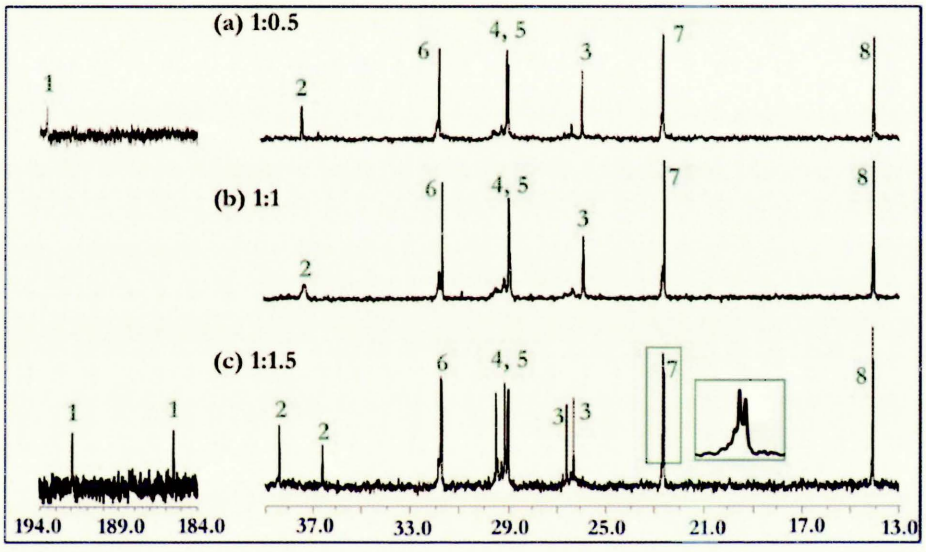
Integracja sygnałów widma ^{1}H próbki o proporcjach 1:0.25 wskazuje na formowanie się adduktu 2:1. Obecność jednego sygnału diaminy na widmie ^{1}H sugeruje, że powstający produkt ma budowę aksjalną (Rys. 120a). Po upływie kilku godzin od dodania kolejnej porcji liganda (próbka 1:0.5) następuje zmiana koloru roztworu z zielonego na niebieski, przy czym widmo ^{1}H jest identyczne z widmem próbki poprzedniej. Zmiana stechiometrii adduktu **19**-$Rh_2(okt)_4$ z 2:1 na 1:1 ma miejsce w próbce o proporcjach 1:1. Z kolei efektem dodania kolejnej porcji diaminy (próbka 1:1.5) jest pojawienie się dodatkowych sygnałów na widmie ^{1}H MRJ pochodzących od liganda (Rys. 120b). Liczba widocznych sygnałów sugeruje formowanie się dwóch adduktów posiadających prawdopodobnie budowę ekwatorialną, addukty te powstają natychmiast po zmieszaniu próbki. Cechą charakterystyczną takiego kompleksu jest obecność na widmie ^{1}H dwóch multipletów korelujących z sygnałem jednego atomu węgla.



Rys. 120. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **19** o proporcjach 1:0.25 (a), 1:1.5 (b) i 1:2 (c), przedstawiające zakres występowania sygnałów diaminowych. Kolorami zróżnicowałam sygnały różnych adduktów. Symbole (a) i (e) oznaczają odpowiednio addukt aksjalny i ekwatorialny.

http://www.rcin.org.pl

Również sygnały soli rodu(II) potwierdzają powstawanie dwóch nowych produktów kompleksowania o budowie odmiennej niż aksjalna. Sygnał charakteryzujący atomy wodoru grup CH_3 $Rh_2(okt)_4$ traci swój regularny kształt trypletu na rzecz multipletu, z kolei obok sygnału pochodzącego od atomów wodoru metylenowych grup CH_2COO adduktu aksjalnego pojawiają się dwa dodatkowe sygnały (przy około 2.10 i 2.15 ppm). Na widmie ^{13}C próbki 1:1.5 widoczne jest podwojenie sygnałów soli rodu $Rh_2(okt)_4$ (Rys. 121c). Wygląd widm MRJ, a także położenie znajdujących się na nich pików omówiłam dokładnie w dalszej części. Jeśli chodzi o sam addukt aksjalny, to jest on ciągle obecny w próbce 1:1.5, choć jego ilość jest prawdopodobnie niewielka. Sygnały diaminy (skompleksowanej aksjalnie) widoczne na widmie ^1H są wynikiem równowagi istniejącej pomiędzy adduktem a niezwiązaną diaminą. Widmo ^1H próbki o stechiometrii 1:2 potwierdza obecność dwóch adduktów ekwatorialnych, trudno jest natomiast stwierdzić, czy w roztworze występuje jeszcze kompleks aksjalny, czy też jest to już tylko nieskompleksowany ligand.



Rys. 121. Fragmenty widm ^{13}C MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **19** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1 (b) i 1:1.5 (c), przedstawiające sygnały soli dirodowej.

Utworzenie kompleksu aksjalnego diaminy **19** i soli rodu powoduje przesunięcie sygnału atomów wodoru H2/H3 w kierunku większych wartości (próbki 1:0.25 i 1:0.5, Tab. 22). Położenie sygnału atomów węgla C2/C3 ulega niewielkiej zmianie, o -0.7 ppm. Jeśli chodzi o sygnały soli dirodowej to, np. $\Delta\delta(^{13}C)$ dla karboksylowego atomu węgla COO wynosi -0.8 ppm. Począwszy od próbki 1:1 obserwuje się zmniejszanie wartości $\Delta\delta$ opisujących addukt aksjalny (Tab. 22), a na widmie ^{13}C pojawiają się poszerzone sygnały (np. C2) oraz piki o mniejszej intensywności, towarzyszące sygnałom kompleksu głównego, tzn. aksjalnego. Dalsze przesuwanie sygnałów aminy w kierunku mniejszych wartości (próbki 1:1.5 i 1:2) świadczy o zaniku adduktu aksjalnego i pojawieniu się nieskompleksowanego liganda w roztworze (Tab. 22). Równocześnie powstają addukty o budowie ekwatorialnej (Rys. 120c). Zidentyfikowałam dwie grupy sygnałów przynależnych do kompleksów ekwatorialnych (Tab. 23), przypisując im oznaczenia I i II (wyłącznie w celu ich rozróżnienia). W obydwu przypadkach na widmach ^1H widoczne są podwojone sygnały atomów wodoru grup NCH_2 (I – próbki 1:1.5 i 1:2, II – próbka 1:2). Jednocześnie sygnał atomów węgla kompleksu I wykazuje rozszczepienie na dwie składowe (próbka 1:1.5).

http://www.rcin.org.pl

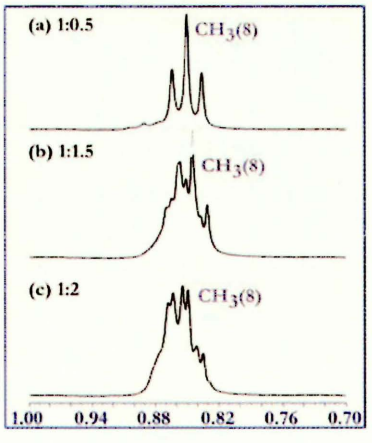
	1:0.25	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2
2, 3	3.93 (1.28) [44.1 (-0.7)]	3.93 (1.28) [43.9 (-0.9)]	3.71 (1.06) [44.3 (-0.5)	3.21 (0.56) [44.7 (-0.1)]	2.78 (0.13) [44.5 (-0.3)]

Tab. 22. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla aksjalnego adduktu **19**-$Rh_2(okt)_4$ [ppm].

	Addukt ekwatorialny I	Addukt ekwatiorialny II
1:1.5	2.51, 2.70 [45.3 (0.5), 45.4 (0.6)]	3.07 [41.8 (-3.0)]
1:2	2.51, 2.70 [45.0 (0.2)]	2.92, 3.07 [41.4 (-3.4)]

Tab. 23. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ (nawiasy okrągłe) dla grup CH_2(2, 3) ekwatorialnych adduktów **19**-$Rh_2(okt)_4$ [ppm].

Sygnały soli rodu $Rh_2(okt)_4$ widoczne na widmie ^{13}C roztworu 1:1.5 występują w podwojonej liczbie (Rys. 121c). Można by stwierdzić, że jeden z zestawów charakteryzuje obecny jeszcze w roztworze addukt aksjalny, natomiast drugi komplet sygnałów odnosi się do adduktu/adduktów ekwatorialnych. Jednak takiemu przypisaniu przeczą wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ policzone dla sygnałów karboksylowych atomów węgla COO. Wynoszą one -8.9 ppm (dla sygnału przy 185.4 ppm) oraz -2.4 ppm (dla sygnału przy 191.9 ppm). Pierwsza z wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ jest tak duża, że najprawdopodobniej odpowiada adduktowi o budowie ekwatorialnej. Druga wartość jest z kolei wyraźnie większa od tej, która w próbce 1:0.5 charakteryzowała kompleks aksjalny (-0.8 ppm). Być może więc obecność tego sygnału (a co za tym idzie pozostałych sygnałów) wynika z nałożenia pików kompleksów aksjalnego i ekwatorialnego. Możliwe jest również, że sygnały te odpowiadają drugiemu z adduktów ekwatorialnych, a sygnałów soli rodu kompleksu aksjalnego się nie obserwuje, ze względu na jego niewielkie stężenie w roztworze.
Formowanie się adduktów innych niż aksjalne jest szczególnie dobrze widoczne na przykładzie skrajnego multipletu pochodzącego od atomów wodoru grup metylowych soli rodu $Rh_2(okt)_4$; Rys. 122.



Rys. 122. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i **19** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1.5 (b) i 1:2 (c), przedstawiające multiplet charakteryzujący atomy wodoru grup CH_3 soli rodu $Rh_2(okt)_4$.

http://www.rcin.org.pl

Początkowo występuje on w formie trypletu (Rys. 122a), a następnie traci swój regularny kształt (próbka 1:1.5, Rys. 122b). Zmiany, jakim podlega sygnał atomów wodoru grupy CH_3 $Rh_2(okt)_4$ odzwierciedlają procesy zachodzące w roztworze, czyli powstawanie produktów o odmiennej strukturze, innej niż kompleks aksjalny, a także zanik tego kompleksu (aksjalnego).

Podsumowując, zmieszanie diaminy **19** z $Rh_2(okt)_4$ powoduje powstanie adduktu aksjalnego 2:1. Konsekwencją dalszego miareczkowania jest zmiana stechiometrii kompleksu z 2:1 na 1:1, a następnie formowanie się adduktów o budowie ekwatorialnej, które ostatecznie zastępują kompleks aksjalny i istnieją w równowadze z wolą diaminą.

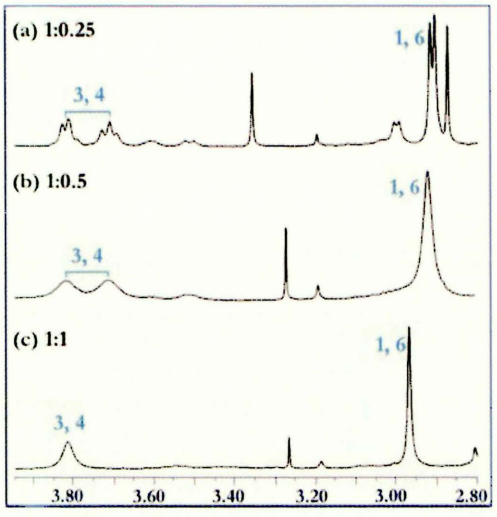
*Kompleksowanie diaminy **20** z $Rh_2(okt)_4$*

Na widmie ^1H próbki 1:0.25 sygnały $NC\underline{H}_2$ występują w formie dwóch multipletów korelujących z jednym sygnałem węgla, są też dwa sygnały grup metylowych $NC\underline{H}_3$ (Rys. 123a). Podwojone są również sygnały soli rodu: na widmie ^1H znajdują się dwa multiplety pochodzące od atomów wodoru grup metylenowych CH_2COO, zaś na widmie ^{13}C MRJ podwojone są sygnały atomów węgla grupy karboksylowej COO oraz sygnały kilku innych grup metylenowych. Jeden z zestawów sygnałów pochodzi od nadmiaru nieskompleksowanej soli rodu(II), zaś drugi zestaw charakteryzuje sól dirodową znajdującą się w addukcie. Sygnały pozostałych atomów węgla są poszerzone, w związku z czym możliwe jest ich nakładanie się. Integracja sygnałów widma ^1H pokazuje, że nadmiar nieskompleksowanej soli rodu(II) do $Rh_2(okt)_4$ występującego w addukcie wynosi około 1:0.7. Intensywność integralna sygnałów adduktu wskazuje na kompleks o stechiometrii 2:1. Dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:0.5) powoduje zmiany w wyglądzie widma ^1H MRJ (Rys. 123b): poszerzenie sygnałów diaminy i zmniejszenie liczby multipletów charakteryzujących sól dirodową. Jeden zestaw sygnałów od $Rh_2(okt)_4$ świadczy o tym, że w roztworze nie obserwuje się już wolnej soli rodu(II). Szerokie sygnały diaminy **20** sugerują jej zaangażowanie w procesy wymiany. Integracja sygnałów wskazuje na formowanie się adduktu o stechiometrii 2:1. Jest mało prawdopodobne, aby istniała tutaj wymiana pomiędzy adduktem aksjalnym i ewentualnym kompleksem ekwatorialnym, gdyż ten drugi tworzy się raczej wolno. Na widmie ^1H próbki kolejnej (1:1) znajdują się tylko dwa sygnały diaminy a jedynym produktem kompleksowania jest prawdopodobnie addukt aksjalny 1:1 (Rys. 123c). Jednocześnie na widmie pojawiają się trudne do przypisania liczne sygnały o mniejszych intensywnościach. Dalsze miareczkowanie prowadzi do jeszcze większego wzrostu liczby sygnałów na widmach MRJ (^1H, ^{13}C i $^{13}C\{^1H\}$ HSQC), przez co widma stają się nieinterpretowalne. Sygnały charakteryzujące addukt aksjalny zanikają, co pozwala przypuszczać, że w roztworze 1:1.5 kompleks taki już nie występuje. W jego miejsce pojawiają się prawdopodobnie liczne addukty ekwatorialne i produkty rozkładu. Potwierdzeniem tego są zmiany kształtu multipletów soli dirodowej na widmie ^1H (sygnały atomów wodoru grup CH_2COO i CH_3). Na widmie ^{13}C proces ten widoczny jest szczególnie w zakresie występowania sygnałów karboksylowych $Rh_2(okt)_4$ – kilka pików przy: 184.6, 188.7, 191.1 i 192.8 ppm.

Wyniki eksperymentalne można wyjaśnić zakładając, że w addukcie powstaje stosunkowo stabilne azotowe centrum stereogeniczne NH(R)(Me)(Rh) (podobne zjawisko opisane jest w punkcie 3, str. 181). W próbce 1:0.25 występuje prawdopodobnie addukt 2:1 i nieskompleksowana sól rodu, a wymiana liganda jest wolna w skali czasu MRJ. W takich warunkach mogą powstać dwa diastereoizomeryczne addukty 2:1 rozróżnialne przez MRJ, zaś atomy wodoru w grupach CH_2 stają się chemicznie nierównocenne (nierównocenność atomów wodoru w grupie CH_2 była również

http://www.rcin.org.pl

interpretowana jako kryterium powstawania adduktu ekwatorialnego; w tym przypadku zjawisko to wystąpiło już w próbce 1:0.25, gdzie nie obserwowano zazwyczaj powstawania adduktów ekwatorialnych). W trakcie dodawania aminy do próbki formuje się addukt 1:1 (lub addukt polimeryczny 1:1), a szybkość wymiany liganda wzrasta; sygnały się poszerzają, a informacja o obecności różnych diastereoizomerów zaciera się. Przy większej ilości liganda następuje rozkład próbki, prawdopodobnie poprzez etap adduktów ekwatorialnych.



Rys. 123. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **20** o proporcjach 1:0.25 (a), 1:0.5 (b) i 1:1 (c), przedstawiające sygnały liganda.

Zmiany położenia sygnałów charakteryzujących atomy wodoru adduktu bądź też dwóch diastereomerycznych adduktów 2:1 wynoszą od około 0.5 do 1 ppm (próbka 1:0.25, Tab. 24). Na widmie ^{13}C większą wartość Δδ obserwuje się dla atomów węgla grup metylowych $\underline{C}H_3$ (+3.4 ppm). Sygnał metylenowych atomów węgla C3/C4 przesuwa się o +2.2 ppm. Położenia sygnałów pochodzących od skompleksowanej soli rodu nie ulegają dużym zmianom. Przykładowo parametr $\Delta\delta(^{13}C)$ dla karboksylowego atomu węgla wynosi -1.1 ppm. W próbkach kolejnych (1:0.5 i 1:1) nie obserwuje się większych zmian w położeniach sygnałów adduktu (bądź adduktów) aksjalnego.

	1:0.25	**1:0.5**	**1:1**
1, 6	2.90 (0.49) [39.7 (3.4)]	2.92 (0.51) [39.6 (3.3)]	2.96 (0.55) [39.5 (3.2)]
2, 5	5.56 (3.86)	5.54 (3.84)	-
3, 4	3.71 (1.04), 3.82 (1.15) [53.3 (2.2)]	3.71 (1.04), 3.82 (1.15) [53.2 (2.2)]	3.81 (1.14) [53.2 (2.2)]

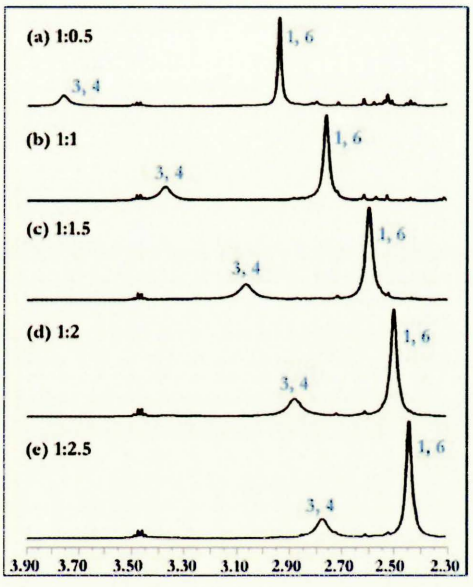
Tab. 24. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **20**-$Rh_2(okt)_4$ [ppm].

*Kompleksowanie diaminy **21** z $Rh_2(okt)_4$*

W mieszaninie roztworu soli rodu $Rh_2(okt)_4$ z diaminą **21** sygnały ^{1}H liganda przesunięte są w kierunku większych wartości (próbka 1:0.5, Rys. 124a). Niebieski kolor próbki świadczy o obecności

http://www.rcin.org.pl

adduktu 2:1 lub 1:1 (monomerycznego, tzn. takiego w którym molekuła soli dirodowej jest związana z jednym atomem azotu). W trakcie dalszego dodawania diaminy kolor próbki zmienia się na różowy, co świadczy o wiązaniu przez sól rodu dwóch atomów azotu; w przypadku próbki 1:1 różowy kolor świadczy więc o obecności adduktu polimerycznego $(1:1)_n$ (monomeryczny addukt 1:1 powinien być niebieski). Jednocześnie sygnały liganda przesuwają się w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych (parametr $\Delta\delta$ zmniejsza się). Dalsze miareczkowanie powoduje znaczny wzrost ilości diaminy w stosunku do soli rodu. Prawdopodobnie istniejącemu tu (w próbkach 1:2 i 1:2.5) adduktowi **21**-$Rh_2(okt)_4$ 1:2 towarzyszy nadmiar nieskompleksowanej diaminy. W przypadku liganda **21** i soli rodu $Rh_2(okt)_4$ nie obserwowałam tworzenia adduktów ekwatorialnych.



Rys. 124. Fragmenty widm ^1H MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **21** o proporcjach 1:0.5–1:2.5, przedstawiające sygnały liganda.

Utworzenie kompleksu diaminy z solą rodu powoduje przesunięcie sygnałów liganda w kierunku większych wartości δ (próbka 1:0.5, Tab. 25). Sygnał charakteryzujący atomy wodoru grup metylenowych H3/H4 przesuwa się na widmie ^1H o 1.27 ppm, natomiast sygnał atomów H1/H6 zmienia swe położenie o 0.70 ppm.

	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
1, 6	2.94 (0.70) [48.2 (2.5)]	2.76	2.60	2.50	2.44 (0.20) [46.3 (0.6)]
3, 4	3.76 (1.37) [56.9 (-0.6)]	3.37	3.06	2.87	2.77 (0.38) [57.3 (-0.2)]

Tab. 25. Wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **21**-$Rh_2(okt)_4$ [ppm].

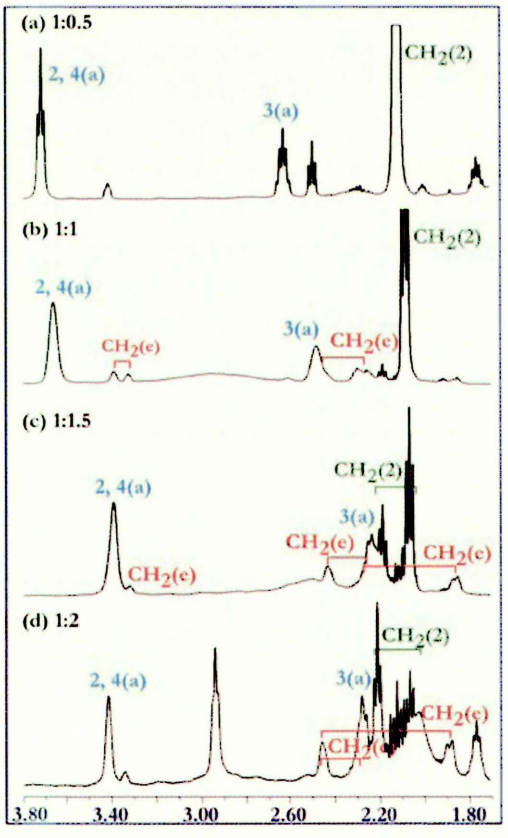
Na widmie ^{13}C sygnał atomów węgla C1/C6 przesuwa się o +2.5 ppm, podczas gdy pik charakteryzujący atomy grup metylenowych zmienia swe położenie o -0.6 ppm (Tab. 25). Dodanie porcji liganda (próbka 1:1) powoduje prawdopodobnie zmianę rodzaju powstającego kompleksu, co

http://www.rcin.org.pl

znajduje m.in. odzwierciedlenie w przesunięciach sygnałów protonowych aminy w kierunku mniejszych wartości δ. Tendencja ta utrzymuje się już do końca miareczkowania (próbki 1:1.5–1:2.5). Położenie sygnału karboksylowego atomu węgla COO soli rodu(II) zmienia się o -1.5 ppm w próbce 1:0.5 i o -2.1 ppm w próbce 1:2.5. Wartości Δδ dla sygnałów pozostałych atomów $Rh_2(okt)_4$ są niewielkie, rzędu setnych części ppm.

*Kompleksowanie diaminy **22** z $Rh_2(okt)_4$*

W próbce $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **22** o proporcjach 1:0.25 na jedną cząsteczkę soli dirodowej przypada mniej niż pół cząsteczki liganda, a więc powstaje prawdopodobnie addukt o stechiometrii 2:1, co potwierdza niebieski kolor roztworu. Na widmie ponadto są widoczne poszerzone sygnały wolnej soli dirodowej. W próbce 1:0.5 sygnały wolnej soli rodu zanikają a roztwór zachowuje kolor niebieski, co świadczy o obecności adduktu 2:1 lub/i monomerycznego adduktu 1:1 (tzn. adduktów, w których każdy fragment soli rodu związany jest tylko z jednym atomem azotu). Dodanie kolejnej porcji liganda zmienia stechiometrię adduktu aksjalnego na 1:1, prawdopodobnie typu polimerycznego $(1:1)_n$. Roztwór staje się różowy, a więc oba centra soli dirodowej związane są z atomami azotu. Równocześnie na widmie ^1H pojawiają się dodatkowe sygnały o mniejszych intensywnościach (Rys. 125b).



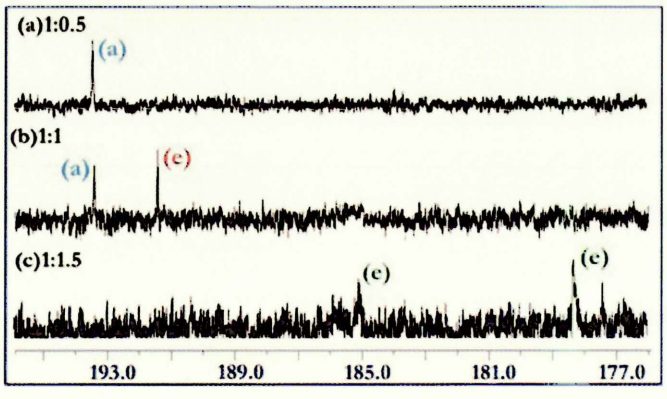
Rys. 125. Fragmenty wybranych widm ^1H MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **22** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1 (b), 1:1.5 (c) i 1:2 (d). Kolorami niebieskim i czerwonym, a także symbolami (a) i (e) zróżnicowałam sygnały adduktów: aksjalnego i ekwatorialnego. Na zielono zaznaczyłam sygnały soli dirodowej.

http://www.rcin.org.pl

Na widmie ^{13}C MRJ próbki 1:1 ma miejsce podwojenie niektórych sygnałów soli dirodowej (Rys. 126b), co sugeruje równoczesne powstawanie kompleksu o innej budowie, prawdopodobnie ekwatorialnego. Próbka jest nietrwała, w trakcie dłuższych pomiarów jej kolor zmienia się na brązowy (w czasie poprzednich prac prowadzonych w zespole XVI IChO PAN taka zmiana koloru związana była z powstawaniem adduktów ekwatorialnych). Szybkość pojawiania się dodatkowych sygnałów zwiększa się jeszcze w próbce 1:1.5 (Rys. 125c). Na widmie widoczna jest ponadto zmiana kształtu sygnału charakteryzującego atomy wodoru grup CH_3 $Rh_2(okt)_4$, pojawia się także dodatkowy multiplet pochodzący od grup metylenowych CH_2COO (Rys. 125c). Wyniki te wskazują, że na początku miareczkowania (próbki 1:0.25 i 1:0.5) roztwory są względnie trwałe i formuje się addukt aksjalny, a w obecności większej ilości liganda następuje szybki rozkład próbki, prawdopodobnie poprzez formowanie się mieszaniny adduktów ekwatorialnych.

Wyżej opisane zmiany widoczne są na widmach ^{1}H MRJ poszczególnych mieszanin: na widmach próbek 1:0.25 i 1:0.5 (Rys. 125a) znajdują się multiplety charakteryzujące addukty o budowie aksjalnej (2:1 i/lub 1:1), natomiast począwszy od próbki 1:1 pojawiają się sygnały innych produktów – o budowie ekwatrorialnej (Rys. 125b–125d).

Jak już wcześniej wspomniałam, formowanie się produktu ekwatorialnego można również zaobserwować na widmie ^{13}C MRJ, na przykładzie sygnałów soli rodu $Rh_2(okt)_4$. Rysunek 126 przedstawia zmiany zachodzące w roztworze, na przykładzie sygnału charakteryzującego karboksylowy atom węgla COO soli rodu $Rh_2(okt)_4$. W próbce 1:0.5 (Rys. 126a) znajduje się tylko kompleks aksjalny; jeden sygnał COO na widmie ^{13}C, dla którego $\Delta\delta(^{13}C)$ wynosi -0.8 ppm. Dodatek liganda powoduje pojawienie się w tym zakresie drugiego sygnału COO, który świadczy o powstawaniu innego adduktu: ekwatorialnego (Rys. 126b). Wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ wynosi dla nowego piku -2.9 ppm. Na widmie ^{1}H próbki 1:1.5 (Rys. 125c) ilość dodatkowych sygnałów zwiększa się co przemawia za powstawaniem kolejnych produktów ekwatorialnych. Proces ten ponownie znajduje odzwierciedlenie na widmie ^{13}C (Rys. 126c), na którym pojawiają się zupełnie inne sygnały karboksylowych atomów węgla: $\delta(^{13}C)$=~178.3 i 185.1 ppm, zaś $\Delta\delta(^{13}C)$=~+16.0 i -12.2 ppm.



Rys. 126. Fragmenty widm ^{13}C MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **22** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1 (b) i 1:1.5 (c), przedstawiające sygnały atomu węgla grupy COO soli dirodowej. Symbole (a) i (e) oznaczają odpowiednio addukt aksjalny i ekwatorialny. Sygnały różnych adduktów zróżnicowałam kolorami.

Wartości $\Delta\delta(^{1}H)$ dla atomów wodoru kompleksu aksjalnego wynoszą około 1 ppm (próbki 1:0.25 i 1:0.5, Tab. 26). O +1.6 ppm zmienia swą pozycję sygnał atomów C2/C4, natomiast o -2.9

http://www.rcin.org.pl

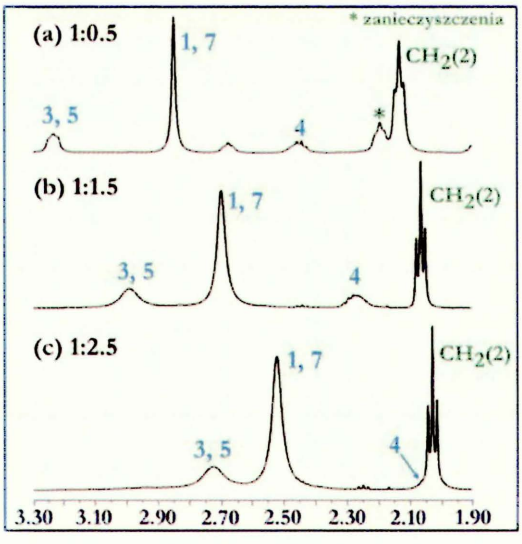
ppm sygnał atomu C3. Dalsze miareczkowanie powoduje stopniowe przesuwanie sygnałów adduktu aksjalnego w kierunku mniejszych wartości przesunięć chemicznych (Tab. 26).

	1:0.25	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2
2, 4	3.71 (0.99) [41.4 (1.6)]	3.71 [41.4]	3.66 [41.5]	3.39 [41.9]	3.38 (0.66) [40.7 (2.2)]
3	2.62 (1.08) [34.4 (-2.9)]	2.62 [34.0]	2.48 [35.3]	~2.23 [36.2]	2.25 (0.71) [36.4 (-0.9)]

Tab. 26. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu aksjalnego **22**-$Rh_2(okt)_4$ [ppm].

*Kompleksowanie diaminy **24** z $Rh_2(okt)_4$*

W mieszaninie soli rodu $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **24** o stechiometrii 1:0.5 formuje się addukt aksjalny 2:1 (kolor roztworu jest niebieski). Na widmie widoczne są sygnały, które prawdopodobnie pochodzą od wolnej soli dirodowej (Rys. 127a). Dalsze miareczkowanie powoduje wzrost ilości liganda w stosunku do soli rodu, zanik sygnałów wolnej soli dirodowej i zmianę koloru roztworu na czerwono-fioletowy. Ostatecznie w próbce 1:2 powstaje kompleks o stechiometrii 1:2. Integracja sygnałów widma ^{1}H próbki 1:2.5 wskazuje na występowanie nadmiaru liganda w stosunku do $Rh_2(okt)_4$, prawdopodobnie więc prócz adduktu obecny jest tutaj nadmiar nieskompleksowanego liganda. W trakcie całego miareczkowania nie obserwuje się powstawania produktów kompleksowania innych niż aksjalne.



Rys. 127. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **24** o stechiometrii 1:0.5 (a), 1:1.5 (b) i 1:2.5 (c), przedstawiające sygnały skompleksowanego liganda. Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały diaminy, natomiast kolorem zielonym sygnały soli dirodowej.

Na widmie ^{1}H próbki 1:0.5 sygnały skompleksowanej diaminy **24** przesuwają się w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych. Parametry $\Delta\delta$ dla sygnałów atomów wodoru są mniejsze od 1 ppm (Tab. 27). Zmiany w położeniach sygnałów węglowych są niejednolite: o -6.4

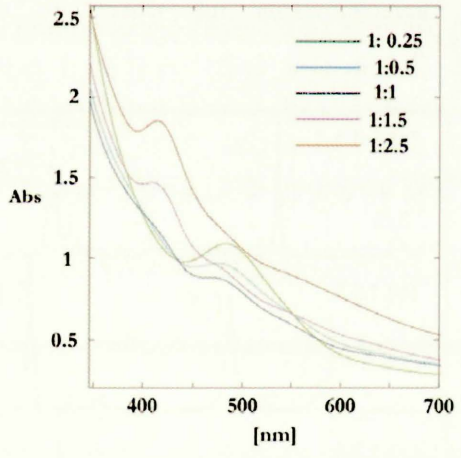
http://www.rcin.org.pl

ppm przesuwa się sygnał atomu węgla C4, zaś przesunięcia pików odpowiadających atomom C1/C7 i C3/C5 wynoszą odpowiednio +2.1 i +2.8 ppm. Dalsze miareczkowanie powoduje stopniowe przesuwanie sygnałów liganda na widmie ^{1}H w kierunku silniejszego pola (Tab. 27). Ostatecznie w próbce 1:2.5 parametry $\Delta\delta(^{1}H$ i $^{13}C)$ są mniejsze od wartości charakteryzujących mieszaninę 1:0.5.

	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
1, 7	2.84 (0.63) [47.5 (2.1)]	2.79	2.69	2.59	2.52 (0.31) [46.1 (0.7)]
3, 5	3.23 (0.95) [60.6 (2.8)]	3.14	2.99	2.84	2.72 (0.44) [58.9 (1.1)]
4	2.44 (0.81) [19.5 (-6.4)]	2.39	2.27	2.13	~2.02 (0.39) [23.3 (-2.6)]

Tab. 27. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **24**-$Rh_2(okt)_4$ [ppm].

Dla diaminy **24** i soli rodu $Rh_2(okt)_4$ wykonałam również miareczkowanie w świetle widzialnym UV-Vis (Rys. 128). Pomiary zostały przeprowadzone w chloroformie. Maksimum absorpcji λ_{max} dla kompleksu **24**-$Rh_2(okt)_4$ w próbkach 1:0.25 i 1:0.5 wynosi około 488 i 486 nm. Prawdopodobnie pasma te odpowiadają formującemu się tutaj adduktowi 2:1. Dla próbki 1:1 λ_{max} wynosi około 480 nm, widoczne jest również zmniejszenie intensywności pasma. Zaistniałe zmiany mogą wynikać ze zmiany stechiometrii kompleksu (z 2:1 na 1:2). Dla próbek ostatnich obserwuje się gwałtowne zmniejszenie wartości pasma absorpcji (λ_{max} wynosi około 414 nm).



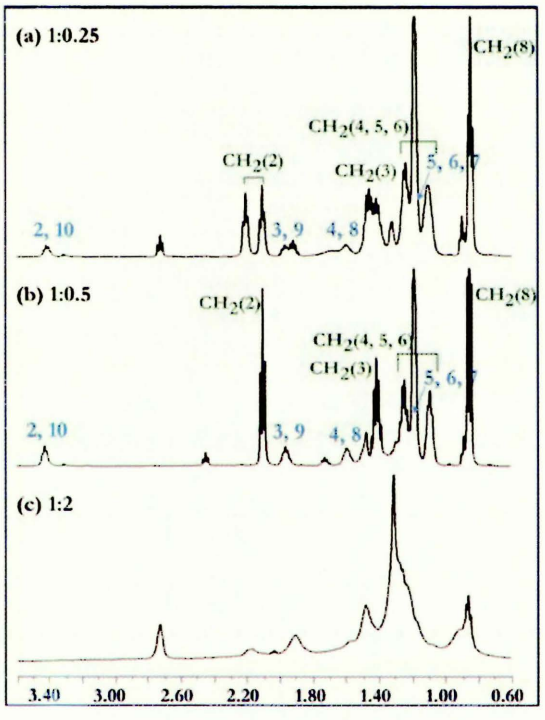
Rys. 128. Wykres zbiorczy z miareczkowania $Rh_2(okt)_4$ diaminą **24** w UV-Vis. Różnymi kolorami zaznaczyłam mieszaniny o innych proporcjach reagentów.

*Kompleksowanie diamin **25** i **26** z $Rh_2(okt)_4$*

Na koniec tej części pracy chciałabym omówić wyniki kompleksowania $Rh_2(okt)_4$ z diaminami **25** i **26**, posiadającymi dłuższe łańcuchy alkilowe. W dyskusji skoncentruję się na omówieniu wpływu kompleksowania na skrajne atomy cząsteczki aminy. Pozostałe pominę ze względu na nakładanie się charakteryzujących je sygnałów, a także dodatkowo w tym przypadku nakładanie się z sygnałami $Rh_2(okt)_4$. Poza tym z wcześniejszych badań wiem, że położenie sygnałów „środkowych" atomów nie ulega dużym zmianom wskutek kompleksowania.

http://www.rcin.org.pl

W wyniku zmieszania roztworu soli dirodowej $Rh_2(okt)_4$ z diaminą **25** w proporcji 1:0.25 powstaje addukt o stechiometrii 2:1. W roztworze istnieje również nadmiar niezwiązanej soli rodu, o czym świadczą dwa zestawy sygnałów na widmach ^1H i ^{13}C MRJ pochodzące od $Rh_2(okt)_4$ (Rys. 129a). Dodanie kolejnej porcji liganda nie zmienia stechiometrii kompleksu, w próbce 1:0.5 nadal istnieje addukt 2:1. Nie obserwuje się natomiast nieskompleksowanej soli rodu(II) – zanik jednego zestawu sygnałów pochodzącego od wolnego $Rh_2(okt)_4$ (Rys. 129b). W roztworze o proporcjach 1:1 zmienia się budowa kompleksu **25**-$Rh_2(okt)_4$: z 2:1 na 1:1. Szerokie sygnały pojawiające się na widmie ^1H próbki 1:1.5 uniemożliwiają jakąkolwiek analizę widma, a także określenie stechiometrii adduktu. Na widmie próbki kolejnej (1:2) widoczne są już tylko szerokie multiplety (Rys. 129c); z tego powodu wykonanie jakichkolwiek dłuższych pomiarów nie miało tutaj sensu. Widoczne tutaj widmo ^1H odzwierciedla prawdopodobnie procesy wymiany zachodzące w próbce. Powstające w pierwszych trzech mieszaninach (1:0.25, 1:0.5 i 1:1) addukty są typu aksjalnego, nie obserwuje się tutaj powstawania innych produktów kompleksowania.



Rys. 129. Fragmenty widm ^1H MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **25** próbek o proporcjach 1:0.25 (a), 1:0.5 (b) i 1:2 (c). Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały pochodzące od skompleksowanej diaminy, natomiast kolorem zielonym sygnały soli rodu(II).

Kompleksowanie z $Rh_2(okt)_4$ powoduje przesunięcie sygnałów diaminy **25** na widmie ^1H w kierunku większych wartości (próbka 1:0.25, Tab. 28). Największa wartość $\Delta\delta(^1H)$ charakteryzuje sygnał atomów H2/H10 i wynosi 0.75 ppm. Na widmie ^{13}C położenie sygnałów atomów węgla C3/C9 i C2/C10 zmienia się odpowiednio o -1.4 i +1.8 ppm. Dodanie liganda (próbka 1:0.5) nie powoduje większych zmian w położeniach sygnałów ^1H. Dopiero w przypadku widm próbki 1:1 obserwuje się zmniejszenie wartości parametrów $\Delta\delta$ (wyjątek stanowi sygnał atomów H2/H10, który przesuwa się w stronę wiekszych wartości przesunięć chemicznych, Tab. 28).

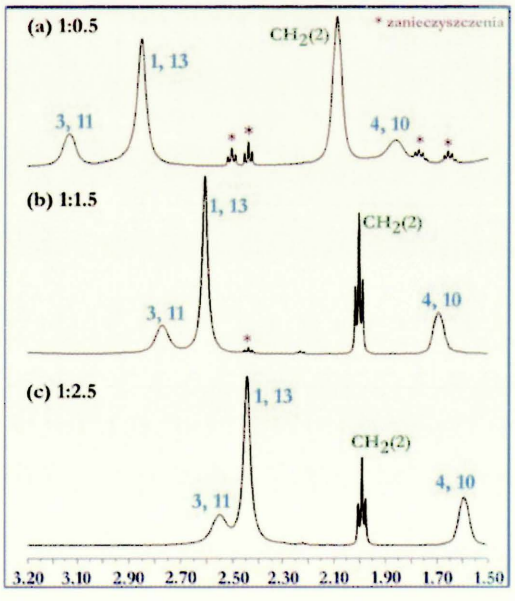
http://www.rcin.org.pl

Kompleksowanie wywiera niewielki wpływ na położenie sygnałów soli dirodowej. Przykładowo o -1.0 ppm przesuwa się pik karboksylowego atomu węgla COO (próbka 1:0.25).

	1:0.25	**1:0.5**	**1:1**
2, 10	3.41(0.75) [44.0 (1.8)]	3.42 [43.6]	3.55 (0.89) [43.1 (0.9)]
3, 9	1.97 (0.55) [32.4 (-1.4)]	1.96 [32.2]	1.88 (0.46) [32.4 (-1.4)]
4, 8	1.60 (0.32) [27.1 (0.3)]	1.59 [26.9]	1.54 (0.26) [26.8 (0.0)]

Tab. 28. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **25**-$Rh_2(okt)_4$ [ppm].

Sól rodu $Rh_2(okt)_4$ tworzy z diaminą **26** kompleks o budowie aksjalnej (Rys. 130a). Integracja sygnałów widma ^{1}H próbki 1:0.5 wskazuje na formowanie się prawdopodobnie adduktu 2:1, aczkolwiek widoczny jest tu niewielki nadmiar diaminy w stosunku do soli dirodowej (przypuszczenie to potwierdza niebieski kolor roztworu). Dodanie kolejnej porcji liganda powoduje prawdopodobnie zmianę stechiometrii tworzącego się kompleksu na 1:1 (roztwór przybiera barwę różową). Integracja sygnałów widma pokazuje tu również nieznaczny nadmiar aminy w stosunku do $Rh_2(okt)_4$, co pozwala przypuszczać, że w roztworze istnieje również niewielka ilość adduktu o stechiometrii 1:2. Kompleks o tej proporcji występuje w próbce następnej, 1:1.5 (Rys. 130b). Efektem dalszego miareczkowania jest pojawienie się w mieszaninach 1:2 i 1:2.5 nadmiaru niezwiązanej diaminy występującej obok kompleksu o stechiometrii 1:2.



Rys. 130. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny $Rh_2(okt)_4$ i diaminy **26** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1.5 (b) i 1:2.5 (c), przedstawiające sygnały skompleksowanej diaminy. Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały diaminy, natomiast kolorem zielonym sygnały pochodzące od soli dirodowej.

Kompleksowanie diaminy **26** z $Rh_2(okt)_4$ powoduje przesunięcie sygnałów liganda na widmie ^{1}H w kierunku większych wartości przesunięć chemicznych (próbka 1:0.5, Tab. 29). Parametry $\Delta\delta(^{1}H)$ nie przekraczają jednak 1 ppm. Na widmie ^{13}C największa zmiana przesunięcia chemicznego

http://www.rcin.org.pl

występuje w przypadku sygnału atomów C4/H10 (-3.9 ppm). W wyniku dalszego miareczkowania wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ ulegają wyraźnemu zmniejszeniu (Tab. 29).
Położenie sygnału COO soli rodu zmienia się ze 192.6 (próbka 1:0.5) na 192.0 ppm (próbka 1:2.5); wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ wynoszą odpowiednio 1.7 i -2.3 ppm.

	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
1, 13	2.85 (0.65) [47.4 (2.0)]	2.72	2.60	2.50	2.44 (0.24) [45.8 (0.4)]
3, 11	3.13 (0.92) [63.0 (3.1)]	2.93	2.77	2.62	2.54 (0.33) [60.6 (0.7)]
4, 10	1.86 (0.42) [23.8 (-3.9)]	1.77	1.69	1.62	1.58 (0.14) [26.6 (-1.1)]

Tab. 29. Wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **26**-$Rh_2(okt)_4$ [ppm].

Podsumowując tę część pracy, dotyczącą kompleksowania soli rodu $Rh_2(okt)_4$ i diamin **19**, **20**, **21**, **22**, **24**, **25** i **26** stwierdzam, że ligandy te kompleksują według podobnego schematu. Po zmieszaniu z solą rodu(II) tworzą aksjalne addukty 2:1, w próbkach o stechiometrii 1:0.25 wymiana liganda jest wolna i często widoczne są również na widmach MRJ sygnały nieskompleksowanej soli rodu. Dalsze miareczkowanie powoduje zwykle zmianę stechiometrii adduktów na 1:1, ewentualnie na $(1:1)_n$ – wyjątek stanowią aminy **20** i **22** (opis niżej). W przypadku ligandów **21** i **24** ostatecznie powstają kompleksy 1:2. Ponadto zazwyczaj w próbkach o stechiometrii 1:0.5 (a z całą pewnością w próbkach 1:1) wymiana liganda staje się szybka. Jedynie w przypadku diaminy **19** obserwuje się powstawanie trwałych produktów ekwatorialnych, które tworzą się w mieszaninie 1:1.5 i występują w równowadze z ligandem.
W trakcie pomiarów kompleksowania z udziałem amin **20** i **22** obserwowałam – dla próbek zawierających większą ilość liganda (1:1.5) – ich rozkład, zachodzący przez etap tworzenia się produktów ekwatorialnych (nietrwałych).
Niezwykle ciekawy jest przypadek 1,2-propanodiaminy **20** zawierającej grupy aminowe typu NHMe. W mieszaninie $Rh_2(okt)_4$ i liganda **20** (o stechiometrii 1:0.25 i 1:0.5) obserwowałam powstawanie dwóch diastereomerycznych aksjalnych adduktów 2:1. Formowanie się dwóch diastereoizomerów wynika tutaj z powstawania centrum stereogenicznego na atomie azotu: RNHMe(Rh).

2.3. Podsumowanie

W trakcie badań z udziałem diamin wystąpiło szereg trudności związanych z wytrącaniem się powstających adduktów z roztworu w postaci osadu. Nierozpuszczalne polimeryczne addukty były głównymi produktami kompleksowania, a do ich zbadania wykorzystana została technika CP-MAS NMR, opisana w dalszej części pracy. Badania w cieczy miały tu drugorzędny charakter, jednak ich wyniki okazały się bardzo interesujące. Wytrącenie się głównych produktów kompleksowania powodowało m.in. kumulację zanieczyszczeń w roztworze, a często również niestabilność próbek. W kilku przypadkach konieczne było opracowanie specjalnej metody prowadzenia pomiarów. Do zbadania budowy istniejących w cieczy kompleksów zastosowałam pomiary w różnych temperaturach. Generalnie obserwowałam powstawanie struktur o różnej budowie.

Diaminy **19–26** kompleksują ze wszystkimi zastosowanymi przeze mnie solami rodu(II): Rh_2AcO_4, Rh_2TFA_4 i $Rh_2(okt)_4$. Jedynie w przypadku Rh_2TFA_4 występują ograniczenia wynikające z

http://www.rcin.org.pl

nietrwałości związków, aminy I- i II-rzędowe (tj. z grupami NHR, NH_2) powodują bowiem szybki rozkład tetratrifluorooctanu rodu(II).

W przypadku adduktów diamin i tetraoctanu rodu(II) obserwowałam powstawanie produktów o różnej budowie i stechiometrii, występujących zarówno w cieczy, jak i wytrącających się z roztworu w postaci osadu. Zwykle na początku miareczkowania (próbka 1:0.25) tworzył się addukt 2:1, natomiast w dalszej kolejności powstawały kompleksy 1:1 lub 1:2. Addukt o stechiometrii 1:1 mógł występować w postaci polimerycznej. Kompleksy występujące w postaci osadu zostały zbadane za pomocą techniki CP-MAS NMR, a wyniki tych badań opisałam w kolejnym rozdziale pracy. Odstępstwo od wyżej opisanego schematu kompleksowania obserwowałam w przypadku diamin **19**, **21** i **22**, które zachowywały się inaczej w stosunku do Rh_2AcO_4. Amina **19**, po zmieszaniu z solą rodu, tworzyła natychmiast addukt polimeryczny (wytrącający się jako osad). Roztwór stanowił natomiast złożoną mieszaninę innych produktów kompleksowania: adduktów osiowych 2:1 i adduktów ekwatorialnych. Addukt polimeryczny $(1:1)_n$ tworzył się również w przypadku diaminy **21** i był jedynym widocznym tu produktem kompleksowania. Z kolei w przypadku mieszaniny Rh_2AcO_4 i liganda **22**, obok kompleksu osiowego 2:1, obserwowałam powstawanie adduktu ekwatorialnego. Próbka ta była jednak nietrwała i w czasie przechowywania ulegała rozkładowi dając nieinterpretowalne widma MRJ.

Ze względu na wyżej wymienione ograniczenia, do badania kompleksów Rh_2TFA_4 możliwe było zastosowanie tylko trzech diamin: **19**, **24** i **26**. Dwie pierwsze pochodne tworzyły w trakcie miareczkowania najpierw addukty 2:1, a następnie addukty polimeryczne $(1:1)_n$. Bardziej skomplikowaną sytuację obserwowałam w przypadku diaminy **19**. Ze względu na niestabilność próbek konieczne było opracowanie dla tego liganda specjalnej metody prowadzenia pomiarów. Główny produkt kompleksowania wytrącał się z roztworu, w którym pozostawała mieszanina adduktów o budowie aksjalnej i ekwatorialnej. Addukt przegrupowany nie powstawał natychmiast, lecz formował się w trakcie przechowywania próbki.

Ze względu na obserwowaną słabą rozpuszczalność niektórych produktów kompleksowania w przypadku Rh_2AcO_4 i Rh_2TFA_4, zastosowałam sól rodu posiadającą podstawniki alkilowe w postaci długich łańcuchów. Stwarzało to nadzieję na powstawanie dobrze rozpuszczalnych w $CDCl_3$ kompleksów. Schemat kompleksowania w przypadku soli rodu $Rh_2(okt)_4$ był następujący: (i) na początku miareczkowania w próbkach 1:0.25 i 1:0.5 formował się addukt 2:1, (ii) dalszy dodatek liganda powodował zmianę stechiometrii kompleksu na 1:1 lub 1:2. W przypadku ligandów **21** i **22** powstawały addukty polimeryczne $(1:1)_n$. Z kolei w mieszaninach soli rodu i amin **19** i **20**, cechujących się nadmiarem liganda, obserwowałam powstawanie adduktów ekwatorialnych.

Spośród przebadanych przeze mnie diamin szczególną podatność w kierunku tworzenia kompleksów ekwatorialnych wykazywała amina **19**. Niestety niemożliwe było dokładne określenie struktury któregokolwiek adduktu ekwatorialnego na podstawie widm MRJ. Sugerując się jednak pracami Frelek i współpracowników [128] oraz wynikami modelowania molekularnego mogę zaproponować dwie hipotetyczne struktury dla kompleksów ekwatorialnych: mostkową i chelatową (Rys. 94, 99, 100). Oprócz zagadnienia związanego z powstawaniem adduktów różniących się budową, pojawiły się również inne efekty, związane m.in. z powstawaniem azotowego centrum stereogenicznego i wymianą liganda pomiędzy składnikami roztworów. W przypadku aminy **20** charakteryzującej się budową typu $RNHCH_3$ obserwowałam powstawanie trwałego (w skali czasu MRJ) centrum stereogenicznego na atomaie azotu i w konsekwencji formowanie się diastereomerycznych adduktów, widocznych na widmach MRJ. Pomiędzy ligandem i powstającymi adduktami istniała również wymiana, a w niektórych przypadkach, np. w mieszaninnie Rh_2AcO_4 i **23**,

http://www.rcin.org.pl

proces ten powodował obecność na widmach MRJ poszerzonych sygnałów. Z reguły, przy mniejszej ilości liganda w próbce, wymiana była wolna natomiast przy wzroście ilości aminy następowało zwiększenie szybkości wymiany.

2.4. Addukty diamin – badania CP-MAS NMR

Wstęp

Ponieważ nierozpuszczalne addukty były w przypadku diamin głównymi produktami kompleksowania, zostały one zbadane również w ciele stałym, przy pomocy technik ^{13}C i ^{15}N CP-MAS NMR*. Do syntezy adduktów użyłam tetraoctanu rodu – wybór tej soli rodu podyktowany był dostępnością tego reagenta i jego ceną (tetraoctan rodu(II) jest produktem handlowym i służy jako materiał wyjściowy do syntezy innych soli rodu). Do przygotowania jednej próbki używałam ok. 100 mg Rh_2AcO_4. Procedura przygotowywania próbek polegała na zmieszaniu roztworów soli rodu i liganda w acetonitrylu (przy zastosowaniu nadmiaru liganda), następnie odsączeniu, przemyciu i suszeniu osadu. Po zmieszaniu substratów produkt natychmiast wytrącał się, co sugeruje kontrolę kinetyczną procesu kompleksowania. Wzór sumaryczny otrzymanego produktu określałam na podstawie analizy elementarnej.

Do oznaczania składu związków zastosowałam następującą procedurę: założyłam wzór $(Rh_2AcO_4)\times L_n$ i obliczyłam skład procentowy z użyciem parametru n, następnie minimalizowałam wyrażenie $f(n)=\sum(eksp_i-obl_i)^2$, gdzie $eksp_i$ i obl_i oznaczało odpowiednio skład procentowy próbki (N, H, C) eksperymentalny i obliczony. Kolejno, na podstawie proporcji soli rodu do liganda obliczonej powyżej, obliczyłam średni wzór sumaryczny. Dla łańcucha polimerycznego $(L\text{-}Rh_2AcO_4)_n$ proporcja soli rodu do liganda wynosi zawsze 1, niezależnie od długości łańcucha. Jeśli założymy, że oba końce łańcucha zajęte są przez ligand (co jest uzasadnione, bo w syntezie używany był nadmiar liganda), wtedy możemy założyć wzór $(L\text{-}Rh_2AcO_4)_m\times L$. W takim przypadku w łańcuchu mamy jedną cząsteczkę liganda więcej niż jednostek dirodowych, z czego wynika zależność $(m+1)/m=a$, gdzie m oznacza długość łańcucha, zaś a stosunek liganda do soli rodu znaleziony z analizy elementarnej. Po przekształceniu wzoru powstaje zależność $m=1/(a-1)$, którą można stosować dla $a\geq 1$. W jednym z badanych przeze mnie przypadków $a<1$ – założyłam wtedy wzór $(L\text{-}Rh_2AcO_4)_m\times(Rh_2AcO_4)$, tj. przyjęłam, że łańcuch ma jedną cząsteczkę soli rodu więcej niż liganda. Skorzystałam z zależności $m/(m+1)=a$, która dała po przekształceniu wzór $m=a/(1-a)$. Taka procedura obliczeniowa pozwoliła mi oszacować średnią wielkość cząsteczki adduktu polimerycznego.

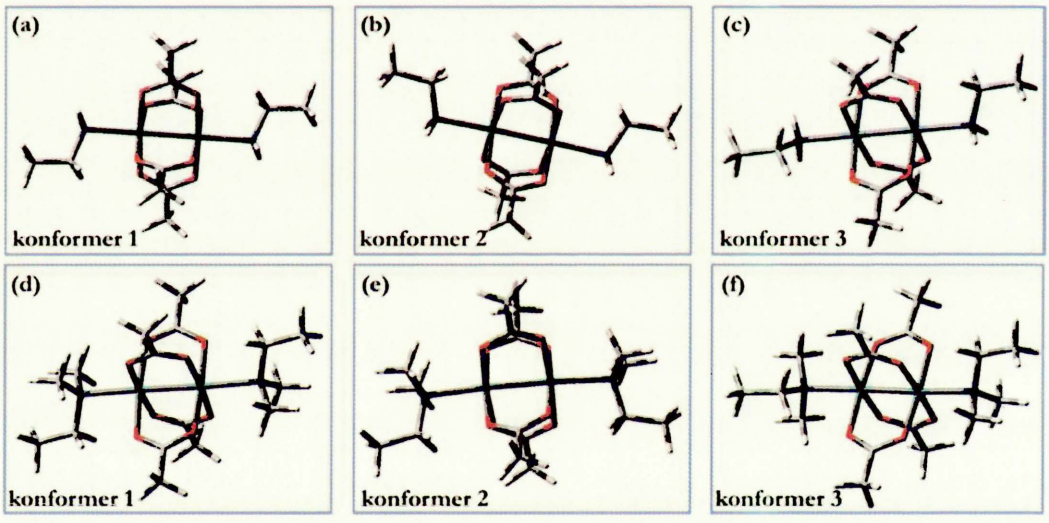
Modelowanie molekularne

Podczas analizy widm CP-MAS NMR adduktów diamin i Rh_2AcO_4 założyłam, że dwie cząsteczki liganda znajdujące się po obu stronach soli rodu „nie widzą się" i są relatywnie niezależne od siebie. Aby sprawdzić powyższe założenie, przeprowadziłam obliczenia dla adduktów związków modelowych **IV-2-1**, **IV-2-2** i **IV-2-3**. Obliczenia te polegały na optymalizacji struktur oraz kolejno obliczeniu ich energii i parametrów MRJ. Głównym celem modelowania było zidentyfikowanie

* Wszystkie pomiary CP-MAS NMR zostały wykonane przez dr Bohdana Kamieńskiego w Instytucie Chemii Fizycznej PAN.

http://www.rcin.org.pl

podstawowych orientacji cząsteczek ligandów w addukcie oraz obliczenie dla poszczególnych rotamerów parametrów MRJ, przy czym nie chodziło tu o samą wartość przesunięcia chemicznego, a o dyspersje przesunięć, czyli różnice w wartościach δ dla różnych rotamerów. Zastosowanymi przeze mnie związkami modelowymi były aminy: $CH_3CH_2NH_2$ (**IV-2-1**), $CH_3CH_2NHCH_3$ (**IV-2-2**) oraz $CH_3CH_2N(CH_3)_2$ (**IV-2-3**). Amina **IV-2-2** ze względu na obecność grupy $NHCH_3$ może tworzyć z solą rodu diastereoizomery o różnej konfiguracji na atomie azotu. Obliczenia wykonałam dla trzech rotamerów **IV-2-1** (Rys. 131a–131c) i **IV-2-3** (Rys. 131d–131f) oraz dla sześciu rotamerów/diastereoizomerów **IV-2-2** (Rys. 132). Różnice energii pomiędzy poszczególnymi formami **IV-2-1** są niewielkie i wynoszą 0.57 kcal/mol (dla konformeru drugiego) oraz 0.90 kcal/mol (dla konformeru pierwszego). Z kolei różnice energii ΔE dla konformerów **IV-2-3** wynoszą 0.56 i 0.13 kcal/mol (odpowiednio dla konformeru pierwszego i drugiego); Rys. 131d, e, f. Powyższe wartości ΔE są zatem małe i wskazują na porównywalny udział wszystkich form. Populacje konformerów wynoszą odpowiednio 0.13 : 0.24 : 0.64 dla **IV-2-1** oraz 0.37 : 0.18 : 0.45 dla **IV-2-3** i sugerują jednoznacznie, że jeden rotamer jest preferowany. Ogólnie rzecz biorąc populacje te są jednak porównywalne, a obliczone różnice mogą nie mieć dużego znaczenia przy przejściu od cząsteczki w próżni do ciała stałego.

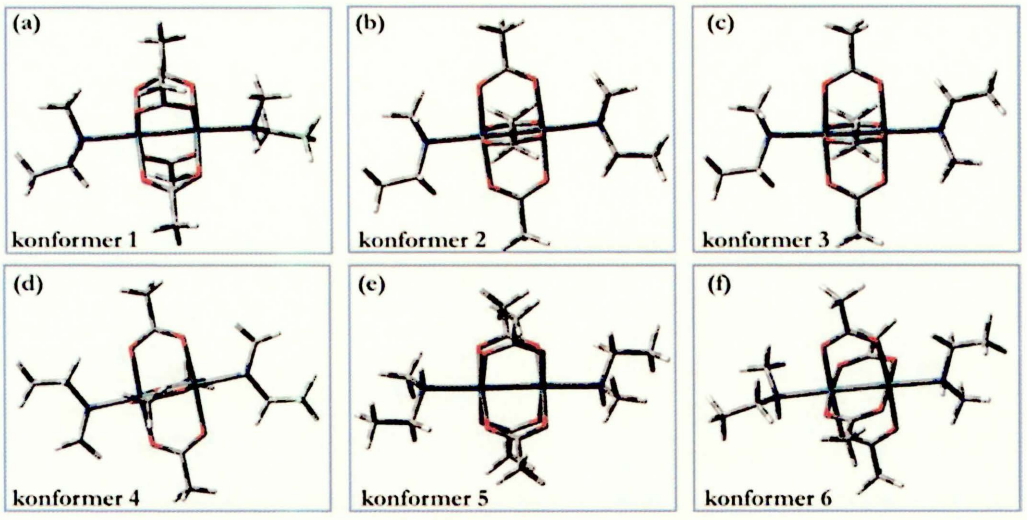


Rys. 131. Konformacje adduktów **IV-2-1**-Rh_2AcO_4 (a, b, c) i **IV-2-3**-Rh_2AcO_4 (d, e, f).

Wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ dla sygnałów $N\underline{C}H_2$ konformerów **IV-2-1** i **IV-2-3** są rzędu odpowiednio 0.3 i 0.6 ppm. Jeśli chodzi o parametry $\delta(^{13}C)$ charakteryzujące sól rodu, to mieszczą się w następujących granicach: 17.0-17.3 ppm ($\underline{C}H_3$) i 177.7-179.1 ppm ($\underline{C}O$), zatem zmiany Δδ są tutaj również bardzo małe (maksymalnie 0.3 ppm dla $\underline{C}H_3$ i 1.4 ppm dla $\underline{C}O$).

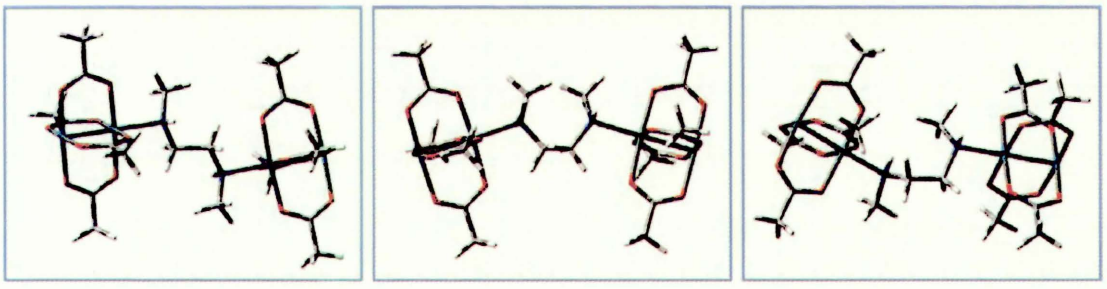
Addukt 1:2 aminy **IV-2-2** może występować w postaci kilku konformerów, a dodatkowo istnieje tu możliwość powstawania na atomie azotu centrów stereogenicznych o różnej konfiguracji. Rozpatrzyłam sześć rotamerów (Rys. 132). Wyniki obliczeń nie wskazały jednak, aby któraś z form była zdecydowanie preferowana. Analogicznie do wyżej omówionych amin różnice energii pomiędzy poszczególnymi konformerami są niewielkie i wynoszą od 0.47 do 0.85 kcal/mol (liczone w odniesieniu do konformeru trzeciego). Również populacje poszczególnych form są porównywalne (0.106 : 0.161 : 0.371 : 0.09 : 0.150 : 0.130). Wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ są rzędu dziesiątych części ppm i podobnego rzędu jak w przypadku adduktów **IV-2-1** i **IV-2-3**.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 132. Konformacje adduktu **IV-2-2**-Rh_2AcO_4.

Analogiczne obliczenia wykonałam dla adduktów 1:2 zbudowanych z diamin **19–24** i soli rodu Rh_2AcO_4, przykładowe struktury przedstawiłam na Rys. 133. Obliczone dla nich wartości energii nie wskazały, by któraś z form była preferowana. W trakcie analizy parametrów $\delta(^{13}C)$ zauważyłam jednak, że pomiędzy wartościami przesunięć chemicznych grup metylowych w różnych rotamerach mogą występować różnice rzędu kilku ppm (do 5 ppm). Konformacja diaminy w addukcie może być przyczyną różnicowania sygnałów na widmie.



Rys. 133. Przykładowe struktury zoptymalizowanych konformerów adduktu 1:2 **20**-Rh_2AcO_4.

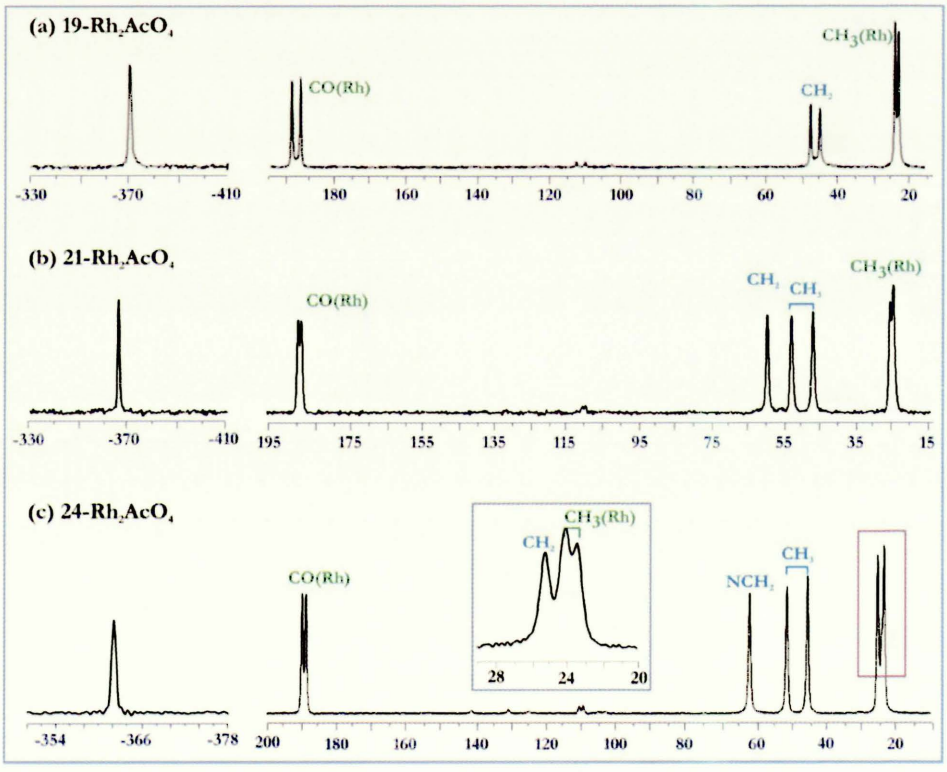
Podsumowując, wykonane obliczenia nie pozwalają na jednoznaczne określenie kształtu łańcucha w ciele stałym. Położenie ligandów po obu stronach jednostki dirodowej powoduje niewielkie zróżnicowanie przesunięć chemicznych ^{13}C. Większe zróżnicowanie (do kliku ppm) może wynikać z konformacji diaminy w addukcie (Rys. 133).

*Opis widm adduktów Rh_2AcO_4 i diamin **19–24***

Widma CP-MAS NMR adduktów **19**-Rh_2AcO_4, **21**-Rh_2AcO_4 i **24**-Rh_2AcO_4 są podobne (Rys. 134). Na widmach ^{15}N wymienionych kompleksów widoczne są pojedyncze sygnały położone odpowiednio przy -369.7, -365.4 i -361.9 ppm. W porównaniu do wolnych ligandów położenie powyższych pików zmienia się odpowiednio o -5.9, -9.1 i -4.0 ppm (Tab. 30, str. 180). Powyższe wyniki należy jednak traktować ostrożnie, ponieważ parametry te ($\Delta\delta$) liczone były w stosunku do

http://www.rcin.org.pl

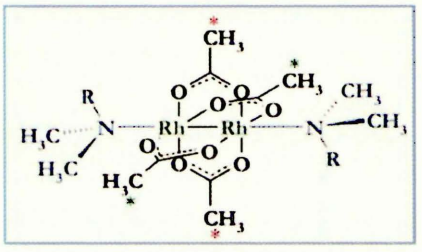
wartości $\delta(^{15}N)$ liganda uzyskanych z pomiarów cieczowych (neat), ma zatem miejsce przejście od wartości zmierzonych w cieczy do wartości dla ciała stałego. Stosunkowo wąskie sygnały azotowe i węglowe świadczą o regularnej (symetrycznej), prawdopodobnie krystalicznej budowie związków. Analiza wykonana dla **21**-Rh_2AcO_4 wskazuje, że występuje on w postaci nieskończenie długiego łańcucha polimerycznego $(1:1)_n$ lub krótszych łańcuchów 1:1 (na podstawie wyników analizy elementarnej nie można tego rozstrzygnąć (patrz metoda obliczeń powyżej). Średnia długość łańcuchów polimerycznych pozostałych adduktów to odpowiednio pięć i dziewięć fragmentów dirodowych [(**19**-$Rh_2AcO_4)_5$×**19** oraz (**24**-$Rh_2AcO_4)_9$×(Rh_2AcO_4)], przy czym w jednym przypadku jest nadmiar liganda (1:1.2), a w drugim soli rodu (1:0.9). Na widmach ^{13}C CP-MAS NMR widoczne są sygnały pochodzące od grup $N\underline{C}H_2$, $NCH_2\underline{C}H_2$ i $N\underline{C}H_3$ oraz sygnały octanu rodu(II); wartości δ i $\Delta\delta(^{13}C)$ dla adduktów zestawiłam w tabelach 30 i 31 (str. 180). W omawianych tu przypadkach widoczne jest rozszczepienie sygnałów atomów $\underline{C}O$ soli rodu. Podwójny sygnał karbonylowego atomu węgla obserwowano poprzednio również dla czystej soli rodu (191.2 i 192.8 ppm); rozszczepienie to wyjaśniono polimeryczną budową Rh_2AcO_4 i wzajemnym ułożeniem jednostek dirodowych względem siebie [210]. Sygnał pochodzący od grup $\underline{C}H_3$ wolnego octanu rodu nie wykazywał podobnego zróżnicowania (23.1 ppm). W omawianych adduktach występuje prawdopodobnie podobna sytuacja: ułożenie dwóch cząsteczek liganda różnicuje poszczególne reszty acetylowe jednostki dirodowej. Efekt ten znajduje, w tym przypadku, również odzwierciedlenie w rozszczepieniu sygnałów $\underline{C}H_3$ (Rh_2AcO_4).



Rys. 134. Widma ^{15}N (z lewej strony) i ^{13}C (z prawej strony) CP-MAS NMR adduktów Rh_2AcO_4 i diamin **19**, **21** i **24**. Kolorami niebieskim i zielonym zróżnicowałam sygnały pochodzące od diamin i tetraoctanu rodu(II).

http://www.rcin.org.pl

Ze względu na obecność dwóch sygnałów karbonylowych atomów węgla na widmie odniesienia soli rodu, obliczenie wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ dla adduktów było możliwe tylko dla grup CH3. Ich położenia w adduktach **19**-Rh_2AcO_4, **21**-Rh_2AcO_4 i **24**-Rh_2AcO_4 zmieniają się w granicach od 0.4 do 1.9 ppm.
Dwa sygnały $N\underline{C}H_2$ adduktu **19**-Rh_2AcO_4 wynikają prawdopodobnie z przyjętej przez cząsteczkę kompleksu konformacji, różnicującej te grupy. Odpowiadające im wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ wynoszą 0.3 i 3.0 ppm. Obecność dwóch sygnałów atomów węgla grup $N\underline{C}H_3$ adduktów amin **21** i **24** można wytłumaczyć ich różnym ułożeniem względem soli dirodowej (Rys. 135). Zaproponowane ułożenie podstawników *N*-metylowych tłumaczy jednocześnie zróżnicowanie występujące w obrębie jednostki dirodowej. W obydwu adduktach występuje duża zmiana położenia sygnału jednej grupy $N\underline{C}H_3$ (6.9 i 5.6 ppm) oraz mała zmiana dla sygnału drugiej grupy $N\underline{C}H_3$ (0.9 i -0.3 ppm). Badania kompleksowania chiralnej aminy **27** z Rh_2TFA_4 (omówione w następnym rozdziale) zawierającej grupę $N(CH_3)_2$ pokazały również zauważalne zróżnicowanie grup *N*-metylowych na widmie ^{13}C MRJ. W przypadku **24**-Rh_2AcO_4 obserwuje się dodatkowo nakładanie sygnałów liganda ($NCH_2\underline{C}H_2$) i soli rodu ($\underline{C}H_3$); Rys. 134 (powiększony fragment w ramce). Położenia sygnałów $N\underline{C}H_2$ kompleksów amin **21** i **24** zmieniają się odpowiednio o 2.2 i 3.9 ppm. Z kolei wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ dla „środkowej" grupy metylenowej **24**-Rh_2AcO_4 wynosi -1.2 ppm.



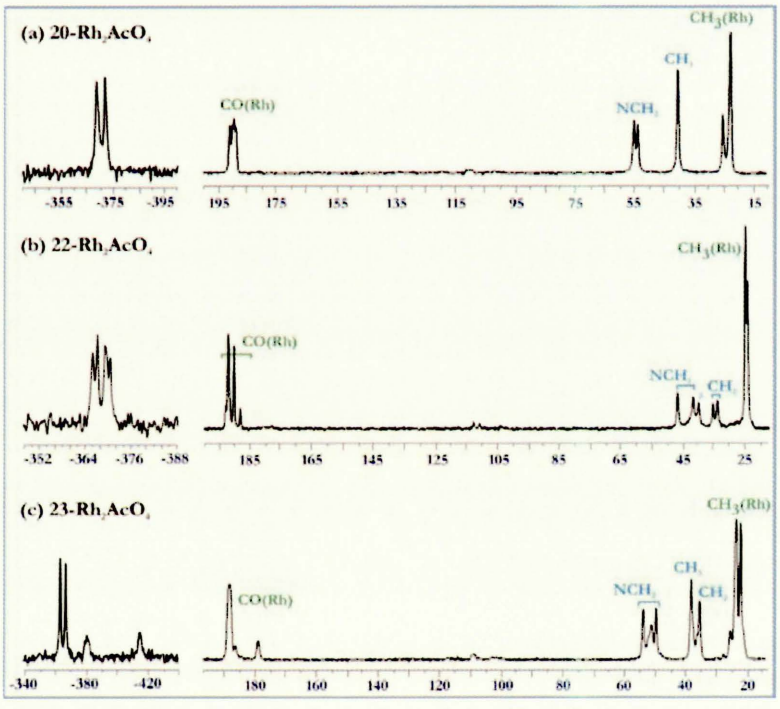
Rys. 135. Schematyczny rysunek adduktu Rh_2AcO_4 i diaminy posiadającej grupy $N(CH_3)_2$, przedstawiający różne ułożenie podstawników *N*-metylowych. Zróżnicowane fragmenty soli rodu zaznaczyłam zielonymi i czerwonymi gwiazdkami.

Również amina **20** tworzy z Rh_2AcO_4 polimeryczny addukt o budowie aksjalnej. Tym, co odróżnia jednak ten ligand od wyżej omówionych jest zwiększona liczba sygnałów na widmach CP-MAS NMR i poszerzenie niektórych sygnałów (Rys. 136). Obecność dwóch sygnałów azotowych na widmie kompleksu wynika prawdopodobnie z nierównocenności grup aminowych cząsteczki liganda ($NHCH_3$) i możliwego powstawania różnych diastereoizomerów (Rys. 137). Za taką hipotezą przemawia również wygląd sygnałów soli rodu na widmie ^{13}C, a szczególnie rozszczepienie sygnału $\underline{C}O$ na cztery składowe: 188.9, 189.5, 190.1 i 191.0 ppm. Taka postać sygnału $\underline{C}O$ sugeruje nierównocenność fragmentów acylowych w obrębie jednostki dirodowej i/lub pewne nieregularności w budowie łańcucha polimerycznego i nierównocenność poszczególnych jednostek dirodowych (zgodna z takim wyjaśnieniem byłaby obecność dwóch nierównocennych atomów azotu). Analiza elementarna wskazuje powstawanie polimerycznego kompleksu $(1:1)_n$ o nieskończonej długości (patrz uwagi o obliczeniach). Wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ wynoszące -9.5 i -7.1 ppm (typowe dla tej grupy związków) świadczą o tym, że sygnały pochodzą do atomów azotu skompleksowanych aksjalnie.
Większą liczbę sygnałów obserwuje się również na widmie ^{15}N CP-MAS NMR adduktu **22**-Rh_2AcO_4 (Rys. 36b). Sygnały te charakteryzują się jednakową intensywnością. Analiza elementarna wskazuje na formowanie się łańcuchów polimerycznych o uśrednionym wzorze [**22**-Rh_2AcO_4]$_{3.3}$×**22**.

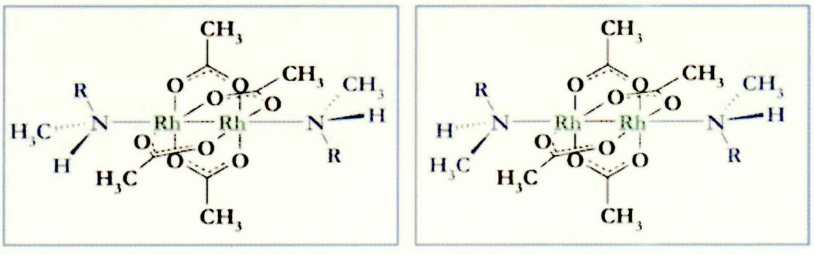
http://www.rcin.org.pl

Przypuszczam, że dwa sygnały odpowiadają tutaj grupom aminowym znajdującym się wewnątrz takich łańcuchów, natomiast kolejne dwa pochodzą od skrajnych cząsteczek liganda. Teoretycznie powinnam więc obserwować tu sygnały wolnej grupy NH_2, jednak należy pamiętać o przejściu z roztworu (wartości δ dla wolnego liganda) do ciała stałego. Obliczone tu wartości Δδ mogą wynikać z różnych warunków pomiaru (ciało stałe i faza ciekła). Regularny kształt pików, a także odpowiadające im wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ wynoszące od -6.9 do -11.4 ppm sugerują aksjalną budowę tych kompleksów.

Na widmie ^{13}C CP-MAS NMR widocznych jest siedem sygnałów diaminy **22** i kilka sygnałów soli rodu. Nie wszystkie sygnały aminy byłam w stanie przypisać odpowiednim atomom, nie udało się to dla sygnału położonego przy 39.5 ppm. Pozostałe sygnały przyporządkowałam atomom węgla grup $N\underline{C}H_2$ (41.4, 46.4 ppm) bądź $NCH_2\underline{C}H_2$ (33.5, 34.9 ppm). Wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ dla wyżej wymienionych sygnałów wynoszą odpowiednio 1.3 i 6.3 ppm (dla $N\underline{C}H_2$) oraz -4.6 i 3.2 ppm (dla $NCH_2\underline{C}H_2$).



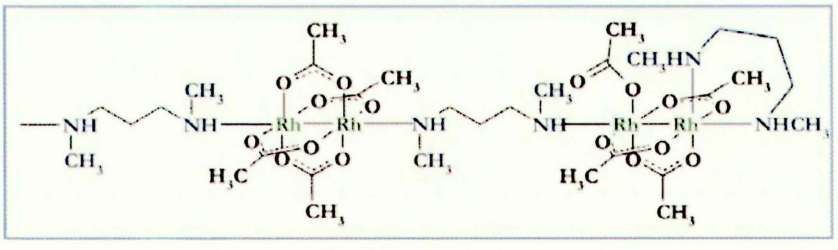
Rys. 136. Widma ^{15}N (z lewej strony) i ^{13}C (z prawej strony) CP-MAS NMR adduktów Rh_2AcO_4 i diamin **20**, **22** i **23**. Kolorami niebieskim i zielonym zróżnicowałam sygnały pochodzące od diamin i tetraoctanu rodu(II).



Rys. 137. Schematyczne rysunki adduktu **20**-Rh_2AcO_4, przedstawiające przykładowe ułożenie grup $NHCH_3$ w różnych diastereoizomerach (R=$CH_2CH_2NHCH_3$).

http://www.rcin.org.pl

Wyżej omówione addukty powstają wyłącznie na skutek aksjalnej koordynacji cząsteczek liganda do Rh_2AcO_4. Powstające w ten sposób kompleksy mają postać nieskończenie długich polimerów lub składają się z fragmentów o określonej długości. Inną sytuację obserwuje się w przypadku adduktu aminy **23**. Kluczowe informacje dotyczące struktury powstającego kompleksu uzyskać można z widma ^{15}N CP-MAS NMR, na którym widoczne są cztery sygnały różniące się intensywnością i położeniem (Rys. 136c). Dwa duże piki znajdujące się przy -366.4 i -362.9 ppm są wąskie i posiadają regularny kształt, ich $\Delta\delta$ wynosi -9.4 i -5.9 ppm, czyli jest typowe dla tej grupy związków. Z kolei dwa sygnały o mniejszej intensywności przy -414.2 i -380.1 ppm są zdecydowanie szersze, a obliczone dla nich wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ odbiegają od tego, co obserwowałam dla amin skompleksowanych aksjalnie: $\Delta\delta(^{15}N)$=-57.2 i -23.1 ppm. Wyklucza to zatem aksjalną koordynację tych atomów. Sygnały ^{13}C diaminy również wykazują pewne poszerzenie: trzy spośród nich przypisałam grupom $N\underline{C}H_2$ (50.5, 50.2 i 54.7 ppm), dwa atomom $NCH_2\underline{C}H_2$ (36.1 i 36.9 ppm) i jeden grupie $NH\underline{C}H_3$ (39.0 ppm). Prawdopodobnie obserwuje się tutaj formowanie długich łańcuchów polimerycznych połączonych aksjalnie, zakończonych adduktami ekwatorialnymi (Rys. 138). W takiej sytuacji „małe" sygnały azotowe pochodziłyby właśnie od adduktów ekwatorialnych, natomiast piki o dużej intensywności charakteryzowałyby jednostki połączone aksjalnie. Hipotezę tę potwierdzają niespotykanie duże (dla tej grupy związków) wartości $\Delta\delta(^{15}N)$, które mogą świadczyć o powstawaniu adduktu ekwatorialnego. Analiza elementarna wskazuje na następującą budowę adduktu: [**23**-Rh_2AcO_4]$_{4.4}$×**23**. Potwierdzeniem dla powyższej hipotezy o ekwatorialnych zakończeniach są również sygnały soli rodu(II) obecne na widmie ^{13}C CP-MAS NMR wykazujące różne intensywności. Liczba sygnałów Rh_2AcO_4 jest trudna do określenia ze względu na ich poszerzenie. Udało mi się jednak zidentyfikować cztery sygnały grup metylowych (22.0, 22.9, 24.3 i 26.2 ppm) oraz trzy sygnały karbonylowych atomów węgla (180.1, 187.6 i 189.6 ppm).

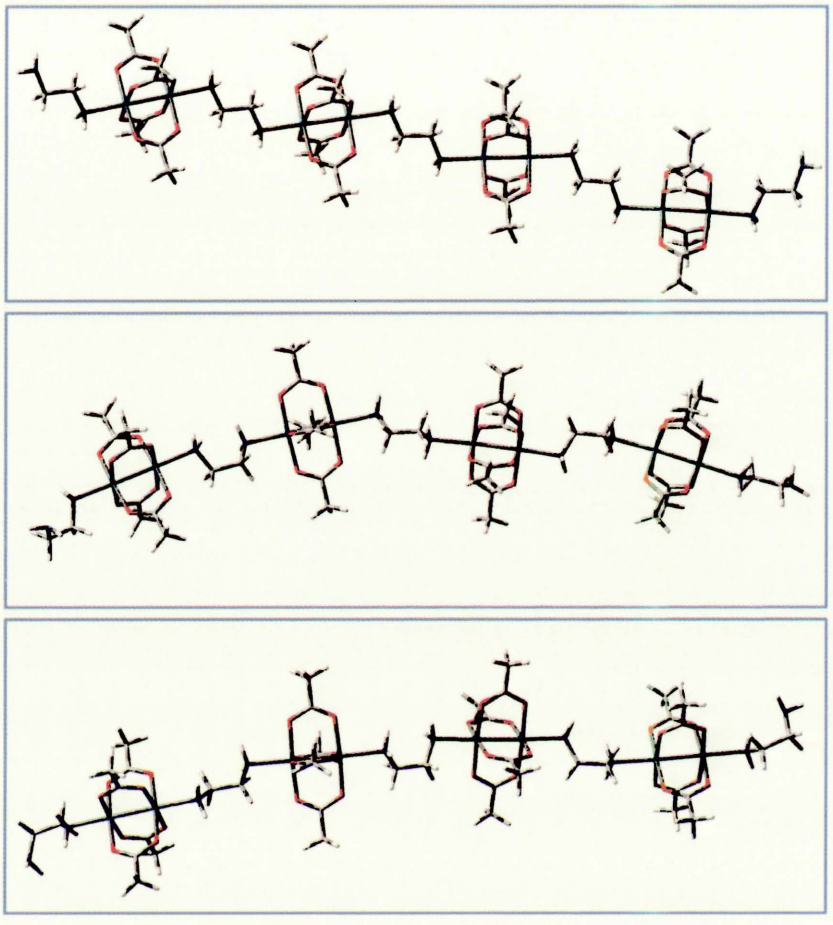


Rys. 138. Schematyczne przedstawienie końcowego fragmentu łańcucha polimerycznego adduktu **23**-Rh_2AcO_4 (dla uproszczenia nie zaznaczyłam poprawnego ułożenia grup $NHCH_3$).

Frelek i współpracownicy w cytowanej już przeze mnie pracy [128] również obserwowali po cztery sygnały od grup $\underline{C}H_3$ i $\underline{C}O$ soli rodu(II), na widmie cieczowym adduktu Rh_2AcO_4 i D-fenyloalaninolu. Sygnały grup metylowych znajdowały się przy 21.8, 23.6, 23.9 i 25.2 ppm, natomiast sygnały karbonylowe położone były przy 186.6, 189.3, 192.7 i 192.8 ppm. Autorzy tłumaczyli zaobserwowaną nierównocenność w obrębie jednostki dirodowej powstawaniem adduktu ekwatorialnego. Porównując wartości $\delta(^{13}C)$ obserwowanych przeze mnie sygnałów soli rodu oraz położenia sygnałów z widma cieczowego widać, że są do siebie podobne, maksymalne różnice położeń są rzędu kilku ppm. Prawdopodobne jest zatem przypisanie sygnałów na widmie ^{13}C CP-MAS NMR adduktowi ekwatorialnemu.

http://www.rcin.org.pl

Podjęłam próbę modelowania hipotetycznych struktur łańcuchowych przy różnych konformacjach cząsteczek diaminowych. Tylko w jednym przypadku łańcuch posiada regularny kształt, w pozostałych przypadkach różne konformacje diamin powodują, że łańcuch się wygina. Przykładowe struktury zoptymalizowanych adduktów przedstawiłam na Rys. 139.

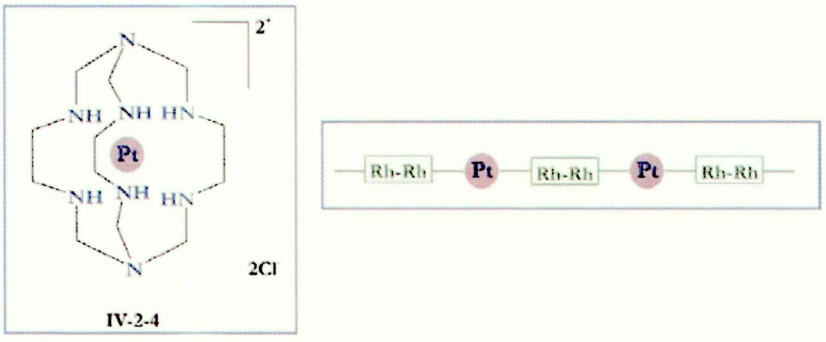


Rys. 139. Przykładowe struktury modelowanych łańcuchów polimerycznych.

Chcąc sprawdzić, czy możliwe jest otrzymanie polimerycznego adduktu zawierającego dwa rożne centra metaliczne, zmieszałam roztwory Rh_2AcO_4 i związku platyny **IV-2-4*** (Rys. 140) w mieszaninie wody i acetonu, otrzymując produkt w formie zielonego osadu. Spodziewałam się kompleksowania trzeciorzędowych atomów azotu cząsteczki **IV-2-4** i powstania struktury o schematycznej budowie przedstawionej na Rys. 140. Nie udało się jednak otrzymać zamierzonego produktu. Brak *N*-kompleksowania sugerowała już obecność zielonego osadu (addukty amin są z reguły czerwone lub różowe). Ostatecznego dowodu dostarczyło jednak widmo ^{15}N CP-MAS NMR – wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ dla **IV-2-4** były bardzo małe i wynosiły 0.3 i -1.1 ppm. Generalnie widma wyjściowego związku **IV-2-4** i jego adduktu z Rh_2AcO_4 różniły się, więc jakaś reakcja występuje. Z dużym prawdopodobieństwem mogę stwierdzić, że powstający produkt jest solą, w której kationem jest związek platyny, zaś anionem sól rodu z anionami chlorkowymi skompleksowanymi do atomów rodu.

* Kompleks platyny **IV-2-4** otrzymałam od prof. Bohdana Korybut-Daszkiewicza.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 140. Struktura związku platyny **IV-2-4** oraz schematyczny rysunek oczekiwanego adduktu polimerycznego **IV-2-4**-Rh_2AcO_4.

Podsumowanie

Diaminy **19–24** tworzą z tetraoctanem rodu(II) polimeryczne addukty o dość dobrze zdefiniowanej strukturze, prawdopodobnie krystaliczne i nierozpuszczalne w popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Na podstawie wyników analizy elementarnej średnia długość łańcucha polimeru wynosi od 4.4 do ∞. Addukty te zbadano metodą ^{13}C i ^{15}N CP-MAS NMR. Diaminy w polimerach są skompleksowane w pozycji aksjalnej; w jednym przypadku zaobserwowałam polimer zawierający oprócz adduktów aksjalnych również fragmenty ekwatorialne.

http://www.rcin.org.pl

Tab. 30. Wartości δ i Δδ(^{13}C, ^{15}N) CP-MAS NMR dla sygnałów diaminowych w adduktach Rh_2AcO_4 i **19–24** [ppm]. Wartości Δδ podałam w nawiasach. [a] Oznacza niezidentyfikowany sygnał adduktu **22**-Rh_2AcO_4.

Diamina	^{15}N	N<u>C</u>H$_2$	NCH$_2$<u>C</u>H$_2$	<u>C</u>H$_3$
19	-369.7 (-5.9)	46.0 (0.3) 48.7 (3.0)	-	-
20	-371.0 (-9.5) -368.7 (-7.1)	53.7 (1.8) 55.0 (3.1)	-	40.2 (3.7)
21	-365.4 (-9.1)	59.2 (2.2)	-	46.4 (0.9) 52.4 (6.9)
22	-370.5 (-11.4) -369.3 (-10.2) -367.2 (-8.1) -366.0 (-6.9)	41.4 (1.3) 46.4 (6.3)	33.5 (-4.6) 34.9[a]	-
23	-414.2 (-57.2) -380.1 (-23.1) -366.4 (-9.4) -362.9 (-5.9)	50.5 (-0.7) 52.2 (1.0) 54.7 (3.5)	36.1 (5.7) 36.9 (6.5)	39.0 (2.3)
24	-361.9 (-4.0)	61.9 (3.9)	25.3 (-1.2)	45.4 (-0.3) 51.3 (5.6)

Tab. 31. Wartości δ i Δδ(^{13}C) CP-MAS NMR dla sygnałów soli rodu(II) w adduktach Rh_2AcO_4 i diamin **19**–**24** [ppm]. Wartości Δδ podałam w nawiasach.

Rh_2AcO_4	<u>C</u>H$_3$	<u>C</u>O
19	24.0 (0.9), 25.0 (1.9)	190.6, 193.1
20	22.4 (-0.7), 25.0 (1.9)	188.9, 189.5, 190.1, 191.0
21	23.8 (0.7), 24.7 (1.6)	189.1, 190.1
22	23.8 (0.7), 24.5 (1.4)	188.4, 190.3, 192.2, 193.1
23	22.0 (-11.0), 22.9 (-0.2), 24.3 (1.2), 26.2 (3.1)	180.1, 187.6, 189.6
24	23.5 (0.4), 24.1 (1.0)	188.8, 189.9

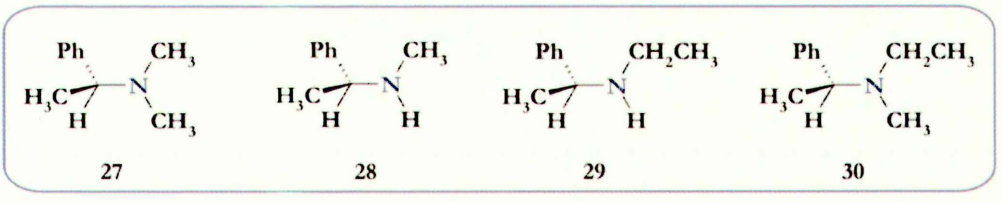
http://www.rcin.org.pl

3. Azotowe centrum stereogeniczne (I) – addukty pochodnych 1-fenyloetyloaminy 27–30

3.1. Wprowadzenie

Badania, które chcę tu opisać, dotyczą powstawania azotowego centrum stereogenicznego i są kontynuacją wcześniejszych prac prowadzonych w zespole XVI IChO PAN [83]. W ramach tych prac zaobserwowano, że zmieszanie racemicznej aminy **27** z Rh_2TFA_4 powoduje pojawienie się na widmie ^1H MRJ dwóch sygnałów pochodzących od dwóch nierównocennych grup *N*-metylowych, co spowodowane było spowolnieniem inwersji na atomie azotu wskutek utworzenia wiązania Rh-N. Brak było podobnego zróżnicowania w przypadku wolnej aminy. Zastąpienie jednej grupy NCH_3 innym podstawnikiem, np. atomem wodoru, prowadziło do aminy posiadającej trzy różne podstawniki na atomie azotu (**28**). Zmieszanie liganda **28**, występującego w postaci racemicznej, z Rh_2TFA_4 spowodowało powstawanie dwóch adduktów 1:1 oraz trzech adduktów 1:2 (rozróżnialnych na widmach MRJ). Z kolei zastąpienie Rh_2TFA_4 chiralną, optycznie czystą solą rodu(II) (*4R*)-Rh_2MPA_4 prowadziło do powstania czterech adduktów 1:1: (*4R*)-C_RN_R, (*4R*)-C_SN_S, (*4R*)-C_RN_S i (*4R*)-C_SN_R. Widmo próbki 1:2 było trudne do interpretacji na skutek zwiększenia liczby formujących się kompleksów 1:2. Bardziej szczegółowy opis wyników tych prac można znaleźć w części literaturowej pracy (punkt 2.1, str. 43).

Zaobserwowany efekt zróżnicowania grup $N(CH_3)_2$ w addukcie aminy **27**, a także powstawanie trwałego w skali czasu MRJ centrum stereogenicznego na atomie azotu, w cząsteczce o budowie $NR^1R^2R^3$, skłoniły mnie do dokładniejszego i systematycznego zbadania tego zjawiska. Moje badania objęły addukty optycznie czystych amin (Rys. 141): (*S*)-*N*,*N*-dimetylo-1-fenyloetyloaminy (**27**), (*S*)-*N*-metylo-1-fenyloetyloaminy (**28**), (*S*)-*N*-etylo-1-fenyloetyloaminy (**29**) i (*S*)-*N*-etylo-*N*-metylo-1-fenyloetyloaminy (**30**) z dwoma solami rodu(II), tetratrifluorooctanem i optycznie czystą solą rodu(II) kwasu Mosher'a.



Rys. 141. Struktury badanych amin **27–30**.

Badania prowadziłam głównie przy użyciu próbek o proporcji reagentów 1:1, która zapewniała powstawanie w roztworze wyłącznie adduktów o stechiometrii 1:1. W pracy – oprócz podstawowych pomiarów ^1H i ^{13}C MRJ – użyłam technik specjalnych, takich jak pomiary czasu relaksacji metodą odwrócenia i powrotu (Inversion-Recovery, IRFT) oraz zmodyfikowanej wersji tej techniki, która pozwoliła mi na oszacowanie wzajemnej szybkości wymiany pomiędzy diastereoizomerami. Eksperyment Overhausera umożliwił mi określenie konfiguracji na atomie azotu względem węglowego centrum stereogenicznego i obliczenie odległości pomiędzy atomami wodoru (H-H) oraz pomiędzy poszczególnymi grupami w cząsteczce adduktu. Równocześnie w celu potwierdzenia wyników eksperymentalnych korzystałam z modelowania molekularnego i obliczeń DFT.

http://www.rcin.org.pl

Charakterystyka ligandów

Widmo ^{1}H MRJ aminy **27** składa się z czterech grup sygnałów pochodzących od atomów wodoru grup CH, CCH_3, $N(CH_3)_2$ oraz atomów podstawnika fenylowego. Na widmie protonowym liganda znajduje się jeden pik charakteryzujący grupy *N*-metylowe.
Na widmach ^{1}H MRJ amin **28** i **29** widoczne są sygnały charakteryzujące atomy wodoru CH, CCH_3, Ph, NH oraz NCH_3 lub odpowiednio NCH_2CH_3. Z kolei ligand **30** zawiera w swojej strukturze zarówno grupę *N*-metylową jak i *N*-etylową.
Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C MRJ charakteryzujące wszystkie aminy zestawiłam w tabeli 32.

http://www.rcin.org.pl

Tab. 32. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (w nawiasach) MRJ amin **27–30** [ppm].

Amina	CH	$C\underline{C}H_3$	NH	$N\underline{C}H_3$	$N\underline{C}H_2CH_3$	$NCH_2\underline{C}H_3$	Ph
27	3.25 (65.9)	1.38 (20.1)	-	2.20 (43.1)	-	-	
28	3.54 (60.1)	1.26 (23.7)	1.41	2.21 (34.4)	-	-	(126.4, 126.7, 128.2, 145.3)[a]
29	3.65 (58.0)	1.24 (24.1)	1.10	-	2.32-2.47 (41.7)	0.96 (15.2)	(126.2, 126.5, 128.1, 145.7)[a]
30	3.45 (63.1)	1.27 (19.0)	-	2.10 (37.9)	2.25, 2.41 (48.1)	0.94 (12.0)	(126.6, 127.5, 128.0, 144.1)[a]

[a] Dla podstawników fenylowych podane zostały jedynie wartości ^{13}C MRJ.

Tab. 33. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (w nawiasach) MRJ dla adduktów Rh_2TFA_4 i amin **27**, **28** i **30** [ppm].

Addukt	CH	$C\underline{C}H_3$	NH	$N\underline{C}H_3$	$N\underline{C}H_2CH_3$	$NCH_2\underline{C}H_3$
27-Rh_2TFA_4[a]	4.80 (67.0)	1.69 (17.9)	-	2.84 (38.8)[d]	-	-
				2.62 (48.5)[e]	-	-
28-Rh_2TFA_4[b]	4.97 (59.5)	1.80 (14.2)	5.41	2.86 (30.7)	-	-
	4.60 (63.8)	1.66 (22.3)	5.19	2.67 (38.0)	-	-
30-Rh_2TFA_4[c]	4.71 (69.3)	1.72 (18.6)	-	2.59 (43.8)	3.78, 3.00 (47.7)	1.13 (9.9)
	4.75 (68.3)	1.60 (18.4)	-	2.87 (35.5)	3.36, 2.69 (55.6)	0.95 (10.4)

Podkreśleniem zaznaczyłam parametry adduktu głównego.

[a] Oznacza pomiary wykonane w 303 K, [b] w 263 K, zaś [c] w 273 K.

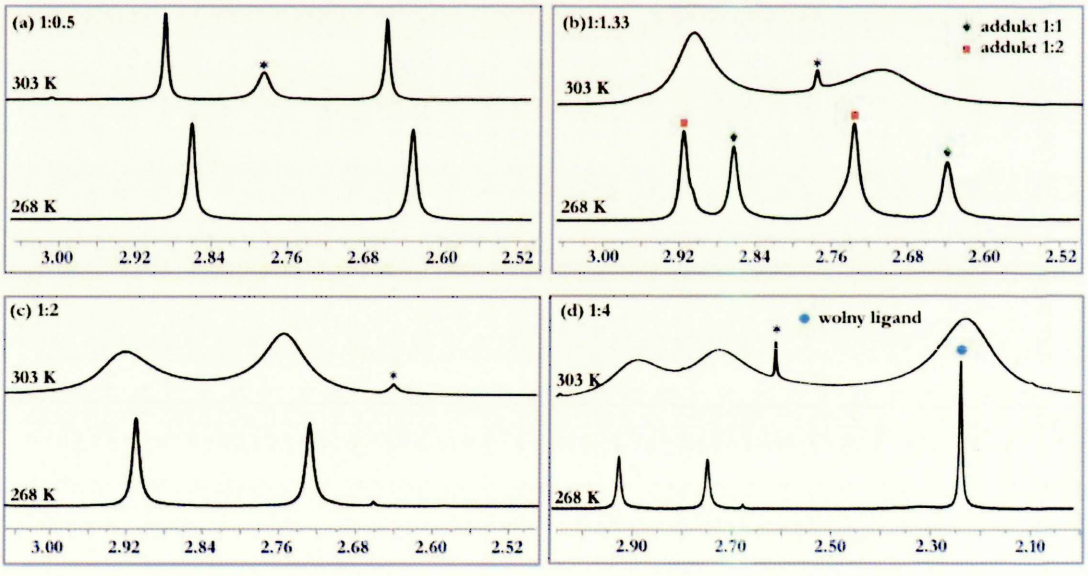
[d] Oznacza sygnał *N*-metylowy pro-*R*, natomiast [e] sygnał *N*-metylowy pro-*S*.

http://www.rcin.org.pl

3.2. Addukty amin 27–30 z tetratrifluorooctanem rodu(II)

Kompleksowanie aminy 27

Amina **27** była dla mnie związkiem modelowym, na którym sprawdzałam procedurę pomiarową i to właśnie od niej rozpoczęłam swoje badania. W zależności od proporcji reagentów związek **27** tworzy z tetratrifluorooctanem rodu(II) addukty 1:1 lub/i 1:2. Na widmie ^{1}H MRJ próbki 1:0.5 obserwowałam cztery grupy sygnałów, spośród których najważniejsze były dla mnie sygnały pochodzące od grup *N*-metylowych. Widmo kompleksu zawierało dwa piki grupy $N(CH_3)_2$. Na Rys. 142 przedstawiłam fragmenty wybranych widm ^{1}H MRJ, o różnych proporcjach reagentów, zmierzone w różnych warunkach, przedstawiające zakres grup *N*-metylowych. Obecność dwóch sygnałów $N(CH_3)_2$ w kompleksie z solą rodu jest spowodowana ich nierównocennością; na widmie wolnego liganda występuje tylko jeden pik. Ostre sygnały w całym zakresie temperatur na widmach protonowych obserwowałam tylko dla próbki o stechiometrii 1:0.5 (Rys. 142a). Z kolei na widmie próbki o stechiometrii 1:1.33 widoczne były cztery sygnały o porównywalnych intensywnościach pochodzące od występujących tu jednocześnie adduktów 1:1 i 1:2 (Rys. 142b). Próbka 1:2 zawierała wyłącznie kompleks 1:2 dający na widmie ^{1}H dwa sygnały pochodzące od grupy $N(CH_3)_2$, a widmo próbki 1:4 składało się sumarycznie z trzech sygnałów: dwóch pochodzących od adduktu 1:2 i jednego od wolnego liganda (Rys. 142c, 142d). Wartości δ(^{1}H i ^{13}C) dla kompleksu 1:1 **27**-Rh_2TFA_4 zestawiłam w Tab. 33 (str. 183).



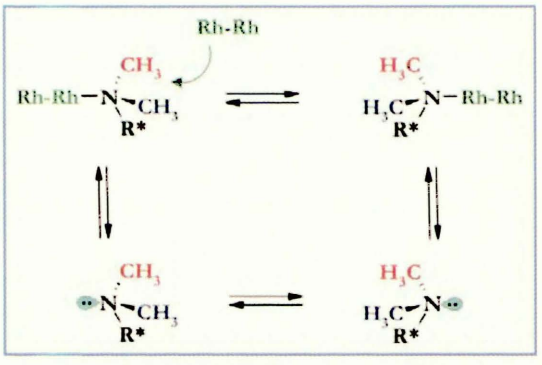
Rys. 142. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i aminy **27** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1.33 (b), 1:2 (c) i 1:4 (d), zmierzonych w różnych temperaturach, przedstawiające sygnały $N(CH_3)_2$. Gwiazdkami zaznaczyłam sygnały zanieczyszczeń.

Badanie procesów wymiany zachodzących w roztworze

W roztworze zawierającym Rh_2TFA_4 i **27** możliwe jest występowanie kilku procesów wymiany. Pierwszy z nich polega na wymianie cząsteczki aminy pomiędzy adduktem 1:1 i solą rodu

http://www.rcin.org.pl

(w mieszaninie o stechiometrii 1:0.5). Możliwa jest też wymiana cząsteczki liganda pomiędzy adduktami 1:1 i 1:2. Trzeci proces polega na wymianie zachodzącej pomiędzy nieskompleksowanym ligandem i adduktem 1:2. Równocześnie oczekiwałam istnienia wzajemnej wymiany pomiędzy grupami metylowymi $N(CH_3)_2$, to znaczy przekształcenia grupy pro-*R* w pro-*S* i odwrotnie („wymiana pro-*R*/pro-*S*"). Takie procesy wymiany mogą zachodzić według dwóch mechanizmów: (i) ataku jednostki dirodowej na atom azotu aminy w addukcie, a następnie inwersji struktury i ponownego utworzenia kompleksu (ten rodzaj wymiany jest analogiem mechanizmu S_N2), w mechanizmie tym nie powstaje wolna amina; (ii) dysocjacji adduktu i powstawania wolnej aminy, a następnie ponownego utworzenia kompleksu. W wolnym ligandzie może nastąpić inwersja struktury na atomie azotu i zamiana miejscami obu grup metylowych. Obydwa mechanizmy przedstawiłam na Rys. 143.



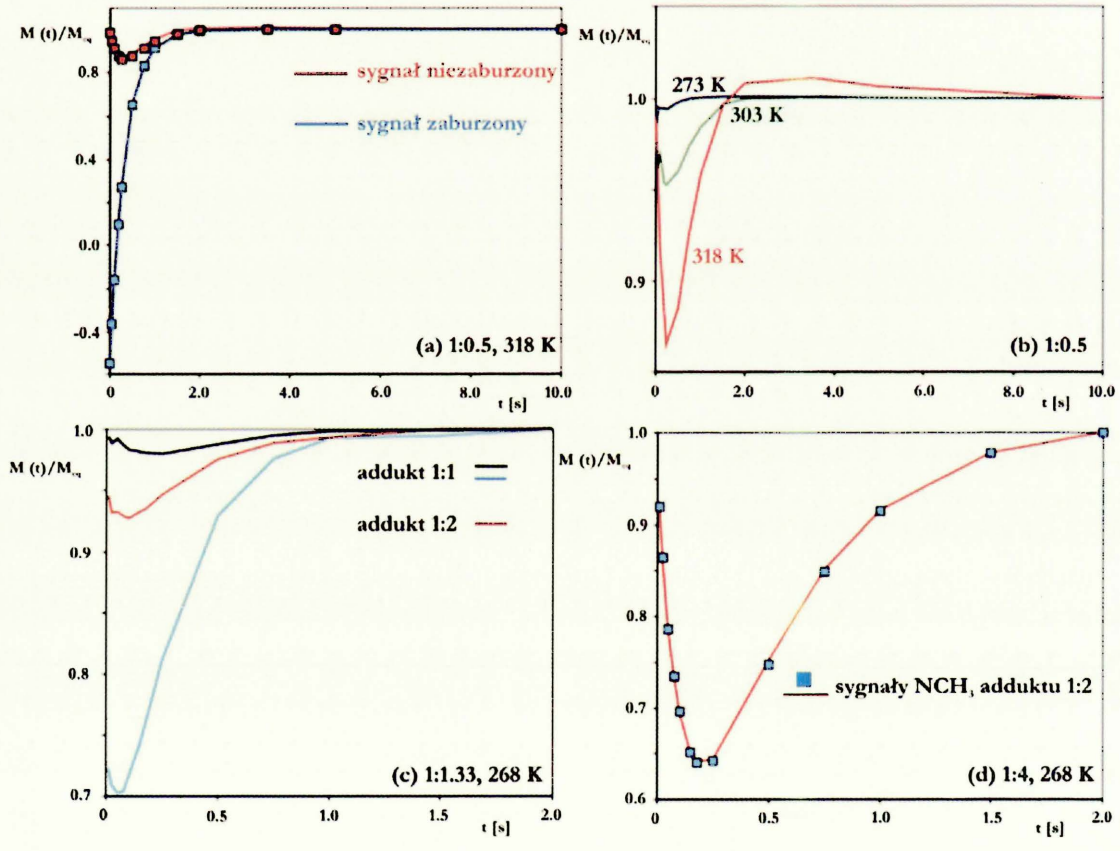
Rys. 143. Możliwe mechanizmy wymiany w addukcie **27**-Rh_2TFA_4.

Szybkość wymiany pro-*R*/pro-*S* grup *N*-metylowych świadczy o stabilności danej konfiguracji na atomie azotu. Pytanie, na które w pierwszej kolejności musiałam znaleźć odpowiedź brzmiało następująco: czy czas życia pojedynczej struktury (konfiguracji) jest wystarczająco długi do identyfikacji grup metylowych (rozróżnienia, która jest pro-*R*, a która jest pro-*S*), a co za tym idzie do ustalenia konfiguracji na atomie azotu względem sąsiedniego węglowego centrum stereogenicznego, za pomocą spektroskopii MRJ. Odpowiedź nie była jednoznaczna – tym bardziej, że w przypadku adduktu **27**-Rh_2AcO_4 wymiana pro-*R*/pro-*S* była na tyle szybka, że na widmie ^1H MRJ widoczny był tylko jeden sygnał pochodzący od grupy $N(CH_3)_2$ [83].

Szybkość wymiany badałam przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody IRFT, polegającej na selektywnym odwróceniu jednego sygnału NCH_3 i obserwacji ewolucji w czasie obydwu sygnałów $N(CH_3)_2$, zaburzonego i niezaburzonego [213a, 213b]. Obserwacja sygnału niezaburzonego wydaje się najlepszą metodą badania mechanizmów wymiany. Teoretycznie, w przypadku braku wzajemnej wymiany intensywność sygnału niezaburzonego powinna być stała i niezależna od czasu, w rzeczywistości możliwe jest jednak pewne wzmocnienie sygnału pochodzące od efektu Overhausera występującego pomiędzy grupami metylowymi przyłączonymi do jednego atomu azotu. Rys. 144 przedstawia ewolucję sygnałów $N(CH_3)_2$ w roztworze zawierającym addukt **27**-Rh_2TFA_4 w różnych temperaturach. Na rysunku 144a przedstawiłam ewolucję obydwu sygnałów adduktu: odwróconego (linia niebieska) i niezaburzonego (linia czerwona). Pomiar wykonałam w 318 K dla próbki 1:0.5. Z kolei rysunek 144b pokazuje zachowanie sygnału niezaburzonego w różnych temperaturach (273, 303 i 318 K). Analiza krzywych ilustrujących zachowanie sygnału niezaburzonego pozwala stwierdzić, że wraz z obniżeniem temperatury ma miejsce zmniejszenie

http://www.rcin.org.pl

szybkości wymiany pro-*R*/pro-*S*, aż do wartości minimalnej obserwowanej w temperaturze 273 K (linia granatowa; przy braku wymiany i braku oddziaływania NOE linia ta powinna przebiegać całkowicie poziomo). Z kolei w przypadku mieszaniny o stechiometrii 1:1.33 zawierającej dwa addukty (1:1 i 1:2), odwrócenie jednego sygnału NCH_3 kompleksu 1:2 (Rys. 144c) powodowało odpowiedź obydwu sygnałów *N*-metylowych adduktu 1:1 (linie granatowa i jasnoniebieska) i drugiego sygnału NCH_3 adduktu 1:2 (linia czerwona). Zwraca uwagę różna reakcja obu sygnałów w addukcie 1:1; różnica spowodowana jest tym, że w wyniku dysocjacji adduktu 1:2 powstaje addukt 1:1 z zaburzoną grupą metylową (a więc zaburzenie tego sygnału pochodzi od wymiany i dysocjacji adduktu 1:2), podczas gdy reakcja drugiego sygnału spowodowana jest tylko procesem wymiany pro-*R*/pro-*S*. Wynik ten jest jednocześnie dowodem na wymianę liganda zachodzącą pomiędzy adduktami 1:2 i 1:1. Z kolei kształt linii czerwonej (sygnał NCH_3 adduktu 1:2) odpowiada wymianie pro-*R*/pro-*S* w addukcie 1:2. Inwersja sygnału $N(CH_3)_2$ nieskompleksowanego liganda (Rys. 144d) w mieszaninie 1:4 (268 K) powoduje identyczną odpowiedź obu sygnałów $N(CH_3)_2$ w addukcie 1:2.



Rys. 144. Selektywne eksperymenty odwrócenia i powrotu przedstawiające ewolucję sygnałów $N(CH_3)_2$ w czasie: (a) próbka 1:0.5 (318 K), punkty przedstawiają dane teoretyczne; (b) próbka 1:0.5; (c) próbka 1:1.33 (268 K); (d) próbka 1:4 (268 K) z krzywą przedstawiającą ewolucję sygnałów $N(CH_3)_2$ adduktu 1:2 (niebieskie punkty i czerwona linia), gdy odwrócony został sygnał wolnej aminy.

http://www.rcin.org.pl

W przypadku wymiany pomiędzy dwoma centrami o tej samej populacji (wymiana typu A⇄B) ewolucja w czasie sygnału zaburzonego i niezaburzonego opisana jest odpowiednio równaniami 5 i 6:

$$M(t)/M(\infty)=1-0.5(1+a)(e^{-(r+2k)t}+e^{-rt}) \quad (5),$$

$$M(t)/M(\infty)=1-0.5(1+a)(-e^{-(r+2k)t}+e^{-rt}) \quad (6).$$

$M(t)$ i $M(\infty)$ oznaczają odpowiednio intensywność sygnału po czasie t i po czasie nieskończonym (tzn. sygnał w stanie równowagi), k oznacza szybkość wymiany (s^{-1}), a r oznacza odwrotność czasu relaksacji spin-spin ($r=1/T_1$), zaś a jest współczynnikiem uwzględniającym niepełną inwersję sygnału. Analiza danych eksperymentalnych przy pomocy tych równań pozwala na oszacowanie szybkości wymiany. W zależności od eksperymentu i sygnału zastosowanego do obliczeń otrzymuje się albo szybkość wzajemnej wymiany dwóch grup *N*-metylowych (pro-*R*/pro-*S*) k, lub szybkość wymiany liganda pomiędzy cząsteczkami ($k+k_1$). Szczegóły obliczeń opisałam w części eksperymentalnej pracy [213a].

Oszacowana – poprzez dopasowanie krzywej – szybkość wymiany pro-*R*/pro-*S* dla próbki 1:0.5 wyniosła 0.6-1.0 s^{-1} dla 318 K i 0.1-0.3 s^{-1} dla 303 K, w zależności od tego, który sygnał był zaburzony i które dane zostały użyte do obliczeń. Próby zastosowania analogicznych obliczeń dla niskich temperatur, jak np. 288 K nie powiodły się, nie mniej zgrubne oszacowanie wskazuje, że wartość k może wynosić około 0.1 s^{-1}. Analogiczną procedurę zastosowałam dla próbki o stechiometrii 1:2 (268 K), szybkość k wyniosła tu 0.8-2.3 s^{-1}.

Ponieważ próbka 1:4 zawiera równomolowe ilości aminy skompleksowanej i wolnej, w związku z tym sygnały CCH_3 mają tę samą populację. Pozwoliło to zastosować równania 5 i 6 do obliczenia szybkości wymiany liganda pomiędzy adduktem a roztworem*. Obliczone wartości wynosiły od 2.2 do 3.2 s^{-1}.

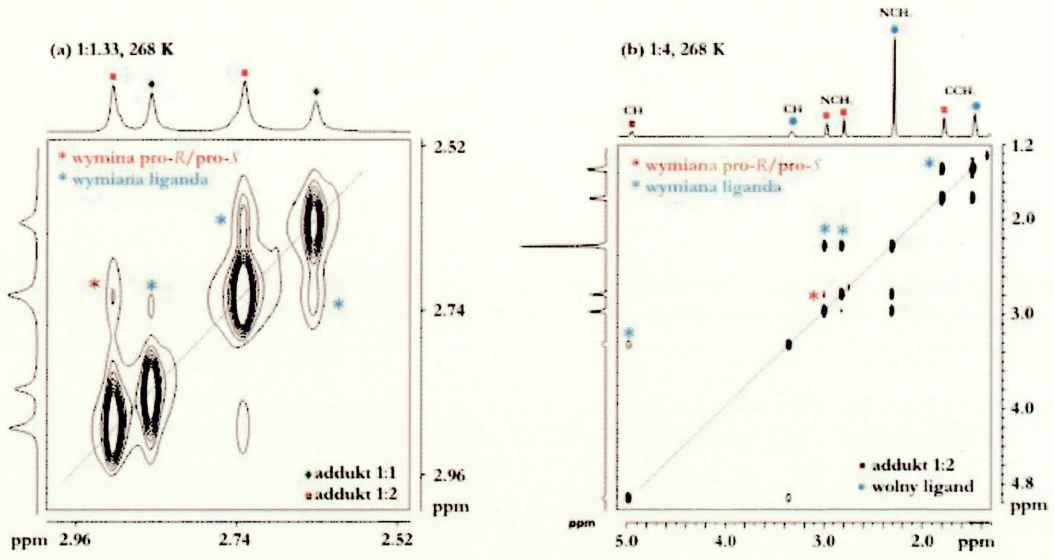
Oczekiwałam, że dwuwymiarowe widma EXSY umożliwią dokładną analizę wszystkich procesów wymiany w roztworze. Widmo 2D EXSY próbki o stechiometrii 1:0.5 wykonane w temperaturze pokojowej (303 K) zawierało sygnały pozadiagonale o dodatniej intensywności, odpowiadające wymianie pro-*R*/pro-*S* grup $N(CH_3)_2$. Sygnały te znikały w temperaturze 288 K, w której wymiana była wolna i stawały się sygnałami negatywnymi w temperaturze 268 K, gdzie dominowało wzmocnienie wywołane efektem Overhausera. Oszacowana na podstawie integracji sygnałów suma szybkości ($k+k_1$) wyniosła 0.3 s^{-1} dla adduktu 1:1 (303 K) i 2.1 s^{-1} dla adduktu 1:2 (268 K). Powyższy wynik oznacza, że wymiana w kompleksie o stechiometrii 1:2 jest szybsza niż wymiana w addukcie 1:1 ($k \ll 0.1$ s^{-1}, 273 K).

Widma EXSY próbek o stechiometrii 1:1.33 i 1:4 (Rys. 145) okazały się bardziej skomplikowane. Diagonalny sygnał NCH_3 pochodzący od adduktu 1:2 (próbka 1:1.33) korelował z drugim sygnałem NCH_3 (wymiana pro-*R*/pro-*S*) oraz z dwoma sygnałami $N(CH_3)_2$ adduktu 1:1 (obecność wymiany liganda pomiędzy adduktami 1:1 i 1:2); Rys. 145a. Różne intensywności korelujących sygnałów były efektem obecności trzech różnych wartości szybkości wymiany. Zaskoczeniem był jednak brak sygnału pochodzącego od wymiany pro-*R*/pro-*S* w addukcie 1:1. Podobnie wyglądało widmo EXSY próbki 1:4 zawierającej addukt 1:2 i wolną aminę **27**, na którym widoczny był słaby sygnał (w porównaniu do innych sygnałów) odpowiadający wymianie pro-*R*/pro-*S* (Rys. 145b). Świadczy to o pośrednim mechanizmie wymiany zachodzącym przez etap dysocjacji adduktu: addukt – wolny

* Dla wymiany, w której stężenie obu składników A i B jest różne, równania opisujące wymianę są bardziej złożone.

http://www.rcin.org.pl

ligand – addukt. Szybkość wymiany liganda, obliczona na podstawie sygnału CCH_3 wynosiła 5.1 s^{-1} ($k+k_1$). Podobną wielkość (5.2 s^{-1}) uzyskałam biorąc pod uwagę w obliczeniach sygnał grupy CH.



Rys. 145. Widma EXSY mieszaniny Rh_2TFA_4 i **27** o proporcjach 1:1.33 (a) i 1:4 (b).

Podsumowując:

(i) grupy $N(CH_3)_2$ ulegają w kompleksie wzajemnej wymianie pro-*R*/pro-*S* z szybkościami mieszczącymi się w granicach od 0.1 do 2 s^{-1}, w zależności od temperatury i stechiometrii próbki,

(ii) wymiana pro-*R*/pro-*S* w addukcie 1:1 w obniżonej temperaturze jest bardzo wolna (w 288 K $k \ll 0.1\ s^{-1}$),

(iii) czas życia ($1/k$) danej konfiguracji wynosi od 0.5 do kilku sekund i jest długi w porównaniu z czasem relaksacji T_1 spin-sieć (Tab. 34).

T [K]	Ph_{orto}	CH	CCH_3	NCH_3
273	0.669	0.566	0.399	0.235 (0.217); 0.226 (0.213)
288	0.817	0.771	0.771	0.285 (0.299); 0.263 (0.275)
303	1.006	0.924	0.924	0.362 (0.382); 0.329 (0.340)
318	1.189	1.067	1.067	0.447 (0.466); 0.408 (0.415)

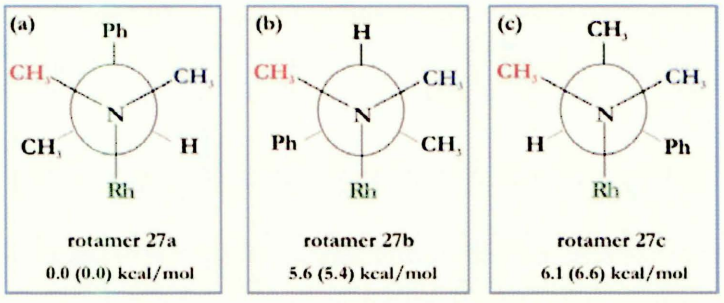
Tab. 34. Wartości nieselektywnych i selektywnych (w nawiasach) czasów relaksacji podłużnej T_1 [s] dla adduktu **27**-Rh_2TFA_4 (próbka 1:0.5), w różnych temperaturach.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że wymiana pro-*R*/pro-*S* może zachodzić równocześnie według kilku mechanizmów. Dodatkowo, wymiana pro-*R*/pro-*S* oraz wymiana liganda są dwoma różnymi procesami, teoretycznie możliwa jest wymiana liganda bez inwersji na atomie azotu, a więc bez wymiany pro-*R*/pro-*S*. Ponadto wolna wymiana pro-*R*/pro-*S* wcale nie świadczy o tym, że czas życia danego rotameru jest długi. Pomiary szybkości wymiany prowadzone dla kolejnych amin (**28**, **29** i **30**) dotyczyły szybkości wymiany pomiędzy diastereoizomerami, która nie jest równoznaczna z szybkością wymiany liganda.

http://www.rcin.org.pl

Modelowanie molekularne i obliczenia DFT oraz określenie budowy adduktu

Kolejny etap pracy polegał na wykonaniu obliczeń DFT dla adduktu **27**-Rh_2TFA_4. Zoptymalizowałam struktury trzech rotamerów adduktu oraz policzyłam odpowiadające im energie względne i parametry MRJ (Rys. 146). Obliczenia wykonałam przy założeniu obecności cząsteczki w próżni i cząsteczki solwatowanej $CHCl_3$ (model IEF PCM). Bez względu na to, który model zastosowałam, obliczenia jednoznacznie pokazały, że uprzywilejowanym rotamerem jest **27a** (>99% w 303 K).



Rys. 146. Rotamery adduktu **27**-Rh_2TFA_4 użyte jako struktury wyjściowe do optymalizacji, wraz z charakteryzującymi je wartościami energii policzonymi dla cząsteczki w próżni i w $CHCl_3$ (wartości w nawiasach).

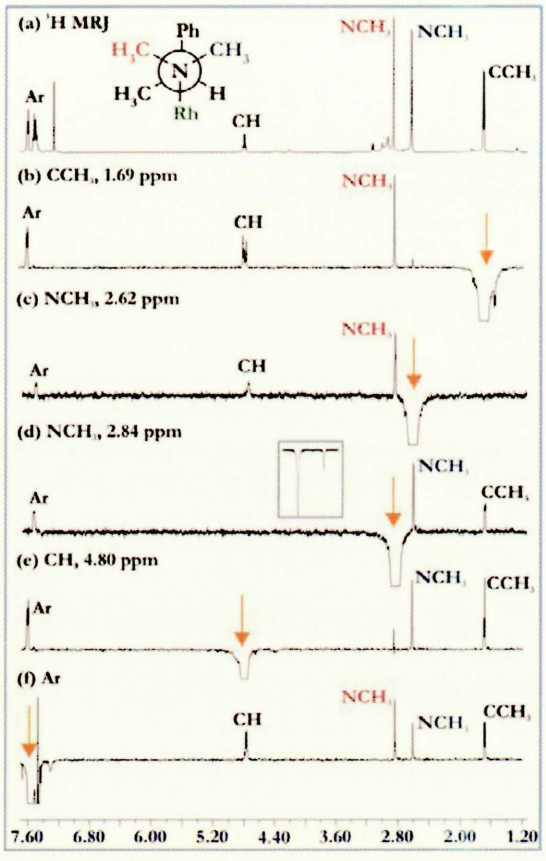
Wyniki obliczeń potwierdzone zostały następnie przez eksperyment NOE (DPFGSE-NOE), Rys. 147. Odwrócenie sygnału NCH_3 położonego przy 2.62 ppm (Rys. 147c) spowodowało odpowiedź sygnału protonów grupy fenylowej w pozycji *orto* (Ph_{orto}) i sygnału pochodzącego od atomu wodoru CH. Z kolei odwrócenie drugiego sygnału NCH_3 (2.84 ppm) skutkowało reakcją sygnałów protonów Ph_{orto} i grupy metylowej CCH_3 (Rys. 147d). Eksperyment odwrotny do wyżej opisanych, polegający na naświetleniu sygnału Ph_{orto}, powodował odpowiedź obydwu pików *N*-metylowych (Rys. 147f). Jednocześnie zaobserwowałam inne zachowanie pików $N(CH_3)_2$ w zależności od zastosowanej temperatury pomiarów. W obniżonej temperaturze, odwrócenie jednego sygnału NCH_3 dawało pozytywną odpowiedź drugiego, na skutek wzmocnienia NOE. Z kolei w temperaturze pokojowej reagujący sygnał był negatywny, co można wytłumaczyć dominacją efektów wynikających z wymiany nad efektem Overhausera (Rys. 147d, powiększony fragment w ramce).

Obliczone wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C MRJ dla wszystkich rotamerów zestawiłam w tabeli 35. Pomiędzy wartościami teoretycznymi i eksperymentalnymi występują różnice będące wynikiem zastosowanej do obliczeń metody oraz użytej bazy. Nie mniej pomiędzy parametrami eksperymentalnymi i teoretycznymi występuje dobra korelacja ($\delta_{obl}=a\delta_{eksp}+b$). Najlepszą zgodność danych eksperymentalnych i obliczonych uzyskałam w przypadku konformeru **27a** (R=0.999, RMS=0.13). Nie obserwowałam natomiast większej różnicy pomiędzy wartościami obliczonymi przy założeniu, że cząsteczka znajduje się w próżni i w roztworze.

Ostatecznie, za pomocą pomiaru szybkości narastania efektu NOE („NOE build-up") [214] oszacowałam odległości pomiędzy atomami wodoru w addukcie **27**-Rh_2TFA_4. Wiadomo, że technika ta daje raczej niedokładne wyniki dla cząsteczek o małej sztywności, z drugiej strony addukt **27**-Rh_2TFA_4 charakteryzuje się długim czasem życia i występuje głównie w postaci jednego uprzywilejowanego konformeru. W tabeli 36 zamieściłam uśrednione wartości odległości pomiędzy

http://www.rcin.org.pl

grupami CH, Ph_{orto}, i CH_3 dla struktur **27a**, **27b** i **27c**, wartości szybkości narastania efektu Overhausera oraz odległości pomiędzy atomami wodoru (H-H). Wyniki pomiarów nadają się jednak raczej do jakościowej analizy. Przykładowo, oczekiwane (obliczone) odległości pomiędzy protonami grup Ph_{orto}-$NC\underline{H}_3$ (pro-*S*) i Ph_{orto}-$NC\underline{H}_3$ (pro-*R*) wynoszą odpowiednio 3.61 i 3.41 Å, podczas gdy te wyznaczone z eksperymentu wynoszą odpowiednio 3.64 i 3.35 Å.



Rys. 147. Widma NOE adduktu 1:1 **27**-Rh_2TFA_4 (b, c, d, e, f). (a) Widmo ^{1}H MRJ kompleksu. Strzałkami zaznaczyłam naświetlane sygnały. Kolorami czerwonym i niebieskim rozróżniłam sygnały NCH_3.

Inną metodą umożliwiającą określenie odległości pomiędzy atomami wodoru jest technika NULL [215]. Polega ona na zmierzeniu dwóch czasów relaksacji: całkowitego T_1 za pomocą klasycznego eksperymentu odwrócenia i powrotu (IRFT) i selektywnego T_{1sel}, polegającego na odwróceniu wszystkich sygnałów oprócz jednego. Różnica pomiędzy zmierzonymi czasami $(1/T_{1sel})$-$(1/T_1)$ jest proporcjonalna do odległości H-H. Niestety w przypadku adduktu **27**-Rh_2TFA_4 metoda ta okazała się nieskuteczna, prawdopodobnie na skutek zbyt krótkich czasów relaksacji T_1 atomów ^{1}H w cząsteczce. Eksperyment powtórzyłam dwa razy oczekując liniowej korelacji pomiędzy dwoma zestawami danych $(1/T_{1sel})$-$(1/T_1)$. Niestety korelacja ta była bardzo słaba, współczynnik korelacji wynosił 0.6, czyli błąd pomiarowy był porównywalny ze zmierzonymi wartościami.

http://www.rcin.org.pl

Tab. 35. Obliczone wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (w nawiasach) MRJ dla rotamerów adduktów Rh_2TFA_4 i amin **27** i **28** [ppm].

Konformer	CH	$C\underline{C}H_3$	$N\underline{C}H_3$	Ph_{orto}	*R*	*RMS*
27a[c]	5.12 (75.9)	1.62 (20.7)	3.14 (41.1)[a] 2.71 (50.9)[b]	7.78 (134.5)	0.999 (0.998)	0.13 (3.6)
27a[d]	5.13 (76.1)	1.62 (20.4)	3.17 (41.2)[a] 2.72 (50.8)[b]	7.93 (134.7)	0.999 (0.998)	0.12 (3.7)
27b[c]	4.18 (85.8)	1.97 (19.0)	2.62 (51.9)[a] 3.27 (52.4)[b]	7.98 (135.4)	0.991 (0.992)	0.38 (6.8)
27b[d]	4.51 (84.6)	1.95 (19.1)	2.64 (51.6)[a] 3.31 (52.0)[b]	8.09 (135.7)	0.995 (0.993)	0.30 (6.2)
27c[c]	5.60 (71.1)	1.80 (18.1)	3.31 (51.3)[a] 2.90 (44.4)[b]	7.79 (135.3)	0.994 (0.994)	0.30 (5.8)
27c[d]	5.58 (71.4)	1.87 (17.9)	3.35 (51.3)[a] 2.94 (44.1)[b]	7.87 (135.5)	0.996 (0.994)	0.25 (5.8)
28a[d]	5.32 (66.8)	1.63 (13.6)	3.11 (30.7)	7.93 (132.8)	0.999 (0.999)	0.15 (2.4)
28d[d]	4.87 (71.0)	1.56 (24.7)	2.83 (39.3)	7.89 (132.8)	1.000 (0.999)	0.10 (1.8)

[a] Oznacza sygnały *N*-metylowe pro-*R*, natomiast [b] sygnały pro-*S*.

[c] Oznacza obliczenia wykonane dla cząsteczki w próżni, zaś [d] dla cząsteczki solwatowanej (model IEF PCM).

http://www.rcin.org.pl

Tab. 36. Uśrednione odległości [Å] pomiędzy grupami CH, Ph_{orto} i CH_3 w rotamerach **27a**, **27b** i **27c**, odległości pomiędzy atomami wodoru (H-H) oraz szybkość narastania efektu NOE.

Średnia odległość	27a	27b	27c	Odległość H-H	szybkość narastania NOE[a]
CH-NCH_3	3.00	2.96	3.85	2.65	8.1 NCH_3(CH); 6.4 CH(NCH_3)
CH-*NCH_3*	3.86	2.72	3.09	3.74	0.8 *NCH_3*(CH); - CH(*NCH_3*)
CH-CCH_3	2.61	2.63	2.64	<u>2.61</u>	6.9 CCH_3(CH); 8.9 CH(CCH_3)
CCH_3-NCH_3	4.76	3.26	3.05	4.95	0.8 NCH_3(CCH_3); - CCH_3(NCH_3)
CCH_3-*NCH_3*	3.17	4.74	3.68	3.21	10.7 *NCH_3*(CCH_3); 11.5 CCH_3(*NCH_3*)
NCH_3-CCH_3	3.08	3.06	3.08	<u>3.08</u>	13.8 NCH_3(*NCH_3*); 14.5 *NCH_3*(NCH_3)
H-Ph	2.69	2.67	2.77	-	7.1 Ph(CH); 9.3 CH(Ph)
Ph-NCH_3	3.61	4.87	3.32	3.63	4.8 NCH_3(Ph); 4.6 Ph(NCH_3)
Ph-*NCH_3*	3.41	3.62	4.9	3.34	7.3 *NCH_3*(Ph); 8.2 Ph(*NCH_3*)
Ph-CCH_3	3.26	3.33	3.19	<u>3.26</u>	9.4 CCH_3(Ph); 8.6 Ph(CCH_3)

Średnie odległości pomiędzy atomami i grupami CH, Ph i CH_3 obliczyłam w oparciu o struktury zoptymalizowane zgodnie ze wzorem $(\langle d^3 \rangle^{-1/3})^{11}$.

Odległości odniesienia zaznaczyłam podkreśleniem.

Kursywą zaznaczyłam sygnały *N*-metylowe pro-*R*.

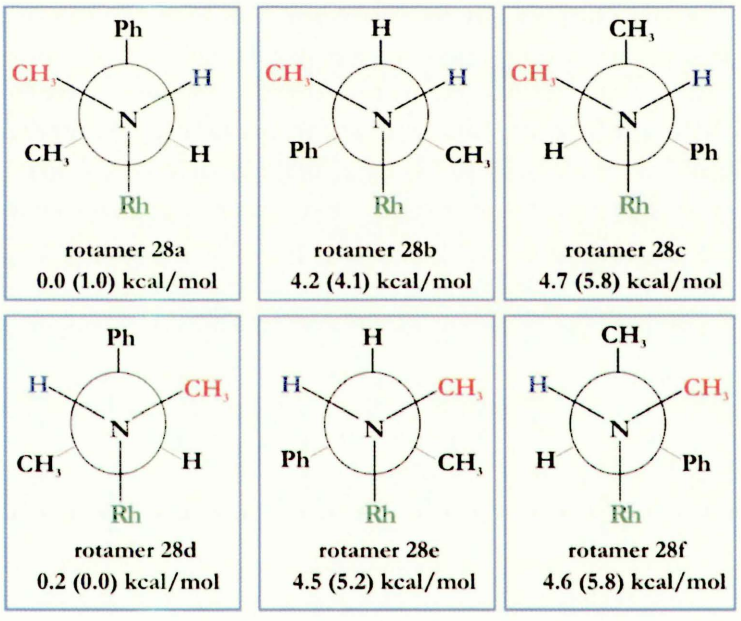
[a] W rzędach podałam pary oddziaływujących sygnałów: obserwowany i odwrócony (w nawiasie).

http://www.rcin.org.pl

Kompleksowanie aminy ***28***

Amina **28** tworzy z Rh_2TFA_4 (w próbce 1:0.5) dwa addukty 1:1, z których jeden występuje w niewielkiej przewadze (określiłam to na podstawie integracji sygnałów); Tab. 33, str. 183. Na widmach MRJ znajdują się dwa zestawy sygnałów pochodzące od dwóch diastereoizomerów. Dodanie większej ilości liganda powoduje powstanie trzech kompleksów 1:2, co przejawia się m.in. pojawieniem na widmie ^1H dwóch trypletów pochodzących od grup NCH_3. Niestety, próbka zawierająca tetratrifluorooctan rodu(II) i ligand **28** była nietrwała i obserwowałam jej rozkład w ciągu 1-2 godzin od momentu przygotowania, pomimo obniżonej temperatury pomiarów (263 K). Z tego powodu zastosowanie w tym przypadku zaawansowanych i bardziej czasochłonnych technik pomiarowych MRJ było trudnym zadaniem. Podjęłam jednak próbę określenia konfiguracji azotowego centrum stereogenicznego przy zastosowaniu spektroskopii ^1H i ^{13}C MRJ. Wykorzystałam w tym celu zmierzone wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C oraz parametry uzyskane z obliczeń teoretycznych.

Zoptymalizowałam struktury sześciu możliwych rotamerów adduktu **28**-Rh_2TFA_4 oraz policzyłam odpowiadające im energie względne (Rys. 148).



Rys. 148. Rotamery adduktu **28**-Rh_2TFA_4 (C_SN_S i C_SN_R) użyte jako struktury wyjściowe do optymalizacji wraz z charakteryzującymi je wartościami energii policzonymi dla cząsteczki w próżni i w $CHCl_3$ (wartości w nawiasach).

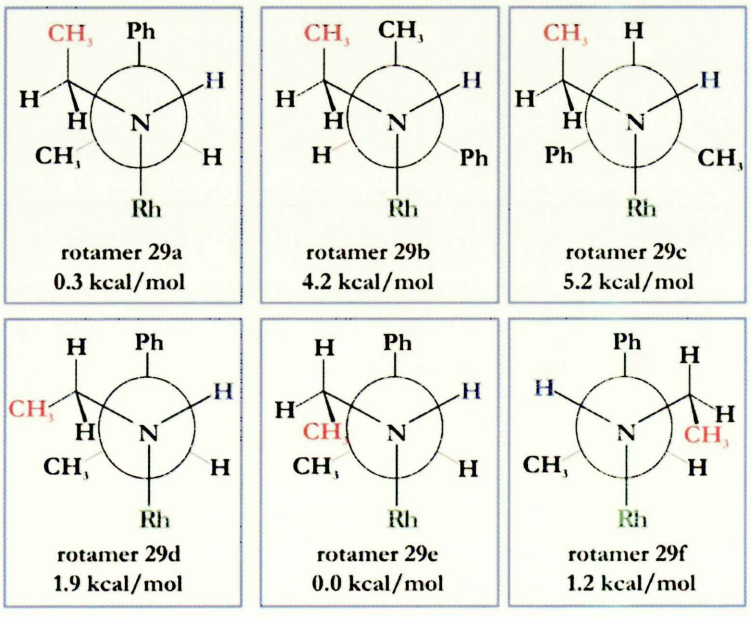
Obliczenia wykazały jednoznacznie, że diastereoizomery **28a** i **28d** charakteryzują się najniższą energią, a więc są najtrwalsze. Nie udało się jednak na podstawie obliczeń określić, który z rotamerów jest bardziej preferowany. W zależności od zastosowanego modelu (cząsteczka w próżni lub w $CHCl_3$) otrzymałam najniższą wartość energii dla struktury **28a** bądź **28d**.
Kolejno dla obu struktur policzyłam wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C MRJ (Tab. 35, str. 191). Korelacja danych eksperymentalnych i teoretycznych dla pojedynczych struktur nie dała odpowiedzi na pytanie, który rotamer jest uprzywilejowany, **28a** o konfiguracji C_SN_R czy **28d**

http://www.rcin.org.pl

posiadający konfigurację C_SN_S. Nie obserwowałam znaczących różnic pomiędzy współczynnikami korelacji *R* a parametrami *RMS*. Dopiero całościowa regresja wykorzystująca dane obydwu diastereoizomerów jednocześnie okazała się bardziej pomocna. Decydująca była analiza wartości $\delta(^{13}C)$ eksperymentalnych i teoretycznych, która dostarczyła bardzo ciekawej informacji. Różnica eksperymentalnych przesunięć chemicznych pomiędzy izomerami (głównym i mniej spopulowanym) dla atomów węgla grup CH, $C\underline{C}H_3$ i NCH_3 wynosiła odpowiednio -4.3, -8.1 i -7.3 ppm. Analogiczne różnice teoretycznych parametrów pomiędzy rotamerami **28a** i **28d** wynoszą odpowiednio -4.2, -11.1 oraz -8.6 ppm. Powyższa obserwacja pozwoliła na zidentyfikowanie głównego izomeru jako rotameru **28a** o konfiguracji C_SN_R, natomiast drugiemu izomerowi przypisana została struktura rotameru **28d**, posiadającego konfigurację C_SN_S.

*Kompleksowanie aminy **29***

Ponieważ próbka składająca się z Rh_2TFA_4 i aminy **29** ulegała rozkładowi, analogicznie do aminy **28**, do analizy tworzącego się adduktu wykorzystałam wyłącznie obliczenia DFT; nie wykonywałam tutaj zaawansowanych eksperymentów MRJ. Zoptymalizowałam geometrię 18 struktur, uwzględniając dwie konfiguracje na atomie azotu oraz różne rotamery wynikające z rotacji wokół wiązań N-CH i N-CH_2 – łącznie na jeden z dwóch diastereoizomerów przypadło osiem rotamerów. Kolejno dla każdego rotameru policzyłam energię molekularną. Analiza wyników obliczeń pokazała, że na energię cząsteczki wpływa głównie rotacja wokół wiązania N-CH. Najbardziej trwałe były konformacje antiperiplanarne, w których jednostka dirodowa i grupa fenylowa zajmowały pozycje naprzeciw siebie (Rys. 149). Rotacja wokół wiązania NH-CH_2 miała najmniejszy wkład w energię całkowitą adduktu. Ostatecznie wyniki modelowania molekularnego pokazały, że addukt **29**-Rh_2TFA_4 powinien istnieć jako para distereoizomerów o konformacjach **29e** i **29f** posiadających odpowiednio budowę C_SN_R i C_SN_S.

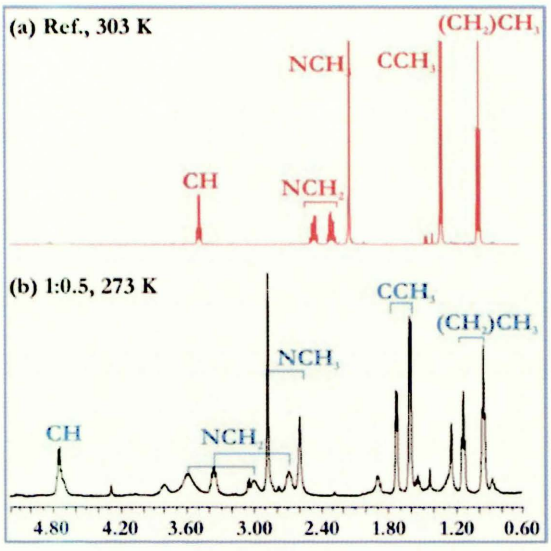


Rys. 149. Wybrane rotamery adduktu **29**-Rh_2TFA_4 (C_SN_S i C_SN_R) użyte jako struktury wyjściowe do optymalizacji oraz obliczone dla nich energie względne.

http://www.rcin.org.pl

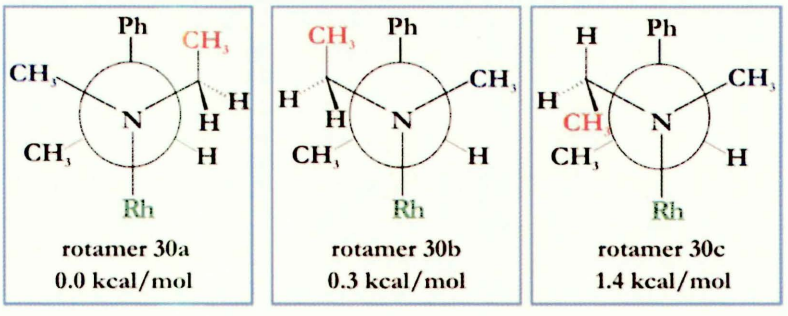
Kompleksowanie aminy ***30***

Tetratrifluorooctan rodu(II) tworzy z aminą **30** dwa diastereomeryczne addukty występujące w proporcjach 1:1.5 (Rys. 150). Szybkość wymiany pomiędzy diastereoizomerami określona na podstawie selektywnego eksperymentu odwrócenia i powrotu wyniosła około 1 s^{-1} (270K).



Rys. 150. Fragmenty widm ^{1}H MRJ aminy **30** (a) oraz mieszaniny Rh_2TFA_4 i **30** o stechiometrii 1:0.5 (b). Zakres aromatyczny dla uproszczenia pominęłam.

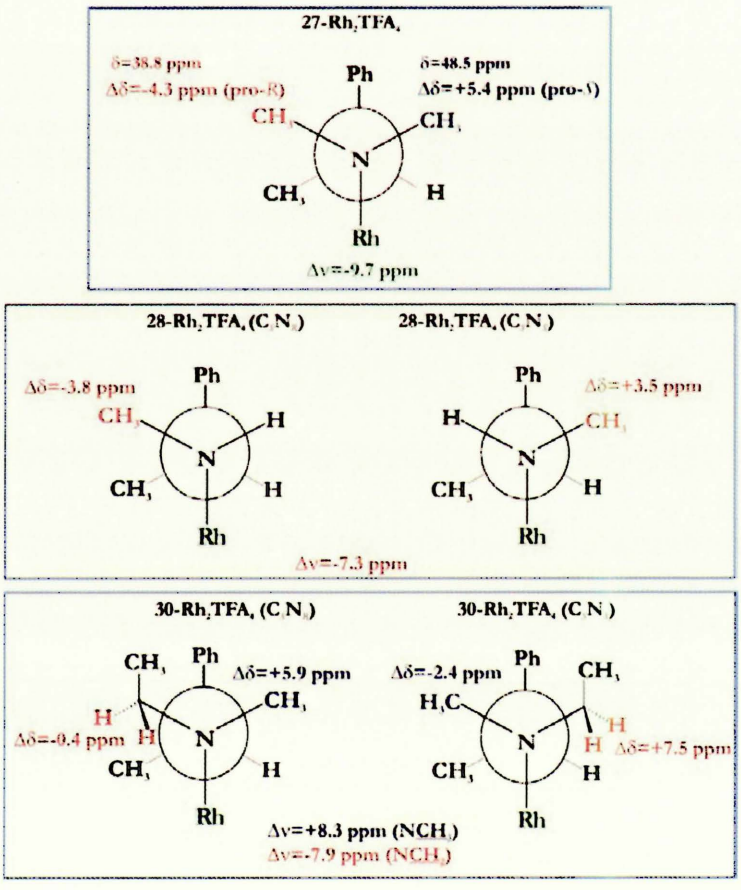
Dla adduktu **30**-Rh_2TFA_4 zoptymalizowałam 18 struktur. Obliczone dla nich energie względne pokazały, że najtrwalszymi są rotamery **30a** i **30b** (Rys. 151). Wynik ten pozwolił przypuszczać, że istniejące w roztworze kompleksy mają budowę wyróżnionych struktur. Niestety wykonane w tym przypadku widma NOE dały negatywne wyniki, nie obserwowałam tu żadnych diagnostycznych reakcji. Niepowodzenie to tłumaczyć można szybką wymianą liganda lub szybką rotacją wokół wiązania N-CH. Dopiero analiza eksperymentalnych parametrów $\delta(^{13}C)$ pozwoliła zidentyfikować izomer główny jako rotamer **30a**, natomiast drugi addukt jako rotamer **30b**. Poniżej przedstawiam zastosowany tu tok rozumowania, zilustrowany dodatkowo odpowiednimi strukturami przedstawionymi na Rys. 152.



Rys. 151. Wybrane rotamery adduktu **30**-Rh_2TFA_4 (C_5N_S i C_5N_R) użyte jako struktury wyjściowe do optymalizacji oraz obliczone dla nich energie względne.

http://www.rcin.org.pl

Addukt **27**-Rh_2TFA_4 zawiera dwie grupy *N*-metylowe: grupę pro-*R* o $\delta(^{13}C)$=38.8 ppm i grupę pro-*S* o $\delta(^{13}C)$=48.5 ppm. Grupa metylowa pro-*R* zajmuje położenie antiperiplanarne w stosunku do atomu wodoru C<u>H</u>, natomiast grupa pro-*S* usytuowana jest w pozycji *gauche* w stosunku do C<u>H</u>. Odpowiadające im wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ wynoszą odpowiednio -4.3 oraz +5.4 ppm, a więc jedna wartość jest ujemna, a druga jest dodatnia. Różnica przesunięć chemicznych $\delta_{pro\text{-}R}$-$\delta_{pro\text{-}S}$, która może być tu traktowana jako dyspersja diastereomeryczna $\Delta\nu$, wynosi dla grup $N(CH_3)_2$ -9.7 ppm, czyli jest ujemna. Addukt aminy **28** o konfiguracji C_SN_R z grupą N<u>C</u>H_3 w pozycji antiperiplanarnej w stosunku do C<u>H</u> wykazuje również ujemną wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ dla tej grupy (-3.8 ppm), podczas gdy addukt o budowie C_SN_S charakteryzuje się dodatnią $\Delta\delta$ (+3.5 ppm). Dyspersja diastereomeryczna $\Delta\nu$ ($\Delta\nu=\delta(C_SN_R)-\delta(C_SN_S)$) dla tych sygnałów jest ujemna i wynosi -7.3 ppm. Ujemna jest również wartość $\Delta\nu(^{13}C)$ dla grup C<u>C</u>H_3 (-8.1 ppm); Tab. 37.
Wartość $\Delta\nu(^{13}C)$ dla sygnału grup NCH_2 adduktu **29**-Rh_2TFA_4 jest również wartością ujemną (-4.8 ppm).



Rys. 152. Struktura adduktu **27**-Rh_2TFA_4 oraz struktury C_SN_R i C_SN_S adduktów **28**-Rh_2TFA_4 i **30**-Rh_2TFA_4, wraz z parametrami $\Delta\delta$ i $\Delta\nu$ (^{13}C) dla atomów węgla grup NCH_3 i NCH_2. Parametry $\Delta\delta$ i $\Delta\nu$ obliczyłam w następujący sposób: $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand}$, $\Delta\nu=\delta_{pro\text{-}R}-\delta_{pro\text{-}S}$ dla **27**-Rh_2TFA_4 oraz $\Delta\nu=\delta(C_SN_R)-\delta(C_SN_S)$ dla **28**-Rh_2TFA_4 i **30**-Rh_2TFA_4.

Przypadek adduktu aminy **30** jest bardziej złożony ze względu na obecność dwóch grup alkilowych przyłączonych do atomu azotu: CH_3 i CH_2CH_3. Biorąc pod uwagę grupę NCH_3, kompleks **30**-Rh_2TFA_4 o budowie C_SN_R (rotamer **30b**) odpowiada adduktowi C_SN_S aminy **28** (**28d**), a przy

http://www.rcin.org.pl

uwzględnieniu grupy NCH_2 – odpowiada adduktowi C_SN_R aminy **29** (**29e**). W rezultacie adduktowi głównemu **30**-Rh_2TFA_4 (rotamerowi **30a**) odpowiada dodatnia ujemna wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ dla grupy NCH_3 (-2.4 ppm) oraz dodatnia wartość dla NCH_2 (+7.5 ppm.). Z kolei rotamer **30b** (addukt mniej spopulowany) charakteryzowany jest przez następujące parametry $\Delta\delta(^{13}C)$: +5.9 ppm dla NCH_3 i -0.4 ppm dla NCH_2. Wartości $\Delta\nu(^{13}C)$ policzone według wzoru $\delta(C_SN_R)$-$\delta(C_SN_S)$ wynoszą +8.3 ppm dla grupy NCH_3 i -7.9 ppm dla NCH_2.
Ostatecznie addukt główny **30**-Rh_2TFA_4 posiada budowę rotameru **30a** o konfiguracji C_SN_S, zaś addukt mniej spopulowany ma budowę rotameru **30b** o konfguracji C_SN_R.

Addukt	CH	CCH_3	NCH_3	NCH_2CH_3	NCH_2CH_3
Rh_2TFA_4-**27** (303 K)	1.1	-2.2	-4.3[a], 5.4[b] (-9.7)	-	-
Rh_2TFA_4-**28** (N_R) (263 K)	-0.7 (-4.3)	-9.6 (-8.1)	-3.8 (-7.3)	-	-
Rh_2TFA_4-**28** (N_S)	3.6	-1.5	3.5		
Rh_2TFA_4-**30** (N_R) (273 K)	6.2 (1.0)	-0.4 (0.2)	5.9 (8.3)	-0.4 (-7.9)	-2.1 (-0.5)
Rh_2TFA_4-**30** (N_S)	5.2	-0.6	-2.4	7.5	-1.6

Tab. 37. Wartości $\Delta\delta$ i $\Delta\nu$ (w nawiasie) ^{13}C MRJ dla adduktów Rh_2TFA_4 i amin **27**, **28** i **30**. Indeks [a] oznacza sygnał *N*-metylowy pro-*R*, natomiast [b] sygnał pro-*S*. Na czerwono zaznaczyłam wartości izomeru głównego.

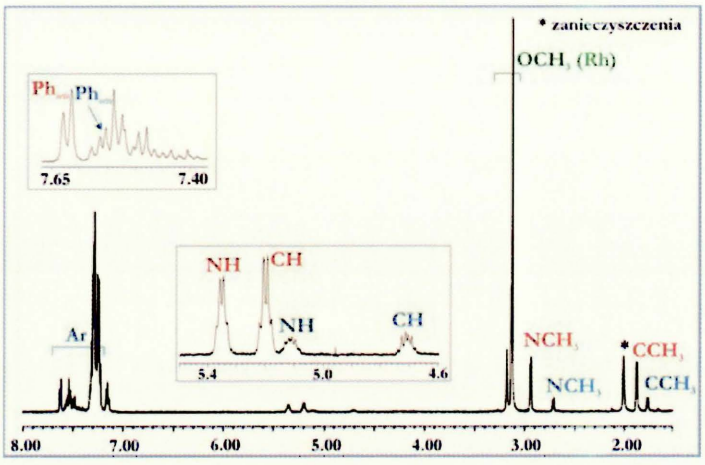
3.3. Addukty amin 28–30 z solą rodu kwasu Mosher'a rodu(II)

*Kompleksowanie aminy **28***

Amina **28** tworzy z (*4S*)-Rh_2MPA_4 dwa diastereomeryczne addukty. Na widmie ^1H MRJ próbki 1:0.5 widoczne są dwa zestawy sygnałów pozostające względem siebie w stosunku 1:5.3 (Rys. 153). Zatem jeden z formujących się izomerów jest w zdecydowanej przewadze w stosunku do izomeru drugiego. Ze względu na wielkość cząsteczki kompleksu, do teoretycznej analizy adduktów nie zastosowałam w tym przypadku modelowania molekularnego, gdyż wiązałoby się to z bardzo długim czasem trwania obliczeń. Założyłam, że rezultaty modelowania molekularnego uzyskane dla **28**-Rh_2TFA_4 są tutaj również ważne i można je przenieść na addukty z solą Mosher'a. Analogicznie więc spodziewałam się, że najbardziej trwałymi strukturami będą rotamery o budowie **28a** i **28d**. Selektywny eksperyment odwrócenia i powrotu pozwolił mi oszacować szybkość wymiany diastereoizomerów, która w temperaturze 303 K wyniosła 0.2 i 0.8 s^{-1}. Wynika z tego, że czas życia poszczególnych izomerów wynosi kilka sekund i możliwe jest zastosowanie eksperymentu Overhausera do określenia budowy adduktów.
Wstępnych informacji o konfiguracji atomu azotu w izomerze głównym dostarczyła wartość wicynalnej stałej sprzężenia ^3J(CH-NH). Sygnały atomów wodoru CH i NH tego izomeru mają postać kwartetów wynikających ze sprzężenia z grupą CH_3 (Rys. 153, powiększony fragment w ramce). Taka postać multipletów wynika z obecności dużej i małej (mniejszej niż szerokość sygnału) stałej sprzężenia. Z kolei sygnały CH i NH drugiego kompleksu występują w postaci szerokich multipletów wynikających z obecności stałych sprzężenia o porównywalnej wielkości. Wicynalna stała sprzężenia ^3J(NH-CH) adduktu głównego wynosi około 1.5 Hz. Zgodnie z równaniem Karplusa małe i duże wartości stałych sprzężenia odpowiadają ułożeniu antiperiplanarnemu i *gauche* grup CH i NH. Obliczenia wykonane dla dwóch konformerów **28**-Rh_2MPA_4 o takim ułożeniu

http://www.rcin.org.pl

podstawników pokazały, że wartości sprzężeń ^{3}J(CH-NH) wynoszą tu 8.8 i 1.1 Hz. Ostateczne powstającym w próbce 1:0.5 diastereoizomerom przypisałam konfiguracje C_SN_R (**28a**) i C_SN_S (**28d**), z których **28a** jest izomerem głównym (istniejącym w przewadze); Rys. 148.



Rys. 153. Widmo ^{1}H MRJ mieszaniny (*4S*)-Rh_2MPA_4 i aminy **28** o stechiometrii 1:0.5. Kolorami czerwonym i niebieskim zróżnicowałam sygnały charakteryzujące odpowiednio addukt główny i addukt mniej spopulowany, zaś kolorem zielonym sygnał soli Mosher'a.

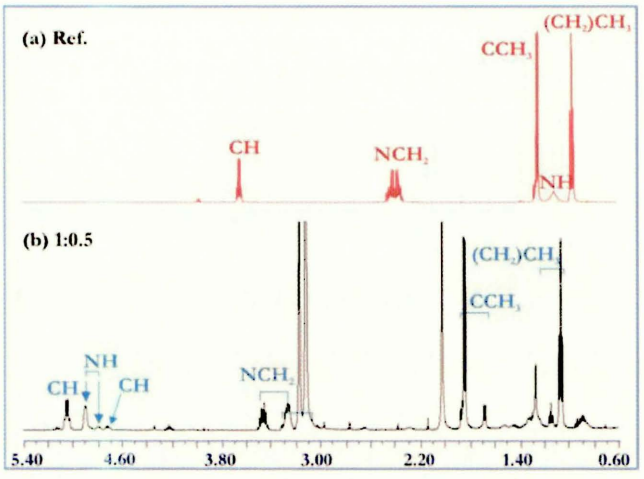
Powyższy wniosek znalazł również potwierdzenie w ekperymencie NOE. Odwrócenie sygnału atomów wodoru grupy CCH_3 izomeru głównego spowodowało wzmocnienie sygnałów CH, Ph_{orto} i NCH_3. Z kolei w wyniku inwersji sygnału CH otrzymałam odpowiedź sygnałów grup CCH_3, Ph_{orto} i NH. Podobną reakcję obserwowałam po naświetleniu sygnału NCH_3 (wzmocnienie sygnałów CCH_3, Ph_{orto} i NH). Inwersja sygnału NH dała odpowiedź sygnałów pochodzących od grup: CH, Ph_{orto} i NCH_3. Opisane tu widma NOE pozwoliły na jednoznaczną identyfikację izomeru głównego **28**-Rh_2MPA_4 jako struktury typu **28a**, charakteryzującej się konfiguracją C_SN_R. W przypadku izomeru mniej spopulowanego, odwrócenie sygnału CCH_3 powodowało wzmocnienie sygnałów CH, Ph_{orto} i NH. Z kolei inwersja multipletu CH dawała odpowiedź sygnałów grup CCH_3, Ph_{orto} i NCH_3, efektem naświetlenia sygnału NCH_3 była natomiast jedynie odpowiedź sygnału NH. Oddziaływania niewidoczne na widmie NOE uwidoczniły się na widmie NOESY. Ostatecznie budowę izomeru występującego w mniejszości zidentyfikowałam jako analogiczną ze strukturą **28d**, posiadającą konfigurację C_SN_S.

*Kompleksowanie aminy **29***

W próbce o stechiometrii 1:0.5 zawierającej Rh_2MPA_4 i aminę **29** również powstają dwa addukty 1:1 widoczne na widmie ^{1}H MRJ w postaci dwóch zestawów sygnałów (Rys. 154). Wzajemny stosunek sygnałów charakteryzujących izomery wynosi 1:10, czyli jeden z adduktów istnieje w zdecydowanej przewadze. Do badań z udziałem liganda **29** zastosowałam zarówno sól rodu (*4S*)-Rh_2MPA_4 jak i (*4R*)-Rh_2MPA_4. Obydwie sole Mosher'a zachowywały się jednak podobnie i dawały takie same mieszaniny adduktów. Nie obserwowałam również znaczących różnic w przesunięciach chemicznych ^{1}H i ^{13}C pomiędzy diastereoizomerami **29**-(*4S*)-Rh_2MPA_4 i **29**-(*4R*)-Rh_2MPA_4 (Tab. 38, str. 201).

http://www.rcin.org.pl

Identyfikacja sygnałów adduktu mniej spopulowanego była w tym przypadku trudna ze względu na małą intensywność sygnałów, a także ich nakładanie się; tylko dokładna analiza widm 2D (^{1}H, ^{1}H COSY i ^{13}C{^{1}H} gHSQC) umożliwiła poprawne przypisanie sygnałów. Z tego samego powodu utrudnione było oszacowanie szybkości diastereoizomeryzacji, jak również zastosowanie eksperymentu NOE do analizy budowy izomeru występującego w mniejszości.



Rys. 154. Widma ^{1}H MRJ aminy **29** (a) oraz mieszaniny (*4S*)-Rh_2MPA_4 i aminy **29** o stechiometrii 1:0.5 (b).

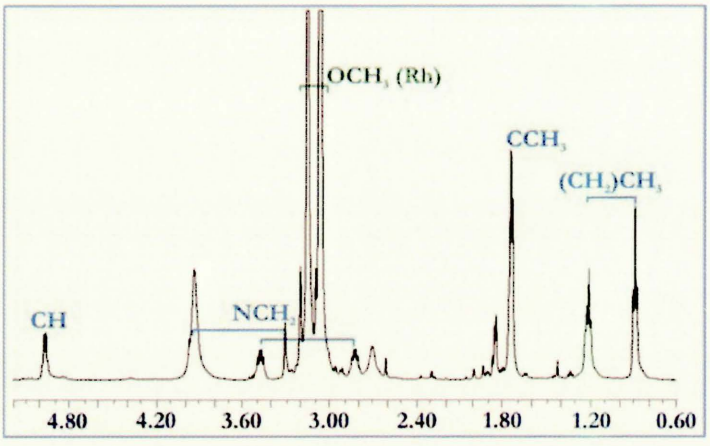
Wyżej wymienione utrudnienia nie występowały w przypadku głównego diastereoizomeru, do analizy którego zastosowałam eksperyment NOE (303 K). Naświetlenie protonowego sygnału N<u>H</u> dało odpowiedź sygnałów Ph_{orto} i CH. Efektem działania na sygnał jednego z protonów grupy N<u>C</u>H$_2$ położony przy 3.25 ppm było wzmocnienie sygnałów C<u>C</u>H$_3$ i Ph_{orto}. Z kolei podczas naświetlania sygnału drugiego protonu grupy N<u>C</u>H$_2$, znajdującego się przy 3.47 ppm, nie obserwowałam reakcji sygnałów Ph_{orto} i C<u>C</u>H$_3$. Ostatnie dwa eksperymenty wskazują wyraźnie na bliskie sąsiedztwo jednego atomu wodoru grupy NCH_2 (3.25 ppm) z protonami Ph_{orto}, zatem rotacja wokół wiązania pojedynczego NH-CH_2 jest wolna i grupa etylowa istnieje w ściśle określonej konfiguracji. Kolejno, naświetlenie sygnału grupy C<u>C</u>H$_3$ powodowało odpowiedź obydwu multipletów N<u>C</u>H$_2$, a w wyniku działania na sygnał Ph_{orto} otrzymałam jedynie wzmocnienie sygnału N<u>H</u>. Efektem naświetlenia sygnału C<u>H</u> była – nie wnosząca tu żadnych istotnych informacji – reakcja sygnałów atomów Ph_{orto} i C<u>C</u>H$_3$. Analiza powyższych widm Overhausera pozwoliła mi określić konfigurację azotowego centrum stereogenicznego głównego izomeru **29**-Rh_2MPA_4 jako C_SN_R. Takiej budowie adduktu odpowiadają dwa konformery, **29a** i **29e**.

Pomimo braku widm NOE dla drugiego izomeru (mniej spopulowanego), istnieją pewne przesłanki, które pozwalają przypuszczać, że addukt ten posiada budowę C_SN_S. Wskazują na to informacje uzyskane z widm ^{1}H, ^{1}H COSY i ^{13}C MRJ. Na widmie COSY widoczny jest sygnał korelacyjny pomiędzy atomami wodoru CH i NH (nie obserwuje się podobnej korelacji w przypadku scharakteryzowanego powyżej adduktu głównego). Sugeruje to zatem istnienie w przypadku izomeru mniej spopulowanego dużej stałej sprzężenia ^3J(CH, NH). Analogicznie do kompleksów **29**-Rh_2TFA_4 założyłam, że obydwa izomery **29**-Rh_2MPA_4 posiadają odpowiednio budowę antiperiplanarną oraz ułożenie *gauche* atomów wodoru CH i NH (struktury **29f** i **29e**). Z drugiej strony różnice w przesunięciach chemicznych ^{13}C diastereoizomerów C_SN_R i C_SN_S amin **28** i

http://www.rcin.org.pl

29 układają się w podobny sposób (tworzą jedną tendencję zmian). Szczególnie diagnostyczne są sygnały pochodzące od grup CCH_3 i NCH_3 (lub NCH_2). Przykładowo, para diastereoizomerów **28**-Rh_2MPA_4 charakteryzowała się ujemnymi wartościami różnicy $\delta(C_SN_R)$-$\delta(C_SN_S)$, wynoszącymi odpowiednio -10.0 ppm dla $C\underline{C}H_3$ i -8.0 ppm dla $N(CH_3)_2$. Podobne różnice obserwowałam pomiędzy dwoma izomerami adduktu **29**-Rh_2MPA_4: -9.3 ppm dla $C\underline{C}H_3$ i -5.0 ppm dla NCH_2. Ostatecznie, najlepszą liniową korelację pomiędzy eksperymentalnymi i obliczonymi wartościami przesunięcia chemicznego ^{13}C uzyskałam przy założeniu, że izomer główny ma konfigurację C_SN_R natomiast drugi izomer charakteryzuje się budową C_SN_S. W związku z tym budowa adduktu głównego jest analogiczna ze strukturą **29e** (C_SN_R), natomiast addukt drugi jest typu **29f** (C_SN_S).

*Kompleksowanie aminy **30***



Rys. 155. Fragment widma ^1H MRJ mieszaniny (*4S*)-Rh_2MPA_4 i aminy **30** o stechiometrii 1:0.5. Zakres aromatyczny dla uproszczenia pominęłam.

W mieszaninie Rh_2MPA_4 i aminy **30** o stechiometrii 1:0.5 powstają dwa diastereoizomery w proporcji 1:1.8 (Rys. 155). Nie obserwowałam różnic w zależności od zastosowanej soli rodu – (*4S*)-Rh_2MPA_4 lub (*4R*)-Rh_2MPA_4. Na podstawie selektywnego eksperymentu odwrócenia i powrotu określiłam szybkość wymiany pomiędzy diastereoizomerami, która wyniosła tu około 1 s^{-1}. Założyłam – podobnie do adduktu Rh_2TFA_4 – że powstające tu izomery będą miały budowę typu **30a** i **30b**. Niestety określenie budowy adduktów za pomocą widm NOE okazało się w tym wypadku niemożliwe wskutek dużego poszerzenia sygnałów oraz wzajemnego ich nakładania się w obniżonej temperaturze. W celu określenia budowy kompleksów posłużyłam się więc ponownie parametrami $\delta(^{13}C)$ MRJ. Rotamer **30a** o konfiguracji C_SN_S jest analogiem adduktów **28**-Rh_2MPA_4 (C_SN_R) i **29**-Rh_2MPA_4 (C_SN_S). Wartości dyspersji diastereomerycznej $\Delta\nu$ pomiędzy adduktami o konfiguracji C_SN_R i C_SN_S były ujemne dla grupy NCH_3 w addukcie **28**-Rh_2MPA_4 i NCH_2 w **29**-Rh_2MPA_4 – wynosiły odpowiednio -8.0 i -5.0 ppm. Oczekiwałam, że różnica przesunięć chemicznych pomiędzy konformerami **30a** i **30b** będzie się układała w podobny sposób, tzn. będzie ujemna dla grup NCH_3 (analogicznie do **28**-Rh_2MPA_4) i dodatnia dla grup NCH_2 (jak w **29**-Rh_2MPA_4). Oczekiwania te okazały się słuszne (Tab. 39) i izomer główny **30**-Rh_2MPA_4 zidentyfikowałam jako formę **30a** o konfiguracji C_SN_S, natomiast drugiemu adduktowi przypisałam konformację **30b** (C_SN_R).

http://www.rcin.org.pl

Tab. 38. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (w nawiasach) MRJ dla adduktów (*4S*)-Rh_2MPA_4 oraz (*4R*)-Rh_2MPA_4 i amin **28**, **29** i **30** [ppm].

Addukt	CH	CCH_3	NH	NCH_3	NCH_2CH_3	NCH_2CH_3
28-(*4S*)-Rh_2MPA_4[a]	5.16 (58.8)	1.84 (13.2)	5.29	2.90 (29.8)	-	-
	4.67 (63.7)	1.74 (23.2)	5.02	2.68 (37.8)	-	-
29-(*4S*)-Rh_2MPA_4[c]	5.05 (58.1)	1.84 (13.9)	4.90	-	3.25, 3.47 (39.8)	1.07 (15.1)
	4.71 (61.5)	1.67 (23.2)	4.86	-	3.02, 3.19 (44.8)	1.15 (14.2)
29-(*4R*)-Rh_2MPA_4[c]	5.01 (58.4)	1.97 (14.0)	4.88	-	3.24, 3.45 (39.9)	1.08 (15.1)
	4.65 (61.6)	1.70 (23.0)	4.85	-	3.15, 3.30 (44.7)	1.12 (14.4)
30-(*4S*)-Rh_2MPA_4[a]	4.92 (69.1)	1.73 (19.4)	-	2.65 (44.0)	3.28, 3.81 (48.0)	1.21 (10.6)
	4.92 (68.5)	1.73 (19.4)	-	3.00 (35.3)	2.83, 3.48 (55.6)	0.89 (10.9)
30-(*4R*)-Rh_2MPA_4[a]	4.86 (69.2)	1.74 (19.2)	-	2.71 (43.8)	3.10, 3.78 (48.0)	1.21 (10.6)
	4.88 (68.2)	1.70 (19.4)	-	3.02 (35.4)	3.00, 3.50 (55.2)	0.86 (10.5)

Podkreśleniem zaznaczyłam parametry adduktu głównego.

[a] Oznacza pomiary wykonane w 303 K, [b] w 263 K, zaś [c] w 273 K.

[d] Oznacza sygnał *N*-metylowy pro-*R*, natomiast [e] sygnał *N*-metylowy pro-*S*.

http://www.rcin.org.pl

Addukt	CH	C<u>C</u>H$_3$	N<u>C</u>H$_3$	N<u>C</u>H$_2$CH$_3$	NCH$_2$<u>C</u>H$_3$
(4*S*)-Rh$_2$MPA$_4$-**28** (N$_R$) (303 K)	-1.4 (-4.9)	-10.6 (-10.0)	-4.7 (-8.0)	-	-
(4*S*)-Rh$_2$MPA$_4$-**28** (N$_S$)	3.5	-0.6	3.3		
(4*S*)-Rh$_2$MPA$_4$-**29** (N$_R$) (273 K)	0.0 (-3.4)	-10.2 (-9.3)	-	-2.0 (-5.0)	-0.1 (0.9)
(4*S*)-Rh$_2$MPA$_4$-**29** (N$_S$)	3.4	-0.9		3.0	-1.0
(4*R*)-Rh$_2$MPA$_4$-**29** (N$_R$) (273 K)	0.3 (-3.2)	-10.1 (-9.0)	-	-1.9 (-4.8)	-0.1 (0.7)
(4*R*)-Rh$_2$MPA$_4$-**29** (N$_S$)	3.5	-1.1		2.9	-0.8
(4*S*)-Rh$_2$MPA$_4$-**30** (N$_R$) (303 K)	6.0 (0.6)	0.4 (0.0)	6.1 (8.7)	-0.1 (-7.6)	-1.4 (-0.3)
(4*S*)-Rh$_2$MPA$_4$-**30** (N$_S$)	5.4	0.4	-2.6	7.5	-1.1
(4*R*)-Rh$_2$MPA$_4$-**30** (N$_R$) (303 K)	6.1 (1.0)	0.2 (-0.2)	5.9 (8.4)	-0.1 (-7.2)	-1.7 (-0.2)
(4*R*)-Rh$_2$MPA$_4$-**30** (N$_S$)	5.1	0.4	-2.5	7.1	-1.5

Tab. 39. Wartości Δδ i Δν (w nawiasie) ^{13}C MRJ dla adduktów Rh$_2$MPA$_4$ i amin **28**, **29** i **30**. Na czerwono zaznaczyłam wartości izomeru głównego.

3.4. Podsumowanie

Pod wpływem kompleksowania amin **28–30** z solą rodu Rh$_2$TFA$_4$ bądź (4*S*)-Rh$_2$MPA$_4$, (4*R*)-Rh$_2$MPA$_4$ powstaje względnie trwałe centrum stereogeniczne na atomie azotu. W przypadku aminy **27** obserwuje się zróżnicowanie dwóch grup *N*-metylowych, co przejawia się obecnością dwóch sygnałów na widmach MRJ. Aminy posiadające trzy różne podstawniki na atomie azotu tworzą równowagową mieszaninę dwóch diastereomerycznych adduktów 1:1 (C$_S$N$_R$ i C$_S$N$_S$) na widmach MRJ wykonanych zarówno w temperaturze pokojowej (303 K), jak i obniżonej (263-273 K). Na podstawie selektywnego eksperymentu odwrócenia i powrotu („inversion-recovery", IRFT) oszacowałam wzajemną szybkość wymiany pomiędzy diastereoizomerami, która wynosiła od 0.1 do 10 s^{-1} (w zależności od temperatury prowadzenia eksperymentu).
Konfigurację centrum azotowego względem centrum węglowego określiłam przy pomocy kombinacji różnych metod (eksperymenty Overhausera) i obliczeń DFT. Istotnym elementem pracy było zastosowanie kilku różnych technik i otrzymanie spójnych wyników.

4. Azotowe centrum stereogeniczne (II): addukty chiralnych azirydyn

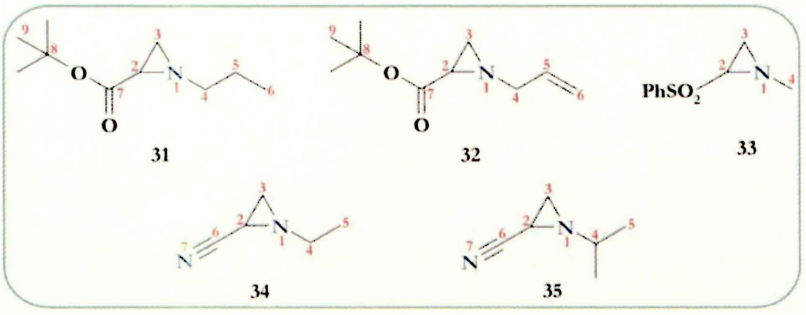
4.1. Wprowadzenie

W rozdziale tym przedstawię wyniki badań kompleksowania azirydyn **31–35** z trzema solami rodu(II): tetraoctanem Rh$_2$AcO$_4$, tetratrifluorooctanem Rh$_2$TFA$_4$ i optycznie czystą solą kwasu Mosher'a (4*S*)-Rh$_2$MPA$_4$. Na początku omówię azirydyny (spektroskopia MRJ i obliczenia kwantowo-mechaniczne), następnie badania MRJ procesu kompleksowania azirydyn z trzema solami rodu, a na zakończenie przedstawię podsumowanie wyników badań.

Inwersja struktury w przypadku azirydyn jest zazwyczaj wolna w skali czasu MRJ, co umożliwia obserwację sygnałów obu form na widmach. W pewnych przypadkach możliwe jest rozdzielenie związków na izomery optyczne, np. w przypadku azirydyn z chlorowym podstawnikiem na atomie azotu [2]. Badane azirydyny zawierały dwa centra stereogeniczne w cząsteczce, węglowe i azotowe (Rys. 156). W moich badaniach używałam związków racemicznych. Ze względu na budowę,

http://www.rcin.org.pl

a także wygląd widm MRJ można je podzielić na dwie grupy: do grupy pierwszej należą związki **31**, **32** i **33**, natomiast do grupy drugiej – azirydyny **34** i **35**.



Rys. 156. Struktury badanych azirydyn **31–35**.

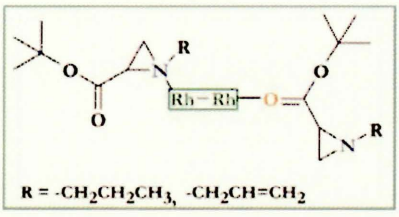
Na widmach ^{1}H i ^{13}C MRJ trzech pierwszych pochodnych widoczne są pojedyncze zestawy sygnałów, które mogą wynikać bądź z obecności tylko jednej formy, bądź szybkiej inwersji w przypadku istnienia dwóch form. Związki te zawierają jeden atom azotu, znajdujący się w trójczłonowym pierścieniu. Z kolei pochodne **34** i **35** posiadają w swej strukturze drugi atom azotu, w grupie nitrylowej przyłączonej do pierścienia. W widmach MRJ tych dwóch azirydyn w roztworze $CDCl_3$, jak i w stanie czystym (**34** i **35** są cieczami w temperaturze pokojowej) występują dwa zestawy sygnałów, co świadczy o obecności dwóch względnie stabilnych konformerów.

Badane azirydyny należą do ligandów wielofunkcyjnych, zawierających oprócz aminowego atomu azotu inne heteroatomy. W przypadku pochodnych **31** i **32** z podstawnikiem estrowym (COO*t*-Bu) oraz **33** z grupą fenylosulfonową (SO_2Ph), należy rozważyć możliwość kompleksowania przez atom tlenu. Na podstawie literatury opisującej kompleksy soli rodu(II) i innych ligandów, z dużym prawdopodobieństwem mogę wykluczyć możliwość kompleksowania poprzez atom tlenu w obecności aminowego atomu azotu. Wynika to z faktu, że atomy tlenu: karbonylowe, estrowe czy epoksydowe są słabymi donorami jeśli chodzi o tworzenie kompleksów z solami rodu(II) [82]. Gdy podstawniki te występują w obecności grup aminowych, będących z kolei doskonałymi donorami, to kompleksowanie z całą pewnością będzie zachodziło przez grupę aminową, a nie przez karbonylowy czy sulfonowy atom tlenu. Dowodem na to jest pomiar kompleksowania D-fenyloalaninolu w metanolu [128]. Azirydyna **32** posiada w swej strukturze również wiązanie podwójne, które teoretycznie może dostarczyć parę elektronową potrzebną do utworzenia wiązania z solą dirodową. W literaturze znane są tego typu kompleksy ze związkami dirodowymi, tworzone poprzez elektrony π [82], jednak powstanie takiej struktury w tym wypadku (w moich warunkach eksperymentalnych, tj. roztwór $CDCl_3$) jest mało prawdopodobne z powodów już przeze mnie wymienionych. Atom azotu jest zdecydowanie silniejszym donorem od wiązania podwójnego, poza tym podstawnik propylenowy nie stwarza takiej zawady przestrzennej, która mogłaby uniemożliwić zbliżenie się cząsteczki soli rodu(II) do azirydynowego atomu azotu.

Oczywiście nie można wykluczyć obecności kompleksu 1:2, z cząsteczką soli dirodowej związanej z jedną molekułą liganda przez atom azotu, a z drugą przez atom tlenu – taki kompleks mógłby powstać przy nadmiarze soli rodu w roztworze (Rys. 157). Z powodu szybkiej wymiany liganda, związanego z atomem tlenu, addukt taki nie mógłby być obserwowany metodą MRJ w standardowych warunkach. W przypadku związków **34** i **35** zawierających dodatkowo nitrylową

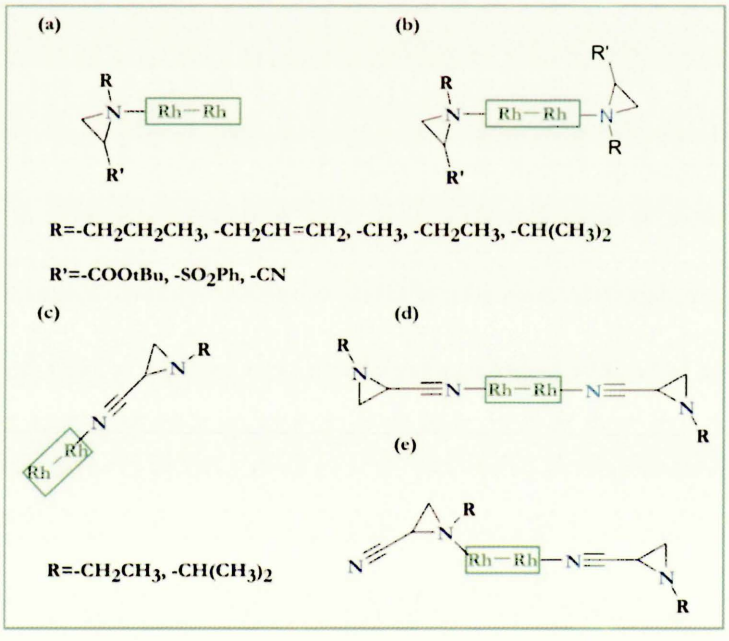
http://www.rcin.org.pl

grupę funkcyjną, zdolną do utworzenia wiązania z atomem rodu, liczba potencjalnie możliwych kompleksów zwiększa się.



Rys. 157. Teoretycznie możliwy kompleks 1:2, w którym jedna cząsteczka azirydyny połączona jest z solą dirodową przez aminowy atom azotu, natomiast druga przez atom tlenu.

Jeśli chodzi o stechiometrię, to przewiduję tworzenie adduktów 1:1 lub 1:2. Możliwe jest zatem powstanie kompleksów 1:1, w których cząsteczka liganda jest połączona z jednostką dirodową przez aminowy atom azotu, lub przez atom azotu w grupie nitrylowej (Rys. 158a, 158c). W przypadku adduktów 1:2 możliwe są trzy struktury (Rys. 158b, 158d i 158e). W pierwszej z nich kompleksowanie zachodzi wyłącznie poprzez aminowe atomy azotu, w drugiej przez dwa podstawniki cyjankowe, trzeci związek jest adduktem mieszanym, w którym jedna cząsteczka azirydyny kompleksuje przez pierścieniowy atom azotu, zaś druga przez atom nitrylowy.



Rys. 158. Możliwe addukty soli rodu(II) i azirydyn **31–35**.

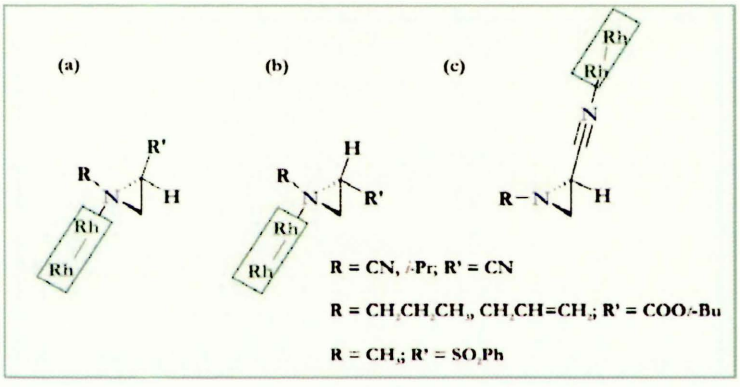
Nie można również wykluczyć wytworzenia się stanu równowagi pomiędzy różnymi kompleksami, np. różnymi adduktami azirydyn **34** i **35**. Addukt powstały na skutek kompleksowania pierścieniowego atomu azotu może ulec dysocjacji, a następnie powtórnemu utworzeniu, tym razem jednak, przez atom azotu grupy nitrylowej (Rys. 159). Wytwarzanie się równowag istniejących pomiędzy adduktem a ligandem jest regułą w przypadku kompleksów tetrakarboksylanów rodu(II) w roztworach.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 159. Możliwy stan równowagi pomiędzy adduktami 1:1 soli rodu(II) i azirydyn **34** i **35**.

Azirydyny mogą potencjalnie tworzyć z tetrakarboksylanami rodu(II) addukty o stechiometrii 1:1 i 1:2, zakładając oczywiście, że kompleksowanie zachodzi poprzez pierścieniowy atom azotu. Fragment dirodowy związany z azirydynowym atomem azotu może być położony w pozycji *cis* lub *trans* w stosunku do podstawnika znajdującego się w pierścieniu (Rys. 160a, 160b) – w związku z tym teoretycznie możliwe jest powstanie dwóch diastereoizomerów. Z poprzednich prac wiadomo, że przyłączenie jednostki dirodowej do atomu azotu w aminach powoduje spowolnienie inwersji i powstanie stosunkowo trwałego azotowego centrum stereogenicznego [84, 212], obecność takiego centrum jest tym bardziej prawdopodobna w azirydynach. Oczywiście ten efekt nie występuje w przypadku kompleksowania przez grupę cyjankową (Rys. 160c).



Rys. 160. Struktury możliwych diastereoizomerów adduktów soli rodu(II) i azirydyn.

Głównym celem moich badań było eksperymentalne potwierdzenie miejsca wiązania soli rodu przez ligand, jak również określenie konfiguracji azotowego centrum stereogenicznego w odniesieniu do centrum węglowego, znajdującego się na sąsiednim atomie węgla w pierścieniu azirydyny.

4.2. Badanie struktury ligandów – spektroskopia MRJ i obliczenia kwantowo-mechaniczne

Pierwszy etap badań dotyczył samych ligandów. Sygnały ^{1}H i ^{13}C badanych azirydyn można zidentyfikować w prosty sposób na podstawie rutynowych widm MRJ (^{1}H i ^{13}C MRJ, widma 2D). Mniej oczywiste jest eksperymentalne ustalenie położenia podstawników (*cis*/*trans*), a w szczególności identyfikacja protonów pierścieniowej grupy CH_2, zróżnicowanych na widmie ^{1}H MRJ przez obecność podstawników na sąsiednim atomie węgla i atomie azotu. Pomiary efektu Overhausera mogą być w tym przypadku niejednoznaczne z powodu inwersji konfiguracji związku i równowagi pomiędzy izomerami *cis* i *trans*. Azirydyny podobne do **31–33** z grupą $COOCH_3$ zamiast grupy COO*t*-Bu oraz nitrylowe pochodne **34** i **35** były badane w latach 70-tych przez badaczy francuskich i radzieckich [216a–216d]. Przypisań sygnałów i identyfikacji izomerów (*cis*/*trans*)

http://www.rcin.org.pl

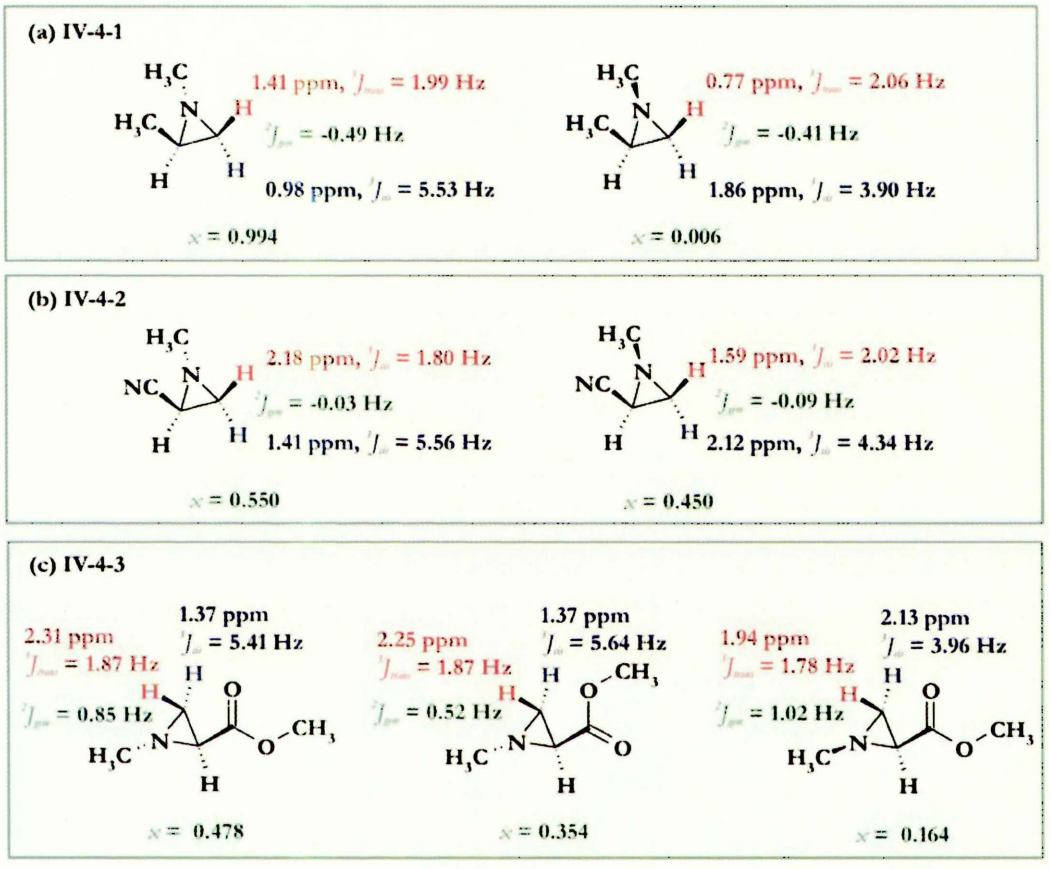
dokonano w tych pracach na podstawie badań jeszcze wcześniejszych, z przełomu lat 60 i 70, posługując się pomiarami wykonanymi na spektrometrach 60 i 100 MHz. W celu weryfikacji opisanych zależności, a także opracowania niezależnej metody identyfikacji sygnałów zastosowałam metody obliczeniowe (DFT). Do optymalizacji struktur ligandów i do obliczeń energii elektronowych cząsteczek zastosowałam funkcjonał hybrydowy B3LYP z bazami odpowiednio 6-31G(2d) i 6-311++G(2d,p), zaś parametry spektralne MRJ (przesunięcia chemiczne δ i stałe sprzężenia *J*) obliczyłam metodą GIAO/B3PW91/6-311++G(2d,p). Obliczenia wykonałam przy pomocy programu Gaussian03 [217]. Większość obliczeń wykonałam dla izolowanej cząsteczki (w próżni), a w celach porównawczych część obliczeń powtórzyłam zakładając obecność rozpuszczalnika ($CHCl_3$, model IEF PCM). Na podstawie różnic energii obliczyłam populacje izomerów dla poszczególnych związków (w dalszej części pracy podaję je jako ułamek molowy *x*). Ułamek molowy liczony był różnie, w zależności od rozpatrywanego problemu: bądź łącznie dla obu konformerów *cis/trans*, bądź tylko dla jednego (w każdym przypadku uwzględniałam obecność rotamerów). W pierwszym przypadku suma ułamków molowych obu form *cis/trans* wynosiła 1, w drugim 1 dla każdego konformeru (patrz: część eksperymentalna pracy).

W pierwszym etapie pracy wykonałam obliczenia dla związków o uproszczonej strukturze: *N*-metyloazirydyn z podstawnikiem CH_3 (**IV-4-1**), CN (**IV-4-2**) i $COOCH_3$ (**IV-4-3**) w pozycji 2, zarówno dla izomerów *cis*, jak i *trans* (Rys. 161). W przypadku pochodnej z grupą estrową (**IV-4-3**) wykonałam obliczenia dla kilku rotamerów różniących się ułożeniem grupy $COOCH_3$ (w sumie dla ośmiu struktur), dla których policzyłam energie elektronowe i parametry MRJ. Dla jednej z konformacji obliczenia nie powiodły się, ponieważ struktura wyjściowa okazała się wysoce niekorzystna ze względów energetycznych. We wszystkich przypadkach obliczenia wykazały, że izomery o konfiguracji *trans* są trwalsze od izomerów *cis*, charakteryzowały je bowiem niższe wartości energii elektronowej. Ciekawe jest, że różnica energii pomiędzy izomerem *trans* i *cis* pochodnej dwumetylowej **IV-4-1** jest bardzo duża i wynosi ok. 3 kcal/mol (Rys. 161a), co wskazuje na istnienie praktycznie wyłącznie izomeru *trans* w warunkach równowagi. Dla *N*-metyloazirydyny z grupą cyjankową (**IV-4-2**) różnica energii pomiędzy izomerami *trans* i *cis* wynosi ok. 0.12 kcal/mol (Rys. 161b), a obliczona proporcja izomerów *cis* : *trans* równa jest 0.45 : 0.55. W przypadku pochodnej estrowej **IV-4-3**, oprócz izomerów *cis/trans* uwzględniłam również obecność różnych rotamerów związku (rotacja wokół wiązań C-CO i CO-OCH_3). Na Rys. 161c pokazałam w sposób uproszczony struktury trzech najtrwalszych form, z których dwie są rotamerami izomeru *trans*, różniącymi się ułożeniem grupy estrowej (x=0.478 i 0.352), natomiast trzecia (x=0.164) jest izomerem *cis*. Struktury pozostałych konformerów nie zostały uwzględnione, gdyż mają one niewielkie znaczenie, a ich populacje są rzędu od 10^{-3} do 10^{-8} (sumarycznie stanowią mniej niż 1% wszystkich konformerów). Biorąc pod uwagę populacje poszczególnych form widać, że izomer *trans* jest preferowany (suma populacji 0.832). Przewidywana ilość izomeru *cis* (ok. 16%) powinna być zauważalna na widmie MRJ.

Analiza obliczonych parametrów MRJ potwierdziła prawidłowość znaną z literatury mówiącą, że wartości wicynalnych stałych sprzężenia protonów znajdujących się względem siebie w pozycji *cis* ($^3J_{cis}$) są zdecydowanie większe od stałych sprzężenia protonów znajdujących się względem siebie pozycji *trans* ($^3J_{trans}$). Dla pochodnej **IV-4-1** (Rys. 161a) obliczone wicynalne stałe sprzężenia $^3J_{cis}$ wynoszą odpowiednio 5.53 Hz dla izomeru *trans* oraz 3.90 Hz dla izomeru *cis*. Wartości wicynalnych stałych sprzężenia protonów znajdujących się względem siebie w położeniu *trans* ($^3J_{trans}$) są zdecydowanie mniejsze i wynoszą około 2 Hz. Wartości geminalnych stałych sprzężenia ($^2J_{gem}$) są dodatnie lub ujemne, a ich wartość absolutna nie przekracza zazwyczaj 1 Hz. Wyniki obliczeń

http://www.rcin.org.pl

zgodne są zatem z danymi literaturowymi mówiącymi, że wartości $^3J_{cis}$ wynoszą od +5 do +9 Hz, $^3J_{trans}$ od +2 do +7 Hz, natomiast geminalna stała sprzężenia mieści się w granicach od -7 do +1.1 Hz [218]. Zgodność ta występuje również w przypadku drugiego modelowego związku (**IV-4-2**), zawierającego podstawnik nitrylowy w pierścieniu (Rys. 161b). Stała $^3J_{cis}$ wynosi dla izomeru *trans* i *cis* odpowiednio 5.56 i 4.34 Hz, $^3J_{trans}$ przyjmuje wartości 1.80 i 2.02 Hz. Geminalne stałe sprzężenia są również bardzo małe. Analogiczna sytuacja ma miejsce dla pochodnej estrowej **IV-4-3** (Rys. 161c).



Rys. 161. Struktury modelowych *N*-metyloazirydyn **IV-4-1** (a), **IV-4-2** (b) i **IV-4-3** (c). Na rysunku (c) w sposób uproszczony przedstawiłam struktury trzech najtrwalszych konformerów (dwóch form *trans* i jednej *cis*) modelowej azirydyny **IV-4-3** – poszczególne rotamery tej pochodnej różnią się między sobą innym ułożeniem grupy $COOCH_3$ (C-CO i CO-OCH_3).

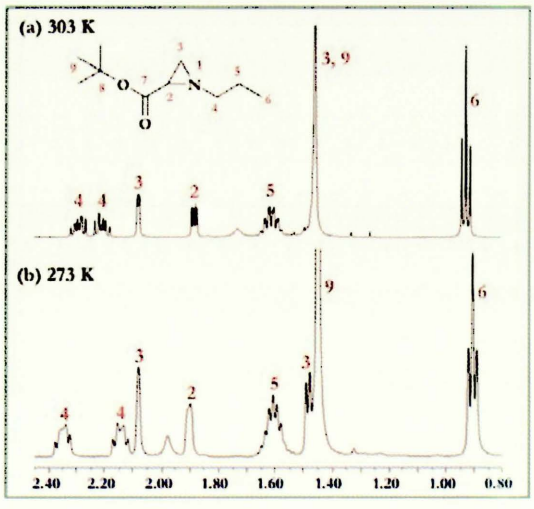
Dla izomerów *cis* i *trans* modelowych azirydyn można zaobserwować pewne prawidłowości dla sygnałów atomów wodoru CH_2 w pierścieniu. W przypadku izomeru *trans* sygnałom o większych wartościach przesunięć chemicznych δ [ppm] odpowiadają mniejsze wartości stałych sprzężenia ^3J [Hz], natomiast sygnałom o mniejszych δ przyporządkowane są większe stałe ^3J. Dla izomerów *cis* jest odwrotnie: większym wartościom przesunięć chemicznych odpowiadają również większe wartości stałych sprzężenia, natomiast mniejszym δ mniejsze wartości stałych ^3J. Przykładowo dla izomeru *trans* pochodnej **IV-4-1** wygląda to następująco: 1.41 ppm/1.99 Hz oraz 0.98 ppm/5.53 Hz, natomiast dla izomeru *cis*: 1.86 ppm/3.90 Hz i 0.77 ppm/2.06 Hz (Rys. 161a). Podobnie jest dla azirydyny **IV-4-2**, zawierającej grupę cyjankową (Rys. 161b). Można zatem wykorzystać tę zależność do określenia konfiguracji azirydyny oraz do identyfikacji protonów pierścieniowej grupy CH_2, tzn.

http://www.rcin.org.pl

ustalić jaką zajmują pozycję względem podstawnika oraz atomu H2 na sąsiednim atomie węgla. Analiza obliczonych wartości przesunięć chemicznych charakteryzujących modelowy związek **IV-4-3**, a także wartości stałych sprzężenia potwierdza występowanie zaobserwowanej powyżej tendencji. Wicynalne stałe sprzężenia dla struktury preferowanej wynoszą 5.41 Hz oraz 1.87 Hz. Pierwsza wartość jest stałą sprzężenia *cis*, zaś druga jest stałą sprzężenia *trans*. Wartości te tworzą wraz z parametrami δ pary typu mniejsza-większa, większa-mniejsza. W przypadku izomeru *cis* jest inaczej – mniejsze δ-mniejsza ^3J oraz większe δ-większa ^3J – analogicznie do izomerów *cis* wcześniejszych struktur. Wyniki te pozwalają mi przypuszczać, że azirydyny **31**, **32** i **33** – dające na widmach MRJ jeden zestaw sygnałów – są izomerami o budowie *trans*, w których podstawniki znajdujące się na atomie azotu są usytuowane po stronie przeciwnej do grup estrowej czy sulfonowej. W przypadku azirydyn **34** i **35** powinny występować oba izomery, przy czym uprzywilejowana powinna być struktura *trans*. By te przypuszczenia potwierdzić, w następnym etapie pracy wykonałam odpowiednie obliczenia dla azirydyn **31–35** uwzględniając ich różnorodność konformacyjną. Wyniki są częściowo omawiane poniżej a szczegóły procedury obliczeniowej zamieściłam w rozdziale V (punkt 5.4). Jakkolwiek dane MRJ dla części badanych azirydyn [216, 219] były opublikowane, użyteczne dla dalszej części pracy będzie zamieszczenie rysunków widm oraz ich krótkie omówienie.

*Azirydyna **31***

Na widmie ^{1}H MRJ azirydyny **31** widocznych jest siedem sygnałów (Rys. 162a), których wartości przesunięć chemicznych zestawiłam w tabeli 40. W temperaturze pokojowej (303 K) obserwuje się nakładanie sygnału pochodzącego od jednego z atomów wodoru H3 z protonami grupy *tert*-butylowej H9. Obniżając temperaturę pomiarów do 273 K udało mi się uzyskać częściowe rozdzielenie tych sygnałów (Rys. 162b).



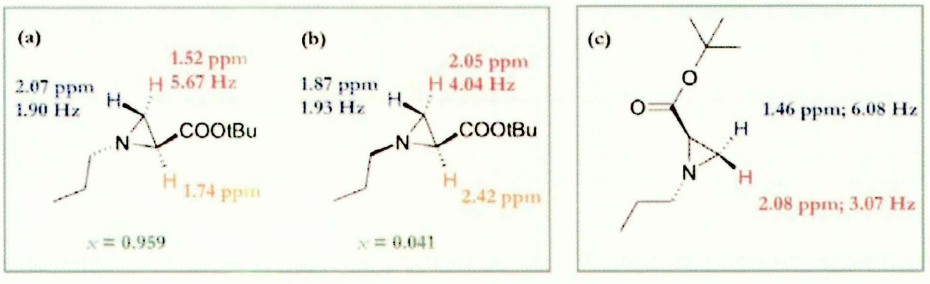
Rys. 162. Widma ^{1}H MRJ azirydyny **31** wykonane w temperaturze 303 K (a) i 273 K (b).

Wykorzystując widma korelacyjne przyporządkowałam poszczególne atomy wodoru odpowiednim atomom węgla (Tab. 40). Jednak pozostał jeszcze problem przypisania sygnałów odpowiednim atomom pierścieniowej grupy CH_2(3), a także określenia wzajemnego położenia grupy propylowej i

http://www.rcin.org.pl

estrowej. Teoretycznie możliwe jest bowiem istnienie dwóch konformerów: *cis*, w którym podstawnik propylowy znajduje się po tej samej stronie, co grupa COO*t*-Bu i *trans*, gdzie podstawniki te znajdują się po przeciwnych stronach płaszczyzny pierścienia azirydyny. W celu określenia budowy liganda oraz identyfikacji sygnałów obu atomów wodoru H3, wykorzystałam prawidłowości zaobserwowane wcześniej dla trzech modelowych związków. Odczytane z widma ^{1}H MRJ wartości wicynalnych stałych sprzężenia dla atomów wodoru grupy CH_2(3) wynoszą 6.08 i 3.07 Hz. Zakładając, że $^3J_{cis} > {}^3J_{trans}$, pierwszy parametr charakteryzuje atom H3 (1.46 ppm) zajmujący pozycję *cis* w stosunku do atomu H2, natomiast druga wartość odnosi się do atomu H3 (2.08 ppm) będącego w położeniu *trans* względem H2. Parametry δ i ^3J tworzą pary typu mniejsze δ-większa ^3J oraz większe δ-mniejsza ^3J co wskazuje, że badany związek jest izomerem *trans* (Rys. 163c).

Wykonanie obliczeń parametrów spektralnych MRJ dla **31** wymagało teoretycznie uwzględnienia 72 struktur (cztery aranżacje grupy estrowej, dziewięć rotamerów wynikających z obrotu wokół wiązań N-C i C-C w grupie *N*-propylowej, dwie konfiguracje *cis* i *trans*). Na podstawie obliczeń wykonanych dla modelowego związku **IV-4-3** wyselekcjonowałam 18 struktur o konfiguracji *trans* i 9 struktur o konfiguracji *cis*. Optymalizacja struktur i obliczenia energii cząsteczek pozwoliły na wybranie 18 rotamerów (6 *cis* i 12 *trans*) występujących w mieszaninie w znaczących ilościach. Dla tych wybranych struktur wykonałam obliczenia parametrów spektralnych MRJ, następnie uśredniłam te wielkości uwzględniając populacje poszczególnych rotamerów. W przypadku przesunięć chemicznych zastosowałam dodatkowo procedurę skalowania [220]. Obliczenia wykonałam zarówno dla cząsteczki znajdującej się w próżni, jak i w rozpuszczalniku ($CHCl_3$, model IEF PCM). Podane tutaj parametry odnoszą się do solwatowanej azirydyny. Szersze omówienie i porównanie obliczeń znajduje się w rozdziale V (punkt 5.4, str. 294). Na Rys. 163a i 163b przedstawiłam struktury izomerów *trans* i *cis*, z uśrednionymi parametrami δ(^{1}H) dla najważniejszych atomów, oraz odpowiadającymi im wartościami stałych ^3J. Dla obliczonych struktur prawdziwe jest założenie, że $^3J_{cis} > {}^3J_{trans}$. Ponadto parametry δ i ^3J zestawione są ze sobą w ten sposób, że tworzą następujące pary: mniejsza ^3J-większe δ i większa ^3J-mniejsze δ (izomer *trans*), oraz mniejsza ^3J-mniejsze δ, większa ^3J-większe δ (izomer *cis*). Zatem jest tutaj zachowana tendencja dotycząca parametrów δ(^{1}H) i stałych ^3J. Sumaryczny ułamek molowy dla konformerów izomeru *trans* wynosi 0.959, natomiast dla konformerów izomeru *cis* 0.041, a więc forma *trans* jest uprzywilejowana. Obliczenia wskazują zatem, że widoczna na widmie ^{1}H MRJ azirydyna **31** powinna być rzeczywiście izomerem *trans*.



Rys. 163. Obliczone parametry MRJ dla azirydyny **31** (przesunięcia chemiczne δ(^{1}H) i stałe sprzężenia ^3J(^{1}H-^{1}H)) z uwzględnieniem populacji rotamerów dla izomerów *trans* (a) i *cis* (b) oraz wybrane parametry eksperymentalne δ(^{1}H) i ^3J dla rzeczywistej struktury (c).

http://www.rcin.org.pl

Tab. 40. Wartości δ(^{1}H, ^{13}C i ^{15}N) MRJ dla azirydyn **31–35** [ppm].

	N	CH	CH_2	(N)R	(C)R
31	-343.2	1.88 (37.9)	~1.46[c], 2.08[t] (34.3)	2.21, 2.29 (62.6) $N\underline{CH_2}$ 1.61 (22.6) $NCH_2\underline{CH_2}$ 0.92 (11.7) $\underline{CH_3}$	1.46 (27.9) $C(\underline{CH_3})_3$ (81.2) $\underline{C}(CH_3)_3$ (170.1) C=O
32	-346.1	1.95 (38.0)	1.52[c], 2.11[t] (33.8)	2.88, 2.99 (62.7) $N\underline{CH_2}$ 5.92 (134.4) $NCH_2\underline{HC}$= 5.13, 5.21 (116.8) $=CH_2$	1.46 (28.0) $C(\underline{CH_3})_3$ (81.2) $\underline{C}(CH_3)_3$ (169.8) C=O
33	-355.1	2.80 (55.5)	1.74[c], 2.57[t] (34.0)	2.29 (46.0) $N\underline{CH_3}$	(138.5) C[i] (Ph), 7.96 (128.4) CH_{orto}(Ph), 7.58 (129.1) CH_{meta}(Ph), 7.66 (133.7) CH_{para}(Ph)
34-I	-342.9	1.86 (23.0)	1.64[c], 2.25[t] (34.1)	2.28, 2.40 (55.4) $N\underline{CH_2}$ 1.18 (13.9) $NCH_2\underline{CH_3}$	(118.6) $\underline{C}N$
34-II	-347.6	2.51 (21.9)	1.70[t], 2.21[c] (34.5)	2.61 (51.4) $N\underline{CH_2}$ 1.24 (14.0) $NCH_2\underline{CH_3}$	(117.1) $\underline{C}N$
34-I[a]	-344.4	(22.8)	(34.1)	(54.9) $N\underline{CH_2}$ (14.1) $NCH_2\underline{CH_3}$	(119.7) $\underline{C}N$ -136.9 $C\underline{N}$
34-II[a]	-344.4	(21.8)	(34.5)	(51.5) $N\underline{CH_2}$ (14.2) $NCH_2\underline{CH_3}$	(117.8) $\underline{C}N$ -129.6 $C\underline{N}$
35-I	-330.0	1.89 (22.5)	1.67[c], 2.24[t] (33.6)	1.48 (61.7) $N\underline{CH}$ 1.13, 1.20 (21.5, 21.7)[b] $NCH(\underline{CH_3})_2$	(118.7) $\underline{C}N$
35-II	-335.0	2.53 (21.5)	1.73[t], 2.21[c] (33.8)	2.09 (57.4) $N\underline{CH}$ 1.18, 1.24 (21.5, 21.7)[b] $NCH(\underline{CH_3})_2$	(117.4) $\underline{C}N$

http://www.rcin.org.pl

35-I[a]	-331.7	(22.4)	(33.7)	(61.0) NCH (21.8, 21.9)[b]	(119.6) CN -136.8 CN
35-II[a]	-331.7	(22.1)	(33.9)	(57.5) NCH (21.8, 21.9)[b]	(118.0) CN -129.6 CN

[c,t] Oznaczają położenia *cis*/*trans* atomów grup CH_2(3) względem atomów H2.

[a] Parametry zmierzone dla czystego liganda, bez rozpuszczalnika (neat).

[b] Sygnały grup metylowych, których nie udało się przypisać danemu izomerowi I i II.

Tab. 41. Wartości stałych sprzężenia [Hz] pierścieniowych atomów wodoru dla azirydyn **31–35**.

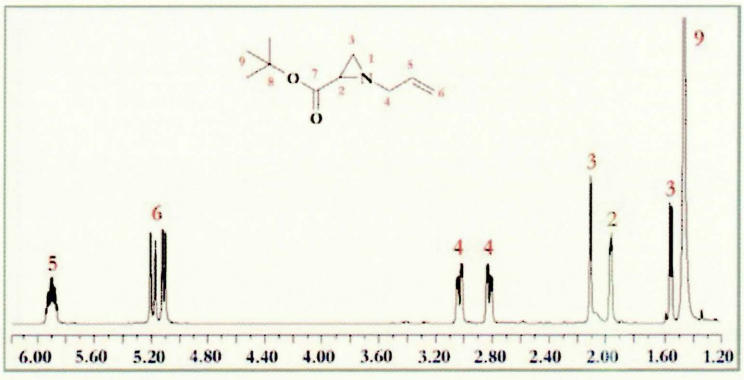
	$^3J_{cis}$	$^3J_{trans}$
31	6.05[a]	3.07
32	6.40	2.49
33	5.52	2.55
34-I	6.39	5.41
34-II	2.88	3.19
35-I	6.47	2.90
35-II	5.25	3.30

[a] Wartość z pomiaru w temperaturze 273 K.

http://www.rcin.org.pl

Azirydyna ***32***

Zastosowany powyżej sposób identyfikacji sygnałów atomów wodoru pierścieniowej grupy CH_2, opierający się na wartościach wicynalnych stałych sprzężenia, wykorzystałam również do identyfikacji sygnałów w azirydynie **32**. Widmo ^1H MRJ azirydyny **32** wraz z przypisaniem poszczególnych sygnałów odpowiednim atomom przedstawiłam na Rys. 164. Na widmie tym znajduje się dziewięć sygnałów. Wartości wszystkich przesunięć chemicznych ^1H, ^{13}C i ^{15}N MRJ dla liganda **32** umieściłam w tabeli 40.

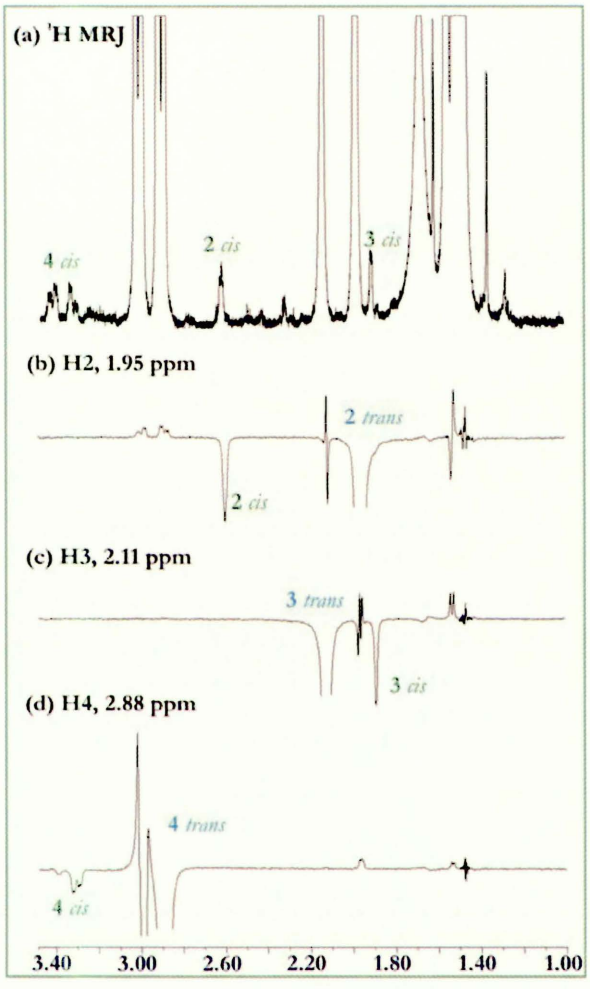


Rys. 164. Widmo ^1H MRJ azirydyny **32**.

Wartości wicynalnych stałych sprzężenia odczytane z widma protonowego wynoszą: $^3J_{cis}$=6.40 Hz i $^3J_{trans}$=2.49 Hz. Pierwsza i większa z wartości odnosi się do sygnału atomu H3 znajdującego się przy 1.52 ppm, co pozwala stwierdzić, że proton ten zajmuje pozycję *cis* w stosunku do atomu H2. Z kolei druga wartość odpowiada sygnałowi atomu wodoru H3 położonemu przy 2.11 ppm i charakteryzuje atom będący w pozycji *trans* w odniesieniu do protonu grupy metinowej (Rys. 166c). Zatem wartości przesunięć chemicznych i wartości stałych ^3J zestawione ze sobą tworzą pary typu mniejsze δ-większa ^3J i większe δ-mniejsza ^3J. Pozwala to na zidentyfikowanie liganda **32** jako izomeru *trans*, w którym podstawnik propylenowy i estrowy znajdują się po przeciwnych stronach płaszczyzny pierścienia azirydyny. W przypadku tej pochodnej wykonałam również serię widm NOE, ponieważ zależało mi także na identyfikacji sygnałów pochodzących od atomów wodoru H4 i H6. Zamierzenie to nie powiodło się, lecz podczas naświetlania niektórych multipletów azirydyny odwróceniu ulegały jednocześnie inne sygnały, które stają się widoczne na widmie ^1H dopiero po silnym wzmocnieniu linii podstawowej. Na podstawie obliczonej energii cząsteczek dla modelowej pochodnej metylowo-estrowej **IV-4-3** przewidywałam istnienie – w niewielkich ilościach – formy *cis* azirydyny (ok. 16 %, Rys. 161c). W przypadku związku **32** sygnały izomeru *cis* ujawniły się jako uboczny wynik pomiarów NOE. Na standardowym widmie protonowym multiplety te są właściwie niewidoczne, można je łatwo zinterpretować jako zanieczyszczenia, poza tym nie tworzą one pełnego zestawu, udało mi się jedynie znaleźć sygnały atomów wodoru H4, H2 oraz multiplet charakteryzujący jeden z protonów H3. Na Rys. 165 zestawiłam fragmenty wybranych widm NOE, na których widoczne są sygnały pochodzące od izomeru *cis* azirydyny **32**. Na Rys. 165a znajduje się widmo odniesienia ^1H MRJ, gdzie linia podstawowa została wzmocniona, w ten sposób, aby możliwe było zaobserwowanie sygnałów izomeru *cis*. Dla przejrzystości „obcięłam" sygnały formy głównej (*trans*). Rys. 165b przedstawia eksperyment, w którym naświetlony został sygnał atomu H2

http://www.rcin.org.pl

trans. Naświetlenie tego multipletu powoduje równoczesne odwrócenie sygnału znajdującego się przy 2.60 ppm, pochodzącego również od atomu H2, lecz przynależnego do izomeru *cis*. Efektem działania na sygnały atomów H3 i H4 formy *trans* jest odwrócenie odpowiadających im multipletów izomeru *cis* (H3, 1.89 ppm i H4, 3.31, 3.41 ppm); Rys. 165c i 165d. Widoczny zatem na widmach NOE efekt przeniesienia polaryzacji, występujący pomiędzy sygnałami korespondujących atomów obu izomerów, umożliwił zaobserwowanie multipletów azirydyny *cis*.

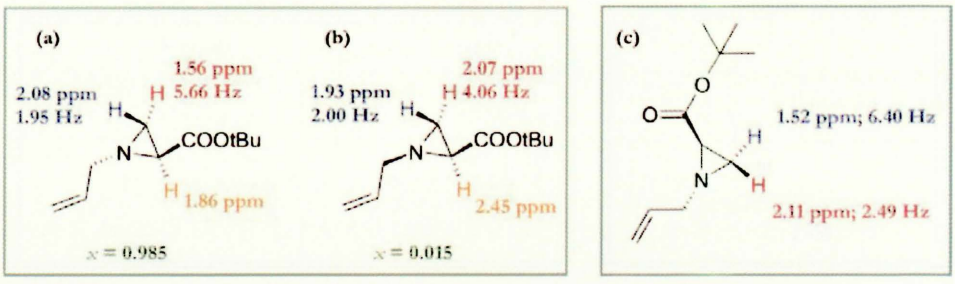


Rys. 165. Fragmenty widm NOE azirydyny **32**, w których naświetlane były sygnały atomów H2 (b), H3 (c) i H4 (d) izomeru *trans* azirydyny. (a) Widmo ^{1}H MRJ. Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały izomeru *trans*, zaś kolorem zielonym sygnały formy *cis*.

Dla kilkunastu rotamerów azirydyny **32** wykonałam również obliczenia stosując procedurę omówioną powyżej. Na Rys. 166a i 166b przedstawiłam struktury *cis* i *trans*, wraz z charakteryzującymi je średnimi wartościami $\delta(^1H)$ dla najważniejszych atomów (H2 i H3) oraz stałymi ^3J. Tutaj również dla izomerów *cis*/*trans* zachowane są zależności pomiędzy parametrami MRJ ($\delta(^1H)$ i ^3J). Podobnie do wcześniejszych przykładów, prawdziwe jest też założenie, że $^3J_{cis} > {}^3J_{trans}$. Wartości obliczonych stałych sprzężenia $^3J_{cis}$ wynoszą odpowiednio dla izomerów *trans* i *cis* 5.66 i 4.06 Hz, natomiast stałych $^3J_{trans}$ odpowiednio 1.95 i 2.00 Hz. Sumaryczny ułamek molowy dla

http://www.rcin.org.pl

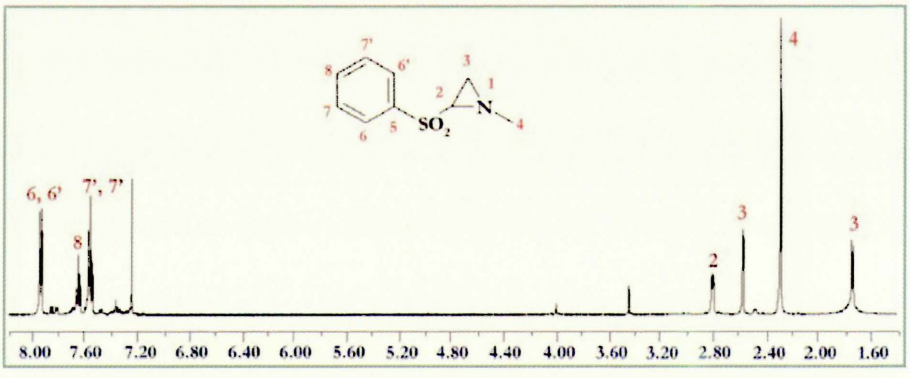
wszystkich konformerów izomeru *trans* wynosi x=0.985, natomiast dla konformerów formy *cis* x=0.015. Szczegółowe omówienie obliczeń znajduje się w części eksperymentalnej pracy.



Rys. 166. Obliczone parametry MRJ dla azirydyny **32** (przesunięcia chemiczne $\delta(^1H)$ i stałe sprzężenia $^3J(^1H\text{-}^1H)$) z uwzględnieniem populacji rotamerów dla izomerów *trans* (a) i *cis* (b) oraz wybrane parametry eksperymentalne $\delta(^1H)$ i ^3J dla rzeczywistej struktury (c).

*Azirydyna **33***

Tę samą metodologię zastosowałam do określenia struktury związku **33**. Widmo ^1H MRJ liganda składa się z ośmiu sygnałów (Rys. 167). Trzy z nich charakteryzują protony grupy fenylowej, natomiast pozostałe pochodzą od atomów pierścienia azirydynowego i podstawnika metylowego. Wartości δ dla wszystkich atomów w cząsteczce zestawiłam w tabeli 40.

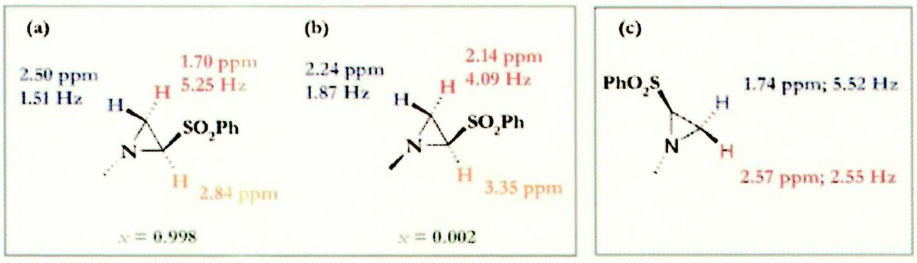


Rys. 167. Widmo ^1H MRJ azirydyny **33**.

Eksperymentalne wartości wicynalnych stałych sprzężenia wynoszą: $^3J_{cis}$=5.52 Hz i $^3J_{trans}$=2.55 Hz. Pierwsza z nich charakteryzuje atom wodoru grupy CH_2(3), którego sygnał znajduje się przy 1.74 ppm, natomiast druga odpowiada drugiemu protonowi tej samej grupy, opisywanemu przez sygnał przy 2.57 ppm. Powyższe dane pozwalają na identyfikację struktury liganda **33** jako izomeru *trans* (Rys. 168c).

Struktura *trans* azirydyny **33** jest zgodna z wynikami obliczeń. Na Rys. 168a i 168b przedstawiłam struktury izomerów *trans* i *cis*, wraz z uśrednionymi parametrami $\delta(^1H)$ dla najważniejszych atomów, oraz odpowiadającymi im wartościami stałych ^3J. Sumaryczny ułamek molowy dla izomeru *trans* wynosi 0.998, natomiast dla formy *cis* tylko 0.002. Dla obliczonych struktur prawdziwe jest również założenie, że $^3J_{cis} > {}^3J_{trans}$. Parametry δ i ^3J zestawione są ze sobą w sposób potwierdzający budowę *trans* azirydyny **33**.

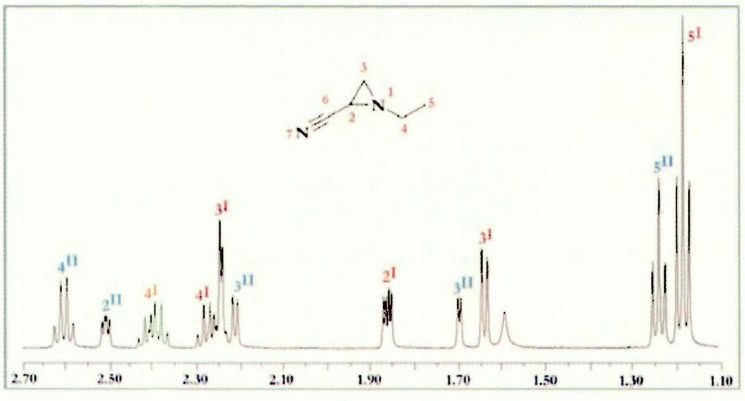
http://www.rcin.org.pl



Rys. 168. Obliczone parametry MRJ dla azirydyny **33** (przesunięcia chemiczne $\delta(^1H)$ i stałe sprzężenia $^3J(^1H\text{-}^1H)$) z uwzględnieniem populacji rotamerów dla izomerów *trans* (a) i *cis* (b) oraz wybrane parametry eksperymentalne $\delta(^1H)$ i ^3J dla rzeczywistej struktury (c).

Azirydyna ***34***

Azirydyna **34** (Rys. 169) w roztworze występuje w postaci dwóch form (0.645:0.355 w $CDCl_3$), które oznaczyłam odpowiednio jako I i II. Wykonana przeze mnie seria eksperymentów NOE nie dała jednoznacznych informacji, na podstawie których można by określić budowę izomerów I i II. Dzięki eksperymentowi Overhausera mogłam jedynie przypisać sygnały odpowiednim atomom wodoru pierścieniowej grupy $CH_2(3)$ w odniesieniu do atomów grupy metylenowej w pozycji 4 (NCH_2).



Rys. 169. Widmo ^1H MRJ azirydyny **34** (I i II oznaczają dwie formy azirydyny).

Przykładowo efektem naświetlenia sygnałów atomów $NCH_2(4)$ formy I, znajdujących się przy 2.28 oraz 2.40 ppm, jest odpowiedź multipletu pochodzącego od atomu H3, zajmującego położenie 1.64 ppm. Oznacza to że, atomy te znajdują się w pozycji *cis* względem siebie. Z kolei naświetlenie multipletu pochodzącego od atomów wodoru grupy $NCH_2(4)$ izomeru II, znajdującego się przy 2.61 ppm daje odpowiedź sygnału atomu H3 położonego przy 1.70 ppm. Pozwala to również na ich umieszczenie po jednej stronie płaszczyzny pierścienia azirydyny. Na widmach NOE azirydyny **34** obserwowałam efekt przeniesienia nasycenia występujący pomiędzy obiema formami liganda. Naświetlenie danego sygnału jednego izomeru powoduje równoczesne odwrócenie jego odpowiednika w izomerze drugim (Rys. 170a–170d). Informacje te pozwalają jedynie zaproponować rozmieszczenie niektórych podstawników w azirydynie **34**, a tym samym umożliwiają tylko częściową identyfikację struktur przestrzennych form I i II. Na widmach Overhausera nie obserwowałam niestety odpowiedzi sygnałów kluczowych, tzn. pochodzących od atomów wodoru

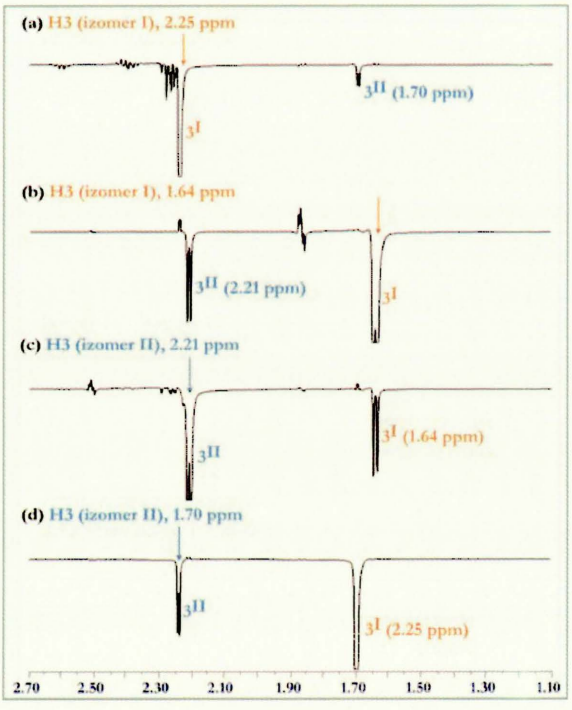
http://www.rcin.org.pl

H2, które pozwoliłyby na ostateczną identyfikację budowy izomerów I i II. W związku z niejednoznacznymi wynikami widm NOE dokonałam identyfikacji izomerów I i II za pomocą parametrów MRJ. Wartości wicynalnych stałych sprzężenia odczytane dla atomów wodoru grupy CH_2(3) obu form wraz z wartościami δ(^{1}H) tworzą następujące pary:

(i) izomer I: 1.64 ppm/6.39 Hz oraz 2.25 ppm/2.88 Hz,

(ii) izomer II: 1.70 ppm/3.19 Hz oraz 2.21 ppm/5.41 Hz.

Widać zatem, że w przypadku formy pierwszej parametry te ułożone są w ten sposób, że mniejszemu przesunięciu chemicznemu δ odpowiada większa stała sprzężenia ^3J, zaś większemu δ odpowiada mniejsza ^3J. Dla izomeru II wartości te tworzą pary typu mniejsze δ-mniejsza ^3J oraz większe δ-większa ^3J. Sugeruje to zatem, że izomer I jest formą *trans* azirydyny **34**, natomiast izomer II jest jej formą *cis* (Rys. 171c, 171d).

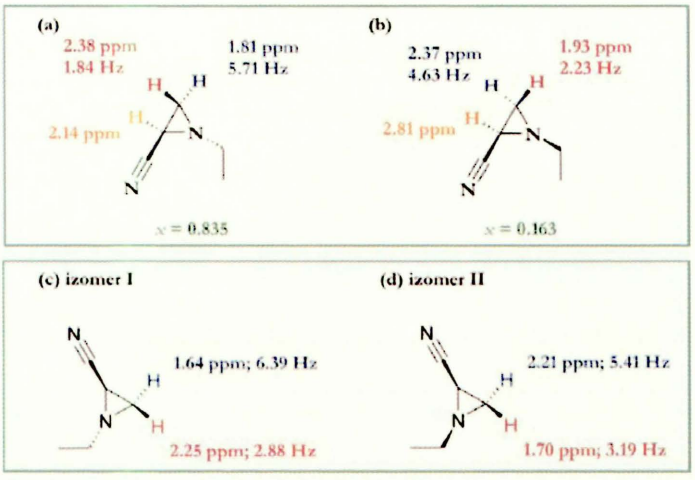


Rys. 170. Fragmenty wybranych widm z serii NOE wykonanych dla azirydyny **34**. Strzałkami zaznaczyłam naświetlane sygnały, kolorem żółtym zaznaczyłam sygnały izomeru I, zaś kolorem niebieskim sygnały izomeru II.

By potwierdzić taką identyfikację struktur I i II azirydyny **34**, przeprowadziłam odpowiednie obliczenia dla obu izomerów *cis* i *trans*, w każdym przypadku uwzględniając po trzy rotamery wynikające z rotacji wokół wiązania N-CH_2CH_3. Ważone wartości przesunięć chemicznych dla atomów H2, H3, oraz wartości stałych sprzężenia ^3J zestawiłam na rysunku 171a i 171b. Obliczone parametry δ i stałe ^3J charakteryzujące izomer widoczny na Rys. 171a wpisują się w trend typowy dla struktur posiadających budowę *trans*, tzn. większej wartości δ odpowiada mniejsza wartość ^3J i odwrotnie. Z kolei wartości parametrów MRJ izomeru drugiego (Rys. 171b) sugerują, że charakteryzuje się on budową *cis*. Sumaryczny ułamek molowy dla formy *trans* wynosi 0.835, natomiast dla formy *cis* 0.163. Zakładając, że izomer *trans* jest uprzywilejowany i to on występuje w większości, obliczenia potwierdzają wcześniejszą identyfikację izomerów dokonaną na podstawie

http://www.rcin.org.pl

parametrów eksperymentalnych MRJ. Porównując wartości eksperymentalne (Rys. 171c, i 171d) z teoretycznymi (Rys. 171a i 171b), można zauważyć między nimi różnice, zarówno w wielkościach przesunięć chemicznych, jak i stałych ^3J. Zachowane są jednak tendencje zmian pomiędzy tymi parametrami.



Rys. 171. Obliczone parametry MRJ dla azirydyny **34** (przesunięcia chemiczne $\delta(^1H)$ i stałe sprzężenia $^3J(^1H\text{-}^1H)$) z uwzględnieniem populacji rotamerów dla izomerów *trans* (a) i *cis* (b) oraz wybrane parametry eksperymentalne $\delta(^1H)$ i ^3J dla rzeczywistych struktur (c) i (d).

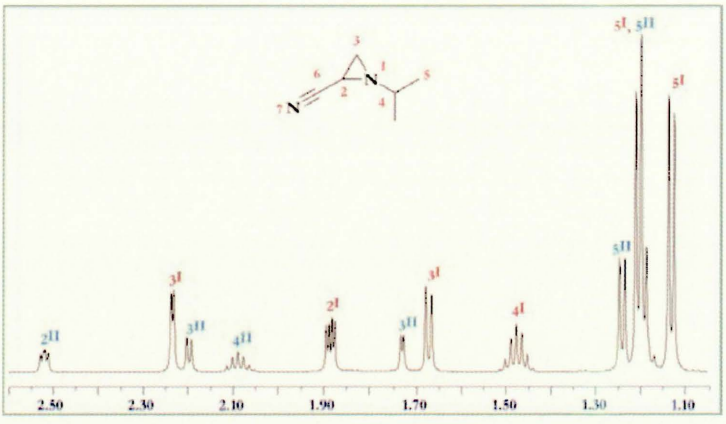
Podsumowując, wyniki obliczeń potwierdzają, że izomer I odznacza się budową *trans*, natomiast izomer II posiada budowę *cis*. Wartości przesunięć chemicznych opisujące obydwie formy azirydyny zestawiłam w tabeli 40, znajdują się tam parametry zmierzone dla widm cieczowych, a także dla azirydyny w stanie czystym (neat).

*Azirydyna **35***

Azirydyna **35** występuje w stanie czystym (ciekłym), podobnie jak poprzedni ligand, w postaci dwóch form (Rys. 172). Objawia się to obecnością na widmach MRJ dwóch zestawów sygnałów. W tabeli 40 zebrałam wartości δ charakteryzujące ligand. Spośród wszystkich sygnałów opisujących azirydynę, nie udało mi się jedynie przypisać (na podstawie widm MRJ) odpowiednim formom sygnałów pochodzących od atomów węgla C5, co jest wynikiem ich bliskiego sąsiedztwa (21.5, 21.7, 21.8 i 21.9 ppm). Na podstawie intensywności tych sygnałów (dalsza część tekstu) przypuszczam jednak, że piki przy 21.5 i 21.7 ppm należy przyporządkować formie I azirydyny, natomiast sygnały znajdujące się przy 21.8 i 21.9 ppm przynależą do formy II. Taka interpretacja znalazła potwierdzenie w obliczeniach wykonanych dla tego liganda (opis dalej). Na widmie ^{15}N MRJ azirydyny w stanie czystym widoczny jest tylko jeden sygnał charakteryzujący azirydynowy atom azotu (obu form), znajdujący się przy -331.7 ppm. Przyczyna jest prawdopodobnie podobna do wyżej wymienionej – sygnały odpowiadające obu formom charakteryzują się zbliżonymi położeniami, więc w efekcie następuje ich nałożenie. Forma I występuje w dwukrotnie większej ilości w stosunku do formy II. Analogicznie więc do liganda **34** przypuszczałam, że izomer I posiada budowę *trans*, zaś izomer II charakteryzuje się budową *cis*. Odczytane z widma ^1H wartości przesunięć chemicznych i wicynalnych stałych sprzężenia dla atomów wodoru grupy CH_2(3)

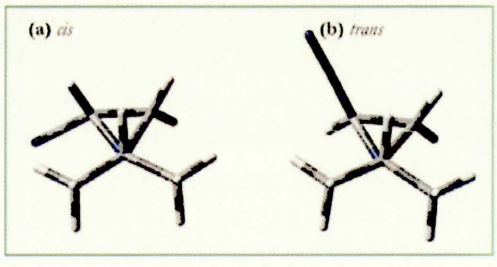
http://www.rcin.org.pl

potwierdzają to przypuszczenie (Rys. 174c i 174d). Dla izomeru I parametry te tworzą następujące pary: 1.67 ppm i 6.47 Hz oraz 2.24 ppm i 2.90 Hz. Widać zatem, że mniejszej wartości δ przyporządkowana jest większa wartość ^3J i odwrotnie. Przemawia to za tym, że izomer I ma budowę *trans*. W przypadku formy II większa wartość przesunięcia chemicznego zestawiona jest również z większą wartością stałej sprzężenia (2.21 ppm, 5.25 Hz), natomiast mniejsza wartość δ z mniejszą ^3J (1.73 ppm, 3.30 Hz) co sugeruje, że forma II posiada budowę *cis*.



Rys. 172. Widmo ^{1}H MRJ azirydyny **35** (I i II oznaczają dwie formy azirydyny).

Taką budowę izomerów I i II potwierdzają również wyniki obliczeń. Łącznie zoptymalizowałam sześć struktur: trzy konformery izomeru *trans* i trzy konformery izomeru *cis*. Obliczenia energii cząsteczek wykazały, że w tym przypadku istotne znaczenie mają tylko dwie formy: *cis* i *trans* (0.334:0.662), każda składająca się tylko z jednego rotameru (Rys. 173a i 173b). Udział pozostałych rotamerów form *cis* i *trans* jest niewielki, charakteryzujące je populacje są rzędu 10^{-3} i 10^{-4}.



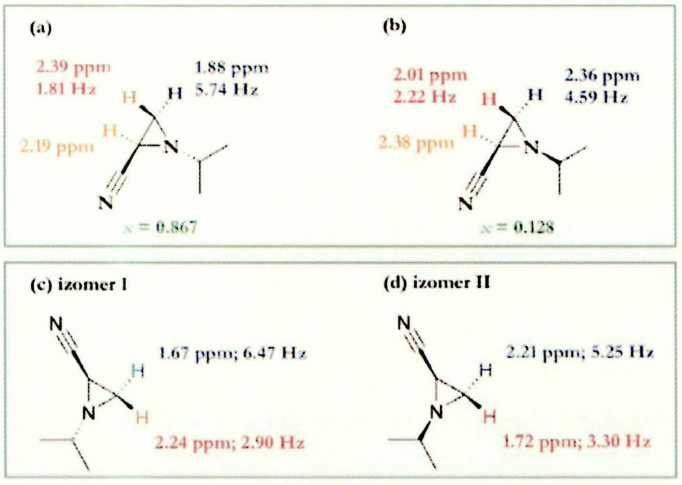
Rys. 173. Główne rotamery izomerów *cis* (a) i *trans* (b) azirydyny **35**.

Interesującego potwierdzenia istnienia tylko jednego rotameru dostarcza porównanie eksperymentalnych i obliczonych wartości przesunięć chemicznych δ(^{13}C). Obliczenia wskazują, że dla struktur pokazanych na Rys. 173 różnice przesunięć chemicznych δ(^{13}C) obu grup metylowych nie powinny być większe niż 0.2 ppm, podczas gdy dla pozostałych rotamerów różnice te wynoszą od 8 do około 13 ppm. Eksperymentalne wartości δ(^{13}C) dla atomów C5 wynoszą odpowiednio 21.5 i 21.7 ppm (forma I) oraz 21.8 i 21.9 ppm (forma II). Zatem rzeczywiste różnice w położeniach sygnałów są rzeczywiście rzędu 0.2 ppm.

Na Rys. 174a i 174b zestawiłam obliczone wartości parametrów δ(^{1}H) i ^3J głównych rotamerów form *cis* i *trans* azirydyny **35**, przestawionych wyżej. Sumaryczny ułamek molowy izomeru *trans*

http://www.rcin.org.pl

wynosi 0.867, natomiast formy *cis* 0.128. Analiza parametrów MRJ potwierdza, że izomer występujący w przewadze ma budowę *trans*, natomiast forma będąca w mniejszości jest izomerem *cis*.



Rys. 174. Obliczone parametry MRJ dla azirydyny **35** (przesunięcia chemiczne $\delta(^1H)$ i stałe sprzężenia $^3J(^1H\text{-}^1H)$) z uwzględnieniem populacji rotamerów dla izomerów *trans* (a) i *cis* (b) oraz wybrane parametry eksperymentalne $\delta(^1H)$ i ^3J dla rzeczywistych struktur (c) i (d).

4.3. Addukty azirydyn 31–33 z tetraoctanem rodu(II)

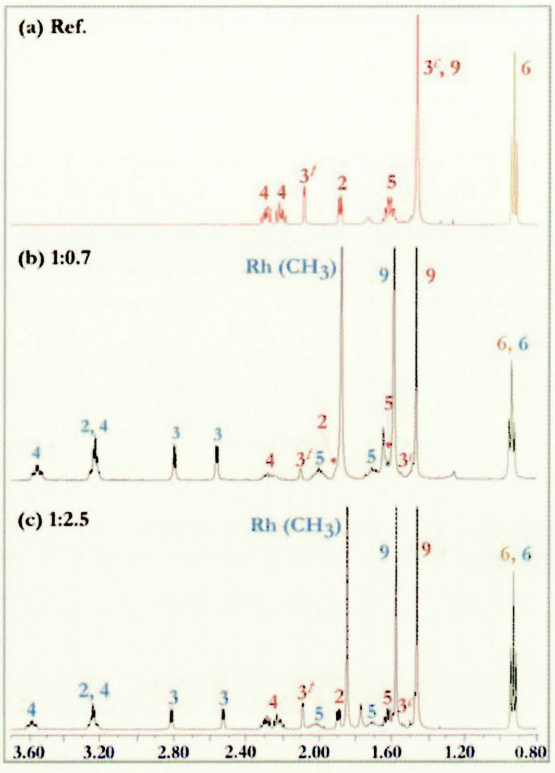
*Kompleksowanie azirydyny **31***

Podział azirydyn na dwie grupy: **31**, **32** i **33** oraz **34** i **35** zostanie zachowany podczas omawiania ich kompleksów z poszczególnymi solami rodu(II). Na przykładzie liganda **31** omówię dokładnie proces kompleksowania z tetraoctanem rodu(II) oraz towarzyszące mu efekty, a następnie przejdę do scharakteryzowania adduktów azirydyn **32** i **33**. Na końcu omówię kompleksy pochodnych cyjankowych.

Na widmach ^1H i ^{13}C MRJ mieszaniny liganda **31** i tetraoctanu rodu(II) widoczne są dwa zestawy sygnałów (Rys. 203b). Jeden z nich pochodzi od adduktu, natomiast drugi od nieskompleksowanej azirydyny, a więc wymiana liganda jest wolna w skali czasu MRJ, pomimo pomiaru w temperaturze pokojowej (303 K). Stosunek adduktu do nieskompleksowanej azirydyny wynosi 1:0.3 w mieszaninie o stechiometrii 1:0.7 i w trakcie dalszego miareczkowania stopniowo wzrasta, aż ostatecznie w próbce 1:2.5 proporcja ta wynosi 1:2. Integracja sygnałów związanego liganda i sygnału CH_3 soli dirodowej wskazuje na formowanie się adduktu 1:1, tzn. kompleksu, w którym do jednej cząsteczki soli dirodowej przyłączona jest jedna cząsteczka azirydyny (Rys. 158a). Proporcja soli dirodowej do skompleksowanego do niej liganda nieznacznie zmienia się w trakcie miareczkowania i dla próbki o stechiometrii 1:2.5 wynosi ostatecznie 1:1.3, przy czym zachowany jest niebieskozielony kolor próbek. Bezpośrednio po dodaniu azirydyny do roztworu (w probówce MRJ), na powierzchni tworzy się warstwa koloru czerwonego, sugerująca formowanie się adduktu 1:2, jednak po zamieszaniu całej próbki czerwona warstwa znika, co wskazuje na rozpad tego kompleksu. W trakcie miareczkowania następują nieznaczne zmiany w widmie kompleksu (zmiany $\Delta\delta$, Tab. 42), niezmienione pozostają natomiast sygnały wolnego liganda. Należy tu przypomnieć, że octan rodu jest słabo rozpuszczalny w chloroformie, rozpuszcza się w trakcie kompleksowania i w

http://www.rcin.org.pl

roztworze istnieje praktycznie jedynie w formie związanej z ligandem. Rzeczywisty skład próbki zależy w dużym stopniu od równowagi pomiędzy roztworem i osadem, a więc nie musi być zgodny z ilością dodanego reagenta.



Rys. 175. Fragmenty wybranych widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i liganda **31** o proporcjach 1:0.7 (b) i 1:2.5 (c), zestawione z widmem odniesienia wolnej azirydyny (a). Kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały pochodzące od wolnego liganda, zaś kolorem niebieskim sygnały adduktu. Indeksy *c* i *t* oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

W trakcie wcześniejszych prac nad kompleksami amin o różnej rzędowości [83] obserwowano podobne zjawisko: w podobnych warunkach eksperymentalnych trzeciorzędowe aminy miały tendencję do tworzenia z tetraoctanem rodu(II) kompleksów o stechiometrii 1:1. Kontakt ze stężonym roztworem liganda powodował przejściowe tworzenie czerwono zabarwionych kompleksów o stechiometrii 1:2. Aminy pierwszo- i drugorzędowe dawały dwa rodzaje adduktów: 1:1 i 1:2. Typowym zjawiskiem w przypadku adduktów amin z Rh_2AcO_4 była szybka wymiana liganda w skali czasu MRJ, na widmie nie obserwowano odrębnych sygnałów wolnego liganda i kompleksu ani kompleksów o różnej stechiometrii. Obniżenie temperatury pomiaru (do około 230 K) powodowało zazwyczaj poszerzenie sygnałów. O obecności wyłącznie jednego adduktu w mieszaninie wnioskowano na podstawie widm UV-Vis. Wyjątkiem była chinuklidyna, ligand ten tworzył z Rh_2AcO_4 kompleksy o stechiometrii 1:1 i 1:2, które były możliwe do zaobserwowania na widmach MRJ w obniżonej temperaturze. Właściwości adduktów soli rodu z aminami są szczegółowo omówione w części literaturowej pracy.

Zmiana przesunięcia chemicznego atomu azotu $\Delta\delta(^{15}N)$ wynosi -27.1 ppm dla mieszaniny o proporcjach 1:0.7 (Tab. 42) i niezaprzeczalnie wskazuje na istnienie wiązania pomiędzy azirydynowym atomem azotu i atomem rodu. Położenie sygnału ^{15}N ulega tak dużej zmianie,

http://www.rcin.org.pl

zarówno w skutek samego powstania wiązania, jak i zmiany konformacji pierścienia azirydynowego, będącej następstwem formowania się adduktu. Powyższy wynik jednoznacznie wskazuje na kompleksowanie przez atom azotu, a nie atom tlenu grupy karbonylowej. Dodatkowo nadmiar wolnego liganda w mieszaninie (a więc i niezwiązanego z rodem aminowego atomu azotu) wyklucza z dużym prawdopodobieństwem obecność kompleksu „potrójnego" z dwoma fragmentami dirodowymi, jednym związanym przez atom azotu, i drugim związanym przez tlen. Następnym argumentem jest ujemna wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ dla atomu karbonylowego (patrz niżej). Wartość ta w przypadku kompleksowania poprzez karbonylowy atom tlenu w innych modelowych związkach była dodatnia i wynosiła od +6 do +12 ppm [221]. Kompleksowanie wpływa również na zmiany położeń sygnałów pozostałych atomów cząsteczki azirydyny.

Analiza parametrów δ i Δδ dla ***31***-Rh_2AcO_4

W tabeli 42 zestawiłam wartości δ oraz Δδ [ppm] charakteryzujące addukt **31**-Rh_2AcO_4. Wartości pochodzące od nieskompleksowanego liganda pominęłam. Tworzenie kompleksu ma największy wpływ na sygnały atomów wodoru w pozycjach 2 i 3, co objawia się największymi zmianami ich przesunięć chemicznych. Wartości $\Delta\delta(^1H)$ dla pierścieniowych atomów wodoru wynoszą odpowiednio: 1.36 ppm dla atomu H2 oraz 0.49 i 1.34 ppm dla atomów H3. Protony grupy CH_2(3) zidentyfikowałam za pomocą eksperymentu Overhausera, którego wyniki zostały omówione poniżej. Kluczowe dla identyfikacji było zjawisko przeniesienia nasycenia, występujące pomiędzy sygnałami adduktu i liganda (patrz niżej, Rys. 176).

	1:0.7	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
1	-370.3 (-27.1)	-	-	-	-
2	~3.24 (~1.36) [38.4 (0.5)]	~3.25	~3.25	~3.25	~3.24 (~1.36) [38.0 (0.1)]
3	2.57^t (0.49), 2.80^c(~1.34) [36.8 (2.5)]	2.54^t 2.79^c	2.53^t 2.81^c	2.52^t 2.80^c	2.53^t (0.45), 2.80^c (~1.34) [36.7 (2.4)]
4	3.24, 3.55 [56.1 (-6.5)]	3.23, 3.56	3.24, 3.56	3.24, 3.56	3.24, 3.57 [56.0 (-6.6)]
5	1.71 (0.10), 1.98 (0.37) [21.2 (-1.4)]	~1.70 1.99	~1.70 2.00	~1.70 2.01	1.70 (0.09), 2.10 (0.49) [21.3 (-1.3)]
6	0.93 (0.01) [11.4 (-0.3)]	0.93	0.93	0.92	0.92 (0.00) [11.5 (-0.2)]
7	[167.8 (-2.3)]	-	-	-	[168.2 (-1.9)]
8	[82.2 (1.0)]	-	-	-	[82.0 (0.8)]
9	1.58 (0.12) [28.0 (0.1)]	1.58	1.58	1.57	1.58 (0.12) [28.0 (0.1)]

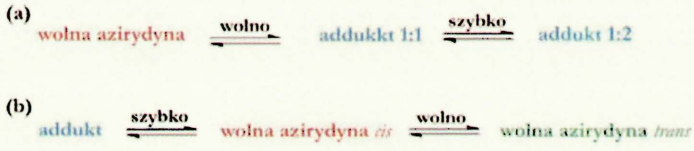
Tab. 42. Wartości przesunięć chemicznych ^1H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wybrane wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **31**-Rh_2AcO_4 [ppm]. Indeksy *c* i *t* oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

Pozycja multipletów charakteryzujących grupy CH_2(5) i CH_3(6) nie ulega znacznym zmianom w porównaniu z wolnym ligandem, nie mniej utworzenie wiązania z atomem rodu powoduje zróżnicowanie protonów grupy metylenowej CH_2(5), nie występujące wcześniej na widmie ^1H wolnej azirydyny. Na widmie kompleksu widoczne są dwa multiplety charakteryzujące te atomy: przy 1.71 i 1.98 ppm. Obecność sygnału odpowiadającego protonom grupy metylowej CH_3(6) jest wynikiem nałożenia się multipletów pochodzących, zarówno od adduktu, jak i nieskompleksowanej azirydyny. Kompleksowanie przejawia się również zmianą przesunięć chemicznych sygnałów ^{13}C (rzędu kilku ppm). Największej zmianie ulega pozycja sygnału atomu węgla C4, który przesuwa się

http://www.rcin.org.pl

aż o -6.5 ppm. Zmiany $\Delta\delta(^{13}C)$ dla pozostałych pików węglowych są już znacznie mniejsze (Tab. 42), choć warto wyróżnić karbonylowy atom węgla, dla którego $\Delta\delta$=-2.3 ppm, a także pierścieniowy atom węgla C3, którego sygnał zmienia położenie o +2.5 ppm. Wartość zmiany przesunięcia chemicznego sygnału drugiego z pierścieniowych atomów węgla C2 jest niewielka i wynosi tylko +0.5 ppm.

Powyższe wartości $\Delta\delta$ dotyczą kompleksu o stechiometrii 1:1 (próbka 1:0.7). Jak wspomniałam, w trakcie dalszego miareczkowania stosunek skompleksowanego liganda do soli rodu nieznacznie zwiększa się, występują też niewielkie zmiany położeń sygnałów kompleksu, podczas gdy podobnych zmian dla sygnałów liganda nie obserwuje się. Efekty te występują jeszcze wyraźniej w przypadku azirydyny **32** (opis poniżej). Zjawiska te można wyjaśnić istnieniem innych równowag w roztworze. Pierwszą możliwością jest powstawanie niewielkich ilości kompleksu o stechiometrii 1:2 w mieszaninie i szybka wymiana liganda pomiędzy kompleksami, przy jednoczesnej wolnej wymianie liganda z kompleksem (Schemat 4a). Druga możliwość to istnienie wolnej wymiany pomiędzy azirydynami *trans* (forma preferowana) i *cis* oraz szybkiej wymiany azirydyna *cis*-addukt (Schemat 4b). To drugie wyjaśnienie jest zgodne z wynikami poprzednich badań, w których w większości przypadków obserwowano w temperaturze pokojowej szybką wymianę liganda aminowego z kompleksem Rh_2AcO_4. Szybkością decydującą w moim przypadku byłaby szybkość przemiany konformacyjnej azirydyn, a nie szybkość tworzenia kompleksu. Za drugim mechanizmem przemawiają również wyniki uzyskane dla azirydyn **34** i **35**, opisane w dalszej części rozdziału.

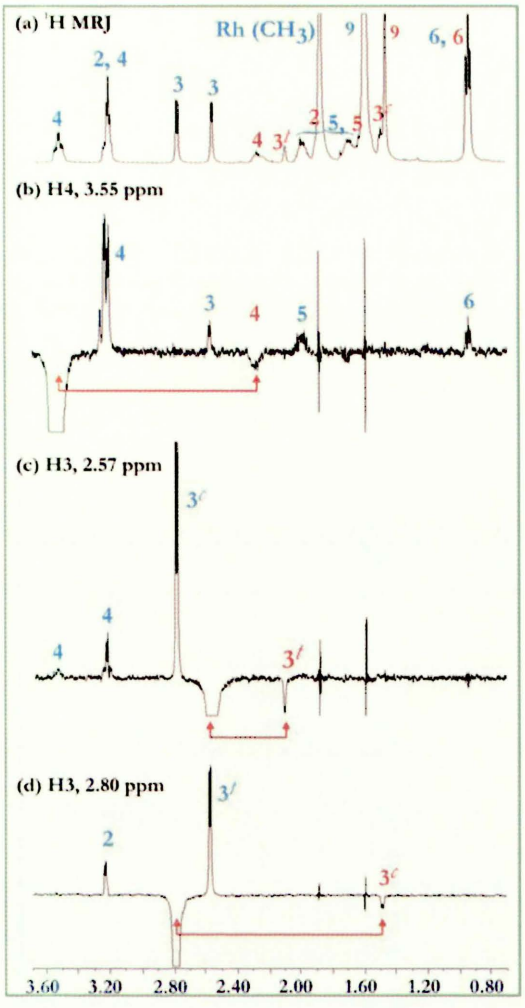


Schemat 4. Możliwe równowagi występujące w roztworze tetraoctanu rodu(II) i azirydyny **31**.

*Eksperyment Overhausera dla **31**-Rh_2AcO_4*

W celu określenia budowy przestrzennej kompleksu **31**-Rh_2AcO_4 zmierzyłam dla próbki 1:0.7 (a więc dla adduktu o stereochemii 1:1) widma NOE. Wybrane eksperymenty przedstawiłam na Rys. 176. Na widmach NOE zaznaczone jest również przeniesienie nasycenia występujące pomiędzy adduktem i ligandem (strzałki w kolorze czerwonym): naświetlenie danego sygnału kompleksu powoduje inwersję odpowiadającego mu sygnału w wolnym ligandzie. Zjawisko przeniesienia nasycenia pozwoliło na jednoznaczną identyfikację sygnałów atomów grupy CH_2(3) w kompleksie, na podstawie przypisanych sygnałów liganda: multiplety przy 2.80 i 2.57 ppm pochodzą odpowiednio od atomów wodoru w pozycji *cis* i *trans* w stosunku do atomu H2 (Tab. 42). W kompleksie zachowana jest więc relacja $^3J_{cis} > {}^3J_{trans}$ (patrz dalsza część tekstu).

http://www.rcin.org.pl

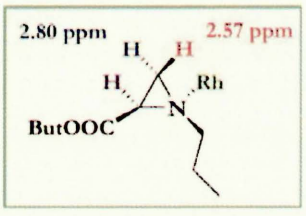


Rys. 176. Fragmenty najważniejszych widm NOE wykonanych dla mieszaniny Rh_2AcO_4 i azirydyny **31** o proporcjach 1:0.7. (a) Widmo ^{1}H MRJ, (b, c, d) widma przedstawiające eksperymenty, gdzie naświetlone zostały sygnały H4 oraz H3. Kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały wolnego liganda, zaś kolorem niebieskim sygnały adduktu. Czerwone strzałki ilustrują zjawisko przeniesienia nasycenia występujące pomiędzy ligandem i addduktem **31**-Rh_2AcO_4. Indeksy *c* i *t* oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

Interpretacja efektów Overhausera w przypadku **31**-Rh_2AcO_4 jest utrudniona ze względu na nałożenie się kluczowego sygnału atomu wodoru H2 z sygnałem jednego z atomów wodoru w pozycji 4. Według mnie jednak wyniki te należy interpretować w następujący sposób:
Naświetlanie jednego z multipletów grupy CH_2(4) (3.55 ppm, Rys. 176b) daje odpowiedź sygnału jednego z atomów wodoru H3 pierścieniowej grupy CH_2, położonego przy 2.57 ppm, oraz (prawdopodobnie) drugiego multipletu pochodzącego od grupy CH_2(4) znajdującego się przy około 3.2 ppm. Nie można tego stwierdzić z całą pewnością ze względu na nałożenie sygnału atomu H4 z sygnałem atomu H2, można jedynie przypuszczać, że tak w rzeczywistości jest. Eksperyment odwrotny, tzn. naświetlanie sygnału H3 przy 2.57 ppm (Rys. 176c) powoduje reakcję multipletów grupy CH_2(4): przy 3.55 ppm i prawdopodobnie przy około 3.2 ppm (ten ostatni wynik ponownie jest niejednoznaczny z powodu nakładania się sygnałów). Brak jest natomiast reakcji multipletu przy 3.55 ppm podczas naświetlania drugiego sygnału H3 (2.80 ppm, Rys. 176d). Występuje tu również

http://www.rcin.org.pl

reakcja sygnału znajdującego się przy ~3.2 ppm, ale prawdopodobnie w tym przypadku reaguje multiplet pochodzący od atomu wodoru H2, na co wskazuje inny kształt tego sygnału w porównaniu do sygnałów widocznych w tym miejscu na widmach (b) i (c).
Nawet jeśli pominąć niejednoznaczne wyniki związane z multipletem przy około 3.2 ppm, można na podstawie eksperymentu NOE umieścić podstawnik propylowy oraz jeden z atomów wodoru metylenowej grupy 3 (2.57 ppm) po tej samej stronie płaszczyzny pierścienia azirydyny. Wszystko to wskazywałoby na powstawanie diastereoizomeru o strukturze przedstawionej na Rys. 177. Wartości stałych sprzężenia odczytane z widma ^{1}H dla protonów grupy CH_2(3) wynoszą: $^3J_{trans}$=4.5 Hz dla sygnału przy 2.57 ppm i $^3J_{cis}$=5.8 Hz dla sygnału przy 2.80 ppm. Zachowana jest zatem relacja $^3J_{cis}>{}^3J_{trans}$. Parametry te zestawione są ze sobą na zasadzie: większe δ-większa ^3J oraz mniejsze δ-mniejsza ^3J, a więc w sposób charakterystyczny dla wolnej azirydyny o budowie *cis*. Sugeruje to, że w kompleksie znajduje się cząsteczka azirydyny o konfiguracji *cis*, a sam kompleks – zgodnie z regułami Cahna-Ingolda-Preloga – ma konfigurację *trans*. Zatem proces kompleksowania wymusza zmianę konfiguracji na atomie azotu azirydyny (z *trans* na *cis*), występującej w stanie wolnym wyłącznie w postaci izomeru *trans*.



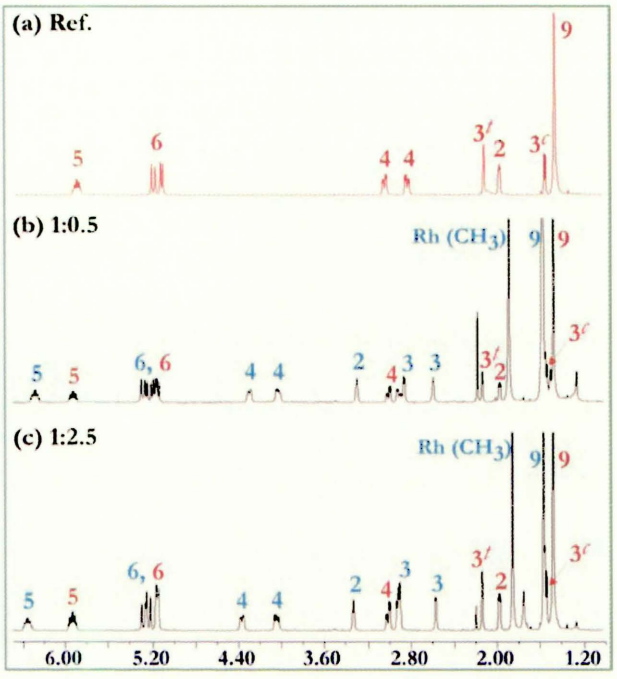
Rys. 177. Addukt **31**-Rh_2AcO_4 o budowie *trans*.

*Kompleksowanie azirydyn **32** i **33***

Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku azirydyn **32** i **33**. Na widmach MRJ mieszanin widoczne są po dwa zestawy sygnałów charakteryzujące odpowiednio addukt i nieskompleksowany ligand (Rys. 178 i 179). Preferowaną strukturą w obu przypadkach (podobnie jak wyżej) jest również kompleks 1:1, co można stwierdzić na podstawie integracji odpowiednich sygnałów. Potwierdza to zatem poprzednie obserwacje, że trzeciorzędowe aminy generalnie niechętnie tworzą kompleksy o stechiometrii 1:2. W trakcie miareczkowania proporcja soli dirodowej do skompleksowanej azirydyny zmienia się, aż ostatecznie w próbce 1:2.5 wynosi ok. 1:1.4. Na widmie adduktu następują również niewielkie zmiany przesunięć chemicznych, szczególnie wyraźne w przypadku kompleksu azirydyny **32**.
Dla adduktu **32**-Rh_2AcO_4 zmiana przesunięcia chemicznego atomu azotu w mieszaninie 1:0.5 wynosi -26.1 ppm. Taka wartość tego parametru przemawia za istnieniem wiązania pomiędzy atomem azotu i solą rodu(II). Ten fakt oraz stechiometria kompleksu wynikająca z intensywności integralnej sygnałów raczej wykluczają możliwość kompleksowania poprzez wiązanie podwójne lub grupę estrową. W przypadku ostatniej próbki (ilość dodanych reagentów 1:2.5, proporcja soli rodu do skompleksowanej azirydyny 1:1.4) $\Delta\delta(^{15}N)$ znacznie się zmniejsza (do wartości -17.3 ppm). Wynik ten jest silnym argumentem przemawiającym za istnieniem „ukrytej" równowagi w mieszaninie i „niewidocznego" składnika (Rys. 157), bądź też niewielkich ilości adduktu 1:2 lub izomeru *cis* azirydyny **32**. Wartość $\Delta\delta(^{15}N)$ dla kompleksu 1:2 jest zazwyczaj mniejsza o kilka ppm od $\Delta\delta(^{15}N)$ dla kompleksu 1:1 [83].

http://www.rcin.org.pl

Nie dysponuję niestety wartością $\Delta\delta(^{15}N)$ dla adduktu azirydyny **33**. Próby rejestracji widm $^{15}N\{^1H\}$ HMBC zakończyły się niepowodzeniem, jednak nie wyklucza to kompleksowania przez azirydynowy atom azotu. Potwierdzają to głównie widma NOE, które omówię w dalszej kolejności, a także wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ charakteryzujące addukt **33**-Rh_2AcO_4.



Rys. 178. Fragmenty wybranych widm ^1H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i liganda **32** o proporcjach 1:0.5 (b) i 1:2.5 (c), w zestawieniu z widmem odniesienia azirydyny (a). Kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały wolnego liganda, zaś kolorem niebieskim sygnały adduktu. Indeksy *c* i *t* oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

Analiza paramenrów δ i ⊿δ dla ***32****-*Rh_2AcO_4 *i* ***33****-*Rh_2AcO_4

Analogicznie do adduktu liganda **31**, największe zmiany spowodowane kompleksowaniem i towarzyszącymi temu zjawisku efektami w pochodnych **32** i **33** obserwuje się dla sygnałów atomów w pozycjach 2, 3 i 4 (Tab. 43 i 44).

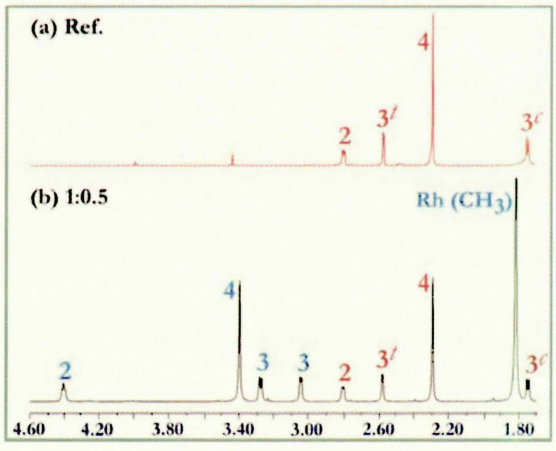
Dla adduktu **32**-Rh_2AcO_4 położenie sygnału jednego z atomów H3 zmienia się o około 0.5 ppm, natomiast drugiego o prawie 1.5 ppm (próbka 1:0.5); identyfikacja sygnałów przedstawiona jest poniżej (widma NOE). Zmiana pozycji sygnału atomu H2 wynosi 1.35 ppm. Sygnały atomów węgla w kompleksie ulegają większym przesunięciom, i tak na przykład wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ dla atomu C4 wynosi aż -6.1 ppm. O wiele mniejsze są zmiany przesunięć sygnałów atomów C2 i C3, które wynoszą odpowiednio +0.6 ppm oraz +2.6. Podobna tendencja zmian widoczna była w addukcie poprzednim, gdzie wartość $\Delta\delta(^{13}C)$ dla metinowego atomu węgla C2 wynosiła +0.5 ppm, natomiast dla metylenowego atomu C3 +2.5 ppm. Położenie sygnału karbonylowego atomu węgla zmienia się o -2.3 ppm. Dalsze miareczkowanie nie powoduje znaczących zmian w położeniach sygnałów charakteryzujących addukt **32**-Rh_2AcO_4 (Tab. 43).

http://www.rcin.org.pl

	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
1	-372.2 (-26.1)				-363.4 (-17.3)
2	3.30 (1.35) [38.6 (0.6)]	3.30	3.31	3.32	3.30 (1.35) [37.7 (-0.3)]
3	2.60^{t} (0.49), 2.86^{c} (1.34) [36.4 (2.6)]	2.56^{t}, 2.86^{c}	2.55^{t}, 2.87^{c}	2.55^{t}, 2.88^{c}	2.53^{t} (0.42), 2.87^{c} (1.35) [36.0 (2.2)]
4	4.04, 4.30 [56.6 (-6.1)]	4.02, 4.31	4.02, 4.33	4.03, 4.34	4.01, 4.32 [56.3 (-6.4)]
5	6.29 (0.37) [134.8 (0.4)]	6.31	6.33	6.34	6.34 (0.42) [135.5 (1.1)]
6	[118.1 (1.3)]	-	-	-	[117.6 (0.8)]
7	[167.5 (-2.3)]	-	-	-	[168.2 (-1.6)]
8	[82.4 (1.2)]	-	-	-	[82.0 (0.8)]
9	1.56 (0.10) [28.0 (0.0)]	1.55	1.55	1.55	1.54 (0.08) [28.1 (0.1)]

Tab. 43. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wybrane wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **32**-Rh_2AcO_4 [ppm]. Indeksy *c* i *t* oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

Również kompleksowanie w addukcie **33**-Rh_2AcO_4 w podobny sposób wpływa na zmianę położenia sygnałów atomów azirydyny (Rys. 179).



Rys. 179. Fragment widma ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i liganda **33** o stechiometrii 1:0.5 (b), w zestawieniu z widmem odniesienia azirydyny (a). Kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały wolnego liganda, zaś kolorem niebieskim sygnały adduktu. Indeksy *c* i *t* oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

Wartości Δδ(^{1}H) są rzędu 1 ppm, wyjątek stanowi tu atom wodoru H2, którego sygnał przesuwa się na widmie ^{1}H MRJ o 1.60 ppm. Jest to zdecydowanie większa zmiana położenia w porównaniu do wartości charakteryzujących analogiczne atomy wodoru w adduktach poprzednich azirydyn. Identyfikacja atomów wodoru grupy CH_2(3) opisana jest poniżej wraz z omówieniem widm NOE. W przypadku tego kompleksu widoczne jest również odwrócenie trendów zmian dotyczących położeń sygnałów pierścieniowych atomów węgla. We wcześniej omówionych kompleksach wartości Δδ(^{13}C) charakteryzujące atomy węgla C2 były mniejsze od wartości opisujących atomy węgla w pozycji 3. W tym wypadku jest odwrotnie. Zmiana przesunięcia chemicznego sygnału metinowego atomu węgla C2 wynosi -3.2 ppm, natomiast sygnału metylenowego atomu węgla C3 +0.7 ppm, ponadto parametr charakteryzujący atom węgla grupy CH ma wartość ujemną. Podobnie

http://www.rcin.org.pl

jak w przypadku adduktów tetraoctanu rodu(II) i azirydyn **31** i **32** najbardziej czuły na zmiany wywołane kompleksowaniem jest atom węgla podstawnika znajdującego się na atomie azotu, czyli w tym przypadku grupy metylowej, dla którego $\Delta\delta(^{13}C)$ wynosi -5.8 ppm. Dalsze miareczkowanie nie powoduje większych zmian na widmach MRJ (Tab. 44). Obserwuje się natomiast stopniowy wzrost ilości nieskompleksowanego liganda w stosunku do adduktu **33**-Rh_2AcO_4. W próbce o stechiometrii 1:0.5 stosunek ilości azirydyny w addukcie do azirydyny nieskompleksowanej wynosi 1:0.5. W mieszaninie o stechiometrii 1:1.5 proporcja ta wynosi już 1:2, natomiast w roztworze o stechiometrii 1:2 jest to już 1:3. W rozważaniach pominęłam parametry MRJ charakteryzujące podstawnik fenylowy, jako nieistotne dla analizy struktury całego adduktu. Wspomnę jedynie, że dla czwartorzędowego atomu węgla grupy fenylowej wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ wynoszą około 1.5 ppm, natomiast dla pozostałych atomów są rzędu dziesiątych części ppm.

	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
2	4.40 (1.60) [52.3 (-3.2)]	4.41	4.41	4.41	4.42 (1.60), [52.1 (-3.4)]
3	3.04^t (0.47), 3.27^c (1.53) [34.7 (0.7)]	3.04^t, 3.27^c	3.04^t, 3.27^c	3.04^t, 3.27^c	3.03^t (0.47), 3.27^c (1.53) [34.5 (0.5)]
4	3.39 (1.10), [40.2 (-5.8)]	3.40	3.40	3.40	4.41 (1.10), [40.1 (-5.9)]

Tab. 44. Wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C MRJ (nawiasy kwadratowe) oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **33**-Rh_2AcO_4 [ppm]. Indeksy *c* i *t* oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

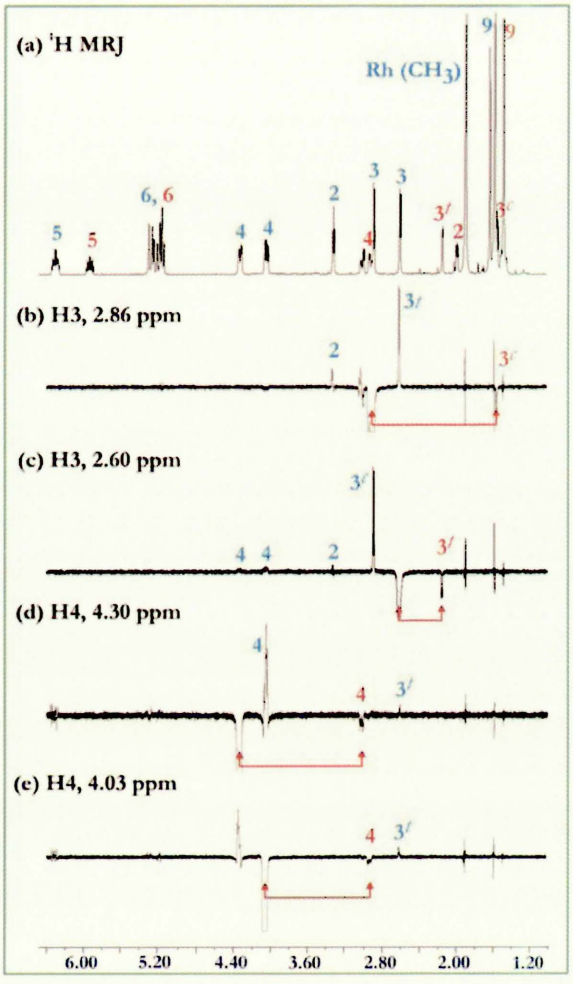
*Eksperyment Overhausera dla **32**-Rh_2AcO_4 i **33**-Rh_2AcO_4*

Do określenia budowy tworzących się kompleksów **32**-Rh_2AcO_4 i **33**-Rh_2AcO_4 zastosowałam również eksperyment Overhausera. Jako pierwsze omówię widma NOE wykonane dla adduktu azirydyny **32**.

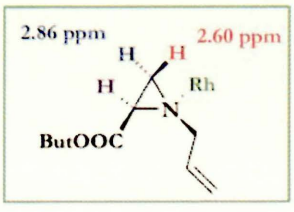
Na podstawie eksperymentów, w których naświetlone zostały sygnały protonowe metylenowej grupy CH_2 w pozycji 3, możliwe było zidentyfikowanie obydwu atomów wodoru tej grupy (Rys. 180b i 180c), dzięki zjawisku przeniesienia nasycenia występującemu pomiędzy adduktem i ligandem (zaznaczonego za pomocą czerwonych strzałek). Naświetlenie sygnału atomu H3 położonego przy 2.86 ppm powoduje równoczesną inwersję sygnału atomu H3 wolnego liganda, znajdującego się przy 2.52 ppm, który – jak wiadomo z wcześniejszych ustaleń – jest atomem usytuowanym w pozycji *cis* względem H2. Wniosek jest zatem następujący: naświetlany sygnał pochodzi również od atomu będącego w pozycji *cis* względem H2. Konkluzję tę równocześnie potwierdza widoczna na widmie odpowiedź sygnału metinowego atomu wodoru H2. Eksperyment, w którym naświetlony został sygnał drugiego atomu H3 (2.60 ppm) wskazuje, że znajduje się on w położeniu *trans* względem atomu H2. Na to naświetlenie reagują również multiplety atomów wodoru grupy CH_2(4), co pozwala umieścić je po tej samej stronie płaszczyzny pierścienia azirydynowego, po której znajduje się atom $H3^{trans}$. Omówione tutaj eksperymenty są wystarczające do zaproponowania budowy przestrzennej adduktu jako *trans* (Rys. 181). Zamieszczone na Rys. 180d i 180e dodatkowe widma potwierdzają zaproponowaną dla kompleksu **32**-Rh_2AcO_4 budowę. Zestawienie zatem powyższych spostrzeżeń potwierdza jeszcze raz, że addukt **32**-Rh_2AcO_4 jest diastereoizomerem *trans*. Analogicznie do wcześniej omówionego kompleksu, jednostka dirodowa zajmuje pozycję po przeciwnej stronie pierścienia azirydyny w stosunku do podstawnika estrowego.

http://www.rcin.org.pl

Przypuszczam, że jak w addukcie **31**-Rh_2AcO_4 kompleksowaniu ulega azirydyna *cis* (jej śladowe ilości widoczne są na widmie ^1H w postaci trzech sygnałów pochodzących od atomów H2, H3 i H4, Rys. 165a). Cząsteczka adduktu jako całość, zgodnie z regułami Cahna-Ingolda-Preloga, odznacza się budową *trans* (Rys. 181).



Rys. 180. Fragmenty najważniejszych widm NOE wykonanych dla mieszaniny Rh_2AcO_4 i azirydyny **32** o proporcjach 1:0.5. (a) Widmo ^1H MRJ, (b, c, d, e) widma przedstawiające eksperymenty gdzie naświetlone zostały sygnały atomów H3 oraz H4. Kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały wolnego liganda, zaś kolorem niebieskim sygnały adduktu. Czerwone strzałki ilustrują zjawisko przeniesienia nasycenia występujące pomiędzy ligandem i addduktem **32**-Rh_2AcO_4. Indeksy *c* i *t* oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.



Rys. 181. Struktura diastereoizomeru *trans* adduktu **32**-Rh_2AcO_4.

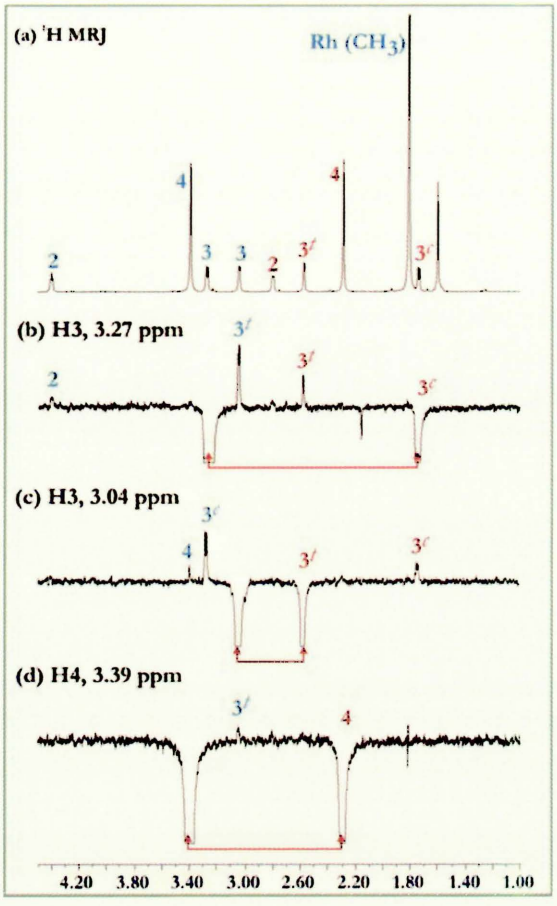
http://www.rcin.org.pl

W trakcie analizy widm NOE pojawia się jednak również pewna wątpliwość, związana z naświetlaniem sygnału metinowego atomu wodoru H2 (3.30 ppm), w efekcie którego nie obserwuje się jednoznacznej odpowiedzi sygnału atomu H3 przy 2.86 ppm. Wartości wicynalnych stałych sprzężenia odczytane z widma ^{1}H potwierdzają jednak dotychczasowe przypisanie, przy założeniu, że większa wartość odnosi się do atomu wodoru znajdującego się w pozycji *cis* względem H2 ($^3J_{cis}>{}^3J_{trans}$). Eksperymentalne wartości stałych sprzężenia wynoszą odpowiednio: $^3J_{cis}$=5.7 Hz dla sygnału atomu H3 przy 2.86 ppm i $^3J_{trans}$=4.7 Hz dla sygnału drugiego atomu H3, znajdującego się przy 2.60 ppm. Analogicznie do wcześniej omówionego przykładu (**31**-Rh_2AcO_4) tutaj również większej wartości stałej sprzężenia odpowiada większa wartość δ i odwrotnie, mniejszej ^3J odpowiada mniejsza δ, co potwierdza udział w kompleksowaniu izomeru *cis* liganda. Niestety, nie mogę porównać przesunięć chemicznych atomów H3 skompleksowanej azirydyny z wartościami charakteryzującymi wolny ligand *cis*, gdyż na widmie odniesienia widoczny jest tylko jeden sygnał grupy CH_2(3), znajdujący się przy 1.89 ppm (Rys. 165a) – pochodzi on od atomu *trans* względem atomu H2. Przypuszczalnie jednak, nie następuje tutaj zmiana odnośnie wielkości wartości δ(^{1}H) i podobnie jak w ligandzie (o budowie *cis*) większą wartość przesunięcia chemicznego obserwuje się dla sygnału atomu $H3^{cis}$, a mniejsza wartość δ charakteryzuje sygnał atomu $H3^{trans}$.

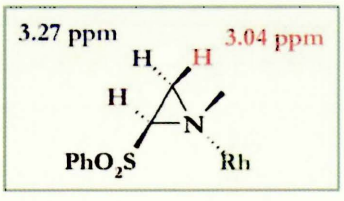
W przypadku adduktu **33**-Rh_2AcO_4 eksperyment NOE nie pozostawia żadnych wątpliwości co do jego budowy i jednoznacznie określa przestrzenne usytuowanie podstawników. Kluczowe dla określenia struktury eksperymenty przedstawia Rys. 182.

Na każdym z widm NOE widoczne jest zjawisko przeniesienia nasycenia występujące pomiędzy sygnałami adduktu i wolnego liganda. Naświetlenie sygnału atomu H3 znajdującego się przy 3.27 ppm (Rys. 182b) powoduje również odwrócenie multipletu charakteryzującego atom $H3^{cis}$ (1.74 ppm) w wolnej azirydynie. Widoczna na widmie odpowiedź sygnału atomu H2 potwierdza, że naświetlony multiplet pochodzi od atomu $H3^{cis}$. O tym, że drugi z atomów grupy CH_2(3) zajmuje pozycję *trans* względem H2 informuje eksperyment następny (Rys. 182c). Naświetlenie sygnału atomu $H3^{trans}$ powoduje również odpowiedź multipletu charakteryzującego protony grupy metylowej CH3(4). Na Rys. 182d przedstawiłam eksperyment, w którym naświetlony został sygnał tej grupy. Rezultat jest tu zgodny z widmem widocznym na rysunku poprzednim (182c). Z widm NOE wynika zatem jednoznacznie, że addukt **33**-Rh_2AcO_4 jest również diastereoizomerem *trans* (reguły Cahna-Ingolda-Preloga), w którym cząsteczka soli dirodowej znajduje się po przeciwnej stronie płaszczyzny pierścienia azirydyny w stosunku do podstawnika fenylosulfonowego (Rys. 183). Podobnie do wyżej omówionych adduktów kompleksowaniu ulega zatem azirydyna *cis*, ponieważ proces kompleksowania wymusza na cząsteczce liganda zmianę konfiguracji na atomie azotu. Fakt ten potwierdzają odczytane z widma ^{1}H parametry MRJ, δ(^{1}H) i ^3J. Wartości stałych sprzężenia charakteryzujące protony pierścieniowej grupy CH_2(3) odczytane z widma ^{1}H wynoszą odpowiednio: $^3J_{cis}$=6.05 Hz, $^3J_{trans}$=4.09 Hz (Rys. 183), przy założeniu, że $^3J_{cis}>{}^3J_{trans}$. Pierwsza z nich odpowiada atomowi wodoru, którego sygnał znajduje się przy 3.27 ppm, natomiast druga odnosi się do sygnału atomu położonego przy 3.04 ppm. Wartości te są zatem zgodne ze strukturą *trans* adduktu (i *cis* znajdującego się w nim liganda), oraz zaobserwowaną wcześniej prawidłowością mówiącą, że w przypadku azirydyny *cis* mniejszej wartości δ odpowiada mniejsza wartość stałej ^3J i odwrotnie, większej δ odpowiada większa stała ^3J.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 182. Fragmenty najważniejszych widm NOE wykonanych dla mieszaniny Rh_2AcO_4 i azirydyny **33** o proporcjach 1:0.5. (a) Widmo ^{1}H MRJ, (b, c, d) widma przedstawiające eksperymenty gdzie naświetlone zostały sygnały H3 oraz H4. Kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały wolnego liganda, zaś kolorem niebieskim sygnały adduktu. Czerwone strzałki ilustrują zjawisko przeniesienia nasycenia występujące pomiędzy ligandem i addduktem **33**-Rh_2AcO_4. Indeksy *c* i *t* oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.



Rys. 183. Struktura diastereoizomeru *trans* adduktu **33**-Rh_2AcO_4.

*Podsumowanie dla adduktów Rh_2AcO_4 i azirydyn **31–33***

Rezultaty kompleksowania azirydyn **31–33** z tetraoctanem rodu(II) są zgodne z wynikami obliczeń. Policzyłam wartości energii dla kilku zoptymalizowanych struktur adduktu 1:1 Rh_2AcO_4 i uproszczonej azirydyny *N*-metylowoestrowej (**IV-4-3**), w której podstawnik COO*t*-Bu zastąpiony został grupą $COOCH_3$. Najtrwalszy okazał się addukt o geometrii *trans* zbudowany z liganda o

http://www.rcin.org.pl

konfiguracji *cis*, w którym wiązanie z rodem tworzy się poprzez atom azotu. Porównanie energii tej struktury z energią izomeru zbudowanego z azirydyny o konfiguracji *trans* pokazuje, że jest ona trwalsza (różnica wynosi około 5 kcal/mol). Policzyłam również wartości energii dla adduktów, w których kompleksowanie zachodzi przez atom tlenu grupy karbonylowej (dla azirydyny *cis* jak i *trans*). Pomiędzy *N*-kompleksami i *O*-kompleksami różnica w poziomach energii wynosi co najmniej 10 kcal/mol, zatem addukty powstałe przez atom tlenu są energetycznie niekorzystne, co sprawia, że ich powstanie jest mało prawdopodobne.

4.4. Addukty azirydyn 34 i 35 z tetraoctanem rodu(II)

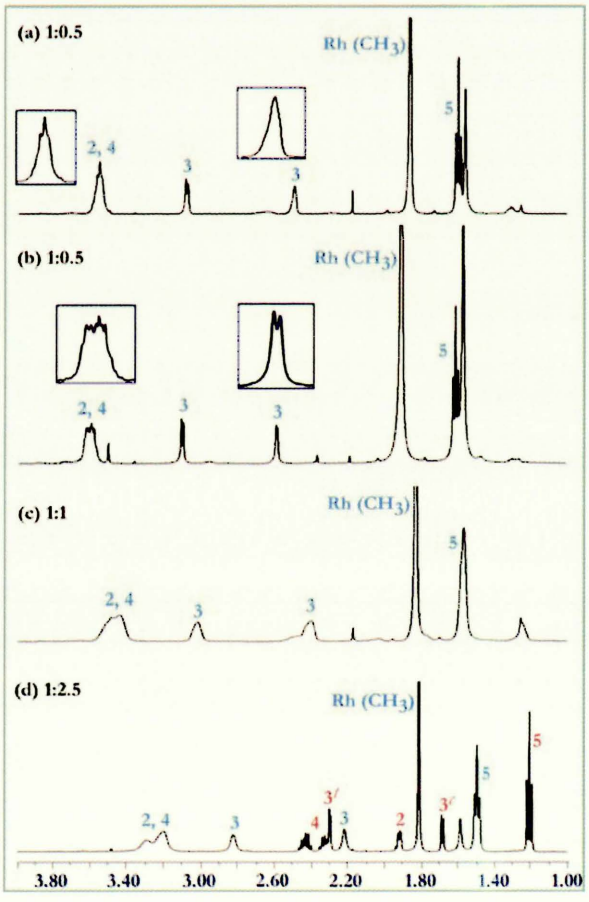
Przejdę teraz do omówienia kompleksów pochodnych **34** i **35** zawierających w pierścieniu podstawnik cyjankowy. Każda z tych azirydyn występuje w roztworze w postaci mieszaniny izomerów *cis* i *trans* występujących w porównywalnych ilościach (forma *trans* w niewielkiej przewadze). Inwersja struktury jest wolna w skali czasu MRJ, a na widmach widoczne są dwa zestawy sygnałów. Po zmieszaniu z solą dirodową ligandy zachowują się w podobny sposób. W przypadku azirydyny **34** obserwuje się na widmie sygnały adduktu, natomiast dalsze miareczkowanie powoduje pojawienie się multipletów nieskompleksowanego liganda (formy *trans*). Z kolei jeśli chodzi o azirydynę **35**, to sygnały wolnego liganda (izomeru *trans*) widoczne są obok sygnałów adduktu od początku miareczkowania (próbka 1:0.5).
W tabeli 45 zestawiłam wartości δ oraz Δδ(^{1}H i ^{13}C) dla kompleksu **34**-Rh_2AcO_4, natomiast w tabeli 46 umieściłam parametry charakteryzujące addukt **35**-Rh_2AcO_4. Wartości Δδ obliczyłam w odniesieniu do formy II (*cis*) wolnej azirydyny **34** oraz **35**, gdyż tylko taka ulega kompleksowaniu (opis niżej).

Podczas pomiarów MRJ adduktów azirydyn cyjankowych pojawiły się czynniki, które sprawiają, iż trudno jest dokładnie określić budowę powstających związków. Pierwszym z nich jest wytrącanie się osadu w trakcie całego miareczkowania (zarówno w przypadku liganda **34** jak i **35**). Najprawdopodobniej związki będące głównymi produktami kompleksowania wytrącają się z roztworów, w których pozostaje ich niewielka ilość, bądź też kompleksy o innej budowie. Widoczne na widmach ^{1}H sygnały pochodzące od kompleksów są poszerzone a zastosowanie obniżonej temperatury nie dało tu pozytywnych wyników (nastąpiło dalsze poszerzenie sygnałów). Ponadto widma próbek o tej samej stechiometrii różniły się między sobą – zjawisko to ilustrują rysunki 184a i 184b, na których przedstawione są fragmenty dwóch widm ^{1}H MRJ mieszaniny soli rodu(II) i liganda **34** w proporcji 1:0.5. Widmo (a) zostało wykonane podczas pomiarów miareczkowania, widmo (b) pochodzi z późniejszej serii widm NOE. Próbki użyte do obu pomiarów były oczywiście różne. Mieszaniny te charakteryzowały się porównywalnymi stężeniami, różniły się tylko sposobem przygotowania (próbka do eksperymentu NOE była odgazowywana, a więc chłodzona i ogrzewana a w przypadku miareczkowania pomiar był wykonywany natychmiast po zmieszaniu reagentów). Na widmach tych widoczne są różnice w wyglądzie sygnałów atomów H3 oraz multipletów pochodzących jednocześnie od atomów H2 i H4 (sygnały powiększone są w ramkach). Na widmie (b) możliwe jest odczytanie wartości wicynalnych stałych sprzężenia dla obydwu atomów wodoru H3, ponieważ sygnały występują w formie dubletów. W przypadku eksperymentu (a) ze względu na brak rozszczepienia sygnału przy 2.49 ppm niemożliwe jest to dla jednego z atomów H3. Ponadto w obrębie multipletu znajdującego się przy około 3.55 ppm na widmie (b) można rozróżnić dwa nakładające się sygnały (H2, H4), zaś na widmie (a) multiplet ten ma postać szerokiego sygnału bez uwidaczniającej się struktury.

http://www.rcin.org.pl

Kompleksowanie azirydyny ***34***

Integracja sygnałów widma ^{1}H mieszaniny Rh_2AcO_4 i liganda **34** o proporcjach 1:0.5 wskazuje na występowanie nadmiaru azirydyny w stosunku do tetraoctanu rodu(II) (Rys. 184a). Stosunek ilości soli dirodowej do związanego z nią liganda wynosi 1:1.4. Sugeruje to obecność adduktu o budowie 1:1 i wolnej azirydyny, bądź mieszaniny dwóch kompleksów 1:1 i 1:2, z których pierwszy występuje w przewadze. Wartość $\Delta\delta(^{15}N)$ wynosząca dla azirydynowego (aminowego) atomu azotu około -20 ppm jest bezpośrednim dowodem kompleksowania poprzez to centrum. Na widmie $^{15}N\{^1H\}$ HMBC brakuje niestety sygnału pochodzącego od cyjankowego atomu azotu, przez co nie można stwierdzić, czy jest on również zaangażowany w tworzenie wiązania z atomem rodu. Obliczenia, które wykonałam dla adduktu uproszczonej *N*-metyloazirydyny **IV-4-2** z grupą CN w pierścieniu pokazały jednak, że kompleksowanie przez grupę cyjankową powoduje powstanie produktu charakteryzującego się bardzo dużą energią (w porównaniu do adduktu powstałego poprzez atom aminowy). Powoduje to, że kompleksowanie przez to centrum jest mało prawdopodobne. Wyniki obliczeń opisałam w części eksperymentalnej pracy.



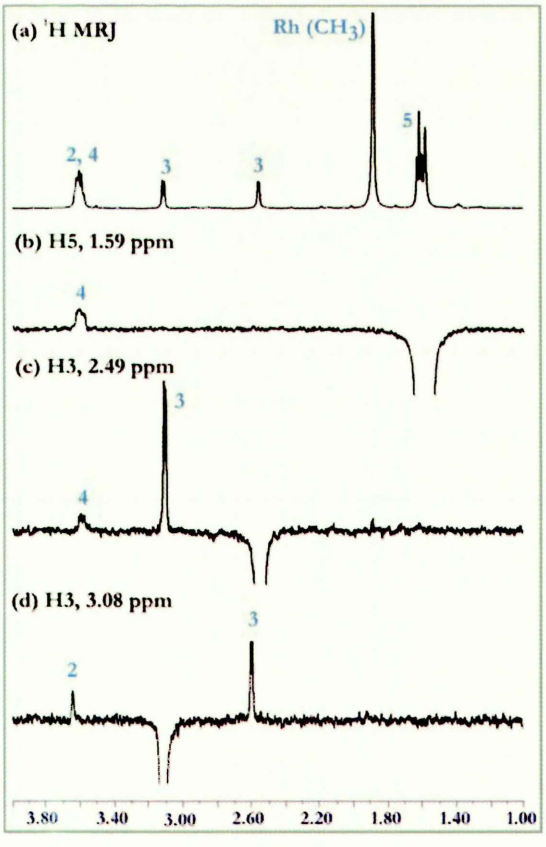
Rys. 184. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i azirydyny **34** o proporcjach 1:0.5 (a, b), 1:1 (c) oraz 1:2.5 (d). Widmo (b) pochodzi z serii eksperymentów NOE. Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały adduktu, zaś kolorem czerwonym sygnały wolnej azirydyny (izomeru *trans*). Indeksy *c* i *t* oznaczają odpowiednio pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu atomu H2 (w ramkach powiększyłam sygnały pochodzące od atomów H3 i H2/H4).

http://www.rcin.org.pl

Dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:1) powoduje znaczne poszerzenie sygnałów na widmie ^{1}H MRJ oraz zmiany ich przesunięć chemicznych, co świadczy o obecności w roztworze procesów równowagowych (Rys. 184c). Jednocześnie stosunek tetraoctanu rodu(II) do azirydyny zwiększa się i wynosi 1:1.7. Jest zatem teoretycznie możliwe równoczesne powstawanie pewnej ilości adduktu o budowie 1:2. Do końca miareczkowania proporcja ta (1:1.7) pozostaje niezmieniona. Począwszy od widma mieszaniny kolejnej, o stechiometrii 1:1.5, pojawiają się sygnały pochodzące od wolnej aminy, a dokładnie jej izomeru *trans*. Stosunek ilości adduktu do nieskompleksowanego liganda wynosi tu 1:0.8 i w trakcie dalszego miareczkowania ostatecznie ulega zmianie na 1:1.6 w próbce 1:2.5. Na widmach ^{1}H nie pojawiają się multiplety charakteryzujące izomer *cis* wolnej azirydyny.

Eksperyment Overhausera dla ***34***-Rh_2AcO_4

Chcąc określić budowę tworzącego się kompleksu wykonałam dla próbki 1:0.5 serię widm NOE przedstawionych na Rys. 185. Omówienie wyników pomiarów chciałabym rozpocząć od eksperymentu, w którym naświetlony został sygnał protonów H5 (widmo b). W efekcie naświetlenia otrzymałam odpowiedź pochodzącą od sygnału atomów wodoru H4. Z punktu widzenia ustalania budowy kompleksu eksperyment ten nie wnosi istotnych wiadomości. Ważny jest tutaj wygląd reagującego na naświetlenie sygnału, mającego postać szerokiego multipletu. Należy bowiem pamiętać, że na widmie ^{1}H MRJ występuje w tym miejscu nałożenie z sygnałem pochodzącym od atomu H2.

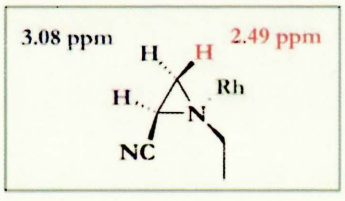


Rys. 185. Fragmenty wybranych widm z serii NOE dla adduktu **34**-Rh_2AcO_4 wykonanych dla próbki 1:0.5. (a) Widmo ^{1}H MRJ, (b, c, d) widma przedstawiające naświetlenie sygnałów atomów H5 i H3.

http://www.rcin.org.pl

Kolejno, w efekcie naświetlenia sygnału znajdującego przy 2.49 ppm, charakteryzującego jeden z atomów H3, uzyskałam wzmocnienie najprawdopodobniej sygnału atomów H4 (widmo c). Sygnał ten widoczny jest w postaci szerokiego multipletu, podobnie jak w eksperymencie poprzednim. Z kolei w efekcie naświetlenia drugiego sygnału atomu H3 (3.08 ppm, widmo d) dostaje się odpowiedź w postaci pseudo-singletu, który prawdopodobnie pochodzi od sygnału atomu H2. Pozwala to usytuować atomy H3 (3.08 ppm) i H2 po jednej stronie płaszczyzny pierścienia azirydyny, natomiast atom H3 (2.49 ppm) i podstawnik etylowy po stronie przeciwnej. Podsumowując, powstający addukt **34**-Rh_2AcO_4 jest adduktem *trans*, tzn. fragment dirodowy znajduje się po przeciwnej stronie pierścienia w stosunku do podstawników CN i Et (Rys. 186).

Odczytane z widma ^{1}H MRJ (Rys. 198b) wartości wicynalnych stałych sprzężenia wynoszące $^3J_{cis}$=6.41 Hz (dla sygnału przy 3.08 ppm) i $^3J_{trans}$= 4.19 Hz (dla sygnału przy 2.49 ppm) potwierdzają takie przypisanie położenia atomów H3, przy założeniu, że $^3J_{cis}$>$^3J_{trans}$. Określenie budowy przestrzennej kompleksu **34**-Rh_2AcO_4 na podstawie samych wartości ^3J byłoby tutaj jednak bardzo niepewne ze względu na zbliżone wielkości tych parametrów. Podobnie jak w przypadku adduktów *trans* azirydyn **31**, **32** i **33**, wartości wicynalnych stałych sprzężenia tworzą razem z wartościami przesunięć chemicznych (atomów H3) pary typu mniejsza ^3J-mniejsze δ oraz większa ^3J-większe δ (tak jak w wolnym ligandzie o budowie *cis*). Potwierdza to zatem fakt kompleksowania wyłącznie izomeru *cis* azirydyny. Utworzenie wiązania z solą rodu nie powoduje w tym przypadku zmiany konfiguracji na atomie azotu, a cząsteczka adduktu jako całość posiada budowę *trans* (reguły Cahna-Ingolda-Preloga).



Rys. 186. Struktura diastereoizomeru *trans* adduktu **34**-Rh_2AcO_4.

*Analiza parametrów δ i Δδ dla **34**-Rh_2AcO_4*

Jak już wcześniej wspomniałam, zmianie o około -20 ppm ulega przesunięcie chemiczne aminowego atomu azotu, co jest wynikiem utworzenia wiązania z solą dirodową przez to centrum. Wartości Δδ(^{1}H) dla adduktu **34**-Rh_2AcO_4 w próbce 1:0.5 wynoszą od 0.35 do 2.32 ppm. Ze względu na nakładanie się sygnałów atomów H2 i H4 podaję jedynie przybliżoną wartość Δδ(^{1}H) dla sygnału atomu H2 (Tab. 45). O około 0.8 ppm przesuwają się sygnały atomów H3 (ich identyfikacja opisana jest powyżej łącznie z omówieniem widm NOE), co odróżnia ten addukt od kompleksów wcześniej omówionych ligandów. W poprzednich przypadkach położenie sygnału jednego z atomów H3 zmieniało się o około 0.5 ppm, natomiast drugiego o około 1.5 ppm. Z kolei na widmie ^{13}C najbardziej zmieniają się pozycje sygnałów atomów C2, C3 i C4: od +1.7 do +2.5 ppm. Równocześnie zwraca uwagę fakt, że wartość Δδ(^{13}C) dla atomu węgla C4 nie jest tak duża jak dla adduktów azirydyn **31**, **32** i **33**, gdzie parametr ten wynosił około -6 ppm. Można to wytłumaczyć istniejącą tu prawdopodobnie równowagą pomiędzy adduktem **34**-Rh_2AcO_4 i ligandem lub/i wymianą pomiędzy adduktami 1:1 i 1:2. Wartość Δδ dla cyjankowego atomu węgla C6 wynosi -0.2 ppm. Nie można niestety na jej podstawie stwierdzić, czy grupa ta jest zaangażowana w proces

http://www.rcin.org.pl

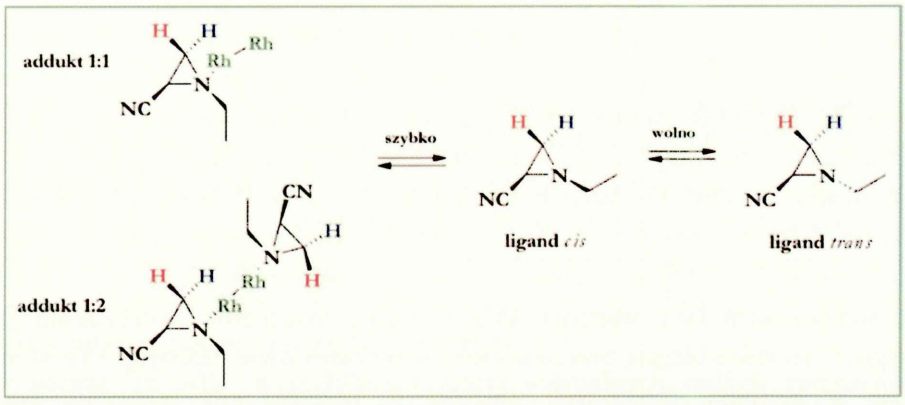
kompleksowania, jednak jest to mało prawdopodobne. Z wcześniejszych prac prowadzonych w zespole XVI IChO PAN, dotyczących adduktów tetrakarboksylanów rodu(II) i nitryli wiadomo, że nawet w przypadku kompleksowania przez tę grupę, położenie cyjankowego atomu węgla ulega niewielkim zmianom [222]. Z tego powodu parametr ten – charakteryzujący atom węgla grupy CN, nie może być diagnostyczny. Dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:1), prócz poszerzenia sygnałów, powoduje ich znaczne przesunięcie na widmie ^{1}H w kierunku mniejszych wartości δ (Tab. 45). W trakcie dalszego miareczkowania tendencja ta utrzymuje się i ostatecznie na widmie mieszaniny o stechiometrii 1:2.5 wartości $\Delta\delta(^{1}H)$ ulegają znacznemu zmniejszeniu (Tab. 45). Na widmie ^{13}C sygnały również ulegają przesunięciom aczkolwiek nieregularnym. Piki atomów C3 i C4 przesuwają się w kierunku mniejszych wartości δ, podczas gdy pozostałe sygnały ulegają przesunięciu w stronę wartości większych. Począwszy od mieszaniny 1:1.5 na widmach MRJ stają się również widoczne sygnały nieskompleksowanej azirydyny *trans*, a dodawanie kolejnych porcji liganda nie powoduje zmian w ich położeniach.

	1:0.5	**1:1**	**1:1.5**	**1:2**	**1:2.5**
1	-368.2 (-20.6)	-	-	-	-358.3 (-10.7)
2	~3.55 (~1.04) [23.6 (1.7)]	~3.44	~3.29	~3.18	3.19 (0.68) [23.7 (1.8)]
3	2.49^{t} (0.79), 3.08^{c} (0.87) [36.5 (2.0)]	2.40^{t}, 3.02^{c}	2.24^{t}, 2.86^{c}	2.15^{t}, 2.75^{c}	2.21^{t} (0.51), 2.82^{c} (0.61) [35.8 (1.3)]
4	~3.56 (2.32) [53.9 (2.5)]	~3.44	~3.29	~3.18	3.29 (0.68) [53.1 (1.7)]
5	1.59 (0.35) [12.9 (-1.1)]	1.56	1.50, 1.56	1.46, 1.56	1.48 (0.24) [13.2 (-0.8)]
6	[116.9 (-0.2)]	-	-	-	[117.2 (0.1)]

Tab. 45. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **34**-Rh_2AcO_4 [ppm], $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand\ cis}$. Indeksy *t* i *c* oznaczają odpowiednio pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

Na widmie ^{1}H próbki 1:2.5 obserwuje się (podobnie jak na widmach wcześniejszych), że multiplety charakteryzujące addukt **34**-Rh_2AcO_4 są poszerzone. Sygnały nieskompleksowanej azirydyny *trans* tego efektu nie wykazują, przeciwnie są ostre. Jak już wcześniej wspomniałam, poszerzenie sygnałów wskazuje na istnienie w roztworze wymiany (o średniej szybkości w skali czasu MRJ) pomiędzy adduktami lub adduktem i ligandem. Wyżej wymienione informacje jednoznacznie wykluczają bezpośrednią wymianę liganda *trans* z adduktem. Ponadto wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ wskazują, że mało prawdopodobna staje się również wymiana pomiędzy dwoma adduktami (1:1 i 1:2). Azotowe przesunięcie chemiczne w próbce 1:2.5 jest o około -10 ppm mniejsze w porównaniu z wartością dla roztworu 1:0.5. Wymiana występująca pomiędzy kompleksami nie może spowodować tak znacznego zmniejszenia wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ – w poprzednich pracach o kompleksowaniu amin obserwowana różnica $\Delta\delta(^{15}N)$ pomiędzy adduktami 1:1 i 1:2 nie przekraczała 5 ppm. Jedynym wytłumaczeniem jest tutaj występowanie równowagi pomiędzy adduktem **34**-Rh_2AcO_4 (1:1 lub/i 1:2) a nieskompleksowaną azirydyną *cis*. Równowaga ta jest procesem szybkim w porównaniu z wymianą pomiędzy formami *cis* i *trans* azirydyny (Schemat 5). Byłoby to potwierdzeniem kompleksowania wyłącznie izomeru *cis* azirydyny.

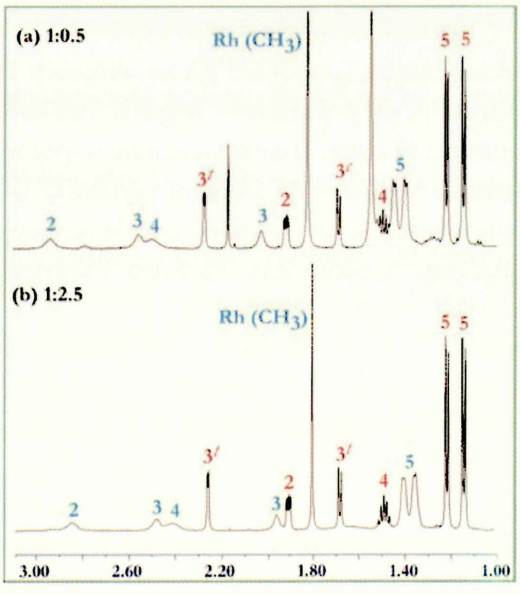
http://www.rcin.org.pl



Schemat 5. Możliwa równowaga występująca pomiędzy adduktem lub mieszaniną adduktów i wolną azirydyną *cis*, oraz wymiana pomiędzy formami *cis* i *trans* azirydyny.

Kompleksowanie azirydyny ***35***

Zmieszanie tetraoctanu rodu(II) z azirydyną **35** w proporcjach 1:0.5 powoduje pojawienie się dwóch zestawów sygnałów na widmach ^{1}H i ^{13}C MRJ. Jeden zestaw charakteryzuje addukt **35**-Rh_2AcO_4, drugi natomiast pochodzi od izomeru *trans* nieskompleksowanej azirydyny (Rys. 187a). Integracja sygnałów pokazuje tu nadmiar liganda w stosunku do octanu rodu(II) – więcej niż dwie cząsteczki azirydyny na jedną cząsteczkę Rh_2AcO_4. Sugeruje to zatem powstawanie kompleksu o stechiometrii 1:2, lub równowagi pomiędzy adduktem 1:1 i wolną azirydyną *cis*. Należy jednak pamiętać o wytrącaniu się osadu, które tu występuje, a osad ten jest prawdopodobnie głównym produktem kompleksowania.



Rys. 187. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2AcO_4 i azirydyny **35** o proporcjach 1:0.5 (a) i 1:2.5 (b). Kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały wolnej azirydyny *trans*, zaś kolorem niebieskim sygnały adduktu **35**-Rh_2AcO_4. Indeksy *t* i *c* oznaczają odpowiednio pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

http://www.rcin.org.pl

Dalsze miareczkowanie powoduje stopniowy wzrost ilości azirydyny w stosunku do soli rodu(II), aż ostatecznie w próbce 1:2.5 na jedną cząsteczkę octanu rodu przypadają ponad cztery cząsteczki azirydyny. Taka proporcja wynika prawdopodobnie z wymiany występującej pomiędzy adduktem a wolną azirydyną, potwierdzają to również poszerzone sygnały kompleksu widoczne na widmach ^{1}H. W bezpośredniej wymianie z całą pewnością nie uczestniczy jednak wolny ligand *trans*, którego sygnały obserwuje się na widmach MRJ począwszy od próbki 1:0.5. Analogicznie do kompleksu azirydyny **34** i Rh_2AcO_4 obserwujemy prawdopodobnie szybką wymianę liganda z kompleksu z wolnym ligandem *cis*. Stosunek nieskompleksowanej azirydyny do adduktu w próbce o stechiometrii 1:0.5 wynosi 1:0.8. Dalsze miareczkowanie powoduje zmianę tej proporcji na wynoszącą ostatecznie 1:0.5 w próbce ostatniej 1:2.5.

W przypadku omawianego adduktu trudno jest określić jego budowę. Nie dysponuję tutaj wartościami $\delta(^{15}N)$, w związku z czym nie mam bezpośredniego dowodu na kompleksowanie poprzez aminowy atom azotu, aczkolwiek jest mało prawdopodobne żeby podstawnik izopropylowy był na tyle dużą objętościowo grupą, by uniemożliwić utworzenie wiązania przez to centrum. Addukt **35**-Rh_2AcO_4 jest podobny do kompleksu azirydyny **34**, w związku z tym przypuszczam, że analogicznie powstaje tutaj produkt kompleksowania przez atom azotu N1, występujący w postaci izomeru *trans*. Bez odpowiedzi pozostaje natomiast pytanie: czy azirydynowy atom azotu jest jedynym, który jest zaangażowany w tworzenie wiązania z solą rodu(II), czy uczestniczy w tym procesie również grupa cyjankowa. Identyfikacji szerokich sygnałów atomów wodoru pierścieniowej grupy metylenowej można dokonać na podstawie widma $^{13}C\{^{1}H\}$ HSQC, na którym sygnały te korelują z jednym sygnałem węglowym – identyfikacji kolejności tych sygnałów (*cis*/*trans*) dokonałam przez analogię do adduktu **34**-Rh_2AcO_4. W kompleksie azirydyny **34** sygnał atomu $H3^{cis}$ względem atomu H2 znajduje się przy 3.08 ppm, natomiast sygnał atomu $H3^{trans}$ leży przy 2.49 ppm, czyli atom wodoru w pozycji *cis* jest bardziej odsłaniany. W badanym kompleksie **35**-Rh_2AcO_4 sygnał przy 2.55 ppm odpowiada prawdopodobnie atomowi $H3^{cis}$, natomiast przy 2.02 ppm znajduje się multiplet opisujący atom $H3^{trans}$. Sygnał atomu H4 został również zidentyfikowany za pomocą widma $^{13}C\{^{1}H\}$ HSQC, na podstawie przesunięcia chemicznego korelującego z nim sygnału ^{13}C.

Analiza parametrów δ i Δδ dla ***35****-*Rh_2AcO_4

Na widmie ^{1}H MRJ próbki o stechiometrii 1:0.5 sygnały adduktu ulegają przesunięciu w kierunku większych wartości w stosunku do sygnałów wolnej azirydyny. Jednak wartości $\Delta\delta(^{1}H)$ nie są duże w porównaniu na przykład do adduktu poprzedniego **34**-Rh_2AcO_4 i wynoszą średnio około 0.3 ppm. Wartości $\delta(^{13}C)$, które udało się zmierzyć również nie odbiegają bardzo od tych charakteryzujących wolny ligand (Tab. 46). O około -2 ppm przesuwają się jedynie sygnały atomów węgla C5. Dalsze miareczkowanie (próbki 1:1-1:2) powoduje stopniowe przesuwanie sygnałów na widmie ^{1}H w kierunku mniejszych wartości δ (Tab. 46). W mieszaninie ostatniej o proporcjach 1:2.5 obserwuje się, jak na widmie protonowym, powrót multipletów w kierunku wartości większych. Ostatecznie parametry $\Delta\delta(^{1}H)$ w próbce 1:2.5 są również rzędu 0.3 ppm. Zmiana położenia najważniejszych sygnałów, pochodzących od atomów węgla C2 i C3, wynosi odpowiednio +1.5 oraz +1.2 ppm. Dużemu zmniejszeniu ulegają wartości parametrów $\Delta\delta(^{13}C)$ opisujące atomy C5 (-0.4 oraz -0.6 ppm).

http://www.rcin.org.pl

	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
2	2.93 (0.40)	2.88	2.84	2.80	2.85 (0.32) [23.0 (1.5)]
3	2.02[t] (0.29), 2.55[c] (0.34) [34.6 (0.8)]	1.98[t], 2.51[c]	1.95[t], 2.47[c]	1.93[t], 2.44[c]	1.95 (0.22), 2.48[c] (0.27) [35.0 (1.2)]
4	2.49 (0.40)	2.44	2.40	2.37	2.40 (0.31)
5	1.39 [19.9 (-1.8)] 1.44 [19.7 (-2.0)]	1.37, 1.41	1.35, 1.40	1.33, 1.38	1.35 [21.1 (-0.6)] 1.40 [21.3 (-0.4)]
6	-	-	-		[117.5 (0.1)]

Tab. 46. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C MRJ (nawiasy kwadratowe) oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **35**-Rh_2AcO_4 [ppm], $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand\ cis}$. Indeksy *t* i *c* oznaczają odpowiednio pozycje *cis* i *trans* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

Optymalizacja geometrii adduktów

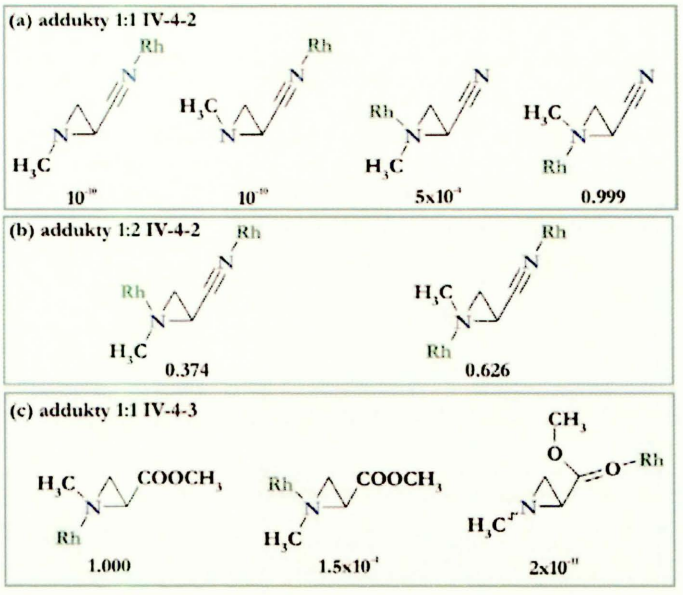
W celu porównania trwałości adduktów o różnej budowie zastosowałam modelowanie molekularne. Obliczenia wykonałam posługując się pakietem Gaussian (szczegóły: część eksperymentalna). Zoptymalizowałam struktury serii adduktów 1:1 związków modelowych **IV-4-2** i **IV-4-3** zawierających pierścień azirydynowy (zarówno *cis* jak i *trans*) oraz sól rodu związaną przez różne grupy funkcyjne (i heteroatomy). Wyniki zestawiłam na Rys. 188. Jeśli chodzi o addukty 1:1 nitrylowej pochodnej azirydyny **IV-4-2**, to najniższą wartość energii ma kompleks zawierający pierścień azirydyny o konfiguracji *cis* i sól rodową związaną przez aminowy atom azotu N1. Różnica energii pomiędzy tym adduktem i analogicznym kompleksem z cząsteczką azirydyny *trans* wynosi ok. 4.5 kcal/mol. Z kolei pomiędzy diastereoizomerami typu N1-Rh i CN-Rh różnica energii jest większa i wynosi około 9 kcal/mol. Z powyższych obliczeń jednoznacznie wynika, że kompleks azirydyny *cis* i Rh_2AcO_4 utworzony przez kompleksowanie aminowego atomu N1 jest preferowany (x=0.999), a wkład pozostałych struktur jest niewielki. (Szczegółowe parametry MRJ δ i J charakteryzujące wszystkie zoptyamlizowane struktury zamieściłam w części eksperymentalnej pracy). Powyższe obliczenia dotyczyły adduktu 1:1 i są ważne dla warunków, w których mamy nadmiar liganda w stosunku do octanu rodu (Rh_2AcO_4:ligand≤1). Obliczenia wykonane dla adduktu 2:1, zawierającego dwie cząsteczki soli rodu związane poprzez atomy azotu aminowy i nitrylowy wykazały, że mogą istnieć dwa takie addukty: *cis* i *trans* (różnica energii między nimi wynosi 3.1 kcal/mol, co daje proporcje ułamków molowych 0.63:0.37).

W celu sprawdzenia możliwości istnienia adduktu 2:1 zbadałam metodą ^{13}C i ^{15}N CP-MAS NMR nierozpuszczalne produkty kompleksowania. Synteza tych adduktów polegała na zmieszaniu roztworów Rh_2AcO_4 i liganda **34** lub **35** w acetonitrylu a nierozpuszczalny kompleks wytrącał się z roztworu (patrz część eksperymentalna). Ponieważ oba reagenty rozpuszczają się w acetonitrylu, kompleks na pewno nie zawierał wolnej soli rodu i wolnego liganda. Analiza elementarna wykazała stechiometrię 2:1 dla obu adduktów a na obu widmach ^{15}N CP-MAS NMR sygnał aminowego azotu N1 przesunięty był o około -20 ppm. Na jednym z widm udało się zarejestrować sygnał nitrylowego atomu azotu N7 – $\Delta\delta(^{15}N)$ dla tego sygnału wynosiła -33 ppm. Wynik ten potwierdza możliwość powstawania adduktu 2:1 lub polimerycznego adduktu $(1:1)_n$.

Podobne obliczenia wykazały, że w przypadku pochodnej estrowej głównym produktem kompleksowania jest addukt zawierający sól rodu związaną przez aminowy atom azotu N1 oraz posiadający pierścień azirydyny o konfiguracji *cis* (Rys. 188c). Populacja analogicznego izomeru z cząsteczką azirydyny *trans*, jak i adduktu 1:1, z solą rodu przyłączoną do karbonylowego atomu tlenu

http://www.rcin.org.pl

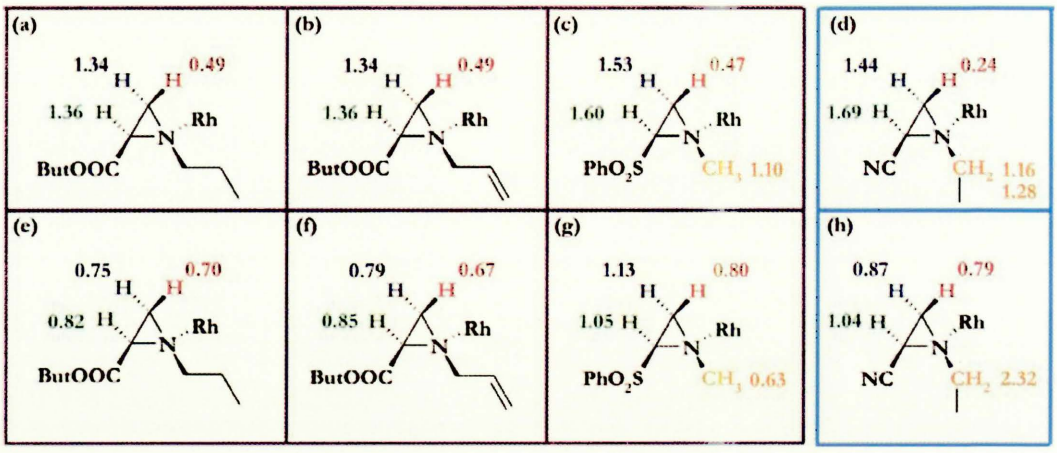
jest bardzo mała (odpowiednio $1.5 \cdot 10^{-4}$ i $2 \cdot 10^{-11}$). Oczywiście moje obliczenia nie wykluczają powstania kompleksu typu $(Rh_2AcO_4) \times L_2$ – w warunkach nadmiaru soli rodu w roztworze.



Rys. 188. Hipotetyczne addukty modelowych azirydyn **IV-4-2** i **IV-4-3**.

We wszystkich badanych przypadkach stwierdziłam obecność azirydyny *cis* w addukcie, wydaje się więc rozsądne, że przy obliczaniu parametrów $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ należałoby wykorzystać przesunięcia chemiczne izomeru *cis* azirydyny. Obliczenie takie można wykonać tylko dla azirydyn **34** i **35** – w przypadku ligandów **31–33** wartości przesunięć chemicznych są dla izomerów *cis* niedostępne eksperymentalnie. Wykorzystanie izomeru *trans* jako odnośnika powoduje, że tak obliczona $\Delta\delta$ składa się z dwóch komponentów: wynikających ze zmiany przesunięcia chemicznego wywołanego kompleksowaniem, oraz zmiany konformacji liganda (przypadek **31–33**). W celu uzyskania prawidłowych wartości $\Delta\delta$ dla azirydyn **31–33** wykorzystałam obliczone i przeskalowane wartości $\delta(^1H)$ dla izomerów *cis*. W obliczeniach uwzględniłam różnorodność konformacyjną ligandów (patrz część eksperymentalna). Na Rys. 189 zestawiłam parametry $\Delta\delta(^1H)$ dla poszczególnych adduktów policzone w odniesieniu do eksperymentalnych wartości δ izomerów *trans* (a, b, c, d), oraz obliczonych wartości δ izomerów *cis* (e, f, g). Analiza wartości $\Delta\delta(^1H)$ pierścieniowych atomów wodoru grup CH i CH_2 pozwala dostrzec pewne podobieństwa występujące pomiędzy poszczególnymi adduktami. W przypadku **31**-Rh_2AcO_4 dwa zestawy parametrów $\Delta\delta$ dla atomów grup CH i CH_2 wynoszą odpowiednio: 1.36, 0.49 i 1.34 ppm, oraz 0.82, 0.70 i 0.75 ppm – w zależności od rodzaju cząsteczki liganda użytej jako punktu odniesienia (izomer *trans* lub *cis*). Z kolei analogiczne parametry $\Delta\delta(^1H)$ dla adduktu **34**-Rh_2AcO_4 wynoszą: 1.69, 0.24 i 1.44 ppm, oraz 1.04, 0.79 i 0.87 ppm. Widać zatem, że zmiany przesunięć chemicznych atomów wodoru charakteryzujące obydwie grupy ligandów układają się w podobny sposób.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 189. Wartości $\Delta\delta(^1H)$ charakteryzujące addukty Rh_2AcO_4 i azirydyn **31–34**. Parametry $\Delta\delta(^1H)$ na rysunkach (a)–(d) obliczyłam według wzoru $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand\ trans}$, zaś parametry $\Delta\delta(^1H)$ na rysunkach (e)–(h) według wzoru $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand\ cis}$, przy czym w przypadku **31–33** wykorzystałam obliczone wartości przesunięć chemicznych dla ligandów *cis*.

Podsumowanie

Azirydyny **31–34** tworzą z tetraoctanem rodu(II) *N1*-kompleksy, w których pierścień azirydynowy przyjmuje geometrię *cis* (zgodnie z regułą Cahna-Ingolda-Preloga kompleks jako całość ma konfigurację *trans*). W przypadku azirydyn **31–33**, które w stanie wolnym występują jako formy *trans*, kompleksowanie związane jest ze zmianą konfiguracji azirydyny. Z kolei w azirydynach **34** i **35** występujących w postaci dwóch izomerów (*cis* i *trans*) kompleksowaniu ulega jedynie forma *cis* azirydyny. We wszystkich przypadkach obserwowałam równowagę: ligand *trans*-ligand *cis*-kompleks. Obliczenia energii cząsteczek adduktów wskazują, że uprzywilejowane jest kompleksowanie przez azirydynowy (aminowy) atom azotu a eksperymentalnym potwierdzeniem tego faktu jest parametr $\Delta\delta(^{15}N)$ o wartości od -27.1 do -10.7 ppm. W pewnych warunkach eksperymentalnych zaobserwowałam powstawanie adduktów „potrójnych" (ligandy **34** i **35**) zawierających dwa fragmenty Rh_2AcO_4 związane z atomem N1 pierścienia i N7 grupy CN. Addukty te zbadane zostały metodą ^{13}C i ^{15}N CP-MAS NMR.

4.5. Addukty azirydyn 31 i 32 z tetratrifluorooctanem rodu(II)

W tej części pracy chciałabym opisać zachowanie się azirydyn w obecności innej soli rodu(II), jaką jest tetratrifluorooctan rodu(II). W przeciwieństwie do tetraoctanu rodu(II) tetratrifluorooctan jest rozpuszczalny w chloroformie i – o ile nie następuje wytrącanie się produktów – skład roztworu odpowiada ilości dodanych reagentów. Pomiary z jego udziałem jednak nie zawsze były powtarzalne, a ich przeprowadzenie sprawiało chwilami dużo kłopotów. Przykładowo, gdy po raz pierwszy wykonałam widmo ^1H MRJ adduktu **31**-Rh_2TFA_4 okazało się ono nieprzydatne do analizy i interpretacji, ze względu na obecność poszerzonych i wzajemnie nakładających się sygnałów. W związku z tym powtórzyłam eksperyment modyfikując warunki pomiarów poprzez obniżenie temperatury. Niestety, nie wpłynęło to znacząco na poprawę wyglądu widm. Sygnały nadal były poszerzone i trudno je było zidentyfikować, ponadto ich liczba sugerowała obecność więcej niż tylko jednego produktu. Po pewnym czasie ponownie powtórzyłam

http://www.rcin.org.pl

pomiar na nowo sporządzonej próbce w temperaturze pokojowej i uzyskałam widmo widoczne na Rys. 190b. Również późniejsze widmo ^{1}H wykonane w trakcie pomiarów NOE jest interpretowalne, co może być spowodowane ustabilizowaniem się próbki wskutek wielokrotnego chłodzenia i ogrzewania roztworu (procedura odgazowania). Jedną z przyczyn niepowtarzalności pomiarów może być fakt, że roztwór zaraz po zmieszaniu jest prawdopodobnie nieustabilizowany (tzn. jego skład jest jeszcze daleki od równowagi). Nie wykluczam też wpływu drobnych błędów związanych z przygotowaniem próbek, np. różnic w stężeniach, użycia niedokładnie mianowanego roztworu czy innych proporcji reagentów. Mogę jednak stwierdzić z całą pewnością, że niepowtarzalność pomiarów nie jest spowodowana rozkładaniem się roztworów. Na jednej z próbek sprawdzałam trwałość mieszaniny, wykonując w różnych odstępach czasu widma ^{1}H MRJ: kilka godzin po przygotowaniu próbki, 24 godziny później oraz po upływie 48 godzin. Na widmach nie obserwowałam żadnych oznak procesów rozkładu. Bardzo charakterystyczne, w przypadku adduktów **31** i **32** z Rh_2TFA_4, było zachowanie się próbki na początku miareczkowania. Widmo próbek 1:0.5 w obu przypadkach było bardzo złożone i praktycznie niemożliwe do interpretacji, dopiero dodatek liganda powodował uproszczenie widm. Zjawisko to można wyjaśnić powstawaniem mieszaniny adduktów o różnej stechiometrii, np. adduktów „potrójnych" *cis/trans* (2:1) zawierających po dwie cząsteczki soli rodu dołączone do atomów azotu i tlenu. Przewiduję, że addukty takie mogłyby powstać w obecności nadmiaru soli rodu w roztworze (w przypadku kompleksów Rh_2AcO_4 nie obserwowałam podobnego zjawiska, prawdopodobnie z powodu słabej rozpuszczalności tej soli w $CDCl_3$). Oczywiście w takich warunkach mógłby istnieć też addukt 1:1. Za takim przebiegiem kompleksowania przemawia fakt uproszczenia widma po dodaniu większej ilości liganda. Niestety, nie mam jednoznacznych dowodów potwierdzających powstawanie kompleksów „potrójnych", ale wrócę do tego zagadnienia przy omawianiu adduktów azirydyn **34** i **35**.

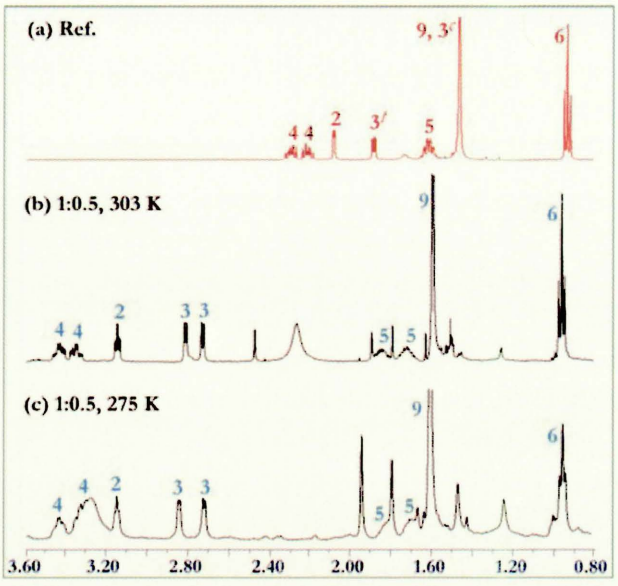
*Kompleksowanie azirydyny **31***

Widmo próbki o stechiometrii 1:0.5 Rh_2TFA_4 i azirydyny **31** (303 K) przedstawiłam na Rys. 190b. Dodanie porcji liganda powoduje zmiany w wyglądzie widma ^{1}H MRJ: multiplety stają się poszerzone i trudno jest dokonać ich identyfikacji. Pomocne okazały się w tym wypadku pomiary w obniżonej temperaturze, które opiszę w dalszej części rozdziału. Na widmie ^{1}H próbki 1:0.5 widoczny jest jeden zestaw multipletów. Ze względu na brak sygnału pochodzącego od Rh_2TFA_4 nie można na podstawie integracji sygnałów wnioskować o stechiometrii tworzącego się kompleksu. Można jedynie przypuszczać, że jest nim addukt 1:1, za czym przemawia nadmiar soli rodu w mieszaninie oraz niebieski kolor roztworu.

Utworzenie wiązania z solą rodu(II) powoduje przesunięcie sygnałów adduktu na widmie ^{1}H w kierunku większych wartości δ (Tab. 47). Położenia sygnałów atomów wodoru azirydyny **31** zmieniają się o około 1 ppm (identyfikacja sygnałów atomów H3 podana jest poniżej łącznie z omówieniem widm NOE). Większe zmiany Δδ obserwuje się dla atomów węgla (Tab. 47). Najbardziej czuły na zmiany wywołane kompleksowaniem jest sygnał atomu węgla C4, którego położenie zmienia się o -5.8 ppm. Ponieważ nie dysponuję tutaj wartością δ(^{15}N), jest to pośredni dowód na kompleksowanie poprzez atom azotu. Tak duża zmiana położenia atomu bezpośrednio połączonego z potencjalnym centrum kompleksowania wskazuje, że jest ono rzeczywiście zaangażowane w tworzenie wiązania z atomem rodu. Drugim pośrednim dowodem na istnienie

http://www.rcin.org.pl

wiązania N-Rh może być widoczne na widmie ^{1}H zróżnicowanie sygnałów pochodzących od atomów H5, nie występujące wcześniej na widmie odniesienia azirydyny **31** (Rys. 190a i 190b).



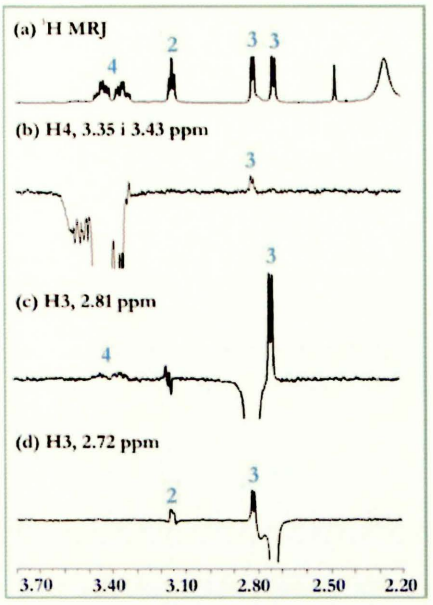
Rys. 190. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i azirydyny **31** o proporcjach 1:0.5 zmierzonych w temperaturze 303 (b) i 275 K (c), w zestawieniu z widmem odniesienia wolnego liganda (a). Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały adduktu, zaś kolorem czerwonym sygnały wolnej azirydyny. Indeksy *t* i *c* oznaczają odpowiednio pozycje *trans* i *cis* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

Eksperyment Overhausera dla ***31***-Rh_2TFA_4

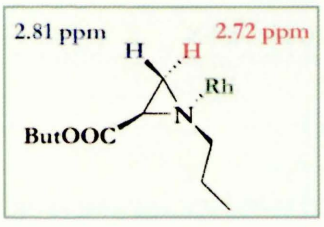
Kolejnym etapem pracy była identyfikacja struktury formującego się w mieszaninie 1:0.5 adduktu. Na Rys. 191 zestawiłam widma NOE, kluczowe do określenia budowy kompleksu **31**-Rh_2TFA_4. Naświetlenie sygnału protonów grupy CH_2(4) daje odpowiedź multipletu pochodzącego od jednego z atomów H3, znajdującego się przy 2.81 ppm (Rys. 191b). Pozwala to na usytuowanie tych podstawników po jednej stronie płaszczyzny pierścienia azirydyny. Eksperyment odwrotny, w którym naświetlony jest sygnał atomu H3 (2.81 ppm) daje odpowiedź sygnału atomów H4, natomiast nie powoduje reakcji multipletu pochodzącego od atomu wodoru H2 (Rys. 191c). Dopiero naświetlenie sygnału opisującego drugi z atomów wodoru grupy CH_2(3), znajdujący się przy 2.72 ppm, powoduje odpowiedź metinowego atomu wodoru (Rys. 191d). Wynik ten pozwala na jednoznaczną identyfikację obu sygnałów CH_2(3). Atom H3, którego sygnał znajduje się przy 2.72 ppm zajmuje pozycję *cis* względem atomu H2, natomiast atom H3 – charakteryzowany przez sygnał przy 2.81 ppm – jest atomem w położeniu *trans* względem H2 (Rys. 192). Ostatecznie widma NOE wskazują, że kompleks zawiera konformer *cis* azirydyny.

Analiza wartości δ i ^3J charakteryzujących addukt pozwala zaobserwować, że zestawione są ze sobą na zasadzie mniejsze δ-większa ^3J oraz większe δ-mniejsza ^3J. Zatem obserwuje się tutaj zupełnie odmienną sytuację niż w przypadku kompleksów Rh_2AcO_4. Dla adduktów tetraoctanu rodu(II) zawierających fragment azirydynowy o konfiguracji *cis* parametry te zestawione były w pary „mniejsze δ-mniejsza ^3J, większe δ-większa ^3J", w taki sam sposób jak w wolnej azirydynie *cis*.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 191. Fragmenty wybranych widm NOE wykonanych dla adduktu **31**-Rh_2TFA_4 (próbka 1:0.5). (a) Widmo ^{1}H MRJ adduktu, (b, c, d) widma, na których naświetlane były sygnały atomów H4 i H3.



Rys. 192. Struktura adduktu *trans* **31**-Rh_2TFA_4.

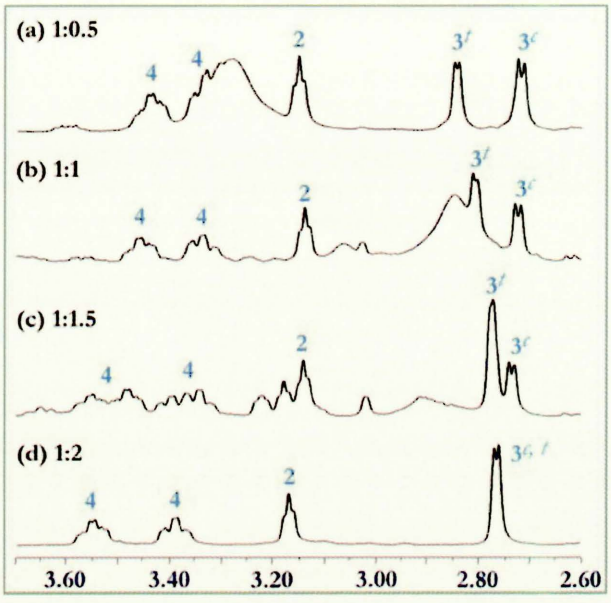
*Pomiary kompleksowania azirydyny **31** w obniżonej temperaturze*

Chcąc uzyskać lepsze wyniki (a zarazem dokończyć miareczkowanie), powtórzyłam pomiary w obniżonej temperaturze. Zamierzenie to generalnie się powiodło, gdyż otrzymałam widma, na których możliwa była identyfikacja wszystkich sygnałów (Rys. 193). Na widmie ^{1}H mieszaniny o stechiometrii 1:0.5 – podobnie jak w temperaturze 303 K – widoczny jest zestaw sygnałów opisujących addukt. Jedyną cechą odróżniające te widma jest widoczne w temperaturze 275 K poszerzenie sygnałów, które staje się jeszcze bardziej wyraźne w przypadku mieszanin 1:1 oraz 1:1.5. W przypadku widm tych dwóch roztworów, a szczególnie próbki 1:1.5, obecnych jest więcej multipletów (Rys. 193b i 193c) – prawdopodobnie obserwujemy więc sygnały dwóch adduktów, 1:1 i 1:2 (wskazuje na to fioletowy kolor próbki), jednak po dodaniu kolejnej porcji liganda, z całą pewnością obserwuje się już tylko jeden zestaw sygnałów (Rys. 193d). Potwierdza to również widmo ^{13}C MRJ próbki, na którym brak jest jakichkolwiek dodatkowych pików, widoczne są jedynie sygnały pochodzące od jednego adduktu (próbka ma barwę różową).

Położenie sygnałów na widmie ^{1}H próbki 1:0.5 zmierzonym w obniżonej temperaturze nie odbiega od wartości $\delta(^1H)$ uzyskanych dla analogicznej mieszaniny w temperaturze pokojowej (Tab. 47). Minimalne różnice obserwuje się pomiędzy wartościami $\delta(^{13}C)$ uzyskanymi w odmiennych

http://www.rcin.org.pl

warunkach. Dodanie porcji liganda (próbka 1:1, 275 K) powoduje znaczne poszerzenie sygnałów, a także ich niewielkie przesunięcie w kierunku mniejszych wartości δ. Dalsze miareczkowanie powoduje większe zmiany w wyglądzie widm. Przede wszystkim wydaje się, że zwiększeniu ulega liczba sygnałów (Rys. 193c). Ostatecznie jednak efekt ten znika i na widmie próbki 1:2 widoczny jest tylko jeden komplet multipletów (Rys. 193d).



Rys. 193. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i liganda **31** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1 (b), 1:1.5 (c) i 1:2 (d), wykonanych w temperaturze 275 K. Na widmach przedstawiłam najważniejsze sygnały skompleksowanej azirydyny. Indeksy *t* i *c* oznaczają odpowiednio pozycje *trans* i *cis* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2
1	-	-	-	-360.9 (-17.7)
2	3.15 (1.27) [40.3 (2.4)] 3.15 (1.27) [40.1 (2.2)]	3.14	3.14	3.16 (1.28) [38.9 (1.0)]
3	2.72^{c} (1.26), 2.81^{t} (0.73) [36.7 (2.4)] 2.71^{c} (0.63), 2.84^{t} (0.76) [36.4 (2.1)]	2.71^{c}, 2.80^{t}	2.73^{c}, 2.77^{t}	2.76 (~1.30, 0.68) [36.2 (1.9)]
4	3.35, 3.43 [56.8 (-5.8)] ~3.33, 3.43 [56.5 (-6.1)]	3.33, 3.45	~3.47, ~3.48	3.38, 3.54 [56.2 (-6.4)]
5	1.72, 1.84 [21.0 (-1.6)] 1.69, 1.79 [20.6 (-2.0)]	~1.69, 1.83	~1.69, ~1.84	~1.69, 1.85 [21.2 (-1.4)]
6	0.95 (0.03) [10.9 (-0.8)] 0.95 (0.03) [10.4 (-1.3)]	0.93	0.93	0.93 (0.01) [11.1 (-0.6)]
7	[166.2 (-3.9)]	-	-	[167.1 (-3.0)]
8	[83.4 (2.2)]	-	-	[82.6 (1.4)]
9	1.59 (0.13) [27.8 (-0.1)] 1.60 (0.14) [27.4 (-0.5)]	1.58	1.57	1.57 (0.11) [27.8 (-0.1)]

Tab. 47. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **31**-Rh_2TFA_4 [ppm]. Kolorem niebieskim zaznaczyłam parametry uzyskane w temperaturze 303 K, pozostałe wartości odnoszą się do pomiarów w 275 K. Indeksy *t* i *c* oznaczają odpowiednio pozycje *trans* i *cis* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

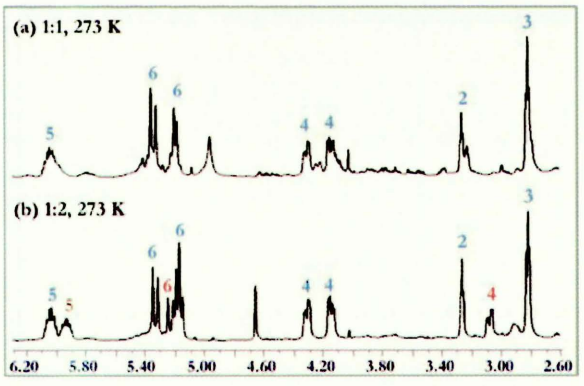
http://www.rcin.org.pl

Na widmie ^{13}C największej zmianie ulega – jak w temperaturze pokojowej – pozycja sygnału atomu C4, $\Delta\delta(^{13}C)$=-6.4 ppm. Przesunięcie sygnału atomu azotu wynosi tu -17.7 ppm i potwierdza kompleksowanie przez to centrum.

Wartości ^{3}J odczytane z widma ^{1}H MRJ próbki 1:0.5 zmierzonego w temperaturze 275 K dla atomów wodoru grupy CH_2(3) wynoszą: $^{3}J_{cis}$=5.58 Hz oraz $^{3}J_{trans}$=4.02, a więc różnią się tylko nieznacznie od tych obserwowanych w temperaturze pokojowej. Wyniki te pozostają zatem w zgodzie z rezultatami uzyskanymi w temperaturze 303 K.

Kompleksowanie azirydyny ***32***

Trudności podobne do wyżej opisanych miały miejsce w przypadku pomiarów widm MRJ mieszaniny tetratrifluorooctanu rodu(II) i azirydyny **32**. Próbki ulegały zmianom w czasie. Po zmieszaniu były to nieklarowne roztwory barwy fioletowej (1:1) bądź różowej (1:1.5 i 1:2), z których po upływie kilku godzin wytrącał się różowy osad. Osad ten był prawdopodobnie głównym produktem kompleksowania. W roztworze pozostawała niewielka ilość tegoż produktu, lub zupełnie inny addukt. Konieczne było w tym przypadku opracowanie specjalnej procedury pomiarowej, polegającej na stosowaniu próbek przygotowanych kilka dni wcześniej (około tygodnia). Metoda ta okazała się nieskuteczna tylko dla próbki 1:0.5, gdyż widmo ^{1}H tej mieszaniny nie było możliwe do zinterpretowania (duża liczba sygnałów o małej intensywności). Ponadto ze względu na to, że widma wykonywane w temperaturze 303 K były zupełnie nieinterpretowalne, konieczna była również zmiana warunków pomiarów (obniżenie temperatury próbki).



Rys. 194. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i azirydyny **32** o proporcjach 1:1 (a) i 1:2 (b), przedstawiające wybrane sygnały adduktu. Widma zmierzyłam w temperaturze 273 K. Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały adduktu, natomiast kolorem czerwonym sygnały wolnego liganda.

Określenie budowy tworzących się w poszczególnych mieszaninach adduktów było trudne. Nakładanie się sygnałów charakteryzujących atomy wodoru grupy CH_2(3) (kluczowych do określenia budowy adduktu) uniemożliwiło zastosowanie pomiarów NOE (Rys. 194). Nie mniej sugerując się kolorem poszczególnych próbek przypuszczam, że w roztworze o stechiometrii 1:1 istnieje mieszanina dwóch kompleksów: 1:1 i 1:2, natomiast w próbkach 1:1.5 i 1:2 tworzy się już wyłącznie addukt o budowie 1:2, co potwierdzają obecne na widmach ^{1}H sygnały wolnego liganda. Jest to analogiczna sytuacja do tej, jaka miała miejsce w przypadku kompleksu Rh_2TFA_4 i azirydyny **31**: formuje się tu prawdopodobnie kompleks zawierający cząsteczkę azirydyny *cis*, w którym jednostka

http://www.rcin.org.pl

dirodowa znajduje się po przeciwnej stronie płaszczyzny pierścienia azirydyny w stosunku do podstawników propylenowego i estrowego. Zakładam również, że w kompleksowaniu bierze udział forma *cis* azirydyny powstająca w wyniku zmiany konfiguracji na atomie azotu liganda *trans* (wolna azirydyna **32** występuje jako izomer *trans*). Ze względu na nakładanie się sygnałów atomów grupy CH_2(3) nie można było zastosować metody analizy relacji pomiędzy parametrami δ i ^3J.
W tabeli 48 zestawiłam wyniki miareczkowania przeprowadzonego w temperaturze 273 K.

	1:1	1:1.5	1:2
2	3.26 (1.31) [36.8 (-1.2)]	3.25	3.25 (1.30) [39.0 (1.0)]
3	2.80 [35.7 (1.9)]	2.81	2.81 [36.0 (2.2)]
4	4.15, 4.29 [56.4 (-6.3)]	4.14, 4.30	4.14, 4.30 [56.7 (-6.0)]
5	6.04 (0.12) [133.0 (-1.4)]	6.03	6.03 (0.11) [133.0 (-1.4)]
6	5.18, 5.36 [119.0 (2.2)]	5.18, 5.32	5.18, 5.32 [119.0 (2.2)]
7	[166.3 (-3.5)]	-	[166.9 (-2.9)]
8	[83.2 (2.0)]	-	[82.8 (1.6)]
9	1.55 (0.09) [27.1 (-0.9)]	1.55	1.55 (0.09) [27.8 (-0.2)

Tab. 48. Wartości przesunięć chemicznych ^1H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ, oraz wybrane wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **32**-Rh_2TFA_4 [ppm] (wyniki uzyskane z pomiarów w temperaturze 273 K).

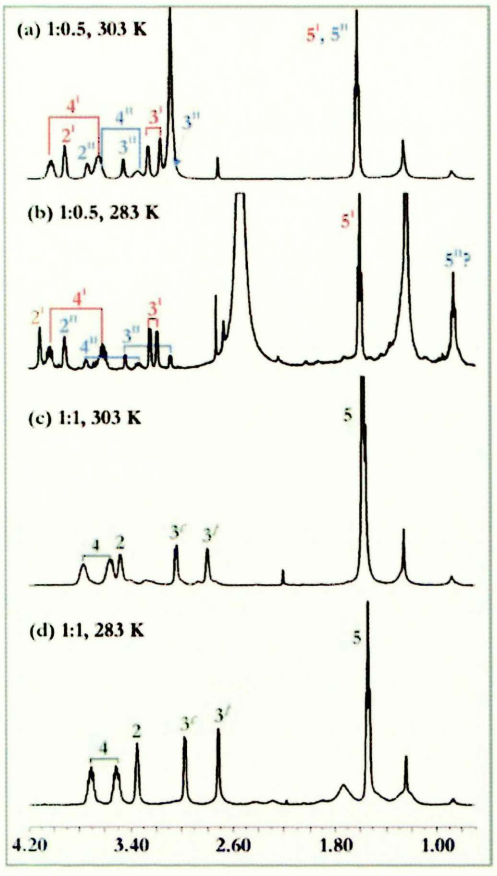
4.6. Addukty azirydyn 34 i 35 z tetratrifluorooctanem rodu(II)

W tej części rozdziału omówię kompleksy tetratrifluorooctanu rodu(II) i azirydyn posiadających podstawnik cyjankowy. Podobnie jak w przypadku kompleksów Rh_2TFA_4 z azirydynami **31** i **32** tutaj również występowały trudności w trakcie wykonywania pomiarów, polegające na wytrącaniu się osadu z roztworów i obecności na widmach ^1H poszerzonych sygnałów.

*Kompleksowanie azirydyny **34***

Azirydyna **34** w próbce o stechiometrii 1:0.5 tworzy z Rh_2TFA_4 dwa addukty dające na widmie ^1H MRJ dwa zestawy sygnałów (Rys. 195a). Ze względu na brak sygnału soli rodu(II) na widmie trudno jest określić stechiometrię powstających adduktów, jednak fioletowy kolor próbki sugeruje występowanie mieszaniny dwóch kompleksów, 1:1 (lub 2:1) i 1:2. Addukt oznaczony przeze mnie jako I istnieje w zdecydowanej przewadze w stosunku do izomeru II (na podstawie integracji sygnałów widma I:II=1:0.6, w przeliczeniu na ułamki molowe 0.625:0.375). Dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:1) powoduje pojawienie się na widmie ^1H jednego zestawu sygnałów o innych przesunięciach chemicznych, co sugeruje obecność jednego produktu kompleksowania, różniącego się od adduktów z mieszaniny poprzedniej (Rys. 195c). Multiplety widoczne na widmie są poszerzone, a z roztworu wytrąca się osad będący prawdopodobnie głównym produktem kompleksowania. W związku z tym możliwe jest, że w cieczy pozostaje niewielka ilość głównego adduktu bądź produkt uboczny. Różowy kolor próbki sugeruje tworzenie się kompleksu 1:2. Dalsze miareczkowanie nie powoduje właściwie żadnych zmian w wyglądzie widm ^1H MRJ, sygnały są nadal poszerzone, a w poszczególnych mieszaninach cały czas widoczny jest osad.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 195. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i azirydyny **34** o stechiometrii 1:0.5 (a, c) i 1:1 (b, d), wykonanych w 303 i 283 K. Sygnały różnych adduktów zróżnicowałam kolorami (niebieskim, czerwonym i zielonym).

Powtórzyłam miareczkowanie obniżając temperaturę pomiarów do 283 K, dzięki czemu udało mi się uzyskać wyostrzenie multipletów, które ujawniły tu swą strukturę subtelną (Rys. 195b). Podobnie do pomiarów wykonanych w temperaturze pokojowej, dla próbki 1:0.5 obserwowałam dwa zestawy sygnałów charakteryzujące dwa różne kompleksy, a w przypadku pozostałych roztworów sygnały jednego kompleksu.

Obniżenie temperatury sprawiło, że możliwe stało się odczytanie z widma ^{1}H próbki 1:0.5 wartości stałych sprzężenia ^3J dla atomów wodoru grup CH_2(3) – w przypadku próbki zmierzonej w temperaturze 303 K odczytanie parametrów ^3J możliwe było tylko dla jednego izomeru. Zakładając, że $^3J_{cis} > {}^3J_{trans}$, wartości wicynalnych stałych sprzężenia dla izomeru I wynoszą: $^3J_{cis}$=6.23 Hz (sygnał przy 3.24 ppm) i $^3J_{trans}$=3.35 Hz (sygnał przy 3.19 ppm). Z kolei parametry dla adduktu II wynoszą odpowiednio: $^3J_{cis}$=7.03 Hz (sygnał przy 3.08 ppm) i $^3J_{trans}$=3.99 Hz (sygnał przy 3.43 ppm). Na podstawie stałych sprzężenia ^3J dokonałam identyfikacji sygnałów atomów H3 w pozycjach *cis* i *trans* w stosunku do H2 (Tab. 49). Parametry δ i ^3J dla izomeru I są zbliżone do parametrów wolnego liganda *cis*, tzn. mniejsze δ-mniejsza ^3J oraz większe δ-większa ^3J. Z kolei w przypadku izomeru II wartości te ułożone są jak w ligandzie o budowie *trans* (mniejsze δ/większa ^3J i odwrotnie). Wszystko to sugeruje, że addukt I powstaje na skutek kompleksowania liganda *cis*, natomiast addukt II formuje się z azirydyny *trans*. Wyniki te należy jednak traktować z dużą ostrożnością, gdyż nie ma pewności, czy zależności te ważne są w przypadku kompleksów tetratrifluorooctanu rodu(II). Kierując się

http://www.rcin.org.pl

wartościami wicynalnych stałych sprzężenia dokonałam również identyfikacji atomów H3 w addukcie 1:2, powstającym w próbce 1:1 (Tab. 50). Wartość stałej $^3J_{cis}$ wynosi 6.22 Hz (sygnał H3, 2.97 ppm), natomiast $^3J_{trans}$=3.11 Hz (sygnał H3, 2.71 ppm, próbka 1:1, 283 K).

Obecność w próbce 1:0.5 dwóch zestawów sygnałów o innych przesunięciach chemicznych niż w próbkach następnych, wskazuje jednoznacznie na istnienie na początku miareczkowania co najmniej dwóch adduktów innych, niż o stechiometrii 1:2. Addukty powstające początkowo różnią się znacznie wartościami $\Delta\delta(^1H)$ od kompleksu znajdującego się w próbce 1:1. Porządek sygnałów jest różny dla różnych zestawów (duża ^3J/duże δ i mała ^3J/małe δ dla izomeru I, oraz małe δ/duża ^3J i duże δ/mała ^3J dla izomeru II), co sugeruje obecność pierścienia azirydyny w dwóch konfiguracjach (kryterium to może być jednak zawodne). W addukcie 1:2 występuje duża ^3J/duże δ i mała ^3J/małe δ. Możliwych jest kilka wyjaśnień sytuacji obserwowanej w roztworze 1:0.5. Pierwsze z nich zakłada powstawanie dwóch adduktów 1:1, *cis* i *trans*. Przeciwko takiemu wyjaśnieniu przemawiają jednak obliczenia kwantowo-mechaniczne wykonane dla kompleksów modelowej *N*-metylonitryloazirydyny **IV-4-2**. Różnica energii pomiędzy izomerycznymi adduktami *cis* i *trans* jest rzędu 10 kcal/mol. Ponadto, jeśli takie kompleksy mogłyby powstawać w próbce 1:0.5, to powinny być również obecne w trakcie dalszego miareczkowania, a więc powinny powstawać trzy addukty 1:2 – *cis*/*cis*, *trans*/*trans* i *cis*/*trans*, czego się nie obserwuje na widmach. Wydaje się również, że pomiędzy adduktami w próbce 1:0.5 i 1:1 występuje zbyt duża różnica $\Delta\delta(^1H)$. Innym wyjaśnieniem byłoby założenie, że tworzą się dwa kompleksy 1:1 – jeden zawierający cząsteczkę soli rodu związaną z grupą CN, a drugi z wolnym centrum aminowym azirydyny. Przeczą temu jednak obliczenia pokazujące, że te dwa addukty różnią się znacznie energią i jest mało prawdopodobne, by występowały w roztworze obok siebie. Drugie możliwe wyjaśnienie zakłada powstawanie kompleksów trójskładnikowych, zawierających dwie cząsteczki soli rodu, w których kompleksowanie zachodzi jednocześnie przez aminowy i nitrylowy atom azotu. Obliczenia energii wykonane dla podobnych kompleksów (*cis* i *trans*) związku modelowego **IV-4-2** wykazują, że oba izomery mają zbliżoną energię (różnica 0.31 kcal/mol) i kompleksy te mogą istnieć w równowadze (*cis*:*trans*=0.374:0.627). Proporcja ta jest zgodna z wynikami eksperymentu przy założeniu, że kryterium „duża ^3J/duże δ" w tym przypadku działa i izomer I jest adduktem zawierającym azirydynę *cis*, natomiast izomer II jest adduktem azirydyny *trans*. Ponadto addukty te są obecne tylko w próbce o stechiometrii 1:0.5, a więc w obecności nadmiaru Rh_2TFA_4, potem zanikają. Addukt „potrójny" obserwowałam już w przypadku **34**-Rh_2AcO_4 (badania ^{13}C i ^{15}N CP-MAS NMR, opisane powyżej). Addukty o stechiometriach innych niż 1:1 i 1:2 były obserwowane w początkowym etapie miareczkowania, również dla mieszanin Rh_2TFA_4 z **31** i **32**. Oczywiście na podstawie moich wyników MRJ nie mogę wykluczyć sytuacji, w której jednocześnie występują w równowadze addukty 1:1 i 2:1, tj. $(Rh_2TFA_4)_2{\times}L$.

Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku kompleksu Rh_2TFA_4 i azirydyny **35**. W próbce 1:0.5 w zakresie występowania grup metylowych widoczne są co najmniej trzy zestawy sygnałów (a więc istnieje mieszanina co najmniej trzech różnych adduktów), natomiast po dodaniu porcji liganda wszystko się zmienia (próbka 1:1 zawiera jeden zestaw sygnałów i ma czerwony kolor, a więc prawdopodobnie obecny jest addukt 1:2); Rys. 196a i 196b.

Podsumowując, na początku miareczkowania soli rodu Rh_2TFA_4 azirydyną **34** powstaje mieszanina różnych kompleksów, prawdopodobnie 1:1 i 2:1. Dodatek liganda powoduje zanikanie kompleksów 2:1, a powstanie wyłącznie adduktów 1:1 i 1:2.

http://www.rcin.org.pl

Analiza parametrów δ i Δδ dla ***34***-Rh_2TFA_4

W tabeli 49 zestawiłam wartości przesunięć chemicznych dla izomerów I i II powstających w próbce 1:0.5. Na widmie $^{15}N\{^1H\}$ HMBC próbki widoczny jest tylko jeden sygnał korelacyjny, co prawdopodobnie wynika z niewielkich różnic w położeniach sygnałów atomów azotu w izomerach I i II. Wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ policzone zarówno w stosunku do liganda *trans*, jak i *cis* wynoszą co najmniej -20 ppm. Jest to zatem bezpośredni dowód na kompleksowanie przez pierścieniowy atom azotu. Brakuje niestety danych dla grupy CN, na podstawie których można by wnioskować o zaangażowaniu tego podstawnika w tworzenie wiązania z atomem rodu. Generalnie wartości $\Delta\delta(^1H)$ dla atomów H2 i H3 są większe od 1 ppm, a pomiędzy wartościami odpowiadającymi dwóm izomerom obserwuje się różnice rzędu około 0.2 ppm. Jeśli chodzi o wartości $\delta(^{13}C)$ to widoczne są tu efekty, których wcześniej nie obserwowałam. Przykładowo: położenie sygnału atomu C2 izomeru I zmienia się o +4.3 ppm, podczas gdy analogiczny sygnał izomeru II przesuwa się aż o +5.7 ppm. W żadnym z wcześniej omówionych kompleksów octanu i tetratrifluorooctanu rodu(II) nie obserwowałam tak dużych wartości dla tych atomów. O wiele większe niż zwykle są też zmiany przesunięcia chemicznego dla atomów C3 – ponad +4 ppm, równie nietypowe są parametry $\Delta\delta(^{13}C)$ dla atomów węgla C4: wynoszą odpowiednio -1.9 oraz -2.5 ppm dla izomerów I i II (z reguły to właśnie sygnały atomów węgla w pozycji 4 najwyraźniej zmieniały swe położenie – o około -4 ppm).

	1:0.5	
	Addukt I (*trans*)	**Addukt II (*cis*)**
1	-368.4 (~-20)	
2	3.90 (1.37) [26.2 (4.3)] 4.10	3.72 (1.83) [28.7 (5.7)] 3.91
3	3.15[c] (1.43), 3.24[c] (1.03) [38.4 (4.6)] 3.19[c], 3.24[c]	3.07[c] (1.40), 3.44[c] (1.20) [37.9 (4.3)] 3.08[c], 3.43[c]
4	3.63, 4.00 [55.5 (-1.9)] 3.61, 4.03	3.35, 3.63 [59.2 (-2.5)] 3.33, 3.77
5	1.61 [12.0] 1.60	1.61 [12.0] 0.86?

Tab. 49. Wartości przesunięć chemicznych ^1H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla izomerów I i II adduktu **34**-Rh_2TFA_4 [ppm]. Kolorem czarnym zaznaczyłam wartości uzyskane w temperaturze 303 K, natomiast kolorem niebieskim parametry zmierzone w temperaturze 283 K. Parametry dla adduktu I obliczyłam według wzoru: $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand\ cis}$, zaś dla adduktu II według wzoru $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand\ trans}$.

Obserwowane tutaj nietypowo duże parametry $\Delta\delta(^{13}C)$ mogą być argumentem przemawiającym za powstawaniem adduktów trójskładnikowych 2:1, w których kompleksowanie zachodzi równocześnie poprzez aminowy i nitrylowy atom azotu.

Wartości $\Delta\delta(^1H, ^{13}C$ i $^{15}N)$ opisujące addukt **34**-Rh_2TFA_4 o budowie 1:2 zestawiłam w tabeli 50. Parametry δ uzyskane w różnych warunkach (303 i 283 K) są do siebie zbliżone. Wartości Δδ charakteryzujące najważniejsze atomy wodoru wynoszą około 1 ppm (próbka 1:1). O kilka ppm zmieniają się pozycje sygnałów atomów węgla (próbka 1:1, 283 K): o +3.8, +3.1 i +2.4 ppm, odpowiednio dla sygnałów atomów C2, C4 i C3. Przesunięcie chemiczne sygnału azotowego zmienia się o -16.4 ppm – w porównaniu z wolnym ligandem – i stanowi dowód na kompleksowanie przez atom azotu N1. Dodatek liganda (próbka 1:1.5, 303 K) powoduje przesunięcie sygnałów na

http://www.rcin.org.pl

widmie ^{1}H w kierunku mniejszych wartości δ. Na analogicznym widmie zmierzonym w temperaturze 283 K nie obserwuje się takich zmian. Dalsze miareczkowanie (próbki 1:2 i 1:2.5) nie powoduje już praktycznie żadnych zmian w położeniach sygnałów.

	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5
1	-364.0 (-16.4)		-364.0 (-16.4)	
2	3.48 (0.97) 3.35 (0.84) [25.7 (3.8)]	3.34 3.34	3.34 3.34 [25.6 (3.7)]	3.34 (0.83) [25.7 (3.8)]
3	2.80^t (1.10), 3.04^c (0.83) 2.71^t (1.01), 2.97^c (0.76) [36.9 (2.4)]	2.69^t, 2.97^c 2.70^t, 2.96^c	2.69^t, 2.97^c 2.70^t, 2.96^c [36.9 (2.4)]	2.69^t (0.99), 2.97^c (0.76) [36.9 (2.4)]
4	3.57 (0.96), 3.77 (1.16) 3.51 (0.90), 3.71 (1.10) [54.5 (3.1)]	3.53, 3.70 3.51, 3.72	3.53, 3.70 3.51, 3.70 [54.4 (3.0)]	3.53 (0.92), 3.70 (1.09) [54.5 (3.1)]
5	1.57 (0.33) 1.53 (0.29) [12.5 (-1.5)]	1.55 1.53	1.55 1.53 [12.5 (-1.5)]	1.54 (0.30) [12.4 (-1.6)]
6	[115.7 (-1.4)]	-	[115.7 (-1.4)]	[115.6 (-1.5)]

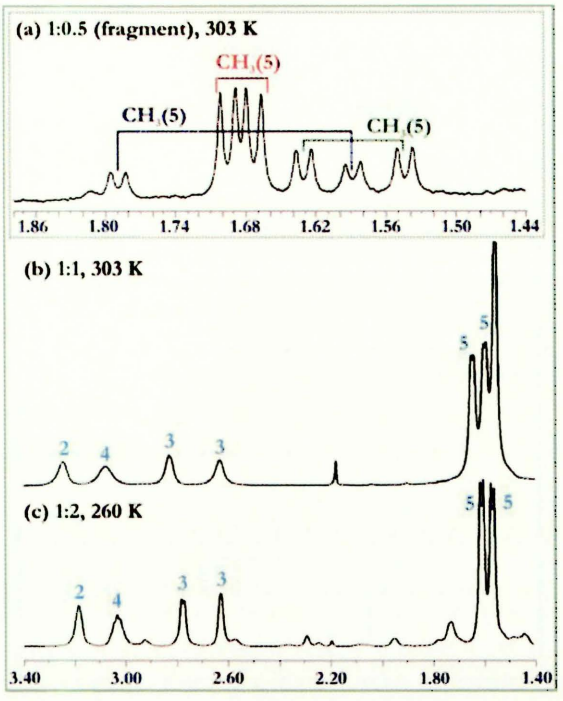
Tab. 50. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C i ^{15}N (nawiasy kwadratowe) MRJ, oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **34**-Rh_2TFA_4 [ppm]. Parametry Δδ obliczyłam według wzoru: $\Delta\delta=\delta_{adduct}-\delta_{ligand\ cis}$. Kolorem czarnym zaznaczyłam wyniki z miareczkowania w temperaturze 303 K, natomiast kolorem niebieskim wyniki z pomiarów wykonanych w 283 K. Indeksy *t* i *c* oznaczają odpowiednio pozycje *trans* i *cis* atomów H3 w odniesieniu do atomu H2.

*Kompleksowanie azirydyny **35***

Zmieszanie roztworu Rh_2TFA_4 z azirydyną **35** powoduje powstanie kilku adduktów. Widmo ^{1}H mieszaniny 1:0.5 jest trudne do interpretacji, jednak zakres, w którym występują sygnały grup CH_3(5) wyraźnie pokazuje trzy zestawy multipletów (Rys. 196a). Określenie stechiometrii kompleksów jest w tym wypadku utrudnione ze względu na brak sygnału soli rodu na widmie. Fioletowy kolor próbki sugeruje jednak występowanie mieszaniny kompleksów 1:1 i 1:2, z których 1:1 istnieje w przewadze. Omawiany tutaj przypadek jest podobny do poprzedniego. W próbce 1:0.5 powstaje mieszanina adduktów (w tym wypadku prawdopodobnie trzech), w proporcjach 1:0.33:0.29 (na podstawie integracji sygnałów H5, Rys. 196a). Dodanie kolejnej porcji liganda (próbka 1:1) powoduje powstanie tylko jednego adduktu (pojedynczy zestaw sygnałów na widmach MRJ, Rys. 196b). Czerwony kolor próbki sugeruje obecność adduktu 1:2. Dalsze miareczkowanie nie powoduje już większych zmian na widmach MRJ.

Dla próbki o stechiometrii 1:2 wykonałam również pomiary w obniżonej temperaturze, jednak nie wniosły one wielu nowych informacji. Na widmie ^{1}H pojawiły się jedynie szerokie sygnały o małej intensywności, pochodzące prawdopodobnie od wolnego liganda (Rys. 196c).

http://www.rcin.org.pl



Rys. 196. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i azirydyny **35** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1 (b) i 1:2, zmierzonych w różnych temperaturach (303 i 260 K). Widmo (a) przedstawia zakres występowania sygnałów grup $CH_3(5)$.

Kompleksowanie przez aminowy atom azotu potwierdziłam przy pomocy widma ^{15}N{^{1}H} HMBC (260 K, próbka 1:2) – wartość $\Delta\delta(^{15}N)$ wyniosła -17.4 ppm. Z powodu braku przesunięcia chemicznego ^{15}N sygnału CN nie jestem w stanie określić, czy w kompleksowaniu bierze udział cyjankowy atom azotu. Słabo zaznaczone rozszczepienie na jednym z sygnałów $CH_2(3)$ pozwoliło na jego identyfikację i przypisanie stałych ^{3}J do poszczególnych przesunięć chemicznych (pary: 2.82 ppm i $^{3}J_{cis}$ oraz 2.63 ppm i $^{3}J_{trans}$). Zależności te są więc analogiczne do obserwowanych w wolnych azirydynach *cis* oraz w adduktach z Rh_2AcO_4, które również zawierają fragment *cis* azirydyny. Co ciekawe, w addukcie 1:1 azirydyny **31** (**31**-Rh_2TFA_4) występuje zależność odwrotna, $\delta(H3^{trans})>\delta(H3^{cis})$. Z pomiarów NOE wynika jednak, że fragment azirydyny w tym kompleksie ma konfigurację *cis*. Tak więc metodę analizy parametrów $\delta/^{3}J$ w adduktach należy traktować ostrożnie. Ponieważ analiza zależności pomiędzy parami $\delta/^{3}J$ wydaje się być istotnym czynnikiem przy określaniu struktury adduktu, problem ten przeanalizowałam dokładniej. Wprowadziłam parametr, który można nazwać „dyspersją przesunięć chemicznych $CH_2(3)$", zdefiniowany jako różnica przesunięć chemicznych ^{1}H pomiędzy sygnałami o dużej i małej stałej sprzężenia. Parametr ten może mieć wartość dodatnią lub ujemną. Dla modelowych azirydyn **IV-4-1–IV-4-3** *trans* parametr ten (obliczony) miał ujemną wartość (od -0.43 do -1.7 ppm), natomiast w przypadku izomerów *cis* posiadał wartość dodatnią (od +0.2 do +1.08 ppm). Obserwowana zależność znalazła również potwierdzenie w moich badaniach. Eksperymentalna dyspersja sygnałów dla *trans* azirydyn **31–35** miała znak ujemny i wynosiła od -0.8 do -0.6 ppm, podczas gdy wartości dodatnie charakteryzowały izomery *cis* ligandów **34** i **35** (około +0.5ppm). Obliczenia wykonane dla badanych azirydyn były zgodne z danymi eksperymentalnymi, a występujące pomiędzy nimi różnice były rzędu 0.1 ppm. Oczywiście nie dysponuję tutaj eksperymentalnymi wartościami dyspersji dla form *cis* azirydyn

http://www.rcin.org.pl

31–33, lecz parametr ten otrzymany na bazie danych obliczonych waha się od -0.1 do +0.2 ppm, co pozwala sądzić, że jest wiarygodny. Jeśli chodzi od addukty azirydyn **31** i **32** z Rh_2TFA_4 to dyspersja sygnałów CH_2 dla kompleksów 1:1 była mniejsza od -0.1 ppm i bliska zeru dla kompleksów 1:2. Z kolei w przypadku adduktów Rh_2AcO_4 wszystkie wartości dyspersji sygnałów miały dodatni znak i mieściły się w granicach od +0.24 do +0.52 ppm. Obliczenia przeprowadzone dla adduktów modelowych azirydyn **IV-4-2** i **IV-4-3** pokazały następujące wartości dyspersji sygnałów CH_2: od +1.2 do +1.6 dla adduktów zawierających azirydynę *cis*, oraz od -1.5 do -2.0 ppm dla adduktów z izomerem *trans* azirydyny. Ponieważ w warunkach eksperymentalnych addukty zawierające ligand *trans* nie powstają, ostatnie dane nie mogły być zweryfikowane. Powstaje pytanie: czy skoro parametr ten sprawdza się w odniesieniu do wolnych ligandów, to czy może być także zastosowany do określenia konfiguracji cząsteczki azirydyny w kompleksie z solą rodu? Wydaje się, że parametry o wyraźnie zarysowanych wartościach dodatnich lub ujemnych mogą być bardzo pomocnym narzędziem.

Identyfikacji sygnałów pochodzących od atomów wodoru metylenowych grup CH_2(3) adduktu 1:2 dokonałam tutaj w inny sposób – na podstawie wielkości wartości $\delta(^1H)$ cechujących atomy $H3^{cis}$ i $H3^{trans}$. Generalnie w wolnych ligandach o budowie *trans* sygnały atomów $H3^{trans}$ charakteryzują się większymi wartościami przesunięcia chemicznego niż sygnały atomów $H3^{cis}$. W ligandach *cis* jest odwrotnie. W adduktach azirydyn i Rh_2AcO_4 parametry te są zestawione w taki sposób, że $\delta(H3^{cis})>\delta(H3^{trans})$, co potwierdza udział aminy *cis* w kompleksowaniu. W przypadku adduktów 1:1 azirydyny **34** i Rh_2TFA_4 obserwowałam, że $\delta(H3^{cis})>\delta(H3^{trans})$ dla izomeru I i $\delta(H3^{trans})>\delta(H3^{cis})$ dla izomeru II. Wyniki te potwierdzałyby hipotezę, iż diastereoizomer I (*trans*) powstaje w wyniku kompleksowania azirydyny *cis*, natomiast izomer II (*cis*) powstaje na skutek kompleksowania azirydyny *trans*. W kompleksie 1:2 azirydny **34** sygnał atomu $H3^{cis}$ znajdował się przy 3.04 ppm, zaś sygnał $H3^{trans}$ przy 2.80 ppm – czyli $\delta(H3^{cis})>\delta(H3^{trans})$, powstaje więc addukt *trans*. Zatem w addukcie 1:2 azirydyny **35** sygnał przy 2.82 ppm pochodzi prawdopodobnie od atomu $H3^{cis}$ względem H2, natomiast sygnał przy 2.63 ppm pochodzi od atomu $H3^{trans}$. Niemożliwe jest niestety zweryfikowanie powyższego przypisania za pomocą wartości stałych ^3J.

*Analiza parametrów δ i Δδ dla **35**-Rh_2TFA_4*

W tabeli 51 zestawiłam parametry δ i $\Delta\delta(^1H, ^{13}C$ i $^{15}N)$ charakteryzujące addukt 1:2 azirydyny **35**. Odczytanie analogicznych wartości dla próbki 1:0.5 było niemożliwe, wyjątek stanowią sygnały atomów wodoru grup CH_3(5), układające się w trzy komplety: 1.54 i 163 ppm, 1.58 i 1.79 ppm, oraz 1.67 i 1.69 ppm. Generalnie, przesunięcia sygnałów na widmie ^1H nie przekraczają 1 ppm, podczas gdy wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ wynoszą po kilka ppm. Największą zmianę położenia zarejestrowano dla sygnału atomu C4 (+6.7 ppm). Również piki atomów C2 i C3 znacząco zmieniają swoje położenie: odpowiednio o +4.6 oraz +3.3 ppm. Pozycja sygnałów atomów C5 zmienia się o około -2 ppm. Podobnie jak w przypadku adduktu **34**-Rh_2TFA_4 obserwuje się tu zwiększenie wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ dla pierścieniowych atomów węgla. W związku z tym, że w przypadku adduktów azirydyn **31** i **32**, a także adduktów Rh_2AcO_4 nie obserwowałam podobnego zjawiska, być może świadczy to o kompleksowaniu nie tylko przez atom azotu N1, ale również przez atom azotu grupy cyjankowej N7. Dalsze miareczkowanie powoduje zmniejszenie parametrów Δδ. Parametry zmierzone w temperaturze 260 K dla tej mieszaniny różnią się minimalnie od wartości uzyskanych w temperaturze pokojowej (Tab. 51).

http://www.rcin.org.pl

	1:1	1:1.5	1:2
1	-	-	-352.4 (-17.4)
2	3.24 (0.71) [26.1 (4.6)]	3.20	3.20 [26.0 (4.5)] 3.18 (0.65) [26.1 (4.4)]
3	2.63[t] (0.91), 2.82[c] (0.61) [37.1(3.3)]	2.60[t], 2.80[c]	2.59[t] (0.87), 2.80[c] (0.59) [37.1 (3.3)] 2.62[t], 2.77[c] [37.2 (3.4)]
4	3.07 (0.98) [64.1 (6.7)]	3.06	3.05 (0.96) [62.9 (5.5)] 3.03 (0.94) [63.9 (6.5)]
5	1.59 [19.4 (-2.1), (-2.3)] 1.63 [19.6 (-1.9), (-2.1)]	1.59, 1.63	1.57 [19.5 (-1.9)], 1.63 [19.3 (-2.1)] 1.55 [21.6 (0.2)], 1.60 [21.8 (0.4)]
6	-	-	[116.1 (-1.3)]

Tab. 51. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wybrane wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **35**-Rh_2TFA_4 [ppm]. Kolorem czarnym zaznaczyłam wartości uzyskane z pomiarów w 303 K, natomiast kolorem niebieskim parametry zmierzone w 260 K. Parametry Δδ zostały obliczyłam według wzoru: $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand\ cis}$.

Podsumowanie

Tetratrifluorooctan rodu(II) tworzy z azirydynami **31–35** addukty 1:1 i 1:2, w których sól rodu związana jest z ligandem przez azirydynowy atom azotu, podobnie do adduktów z Rh_2AcO_4. Obecność azirydyny *cis* w wybranych kompleksach potwierdziłam pomiarami NOE. Najważniejszą cechą odróżniającą Rh_2TFA_4 od Rh_2AcO_4 jest zdolność tego pierwszego do tworzenia adduktów o innej stechiometrii niż 1:1 i 1:2 w początkowym etapie miareczkowania (próbki 1:0.25 i 1:0.5). Addukty te zawierają prawdopodobnie dwie cząsteczki soli rodu przyłączone do jednej cząsteczki azirydyny przez różne heteroatomy (azirydynowy atom azotu oraz heteroatomy w grupach nitrylowej i estrowej), i zanikają podczas dodawania większej ilości liganda. Różnice w zachowaniu obu soli można wyjaśnić tym, że Rh_2TFA_4 jest dobrze rozpuszczalny w $CDCl_3$ i na początku miareczkowania występuje w nadmiarze w stosunku do liganda. W przypadku Rh_2AcO_4 nie ma takiej sytuacji (chociaż obserwowano tworzenie się kompleksów „potrójnych" również w przypadku Rh_2AcO_4, w roztworze acetonitrylu). Inną przyczyną różnic może być większa zdolność kompleksotwórcza Rh_2TFA_4.
W przypadku niektórych adduktów Rh_2TFA_4 obserwowałam odstępstwa od zależności, że $\delta(H3^{cis})>\delta(H3^{trans})$, występującej w wolnych azirydynach i adduktach Rh_2AcO_4. W celu uporządkowania obserwacji eksperymentalnych wprowadziłam i przedyskutowałam parametr „dyspersja sygnałów $CH_2(3)$".

4.7. Addukty azirydyn 31–35 z optycznie czystą solą rodu(II) pochodną kwasu Mosher'a

Bardzo interesujące wyniki uzyskałam w przypadku kompleksowania azirydyn z optycznie czystą solą dirodową – pochodną kwasu Mosher'a. Racemiczne azirydyny **31–35** posiadają węglowe i azotowe centrum stereogeniczne, mogą więc teoretycznie tworzyć cztery izomery (dwie pary enancjomerów). Przykładowo, w przypadku azirydyn **31–35** będą to: para enancjomerów o konfiguracji *cis* i para enancjomerów o konfiguracji *trans*. Diastereoizomery mogą przekształcać się jeden w drugi na skutek inwersji konfiguracji na atomie azotu. Jak wykazały moje badania, azirydyny **31–33** istnieją jako jedna para enancjomerów *trans*, izomery *cis* nie występują lub pojawiają się w śladowej ilości. W przypadku pochodnych nitrylowych **34** i **35** obserwujemy obie pary

http://www.rcin.org.pl

enancjomerów. Jak wiadomo, enancjomery są nierozróżnialne w standardowych pomiarach MRJ, nie różnicuje ich też kompleksowanie z achiralnymi solami rodu Rh_2AcO_4 i Rh_2TFA_4. W przypadku adduktów o stechiometrii 1:2 w pewnych sytuacjach możliwe jest jednak zróżnicowanie enancjomerów przy użyciu achiralnych soli dirodowych. Racemiczna mieszanina liganda może tworzyć dwa diastereomeryczne addukty typu 1:2, teoretycznie rozróżnialne techniką MRJ. W praktyce tylko w nielicznych przypadkach można było metodą MRJ zaobserwować różnice [86]. Kompleksowanie z optycznie czystą chiralną solą dirodową (a jest to podstawa dirodowej metody oznaczania czystości optycznej związków chiralnych) powinno pozwolić na zróżnicowanie enancjomerów i ich obserwację na widmach MRJ.

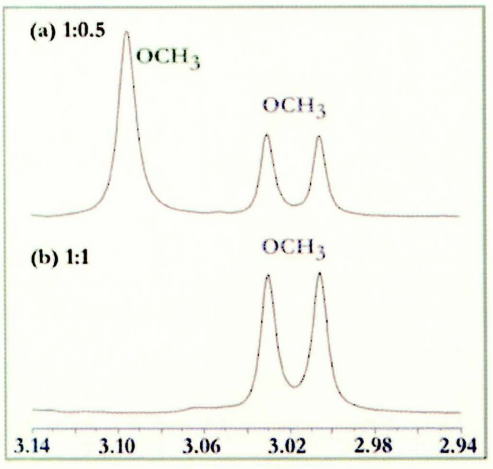
Dotychczasowe badania pozwalają na przypuszczenie, że addukty azirydyn z solą Mosher'a będą miały konfigurację *trans*, tzn. oba podstawniki w azirydynie będą położone po tej samej stronie płaszczyzny pierścienia, a sól rodu będzie w położeniu *trans* w stosunku do podstawnika CR (R=COO*t*-Bu, CN) w pierścieniu azirydynowym (kompleksy o przeciwnej konfiguracji nie powinny powstawać). W mieszaninie powinny więc formować się tylko dwa addukty 1:1, rozróżnialne w MRJ. Na widmach ^{1}H MRJ próbek o stechiometrii 1:0.5 wszystkich ligandów widoczne są trzy sygnały OCH_3 soli Mosher'a: sygnał pochodzący od wolnej, nieskompleksowanej soli rodu znajdujący się przy około 3.10 ppm, oraz podwójny sygnał pochodzący od dwóch diastereoizomerów, mieszczący się w zakresie 3.00-3.03 ppm. W próbce 1:1 sygnał OCH_3 wolnej soli Mosher'a zanika. Wygląd sygnałów grup metoksylowych soli rodu(II) na widmach ^{1}H próbek o stechiometrii 1:0.5 i 1:1 przedstawiłam na Rys. 197, na przykładzie mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **31**. Interesującą cechą kompleksów z Rh_2MPA_4 jest to, że na początku miareczkowania (próbki 1:0.5 i 1:1) sygnały poszczególnych diastereoizomerów są dobrze widoczne na widmie zmierzonym w temperaturze pokojowej. W trakcie dalszego miareczkowania multiplety ulegają poszerzeniu, na widmach ^{1}H pojawiają się sygnały adduktów 1:2 i widma stają się trudne do interpretacji. Znajdujące się na nich sygnały są poszerzone, chociaż widoczne jest zróżnicowanie diastereoizomerów. W przypadku próbki 1:2 sygnały są częściowo rozdzielone, ale nie wszystkie są widoczne (niewielkie obniżenie temperatury znacznie poprawia rozdzielczość widma).

Ogólnie, widma ^{1}H MRJ kompleksów Rh_2MPA_4 są dość złożone ze względu na podwojoną liczbę sygnałów a odczytanie przesunięć chemicznych możliwe jest przy pomocy widm 2D COSY i $^{13}C\{^1H\}$ HSQC.

W przypadku kompleksów chiralnych do opisu widma używa się zwyczajowo dwóch parametrów: zmiany przesunięcia chemicznego $\Delta\delta$ [ppm] oraz dyspersji diastereomerycznej $\Delta\nu$ [Hz], będącej różnicą pomiędzy odpowiadającymi sobie sygnałami dwóch diastereoizomerów. Oczywiście, parametr ten może być stosowany poprawnie tylko do adduktów 1:1. Parametry $\Delta\nu$ dla próbek 1:0.5 zamieszczone zostały w tabelach, łącznie z wartościami δ i $\Delta\delta$.

Przejdę teraz do szczegółowego omówienia adduktów chiralnej soli rodu Rh_2MPA_4 i azirydyn **31–33** oraz **34** i **35**.

http://www.rcin.org.pl



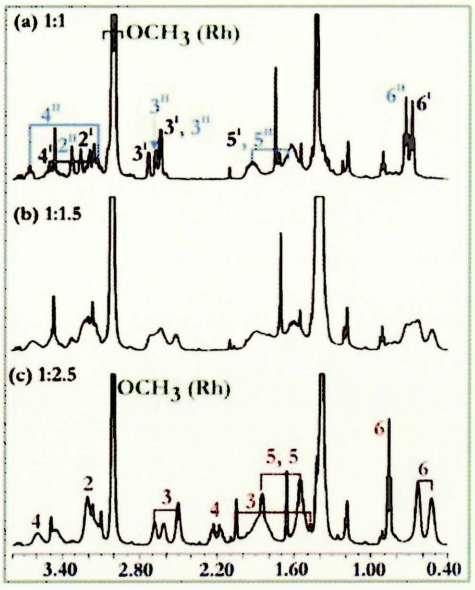
Rys. 197. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **31** o proporcjach 1:0.5 (a) i 1:1 (b), przedstawiające sygnały OCH_3 soli dirodowej. Kolorem zielonym zaznaczyłam sygnał pochodzący od nieskompleksowanej soli rodu(II), zaś kolorem fioletowym sygnały odpowiadające dwóm diastereomerycznym kompleksom 1:1.

4.7.1. Addukty azirydyn **31–33** z Rh_2MPA_4

*Kompleksowanie azirydyny **31***

Na widmie ^{1}H MRJ mieszaniny soli dirodowej i azirydyny **31** o proporcji 1:0.5 widoczne są dwa zestawy sygnałów odpowiadające dwóm diastereoizomerom 1:1, występującym tutaj w porównywalnych ilościach (Rys. 198a). Oznaczenie produktów kompleksowania jako I i II przyjęte zostało przeze mnie wyłącznie w celu ich rozróżnienia i jest całkowicie arbitralne. Obecny w roztworze nadmiar niezwiązanej soli dirodowej (sygnał przy 3.09 ppm) przemawia za powstawaniem kompleksu o takiej właśnie stechiometrii. Multiplety pochodzące od grup metoksylowych skompleksowanej Rh_2MPA_4 znajdują się przy 3.00 i 3.03 ppm (Rys. 197a). W próbce o proporcji 1:1 zanika sygnał niezwiązanej soli dirodowej, pozostają jedynie sygnały przy 3.00 i 3.03 ppm, charakteryzujące grupy metoksylowe diastereoizomerów I i II (Rys. 197b). Dalsze miareczkowanie (próbki 1:1.5 i 1:2) powoduje znaczne poszerzenie multipletów widocznych na widmach ^{1}H, przez co ich identyfikacja staje się trudna (Rys. 198b). Dopiero w przypadku mieszaniny o proporcjach 1:2.5 (Rys. 198c) możliwe jest przypisanie widocznych na widmie protonowym sygnałów (z pomocą widm 2D $^{13}C\{^1H\}$ HSQC i COSY). W mieszaninie końcowej, w której obecny jest nadmiar nieskompleksowanego liganda, tworzą się addukty o budowie 1:2. Teoretycznie powinny powstawać tutaj trzy diastereomeryczne addukty (przy założeniu, że kompleksowanie zachodzi tylko przez aminowy atom azotu, a azirydyna w kompleksie ma konfigurację *cis*), jednak na widmach MRJ w temperaturze pokojowej widoczny jest tylko jeden zestaw sygnałów charakteryzujący produkt kompleksowania (wyjątek stanowią sygnały atomów H3). Przyjęłam więc, że sygnały ulegają wzajemnemu nakładaniu się, które spowodowane jest niewielkimi różnicami w ich położeniach. Wykonane przeze mnie w dalszej kolejności pomiary temperaturowe potwierdziły to przypuszczenie (opis niżej).

http://www.rcin.org.pl



Rys. 198. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **31** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1.5 (b) i 1:2.5 (c). Kolorami niebieskim, granatowym i fioletowym zróżnicowałam sygnały adduktów 1:1 (I, II) i 1:2, natomiast kolorem czerwonym i zielonym zaznaczyłam odpowiednio sygnały wolnego liganda i soli dirodowej.

*Eksperyment Overhausera dla **31**-Rh_2MPA_4*

W celu określenia budowy tworzących się w mieszaninie 1:0.5 adduktów, wykonałam dla tej próbki serię widm Overhausera, nie byłam jednak w stanie na ich podstawie określić struktury produktów I i II (adduktów 1:1). Wyniki poszczególnych eksperymentów często były niejednoznaczne, ponadto sytuację dodatkowo komplikowało nakładanie się sygnałów pochodzących od atomów wodoru grup CH_2(3) obydwu diastereoizomerów (sygnał przy 2.68 ppm), które mają kluczowe znaczenie podczas identyfikacji. Istnieją tu jednak pewne przesłanki pozwalające przypuszczać, że powstające addukty zawierają cząsteczkę azirydyny o konfiguracji *cis*. Z widma, gdzie naświetlany był sygnał atomu H3 diastereoizomeru I (2.74 ppm), możliwe jest odczytanie wartości wicynalnej stałej sprzężenia dla reagującego sygnału drugiego atomu tej grupy, położonego przy około 2.68 ppm (nałożone multiplety). Parametr ten wynosi 4.77 Hz. Dla sygnału atomu wodoru położonego przy 2.74 ppm wartość stałej ^3J=6.01 Hz. Zatem wartości $\delta/^3J$ zestawione są ze sobą w sposób charakterystyczny dla liganda *cis* (mniejsza ^3J-mniejsze δ, większa ^3J-większe δ). Przy założeniu, że metoda ta sprawdza się w przypadku adduktów Rh_2MPA_4 można przypuszczać, że addukt I (a zatem i addukt II) zawiera azirydynę *cis*. Wprowadzony przeze mnie uprzednio parametr „dyspersja sygnałów CH_2" wynosi tu +0.06 ppm i jest podobny do analogicznego w addukcie z Rh_2TFA_4, a więc wskazuje również na kompleksowanie azirydyny *cis*.

*Analiza parametrów δ i $\Delta\delta$ dla **31**-Rh_2MPA_4*

Utworzenie wiązania pomiędzy atomem azotu i atomem rodu powoduje zmianę położenia sygnału pierwszego z nich o około -27 ppm. Jest to bezpośredni dowód na istnienie kompleksowania przez atom N1. Na widmie $^{15}N\{^1H\}$ HMBC widoczny jest tylko jeden sygnał

http://www.rcin.org.pl

korelacyjny pochodzący od dwóch diastereoizomerów. Sytuacja taka może być spowodowana niewielkimi różnicami w położeniach sygnałów azotowych obydwu adduktów, więc ich nakładaniem się. Kompleksowanie powoduje przesunięcie sygnałów azirydyny **31** na widmie ^{1}H w kierunku większych wartości δ (próbka 1:0.5). Największym zmianom ulega tu położenie sygnałów atomów wodoru H2: dla diastereoizomeru I Δδ=1.40 ppm, zaś dla izomeru II Δδ=1.47 ppm (Δν=35.0 Hz). Pozycja sygnału jednego z atomów wodoru grupy CH_2(3) w obydwu diastereoizomerach zmienia się o około 0.6 ppm. Z kolei położenie sygnału drugiego atomu H3 izomeru I zmienia się o około 1.2 ppm (Tab. 52). Należy ponownie zwrócić tutaj uwagę na fakt nakładania się multipletów pochodzących od atomów wodoru grupy CH_2(3) diastereoizomeru II z sygnałem charakteryzującym jeden atom H3 izomeru I (Rys. 199a). Wartości Δδ(^{1}H) opisujące atomy wodoru grup CH_2(4) są rzędu około 1 ppm, aczkolwiek w tabeli 52 nie zostały uwzględnione, ze względu na brak ich dokładnej identyfikacji (zarówno w addukcie, jak i w wolnym ligandzie). Bardziej zauważalne zmiany w położeniach poszczególnych sygnałów obserwuje się na widmie ^{13}C MRJ: podobnie jak w wielu wcześniej opisanych adduktach, najbardziej przesuwają się piki atomów węgla C4 (atomy bezpośrednio połączone z centrum kompleksowania). Dla diastereoizomerów I i II wartości Δδ(^{13}C) dla atomów C4 wynoszą około -5 ppm. Świadczy to również – w pośredni sposób – o zaangażowaniu sąsiedniego atomu azotu w tworzenie wiązania z solą rodu(II). Jeśli chodzi o pozostałe atomy węgla skompleksowanej azirydyny, to o około +3 ppm zmienia się położenie pików atomów C3, a o około +1.5 ppm sygnałów atomów C2. Na wyróżnienie zasługują sygnały charakteryzujące karbonylowe atomy węgla C7, które przesuwają się o około -3 ppm.

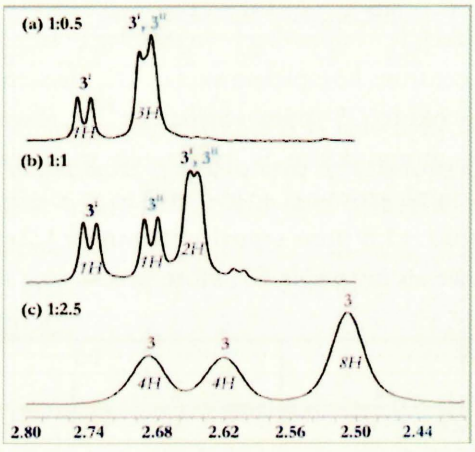
	1:0.5		1:1		1:2
	I	II	I	II	I, II, II
1	-370.5 (-27.3)		-	-	-
2	3.28 (1.40) [39.7 (1.8)]	3.35 (1.47) [39.6 (1.7)]	3.27 (1.39) [39.6 (1.5)]	3.34 (1.46) [39.4 (1.3)]	3.05-3.25 [25.1]
3	2.68^{t} (0.6) 2.74^{c} (~1.28) [37.2 (2.9)]	2.68 [37.4 (3.1)]	2.64^{t} (0.56) 2.74^{c} (~1.28); *30* [37.2 (2.7)]	2.64^{t} (0.56) 2.68^{c} (1.22) [37.4 (2.8)]	2.56, 2.62, 2.67, 2.70 [36.2, 36.3]
4	~3.23, 3.52 [57.31 (-5.29)]	~3.13, 3.68 [57.34 (-5.26)]	~3.18, 3.51 [57.17 (-5.8)]	~3.11, 3.67 [57.19 (-5.7)]	3.48, 3.65 [56.1, 56.3]
5	1.65 (0.04), 1.93 (0.32) [21.41 (-1.19), 21.44 (-1.16)]		1.62 (0.01), 1.95 (0.34) [21.42 (-1.5), 21.44 (-1.16)]		1.70-1.95 [21.1]
6	0.68 (-0.24) [10.7 (-1.0)]	0.73 (-0.19) [10.8 (-0.9)]	0.68 (-0.24) [10.85 (-1.15)]	0.73 (-0.19) [10.82 (-1.19)]	0.41, 0.45, ~0.62 [10.48, 10.50, 10.57]
7	[167.11 (-2.99), 167.13 (-2.97)]		[166.83 (-3.27), 166.84 (-3.26)]		-
8	[83.00 (1.80), 83.08 (1.88)]		[82.6 (1.4), 82.7 (1.5)]		-
9	1.43 (-0.03) [27.7 (-0.2); 27.8 (-0.1)]		1.43 (-0.03) [27.81 (-0.4); 27.82]		-

Tab. 52. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla diastereoizomerów 1:1 adduktu **31**-Rh_2MPA_4 (próbki 1:0.5 i 1:1) i diastereoizomerów 1:2 (próbka 1:2) [ppm]. Kolorem niebieskim zaznaczyłam wartości uzyskane w temperaturze 273 K. Indeksy *c* i *t* oznaczają położenie *cis* i *trans* atomów H3 względem atomów H2. Wartość Δν(^{1}H) zaznaczyłam kursywą.

Spośród sygnałów znajdujących się na widmach ^{1}H i ^{13}C MRJ nie wszystkie udało mi się przypisać. W przypadku pików pochodzących od atomów węgla C7, C8 i C9 było to niemożliwe. Ze względu na niewielkie różnice w ich położeniach nie byłam w stanie stwierdzić, który sygnał charakteryzuje

http://www.rcin.org.pl

diastereoizomer I, a który odpowiada izomerowi II. W kilku przypadkach różnice w położeniach sygnałów korespondujących z tymi samymi atomami izomerów I i II są rzędu setnych części ppm, dlatego też wyjątkowo podaję dla nich takie wartości (atomy węgla C4, C5, C7 i C8, Tab. 52). Na widmie ^{1}H widoczne są w sumie dwa multiplety pochodzące od atomów wodoru H5, charakteryzujące zarówno diastereoizomer I, jak i diastereoizomer II. Dodanie kolejnej porcji azirydyny (próbka 1:1) nie przynosi większych zmian na widmach ^{1}H i ^{13}C MRJ (Tab. 52). Rozdzieleniu ulega jedynie, na widmie protonowym, sygnał znajdujący się poprzednio przy 2.68 ppm, opisujący trzy atomy wodoru grupy $CH_2(3)$, (Rys 199b). Na widmie tej próbki widoczne są już sumarycznie trzy multiplety metylenowych atomów wodoru. Sygnał przy 2.64 ppm o intensywności dwóch atomów wodoru odpowiada atomom $H3^{trans}$ dwóch diastereoizomerów. Dublet znajdujący się przy 2.68 ppm charakteryzuje atom $H3^{cis}$ izomeru II, natomiast sygnał położony przy 2.74 ppm odpowiada atomowi $H3^{cis}$ diastereoizomeru I.

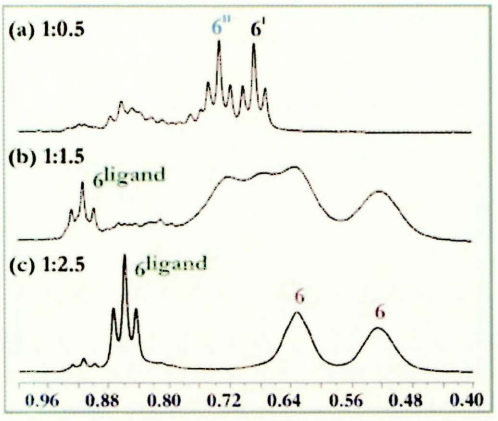


Rys. 199. Fragmenty widm mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **31** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1 (b) i 1:2.5 (c), przedstawiające sygnały atomów wodoru grup $CH_2(3)$. Kolorami czerwonym i niebieskim zróżnicowałam sygnały izomerów o stechiometrii 1:1 (I, II), zaś kolorem fioletowym zaznaczyłam sygnały adduktów 1:2.

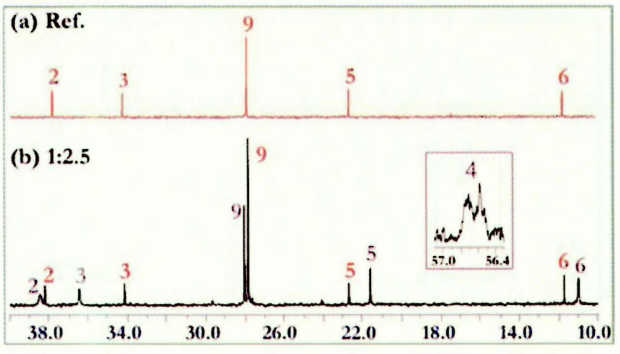
Na widmie ^{1}H MRJ mieszaniny 1:1.5 sygnały ulegają znacznemu poszerzeniu, w związku z czym ich identyfikacja jest właściwie niemożliwa (Rys. 198b). Podobna sytuacja występuje w przypadku próbki o stechiometrii 1:2, gdzie obserwuje się ponadto zwiększenie liczby sygnałów na widmie. Dopiero w przypadku mieszaniny 1:2.5 można dokonać identyfikacji i przypisania multipletów. Prócz sygnałów charakteryzujących produkty kompleksowania (1:2), stają się tu wyraźnie widoczne multiplety niezwiązanej azirydyny – w przeciwieństwie do sygnałów kompleksów nie są one poszerzone (Rys. 198c, 200c). Z przyporządkowaniem poszczególnych multipletów nie było tutaj większych trudności, sprzeczności pojawiły się przy identyfikacji rzeczywistej ilości diastereoizomerów 1:2. Na widmie protonowym generalnie można zaobserwować podwojenie niektórych sygnałów adduktu. Widoczne są dwa sygnały grup $CH_3(6)$ – przy 0.52 i 0.63 ppm (Rys. 200c) – oraz łącznie trzy sygnały grup $CH_2(3)$ położone przy 2.50, 2.62 oraz 2.69 ppm (Rys. 199c). Na widmie ^{13}C MRJ jedynie sygnał atomu C8 wykazuje rozszczepienie (81.96 i 81.99 ppm), pozostałe piki charakteryzujące skompleksowaną azirydynę występują w postaci jednego zestawu. Należy jednak dodać, że sygnały te są poszerzone, niektóre dosyć znacznie (sygnały atomów C2, C3 i C4). Szczególnie zastanawiający jest dla mnie sygnał charakteryzujący atomy węgla C4 (Rys. 201b, fragment w ramce). Jego kształt

http://www.rcin.org.pl

pozwala przypuszczać, że ma tutaj miejsce nałożenie większej liczby pików, co najmniej trzech. Teoretycznie powinnam obserwować, w przypadku każdego atomu węgla, po cztery sygnały odpowiadające w sumie trzem diastereomerycznym adduktom 1:2. By dokładniej zbadać ten problem i ostatecznie określić liczbę powstających kompleksów 1:2 powtórzyłam dla wybranych próbek eksperymenty MRJ, obniżając jednocześnie temperaturę pomiarów.



Rys. 200. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **31** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1.5 (b) i 1:2.5 (c), przedstawiające sygnały atomów wodoru grup CH_3(6). Kolorami niebieskim, granatowym i fioletowym zróżnicowałam sygnały adduktów 1:1 (I, II) i 1:2, zaś na zielono zaznaczyłam sygnały wolnego liganda.



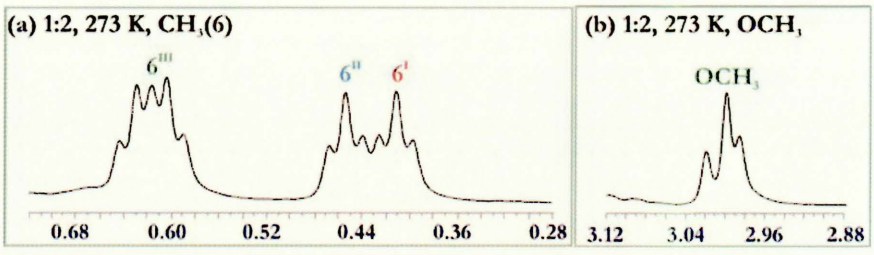
Rys. 201. Fragmenty widm ^{13}C MRJ: wolnej azirydyny (a), oraz mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **31** o proporcjach 1:2.5 (b). Kolorem fioletowym zaznaczyłam sygnały adduktu 1:2, natomiast kolorem czerwonym sygnały nieskompleksowanego liganda. W ramce powiększyłam fragment widma zawierający sygnał atomów węgla C4.

*Pomiary temperaturowe dla **31**-Rh_2MPA_4*

Na widmie ^{1}H MRJ próbki 1:2 wykonanym w temperaturze 273 K widoczne są trzy multiplety charakteryzujące atomy wodoru grup CH_3(6), Rys. 202a. Dwa tryplety położone przy 0.41 i 0.45 ppm pochodzą od dwóch diastereoizomerów **31**-Rh_2MPA_4, tzn. adduktów 1:2 zawierających dwie cząsteczki I bądź dwie cząsteczki II, natomiast obecność multipletu znajdującego się przy około 0.62 ppm wynika z nałożenia się sygnałów charakteryzujących trzeci produkt – addukt 1:2 zawierający po jednej cząsteczce I i II. W przypadku pozostałych sygnałów znajdujących się na

http://www.rcin.org.pl

widmie ^{1}H efekt ten nie jest tak dobrze widoczny, choć liczba multipletów pochodzących od atomów H3 sugeruje obecność co najmniej dwóch produktów, co potwierdza integracja sygnałów. Formowanie się trzech izomerów widoczne jest również na przykładzie sygnału $OC\underline{H}_3$ soli dirodowej, który jest tutaj rozszczepiony na trzy składowe: 2.98, 2.99 i 3.01 ppm (Rys. 202b). Sygnał o największej intensywności (2.99 ppm) pochodzi prawdopodobnie od tzw. adduktu „mieszanego" (kompleks z cząsteczkami I i II).



Rys. 202. Fragmenty widma ^{1}H MRJ (273 K) mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **31** o proporcjach 1:2, przedstawiające sygnały atomów wodoru grup CH_3(6) (a) oraz sygnały grup metoksylowych Rh_2MPA_4 (b). Sygnały trzech adduktów 1:2 zróżnicowałam innymi kolorami.

W skompleksowanym ligandzie sumarycznie występują cztery sygnały o jednakowej intensywności, w związku z czym niemożliwe było ich przypisanie konkretnym diastereoizomerom. W tabeli 52 zebrałam łącznie wszystkie wartości δ i Δδ (^{1}H i ^{13}C) pochodzące od adduktów I, II i III. Położenia sygnałów atomów H2 i H5 podaję w postaci zakresów ich występowania, gdyż są to szerokie multiplety. Wszystkie parametry δ(^{13}C) odczytałam z widma ^{13}C{^{1}H} HSQC. Jedynie dla wybranych sygnałów możliwe było odczytanie więcej niż dwóch wartości przesunięć chemicznych (związane jest to z nakładaniem się sygnałów o zbliżonych δ).

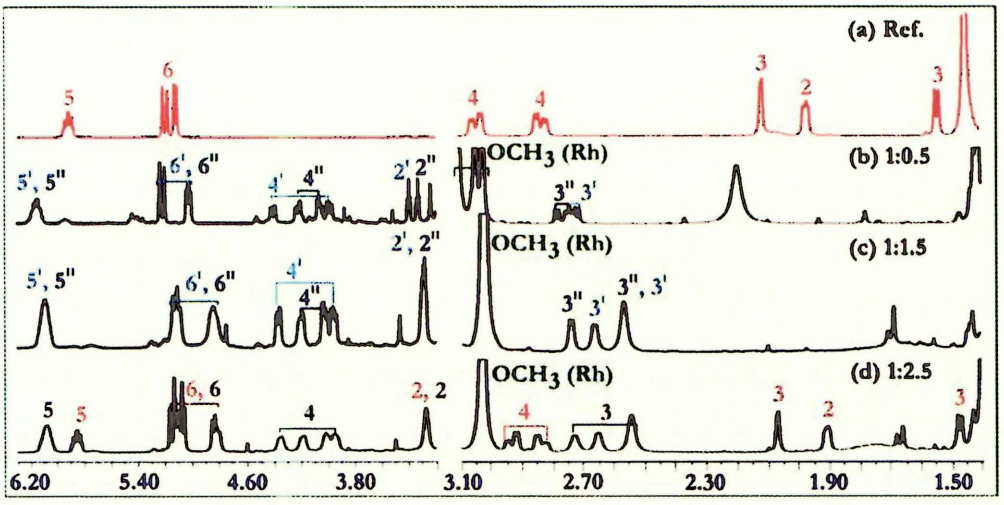
*Kompleksowanie azirydyny **32***

Podobne wyniki obserwowałam po zmieszaniu roztworu soli rodu Rh_2MPA_4 z azirydynami **32** i **33**. W mieszaninach o proporcjach 1:0.5 tworzą się dwa diastereoizomery I i II (Rys. 203b i 205a). W trakcie miareczkowania, na widmie ^{1}H zanika sygnał grupy OCH_3 niezwiązanej soli dirodowej (próbka 1:1). W miarę dodawania dalszych porcji liganda sygnały nieznacznie poszerzają się i zmieniają się ich przesunięcia chemiczne, co świadczy o powstaniu innych adduktów, prawdopodobnie o stechiometrii 1:2. Poszerzone sygnały wskazują na istnienie co najmniej dwóch diastereoizomerów. Podobnie jak w przypadku azirydyny **31**, powinno się obserwować cztery sygnały pochodzące od trzech diastereoizomerów, ale z powodu poszerzenia sygnałów to rozszczepienie jest niewidoczne. Niestety nie dysponuję widmami niskotemperaturowymi dla tych dwóch ligandów.

Zarówno na widmach próbki 1:1.5 (Rys. 203c), jak i 1:2 mieszaniny Rh_2MPA_4 i **32** możliwa jest identyfikacja sygnałów. W przypadku mieszaniny 1:2 pojawia się już nadmiar nieskompleksowanego liganda (trzeci zestaw sygnałów), co pozwala sądzić, że jedynymi powstającymi tutaj produktami kompleksowania są addukty o budowie 1:2. Analogicznie do wcześniej omówionego przykładu azirydyny **31**, tutaj również w próbce 1:2.5 istnieją prawdopodobnie trzy diastereomeryczne addukty. Na widmie wykonanym w temperaturze 303 K produkty te opisywane są przez jeden zestaw multipletów (nie licząc sygnałów nieskompleksowanej

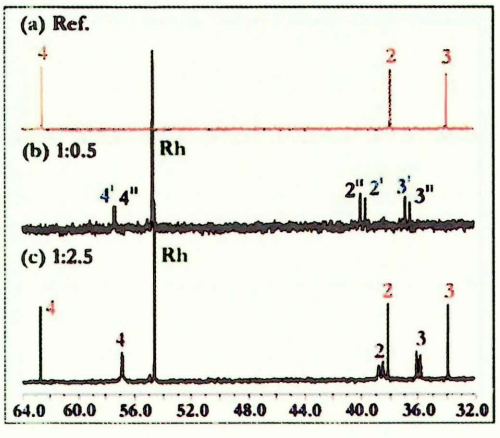
http://www.rcin.org.pl

azirydyny **32**, Rys. 203d). Sygnały widoczne, zarówno na widmie ^{1}H, jak i ^{13}C są poszerzone, w związku z czym – analogicznie do azirydyny **31** – prawdopodobnie ma miejsce wzajemne ich nakładanie się.



Rys. 203. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **32** o proporcjach 1:0.5 (b), 1:1 (c) i 1:2.5 (d), w zestawieniu z widmem odniesienia liganda (a). Kolorami niebieskim i granatowym zróżnicowałam sygnały diastereoizomerów I i II (1:1), zaś kolorami fioletowym i czerwonym zaznaczyłam sygnały pochodzące odpowiednio od adduktów 1:2 i wolnego liganda.

Jednak nie wszystkie sygnały adduktów widoczne są w pojedynczej liczbie. Na widmie ^{13}C próbki 1:2.5 obserwuje się w przypadkach atomów C2, C3, C6, C8 i C9 podwojony zestaw. Rys. 204c przedstawia fragment widma ^{13}C z podwojoną liczbą sygnałów atomów węgla C2 i C3.



Rys. 204. Fragmenty widm ^{13}C MRJ mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **32** o proporcjach 1:0.5 (b) i 1:2.5 (c), w zestawieniu z widmem odniesienia liganda (a). Kolorami niebieskim, granatowym, fioletowym i czerwonym zaznaczyłam odpowiednio sygnały adduktów 1:1, 1:2 i wolnej azirydyny.

Piki te odznaczają się również pewnym poszerzeniem, w związku z czym jest wysoce prawdopodobne, że obecność każdego z nich jest wynikiem nałożenia się dwóch sygnałów. Przypomnę, że w przypadku występowania trzech diastereoizomerów w próbce, na widmie ^{13}C

http://www.rcin.org.pl

powinny być widoczne cztery zestawy sygnałów. Ze względu jednak na bardzo małe różnice w ich położeniach (wynoszące setne części ppm) mogą one ulegać nakładaniu się, co prawdopodobnie tutaj obserwuję. Sygnały, które występują w pojedynczej liczbie pochodzą od atomów C4 i C5. Na widmie ^{13}C próbki 1:2.5 nie obserwuje się również rozszczepienia piku soli dirodowej. Przy 54.6 ppm położony jest jeden sygnał atomów węgla grup metoksylowych. Efekt ten jest również widoczny na widmie ^{1}H (singlet przy 3.03 ppm).

Budowa adduktów ***32****-Rh_2MPA_4*

Niestety, niemożliwe jest w tym przypadku określenie budowy przestrzennej adduktów na podstawie wartości przesunięć chemicznych i wicynalnych stałych sprzężenia (przy założeniu, że metoda ta funkcjonuje w przypadku adduktów Rh_2MPA_4), ze względu na niemożność odczytania parametrów ^{3}J (sygnały atomów wodoru grup $CH_2(3)$ obu produktów 1:1 nakładają się). Jednak na podstawie wcześniejszych wyników, a także wyników omówionych w dalszej części tego rozdziału, dotyczących azirydyny **33** (opis poniżej) zakładam, że powstające tu diastereoizomery odznaczają się budową *trans*, tzn. jednostka dirodowa znajduje się w pozycji *trans* w stosunku do podstawnika COO*t*-Bu. Produkty te powstają na skutek kompleksowania azirydyny *cis*, co oznacza, że ma miejsce zmiana konfiguracji na atomie azotu w wolnym ligandzie. Sugerując się również wcześniejszymi wynikami założyłam, że sygnały atomów wodoru grup $CH_2(3)$ zajmują następujące położenia: sygnały atomów H3 w pozycji *cis* względem H2 są bardziej przesłaniane niż sygnały atomów H3 w pozycji *trans*, które są położone przy większych wartościach δ. Założenie to potwierdzają wartości dyspersji sygnałów CH_2 wynoszące +0.02 i +0.06 Hz.

Analiza parametrów δ i Δδ dla ***32****-Rh_2MPA_4*

W tabelach 53 i 54 zestawiłam wartości przesunięć chemicznych charakteryzujące diastereoizomery adduktu **32**-Rh_2MPA_4: tabela 53 zawiera parametry kompleksów 1:1, natomiast w tabeli 54 znajdują się wartości δ i δΔ dla adduktów 1:2. Nie byłam w stanie przypisać odpowiednim formom wszystkich sygnałów obecnych na widmach ^{1}H i ^{13}C, ze względu na ich częste nakładanie się, bądź bardzo bliskie sąsiedztwo. Wartości podane dla atomów wodoru grup metylenowych $CH_2(3)$ są jedynie przybliżone, ze względu na nakładanie się sygnałów. Nałożeniu ulegają również multiplety charakteryzujące atomy wodoru H5 obu izomerów (podobna sytuacja miała miejsce w przypadku adduktu **31**-Rh_2MPA_4). Porównanie zmian położenia sygnałów najbardziej diagnostycznych atomów – grup CH(2), $CH_2(3)$ i $CH_2(4)$ diastereoizomerów I i II (próbka 1:0.5) – pozwala zauważyć, że nie ma między nimi znaczących różnic, tzn. wartości $\Delta\delta(^{1}H$ i $^{13}C)$ są porównywalne (Tab. 53). Ogólnie parametry $\Delta\delta(^{1}H)$ nie przekraczają 1.5 ppm, zaś wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ mieszczą się w granicach od -5.3 (C4) do +3.0 ppm (C3). Dodanie porcji liganda (próbka 1:1) powoduje przesunięcie sygnałów na widmie ^{1}H w kierunku mniejszych wartości δ (Tab. 53), oraz zmianę wyglądu multipletów charakteryzujących atomy wodoru grup $CH_2(3)$ izomerów I i II (sygnały te ulegają nałożeniu i na widmie widoczne są tylko dwa multiplety). Na widmie próbki kolejnej (1:1.5) obserwuje się dalsze nakładanie sygnałów pochodzących od obu izomerów (H2, 3.28 ppm). Na widmie ^{1}H mieszaniny 1:2 ujawniają się sygnały pochodzące od nadmiaru nieskompleksowanego liganda, co świadczy o powstawaniu adduktów 1:2. W tabeli 54 zestawiłam parametry δ charakteryzujące formujące się izomery. Wartości Δδ obliczyłam tylko dla atomów węgla.

http://www.rcin.org.pl

	1:0.5		1:1		1:1.5	
	I	**II**	**I**	**II**	**I**	**II**
2	3.40 (1.45) [39.6 (1.6)]	3.33 (1.38) [39.9 (1.9)]	3.37 (1.42)	3.31 (1.36)	3.28	
3	~2.70^{t} (0.59) ~2.72^{c} (1.20) [36.8 (3.0)]	~2.71^{t} (0.60); *5* 2.77^{c} (1.25); *25* [36.5 (2.7)]	2.68	2.76	2.57, 2.66	2.57, 2.74
4	3.98, 4.39 [57.4 (-5.3)]	4.06, 4.21 [57.3 (-5.4)]	3.96, 4.37	4.04, 4.19	3.95, 4.36	4.02, 4.19
5	6.15 (0.23) [133.3 (-1.1), 133.4 (-1.2)]		6.13 (0.21)		6.10	
6	5.02 (-0.11, -0.19) 5.21 (0.08, 0.00) [118.9 (2.1), 119.0 (2.2)]		5.01 (-0.12, -0.20) 5.19 (0.06, -0.02)		4.85, 5.11	
7	[166.81 (-2.99), 166.83 (-2.97)]		-	-		
8	[83.0 (1.8), 83.1 (1.9)]		-	-		
9	1.41 (-0.05) [27.85 (-0.15), 27.89 (-0.11)]		1.42 (-0.04)		1.36	

Tab. 53. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla diastereoizomerów I i II adduktu **32**-Rh_2MPA_4 o stechiometrii 1:1 [ppm]. Indeksy *c* i *t* oznaczają położenie *cis* i *trans* atomów H3 względem atomów H2. Wartości $\Delta\nu(^{1}H)$ zaznaczyłam kursywą.

	1:2	1:2.5
2	3.28	3.27 [38.4, 38.7]
3	2.55, 2.65, 2.74	2.54, 2.64 [36.0 (2.2)]; 2.54, 2.72 [35.8 (2.0)]
4	3.94, 4.01, 4.18, 4.35	3.95, 4.34 [56.9 (-5.8)]; 4.01, 4.17 [56.9 (-5.8)]
5	6.08	6.08 [134.5]
6	4.83, ~5.10	4.83, ~5.11 [117.9, 118.0]
7	-	[167.5 (-2.3)]
8	-	[82.14, 82.16]
9	1.35	1.35 [27.90, 27.92]

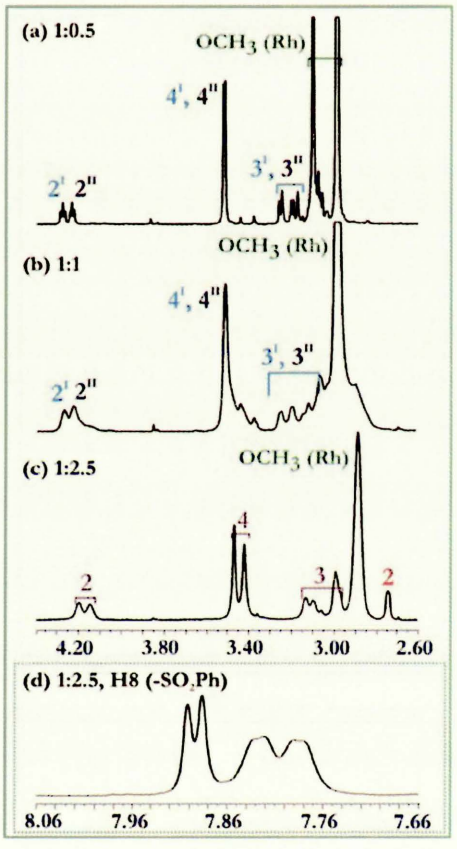
Tab. 54. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ (nawiasy okrągłe) dla diastereoizomerów 1:2 adduktu **32**-Rh_2MPA_4 [ppm].

*Kompleksowanie azirydyny **33***

Tworzące się w przypadku azirydyny **33** diastereoizomery I i II dają na widmie ^{1}H MRJ również dwa zestawy sygnałów (Rys. 205a). Na widmie widoczne jest wyraźne rozsunięcie sygnałów metoksylowych soli rodu pochodzących od adduktów (rozszczepiony multiplet przy 2.98 ppm) i od niezwiązanego Rh_2MPA_4 (3.09 ppm). W przypadku żadnych z omawianych tu kompleksów Rh_2MPA_4 i azirydyn nie obserwowałam tak dużych różnic w położeniach tych sygnałów. Dalsze miareczkowanie powoduje znaczne poszerzenie multipletów i sprawia, że ulegają one wzajemnemu nakładaniu się (Rys. 205b). Trudno stwierdzić, czy w mieszaninie o proporcji 1:1 nadal obecne są diastereoizomery I i II (o stechiometrii 1:1), czy też mieszanina adduktów 1:1 i 1:2, gdyż widmo ^{1}H tej próbek różni się znacznie od widma poprzedniego. Dodatkowo sygnał grup OCH_3 soli dirodowej nie ulega tutaj rozszczepieniu (2.97 ppm). Na widmie ^{1}H próbki 1:1.5 pojawiają się

http://www.rcin.org.pl

multiplety charakteryzujące niezwiązany ligand, prawdopodobnie formują się tu addukty 1:2. Argumentów przemawiających za powstawaniem kompleksów 1:2 dostarcza porównanie widm ^{1}H próbki 1:1.5 i 1:2. Na widmie próbki 1:1.5 przy około 2.77 ppm widoczny jest szeroki sygnał. Na widmie próbki 1:2 w tym samym miejscu znajduje się już sygnał atomu H2 wolnego liganda. Widma MRJ roztworu 1:2.5 zawierają łącznie trzy zestawy sygnałów. Jeden z nich pochodzi od wolnego liganda, dwa pozostałe od diastereomerycznych adduktów 1:2. Sygnały te są znacznie poszerzone, zarówno na widmie ^{1}H, jak i ^{13}C, co pozwala przypuszczać, że widoczne jest tutaj uśrednienie ich położeń. Przypuszczenie to potwierdza w pewnym stopniu zakres aromatyczny widma ^{1}H. Przy około 7.78 i 7.82 ppm znajdują się szerokie multiplety pochodzące od atomów wodoru *orto* podstawnika fenylowego, a obok przy – 7.89 ppm – widoczny jest sygnał analogicznych atomów wolnego liganda. Ich wygląd sugeruje nakładanie się co najmniej trzech sygnałów (Rys. 205d). Sygnał OCH_3 soli Mosher'a znajduje się przy 2.88 ppm na widmie ^{1}H i 54.4 ppm na widmie ^{13}C MRJ.



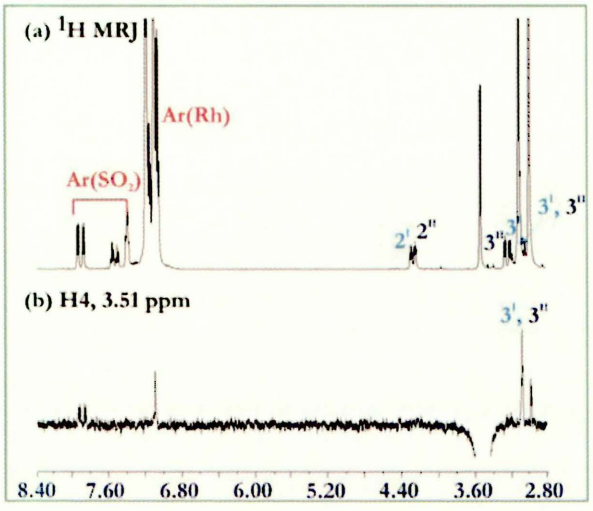
Rys. 205. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **33** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1 (b) i 1:2.5 (c, d). Sygnały różnych diastereoizomerów zróżnicowałam kolorami: niebieskim i granatowym (addukty I i II o stechiometrii 1:1), oraz fioletowym (addukt 1:2). Na zielono zaznaczyłam sygnały pochodzące od soli rodu(II). Widmo (d) przedstawia sygnały atomów wodoru H8 podstawnika fenylowego (SO_2Ph).

*Eksperyment Overhausera dla **33**-Rh_2MPA_4*

Fragment aromatyczny cząsteczki odgrywa również kluczową rolę w określeniu budowy przestrzennej diastereoizomerów 1:1. Do identyfikacji rozmieszczenia przestrzennego

http://www.rcin.org.pl

podstawników zastosowałam eksperyment Overhausera wykonany dla próbki 1:0.5. Najważniejsze – z punktu widzenia identyfikacji struktury obydwu produktów – widmo przedstawiłam na Rys. 206b.



Rys. 206. Fragment widma NOE dla mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **33** o proporcjach 1:0.5, na którym przedstawione jest naświetlanie sygnału atomów NCH_3 (b). Widmo ^{1}H MRJ próbki (a). Kolorami niebieskim i granatowym zróżnicowałam sygnały diastereoizomerów I i II, zaś kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały protonów aromatycznych pochodzących od liganda i Rh_2MPA_4.

Przy 3.51 ppm znajduje się dublet pochodzący od atomów wodoru grup metylowych izomerów I i II. Naświetlenie tego multipletu powoduje odpowiedź sygnałów pierścienia aromatycznego, wchodzącego w skład podstawnika fenylosulfonowego. Eksperyment ten sytuuje grupy CH_3 i SO_2Ph po jednej stronie płaszczyzny pierścienia azirydyny, tym samym jednoznacznie określając budowę adduktów. Logiczne jest bowiem, że metinowy atom wodoru H2 musi znajdować się razem z jednostką dirodową po stronie przeciwnej. Eksperyment ten równocześnie identyfikuje atomy wodoru grup CH_2(3) obydwu diastereoizomerów, gdyż przy około 3.07 ppm na widmie 206b pojawia się sygnał będący również odpowiedzią na naświetlenie. W tym miejscu widma znajduje się multiplet, o intensywności dwóch protonów, opisujący dwa atomy wodoru H3 pochodzące od izomerów I i II. Multiplet ten na widmie ^{1}H ulega równocześnie nałożeniu z sygnałem OCH_3 soli dirodowej. Na widmie NOE reagujący sygnał przyjmuje postać trypletu, co dowodzi, że obserwowana odpowiedź na naświetlenie pochodzi od obydwu atomów wodoru H3 (należących do dwóch izomerów). Atomy te zajmują pozycję *trans* w stosunku do H2. Sygnały znajdujące się zatem przy 3.19 ppm (H3, izomer I), oraz 3.24 ppm (H3, izomer II) pochodzą od atomów wodoru będących w pozycji *cis* w stosunku do H2. Takie przypisanie potwierdzają również wartości wicynalnych stałych sprzężenia odczytane dla sygnałów atomów wodoru grup CH_2(3). Większe wartości ^3J pochodzą od atomów zidentyfikowanych jako *cis*, zaś mniejsze od atomów *trans*. Odczytanie tych parametrów dla nakładających się multipletów przy około 3.07 ppm było możliwe dzięki widmom NOE. Naświetlenie sygnału H3 grupy CH_2 pochodzącego od diastereoizomeru I powoduje odpowiedź multipletu (dubletu) drugiego atomu tej grupy, z którego można odczytać wartość stałej sprzężenia. Podobnie jest w przypadku analogicznego sygnału pochodzącego od izomeru II. Nie zamieszczam na rysunku widm przedstawiających te eksperymenty, gdyż nie wnoszą one poza tym żadnych przydatnych informacji.

http://www.rcin.org.pl

Wartości δ i ^3J opisujące protony grup $CH_2(3)$ zestawione są ze sobą w sposób charakterystyczny dla izomeru *cis* azirydyny: mniejsze δ-mniejsza ^3J oraz większe δ-większa ^3J. Potwierdza to przyjętą przeze mnie w przypadku adduktu **32**-Rh_2MPA_4 hipotezę o udziale liganda *cis* w kompleksowaniu i tworzeniu się adduktu *trans*. Dyspersja sygnałów CH_2 wynosząca +0.12 Hz, również wskazywałaby na występowanie azirydyny *cis* w adduktach. Powyższe wyniki pomiarów NOE potwierdzają również, że sygnały atomów $H3^{cis}$ izomerów I i II znajdują się przy większych wartościach δ (są bardziej odsłaniane), niż sygnały atomów $H3^{trans}$.

Analiza parametrów δ i Δδ dla ***33****-*Rh_2MPA_4

Największą zmianę położenia, wynoszącą -23.5 ppm, obserwuje się dla sygnału atomu azotu. Świadczy to bez wątpienia o zaangażowaniu centrum azotowego w tworzenie wiązania z solą rodu(II), a więc także o zmianach konformacji pierścienia trójczłonowego. Kompleksowanie azirydyny **33** z Rh_2MPA_4 powoduje ponadto przesunięcie sygnałów liganda na widmie ^1H w kierunku większych wartości (Tab. 55). Położenie sygnałów atomów wodoru pierścieniowej grupy CH_2 zmienia się w obydwu diastereoizomerach o około 1.5 ppm. Na widmie ^1H sumarycznie widoczne są trzy multiplety charakteryzujące atomy wodoru H3: jeden z nich pochodzi od jednego atomu $H3^{cis}$ diastetreoizomeru I (3.19 ppm), drugi od atomu $H3^{cis}$ diastereoizomeru II (3.24 ppm), natomiast trzeci jest efektem nałożenia sygnałów atomów *trans* pochodzących od obydwu izomerów (3.07 ppm). Trzeci z multipletów ulega ponadto dodatkowemu nałożeniu z sygnałem grup metoksylowych soli dirodowej. Wartości $\Delta\delta(^1H)$ obliczone dla tych atomów wynoszą: 0.5 ($H3^{trans}$) i około 1.5 ($H3^{cis}$) ppm. O około 1 ppm przesuwają się sygnały charakteryzujące atomy H4. Zmiany konformacyjne pierścienia znajdują również odzwierciedlenie w wartościach przesunięć chemicznych charakteryzujących atomy węgla. Największej zmianie na widmie ^{13}C ulegają położenia sygnałów atomów węgla C4, dla których $\Delta\delta(^{13}C)$ wynoszą około -5 ppm. Ze względu na minimalną różnicę w ich położeniach nie byłam w stanie przypisać tych sygnałów konkretnym diastereoizomerom (Tab. 55). Również piki odpowiadające atomom węgla C2 ulegają w kompleksie przesunięciu w kierunku mniejszych wartości (o około -2.0 ppm), jedynie sygnały atomów węgla C3 przemieszczają się w kierunku wartości większych (o około +1 ppm).

	1:0.5		**1:1**		**1:1.5**	**1:2**	**1:2.5**
	I	**II**	**I**	**II**	**I, II, III**		
1	-378.6 (-23.5)		-	-	-	-	-
2	4.28 (1.48) [53.4 (-2.1)]	4.23 (1.43) [53.5 (-2.0)]	4.27	4.22	4.16, 4.20	4.15, 4.20	4.19 (1.39) [52.8 (-2.7)] 4.14 (1.34) [53.0 (-2.5)]
3	~3.07^t (0.50) 3.19^c (1.45) [35.3 (1.3)]	~3.07^t (0.50) 3.24^c (1.50); *25* [35.2 (1.2)]	~3.11	~3.18	~2.99, ~3.08	2.99, 3.09	2.98 [34.5 (0.5)] 3.10 [34.5 (0.5)]
4	3.51 (1.22) [41.04 (-4.96)], [41.09 (-4.91)]		3.51		3.42, 3.47	3.42, 3.47	3.42 (1.13) [40.5 (-5.5)] 3.46 (1.17) [40.6 (-5.4)]

Tab. 55. Wartości przesunięć chemicznych ^1H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla diastereoizomerów 1:1 i 1:2 adduktu **33**-Rh_2MPA_4 [ppm]. Indeksy *c* i *t* oznaczają położenie *cis* i *trans* jakie zajmują atomy H3 względem atomu H2. Parametr $\Delta\nu(^1H)$ zaznaczyłam kursywą [Hz].

http://www.rcin.org.pl

Dodanie porcji liganda powoduje duże zmiany w wyglądzie widma ^{1}H (Rys. 205b), ale położenia poszczególnych multipletów w porównaniu do próbki poprzedniej nie ulegają tu większym zmianom. Sygnały wzajemnie się nakładają, widoczne staje się również ich poszerzenie. Największy kłopot sprawia przypisanie multipletów charakteryzujących atomy wodoru grup CH_2(3). W tabeli podane są jedynie ich orientacyjne położenia. W mieszaninie o tej stechiometrii prawdopodobnie występują jeszcze addukty 1:1. Począwszy od próbki następnej powstające kompleksy odznaczają się już budową 1:2. W związku z tym, że trudno jest zidentyfikować próbkę, w której po raz pierwszy formują trzy diastereoziomeryczne addukty 1:2, od mieszaniny o stechiometrii 1:1.5 wartości $\Delta\delta$ podaję łącznie (dla wszystkich adduktów). Dalsze miareczkowanie powoduje minimalne zmiany w położeniach poszczególnych sygnałów.

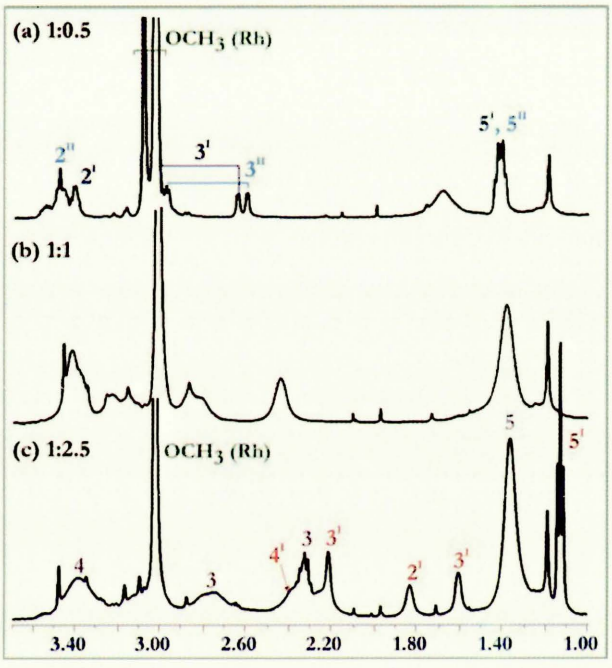
4.7.2. Addukty azirydyn **34** i **35** z Rh_2MPA_4

Azirydyny **34** i **35** wystepują w roztworze w dwóch formach *cis* i *trans*, rozróżnianych na widmach ^{1}H. Każdy z izomerów *cis*/*trans* może występować jako para enancjomerów, nierozróżnialnych jednak przez spektroskopię MRJ. Kompleksowanie z optycznie czystą, chiralną solą dirodową powinno zróżnicować te enancjomery i w efekcie umożliwić ich obserwację na widmach MRJ. Analogicznie jednak do poprzednich adduktów Rh_2MPA_4, tutaj również zakładam, że powstające kompleksy będą posiadały wyłącznie budowę *trans*, natomiast produkty *cis* nie będą się tworzyć. Zatem w mieszaninie 1:0.5 powinny powstawać tylko dwa addukty o budowie 1:1 (a nie cztery), na widmach MRJ powinny być widoczne zatem dwa zestawy sygnałów.
Wykonane przeze mnie widma MRJ dla mieszanin Rh_2MPA_4 i azirydyn **34** i **35** potwierdzają to przypuszczenie. Na widmach ^{1}H próbek o stechiometrii 1:0.5 widoczne są po dwa zestawy sygnałów azirydyny, pochodzących od dwóch diastereoizomerów. Na widmach tych ponadto znajdują się po trzy sygnały grup OCH_3 soli dirodowej, spośród których dwa charakteryzują tworzące się addukty, zaś trzeci pochodzi od nadmiaru nieskompleksowanej soli rodu. Dalsze miareczkowanie (próbki 1:1-1:2) powoduje jednak, że widma stają się zupełnie nieczytelne i właściwie niemożliwa jest jakakolwiek ich analiza. Multiplety ulegają poszerzeniu i wzajemnemu nakładaniu się. Obniżenie temperatury pomiarów poprawia wygląd widm na tyle, że możliwe staje się przypisanie i identyfikacja poszczególnych sygnałów.
Spośród dalszych widm wykonanych w temperaturze pokojowej można poddać analizie jedynie widma próbek 1:2.5. Teoretycznie możliwe jest tutaj powstawanie 10 diastereoizomerów o budowie 1:2 (2^4=16, po uwzględnieniu związków identycznych pozostaje dziesięć struktur), zakładając jednak, że addukty *cis* nie powstają, spodziewałam się tutaj obecności tylko trzech diastereoizomerów. W mieszaninie o stechiometrii 1:2.5 powinny być również widoczne sygnały pochodzące od nadmiaru nieskompleksowanej azirydyny.
Widma próbek 1:2:5 mieszanin azirydyn **34** i **35** ponownie potwierdzają powyższe przypuszczenia. Widma ^{1}H (zmierzone w temperaturze pokojowej) pokazują na pewno obecność dwóch adduktów. Odpowiadające im na widmach ^{13}C sygnały są szerokie, co pozwala przypuszczać, że zachodzi wymiana chemiczna i ma miejsce uśrednienie co najmniej dwóch pików. Ponadto obserwuje się tutaj obecność nadmiaru nieskompleksowanej azirydyny. W przypadku pierwszego liganda sygnały te pochodzą wyłącznie od formy *trans* niezwiązanej azirydyny, natomiast w przypadku mieszaniny Rh_2MPA_4 i **35**, na widmie ^{1}H (265 K) widoczne są multiplety obydwu izomerów wolnego liganda (*cis* i *trans*). Obniżenie temperatury pomiarów ujawniło tu obecność spodziewanych trzech diastereoizomerów.

http://www.rcin.org.pl

Kompleksowanie azirydyny ***34***

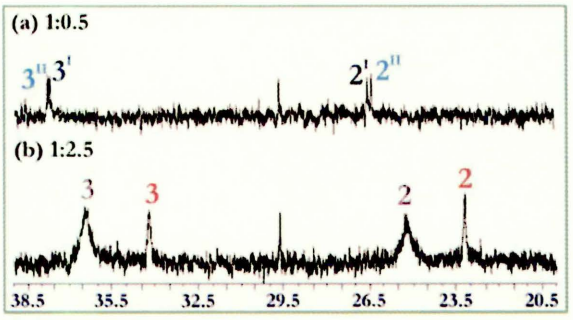
Na widmie ^{1}H MRJ próbki 1:0.5 (Rys. 207a) widoczne są dwa diastereoizomery (I i II) adduktu **34**-Rh_2MPA_4. Kompleksy te odznaczają się budową 1:1. Na widmie znajdują się również dwa sygnały metoksylowe skompleksowanej soli rodu (3.02, 3.04 ppm), a także jeden sygnał pochodzący od niezwiązanej soli Mosher'a (3.08 ppm). W mieszaninie 1:1 następuje zanik sygnału nieskompleksowanej soli rodu(II). Dodawanie kolejnych porcji liganda (próbki 1:1-1:2) powoduje poszerzenie multipletów znajdujących się na widmach ^{1}H, co sprawia, że stają się one trudne do analizy (Rys. 207b).



Rys. 207. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **34** o proporcjach 1:0.5 (a), 1:1 (b) i 1:2.5 (c), wykonanych w temperaturze 303 K. Kolorami niebieskim, granatowym i fioletowym rozróżniłam sygnały adduktów 1:1 (I, II) i 1:2, zaś kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały wolnej azirydyny *trans*.

Prawdopodobnie począwszy od próbki 1:1.5 jedynymi powstającymi kompleksami są addukty o budowie 1:2 (pośrednio świadczy o tym czerwony kolor roztworu). Dopiero w przypadku widma ^{1}H mieszaniny 1:2.5 możliwe staje się orientacyjne przypisanie sygnałów, mimo ciągle widocznego ich poszerzenia i wzajemnego nakładania się. Obserwuje się tu dwa rodzaje sygnałów. Jeden komplet multipletów (odznaczający się mniejszym poszerzeniem) pochodzi od niezwiązanej azirydyny **34** (izomeru *trans*), drugi zestaw sygnałów charakteryzuje addukt o budowie 1:2, co potwierdza integracja sygnałów widma. W temperaturze pokojowej na widmie ^{1}H mieszaniny 1:2.5 nie obserwuje się również rozszczepienia sygnału OCH_3 soli dirodowej na trzy składowe (singlet przy 3.02 ppm). Na widmie ^{13}C tej próbki widoczne są jednak bardzo szerokie sygnały pochodzące od tworzących się tutaj diastereoizomerów (Rys. 208b). Obecność tylko jednego kompletu sygnałów skompleksowanej azirydyny wynika z nakładania się pików odznaczających się zbliżonymi do siebie położeniami.

http://www.rcin.org.pl



Rys. 208. Fragmenty widm ^{13}C MRJ mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **34** o proporcjach 1:0.5 (a) i 1:2.5 (b), przedstawiające wybrane sygnały liganda. Kolorami niebieskim, granatowym i fioletowym rozróżniłam sygnały adduktów 1:1 (I, II) i 1:2, zaś kolorem czerwonym zaznaczyłam sygnały wolnej azirydyny.

Podsumowując, podobnie do wcześniej omówionych adduktów, w próbce 1:0.5 powstają dwa diastereoizomery o budowie 1:1, zaś w mieszaninie 1:2.5 obecne są prawdopodobnie trzy addukty 1:2. Niestety niemożliwe jest potwierdzenie budowy przestrzennej tworzących się tutaj kompleksów, ze względu na obecność szerokich sygnałów na widmach MRJ, które uniemożliwiają odczytanie wartości wicynalnych stałych sprzężenia. Kierując się zatem wcześniejszymi wynikami, a także rezultatami uzyskanymi dla kolejnej azirydyny **35** zakładam, że wszystkie powstające tutaj produkty posiadają budowę *trans* i formują się na skutek kompleksowania z Rh_2MPA_4 izomeru *cis* wolnej azirydyny.

*Analiza parametrów δ i Δδ dla **34**-Rh_2MPA_4*

Kompleksowanie z solą dirodową powoduje przesunięcie sygnałów azirydyny na widmie ^1H w kierunku większych wartości. W tabeli 56 zestawiłam wartości $\Delta\delta(^1H$ i $^{13}C)$ charakteryzujące diastereomeryczne addukty. Parametry te obliczyłam w odniesieniu do formy *cis* wolnej azirydyny, gdyż w założeniu tylko taka ulega kompleksowaniu z solą dirodową. Pominęłam tutaj wartości δ dla adduktów powstających w próbkach o proporcjach 1:1-1:2, gdyż niemożliwe było ich dokładne odczytanie z widm MRJ.

Pozycja sygnałów atomów wodoru H2 zmienia się o około 0.9 ppm w przypadku obydwu izomerów. Wzorując się na wcześniejszych wynikach, oraz tych uzyskanych dla azirydyny **35** (opis poniżej) przyjęłam, że sygnały atomów H3, wykazujące większe wartości δ, pochodzą od atomów w pozycji *cis* względem atomu H2, natomiast sygnały znajdujące się przy mniejszych wartościach δ pochodzą od atomów H3 w pozycji *trans* względem H2. Taka zależność widoczna jest również w wolnym ligandzie o budowie *cis*. W związku z tym wartości $\Delta\delta(^1H)$ dla atomów $H3^{cis}$ są rzędu 0.8 ppm, zaś dla atomów $H3^{trans}$ wynoszą około 0.9 ppm (dla obydwu diastereoizomerów). Otrzymane parametry są dosyć nietypowe i różnią się od wartości uzyskanych dla poprzednich kompleksów. Z reguły parametry $\Delta\delta(^1H)$ dla atomów $H3^{trans}$ były rzędu 0.5 ppm, podczas gdy wartości $\Delta\delta(^1H)$ dla atomów $H3^{cis}$ wynosiły około 1.5 ppm. Niepowodzeniem zakończyły się tutaj próby zmierzenia widm azotowych, w związku z czym brak jest jednoznacznego dowodu na kompleksowanie przez pierścieniowy atom azotu. Jednak za takim sposobem kompleksowania przemawiają wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ atomów węgla bezpośrednio połączonych z potencjalnym centrum kompleksowania. Największe zmiany przesunięć chemicznych obserwuje się dla sygnałów atomów C2, około +4.5

http://www.rcin.org.pl

ppm, a o ponad +3 ppm zmieniają swe położenia sygnały odpowiadające atomom C3 i C4. Znaczące wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ występują również w przypadku atomów węgla grup cyjankowych (-2.5 i -2.3 ppm). W związku z niewielkimi różnicami w położeniach sygnałów atomów C5 (rzędu setnych części ppm) wyjątkowo podaję dla nich wartości δ i $\Delta\delta(^{13}C)$ do drugiego miejsca po przecinku.

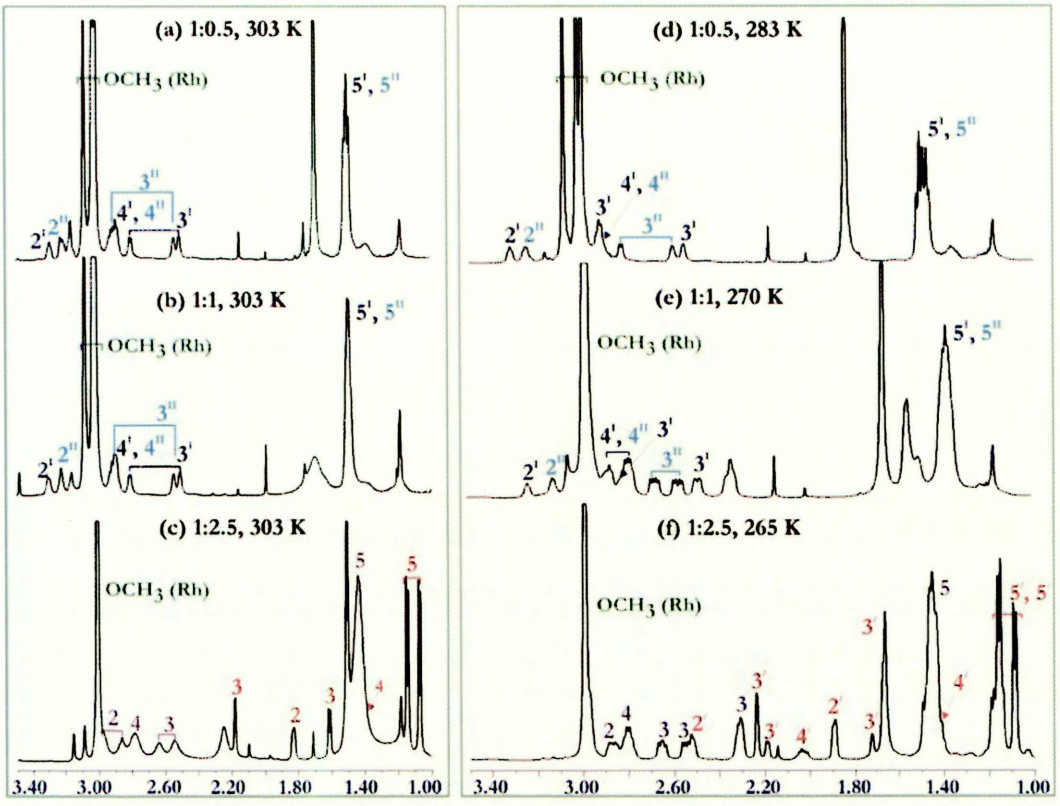
	1:0.5		1:2.5
	I	**II**	**I, II, III**
2	3.40 (0.89) [26.5 (4.6)]	3.48 (0.97) [26.4 (4.5)]	[25.2 (3.3)]
3	2.64^{t} (0.94), ~3.01^{c} (0.80) [37.7 (3.2)]	2.59^{t} (0.89), 2.97^{c} (0.76) [37.8 (3.3)]	~2.33 (~0.63,~0.12), 2.75 (1.05, 0.54) [36.5 (2.0)]
4	3.08 (0.47) [54.6 (3.2)]		3.38 (0.77) [54.0 (2.6)]
5	1.41 (0.17) [12.42 (-1.58)], [12.45 (-1.55)]		1.36 (0.12) [12.8 (-1.2)]
6	[114.6 (-2.5)]	[114.8 (-2.3)]	-

Tab. 56. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości $\Delta\delta$ (nawiasy okrągłe) dla diastereoizomerów 1:1 i 1:2 adduktu **34**-Rh_2MPA_4 [ppm]. Wartości $\Delta\delta$ obliczyłam według wzoru: $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand\ cis}$. Indeksy *c* i *t* oznaczają położenie *cis* i *trans* jakie zajmują atomy H3 względem atomu H2.

*Kompleksowanie azirydyny **35***

Również w mieszaninie Rh_2MPA_4 i liganda **35** o stechiometrii 1:0.5 powstają dwa diastereomeryczne addukty I i II (Rys. 209a). Prócz kompleksów o budowie 1:1, w roztworze znajduje się również wolna sól rodu (sygnał przy 3.09 ppm). Sygnały OCH_3 skompleksowanej soli dirodowej położone są przy 3.02 i 3.03 ppm. Formowanie się dwóch diastereoizomerów potwierdza również widmo ^{13}C, szczególnie piki pochodzące od atomów C5 (po dwa sygnały od każdego izomeru), pozostałe sygnały adduktów I i II ulegają wzajemnemu nakładaniu. Analiza widm z dalszego miareczkowania (próbki 1:1-1:2) wykonanego w temperaturze pokojowej (303 K) jest utrudniona ze względu na obecność poszerzonych sygnałów. Począwszy od próbki 1:2, widoczne stają się multiplety niezwiązanego liganda. W temperaturze pokojowej ujawniają się sygnały pochodzące wyłącznie od izomeru *trans* wolnej azirydyny, zaś obniżenie temperatury powoduje pojawienie się na widmie ^{1}H multipletów obydwu form wolnego liganda – zarówno *cis* jak i *trans*. Na widmie ^{1}H ostatniej próbki 1:2.5 możliwe jest orientacyjne przypisanie sygnałów poszczególnym atomom. Sygnały te występują w pojedynczej liczbie, jednak charakteryzują co najmniej dwa różne addukty o budowie 1:2, co potwierdza integracja sygnałów widma. Z kolei na widmie ^{13}C znajdują się szerokie sygnały adduktów, które również świadczą o wymianie chemicznej i tym samym przemawiają za obecnością kilku diastereoizomerów. Efekt ten spowodowany jest niewielkimi różnicami (rzędu setnych części ppm) w położeniach sygnałów adduktów 1:2.

http://www.rcin.org.pl

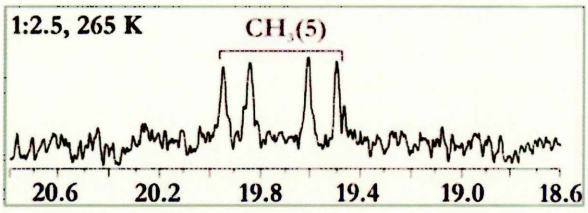


Rys. 209. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2MPA_4 i azirydyny **35** o proporcjach 1:0.5 (a, d), 1:1 (b, e) i 1:2.5 (c, f), zmierzonych w temperaturze pokojowej (303 K) i temperaturze obniżonej (265-283 K). Kolorami niebieskim i granatowym zaznaczyłam sygnały adduktów 1:1 (I, II), zaś fioletowym sygnały adduktów 1:2. Kolor czerwony odpowiada wolnej azirydynie (*cis/trans*) a zielony soli rodu kwasu Mosher'a.

Pomiary w obniżonej temperaturze

Powtórzenie miareczkowania w obniżonej temperaturze dało pozytywne rezultaty w postaci wyostrzenia sygnałów, które ujawniły swą strukturę subtelną. Możliwa stała się również analiza widm mieszanin 1:1-1:2, nieinterpretowalnych w temperaturze 303 K. Widmo ^{1}H próbki 1:0.5 wykonane w temperaturze 283 K (Rys. 209d) nie różni się właściwie od widma z temperatury pokojowej. Obserwuje się jedynie zmianę kształtu sygnału opisującego atomy wodoru grup metylowych CH_3(5). Na widmie próbki kolejnej (1:1, 270 K) również obserwuje się sygnały pochodzące od dwóch adduktów, zatem w roztworze tym nadal istnieją diastereoizomery I i II o budowie 1:1 (Rys. 209e), jednocześnie zanika sygnał OCH_3 wolnej soli Mosher'a. Zmiany mają miejsce na widmie ^{1}H próbki 1:1.5 (270 K). Na widmie mieszaniny 1:2 ujawniają się sygnały pochodzące od nadmiaru niezwiązanej azirydyny, co pozwala przypuszczać, że jedynymi tworzącymi się tutaj kompleksami są addukty o budowie 1:2. W próbce 1:2.5 na widmie protonowym widoczne są sygnały pochodzące od trzech diastereoizomerów 1:2 (Rys. 209f). Dowodem na rzeczywiste powstawanie tylu produktów jest widmo ^{13}C, a szczególnie jego fragment przedstawiający sygnały atomów C5 (Rys. 210). Znajdujące się na nim sumarycznie cztery sygnały opisujące diastereomeryczne addukty. Dwa z nich odpowiadają dwóm izomerom, tzw. „jednoimiennym", natomiast dwa kolejne diastereoizomerowi trzeciemu, tj. „mieszanemu".

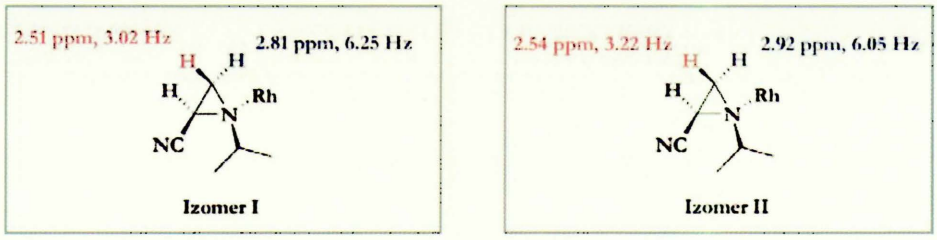
http://www.rcin.org.pl



Rys. 210. Fragment widma ^{13}C MRJ próbki Rh_2MPA_4 i azirydyny **35** o proporcjach 1:2.5, przedstawiający sygnały atomów węgla grup $CH_3(5)$ trzech diastereomerycznych adduktów 1:2 (265 K).

*Budowa adduktów **35**-Rh_2MPA_4*

W przeciwieństwie do wcześniej omówionych kompleksów azirydyny **34**, w tym wypadku możliwe jest określenie budowy powstających produktów za pomocą parametrów MRJ. Z widma ^1H próbki 1:0.5 (303 K) odczytałam wartości wicynalnych stałych sprzężenia ^3J, które pozwoliły mi ustalić położenie atomów H3 w diastereoizomerach I i II, względem atomów H2. Analogicznie do wcześniejszych przykładów, przyjęłam że tutaj również $^3J_{cis} > {}^3J_{trans}$. Jedna z wartości stałej ^3J odczytana dla sygnału izomeru II znajdującego się przy około 2.92 ppm jest przybliżona, ze względu na nakładanie się tego multipletu z innym sygnałem (atomów H4). Na Rys. 211 przedstawiłam odczytane wartości stałych ^3J oraz $\delta(^1H)$ dla atomów wodoru grup $CH_2(3)$, wraz z właściwą budową przestrzenną izomerów I i II. W diastereoizomerze I atom H3 w pozycji *cis* względem H2 jest charakteryzowany przez sygnał znajdujący się przy 2.81 ppm (^3J=6.25 Hz), natomiast atom zajmujący położenie *trans* opisywany jest przez multiplet przy 2.51 ppm (^3J=3.02 Hz). Parametry δ zestawione z wartościami wicynalnych stałych sprzężenia tworzą pary typu większe δ-większa ^3J oraz mniejsze δ-mniejsza ^3J. Takie zależności są charakterystyczne dla wolnego liganda o budowie *cis*. Ponieważ utworzenie wiązania z solą dirodową nie zmienia konfiguracji na atomie azotu N1, powstający addukt ma budowę *trans*. W związku z tym, że kompleksowaniu ulega w rzeczywistości para enancjomerów *cis*, drugi z powstających diastereoizomerów powinien również odznaczać się budową *trans*. I rzeczywiście tak jest, co potwierdzają przedstawione na poniższym rysunku wartości $\delta(^1H)$ i ^3J.



Rys. 211. Struktury diastereoizomerów I i II o (o stechiometrii 1:1) adduktu **35**-Rh_2MPA_4, wraz z parametrami $\delta(^1H)$ i ^3J charakteryzującymi atomy wodoru grup $CH_2(3)$.

*Analiza parametrów δ i Δδ dla **35**-Rh_2MPA_4*

W tabelach 57 i 58 zestawiłam uzyskane w różnych warunkach, parametry δ i $\Delta\delta(^1H, ^{13}C$ i $^{15}N)$, charakteryzujące addukty soli dirodowej i azirydyny **35**.

http://www.rcin.org.pl

	1:0.5		1:1	
	I	**II**	**I**	**II**
1	-356.4 (-21.4)		-350.5 (-15.5)	
2	3.29 (0.76) [26.5 (5.0)]	3.22 (0.69) [26.5 (5.0)]	3.23 (0.70) [25.7 (4.2)] 3.23	3.12 (0.59) [25.6 (4.1)] 3.12
3	2.51^{t} (0.78) 2.81^{c} (0.60) [38.5 (4.7)]	2.54^{t} (0.81); *15* ~2.92^{c} (0.71); *55* [38.5 (4.7)]	2.47^{t} (0.74), ~2.84^{c} (0.63) [37.2 (3.4)] 2.47^{t}, ~2.78^{c}	2.56^{t} (0.83), 2.66^{c} (0.45) [37.5 (3.7)] 2.55^{t}, 2.66^{c}
4	~2.90 (0.81) [65.0 (7.6)]		2.78 (0.69), 2.87 (0.78), [63.3 (5.9)], [63.7 (6.3)] ~2.78, 2.86	
5	1.50 [19.05, 19.08, 19.55, 19.66]		1.38 [19.6 (-1.8)] 1.38	
6	[119.3 (1.9)]		-	-

Tab. 57. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wybrane wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktów **35**-Rh_2MPA_4 o stechiometrii 1:1 [ppm]. Wartości Δδ obliczyłam według wzoru: $\Delta\delta=\delta_{addukt}-\delta_{ligand\ cis}$. Kolorem czarnym zaznaczyłam parametry zmierzone w temperaturze 303 K, natomiast kolorem niebieskim parametry uzyskane w temperaturze 265-283K. Indeksy *c* i *t* oznaczają położenie *cis* i *trans*, jakie zajmują atomy H3 względem atomu H2. Kursywą podałam wartości Δν(^{1}H) [Hz].

	1:1.5	1:2	1:2.5
2	2.96 (0.43) 2.96	2.87 (0.34) 2.87	2.86, ~2.97 [25.4] 2.86 (0.33) [25.27, 25.31, 25.37]
3	2.63 (0.90), 2.74 (0.53) 2.64, 2.74	2.54 (0.81), 2.65 (0.44) 2.54, 2.65	2.25, 2.54, 2.64 [37.1] 2.55 (0.82), 2.65 (0.44) [37.0 (3.2)]
4	2.87 (0.78) 2.88	2.80 (0.81) 2.79	2.79 [63.3] 2.80 (0.81) [63.21, 63.24, 63.29]
5	~1.45 1.54	1.43 1.45	~1.44 [19.7, 19.9, 20.0] ~1.45 [19.4, 19.6, 19.8, 19.9]

Tab. 58. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wybrane wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla diastereoizomerów 1:2 adduktu **35**-Rh_2MPA_4 [ppm]. Kolorem czarnym zaznaczyłam parametry zmierzone w temperaturze 303 K, natomiast kolorem niebieskim parametry uzyskane w temperaturze 265-283K.

Różnice pomiędzy wartościami przesunięć chemicznych uzyskanymi w różnych temperaturach są minimalne. Kompleksowanie z Rh_2MPA_4 powoduje przesunięcie sygnałów azirydyny **35** na widmie ^{1}H w stronę większych wartości δ (próbka 1:0.5, Tab. 57). Zmiany położeń sygnałów atomów H2 wynoszą około 0.7 ppm. Analogicznie do kompleksu **34**-Rh_2MPA_4, wartości Δδ(^{1}H) charakteryzujące atomy wodoru grup CH_2(3) sytuują się na tym samym poziomie (w adduktach azirydyn **31–33** jedna z wartości wynosiła około 0.5 ppm, natomiast druga około 1.5 ppm). Należy zauważyć, że na widmie ^{1}H widoczne są pojedyncze multiplety pochodzące od atomów H4 i H5 obydwu izomerów. Na widmie ^{15}N{^{1}H} HMBC również znajduje się tylko jeden sygnał korelacyjny charakteryzujący kompleksy I i II. Wartość Δδ(^{15}N) wynosi -21.4 ppm i jednoznacznie potwierdza kompleksowanie przez atom N1. Duży wpływ kompleksowania na położenie sygnałów liganda obserwuje się na widmie ^{13}C. Zmiany przesunięć chemicznych pików odpowiadających atomom węgla C2, C3 i C4 wynoszą odpowiednio +5.0, +4.7 i +7.6 ppm, i są takie same dla obydwu

http://www.rcin.org.pl

izomerów. Dodanie kolejnej porcji azirydyny (próbka 1:1) powoduje przesunięcie sygnałów na widmie ^{1}H w kierunku mniejszych wartości δ (Tab. 57), zjawisko to widoczne jest także na widmie ^{13}C. Obserwuje się tutaj również wyodrębnienie oddzielnych sygnałów atomów H4 i C4 dla dwóch diastereoizomerów. Dalsze miareczkowanie powoduje zanik podwójnego zestawu sygnałów na widmach MRJ. Począwszy od mieszaniny o stechiometrii 1:1.5 tworzą się już diastereomeryczne addukty 1:2 charakteryzowane przez jeden komplet sygnałów (Tab. 58). Z tego powodu dla próbek 1:1.5-1:2 nie podaję wartości zmian przesunięcia chemicznego. W kilku przypadkach możliwe było odczytanie z widm MRJ, dla danego atomu, więcej niż jednej wartości δ(^{1}H, ^{13}C), niemożliwe było jednak przypisanie tych parametrów konkretnym adduktom.

Podsumowanie

Podsumowując, chiralna optycznie czysta sól rodu(II), pochodna kwasu Mosher'a tworzy z azirydynami **31–35** wyłącznie addukty *trans*, kompleksy *cis* nie powstają. Formujące się addukty posiadają zarówno stechiometrię 1:1, jak i 1:2. W próbkach 1:0.5 istnieją dwa diastereoizomery *trans* o stechiometrii 1:1 (dwa zestawy sygnałów na widmach MRJ), natomiast dalsze miareczkowanie powoduje powstanie trzech adduktów 1:2 (trzy zestawy sygnałów). W próbkach zawierających większą ilość liganda, oprócz diastereoizomerów 1:2 obecny jest również nadmiar nieskompleksowanej azirydyny. Widma roztworów 1:2 są generalnie trudne do interpretacji, ze względu na obecność zwiększonej liczby nakładających się sygnałów. Pomocne okazały się tutaj pomiary w obniżonej temperaturze.
Do określenia budowy powstających adduktów zastosowałam, zarówno zależności występujące pomiędzy parametrami δ/^{3}J, jak również wprowadzony przeze mnie w poprzedniej części tego rozdziału parametr: „dyspersja sygnałów CH_2(3)".

4.8. Podsumowanie

Kompleksowanie azirydyn **31–35** z teraoctanem rodu(II) powoduje powstanie wyłącznie *N*-adduktów o budowie *trans*. Utworzenie adduktów *trans* przez azirydyny **31–33** wiąże się ze zmianą konfiguracji ligandów. W przypadku azirydyn **34** i **35**, występujących w postaci dwóch izomerów *cis* i *trans*, zmiana konfiguracji nie jest konieczna (kompleksowaniu ulega ligand *cis*). Eksperymenty Overhausera, a także obliczenia dla modelowych adduktów azirydyn (uproszczonych analogów badanych ligandów) potwierdziły udział ligandów *cis* w kompleksowaniu. Do określenia budowy adduktów wykorzystałam również zależności występujące pomiędzy parametrami MRJ (δ i ^{3}J). Na widmach ^{1}H MRJ kompleksów Rh_2AcO_4 i **31–35** widoczne są podwójne zestawy sygnałów, pochodzące odpowiednio od produktu kompleksowania i nieskompleksowanej azirydyny. W próbkach 1:0.5 ilość adduktu przeważa nad ilością wolnego liganda, jednak wraz z dalszym miareczkowaniem proporcja ta ulega odwróceniu. O kompleksowaniu przez atom azotu świadczą wartości Δδ(^{15}N) wynoszące ponad -25 ppm. Różnica około 10 ppm pomiędzy wartościami Δδ(^{15}N) dla próbek 1:0.5 i 1:2 wskazuje na występowanie równowagi: ligand *trans*–ligand *cis*–kompleks. W przypadku azirydyn **34** i **35** zaobserwowałam powstawanie adduktów „potrójnych", zbudowanych z dwóch fragmentów Rh_2AcO_4 związanych z atomem N1 pierścienia i N7 grupy CN.

Tetratrifluorooctan rodu(II) różni się od Rh_2AcO_4 tym, że tworzy z azirydynami **31–35** addukty, zarówno o stechiometrii 1:1, jak i 2:1. Addukty 2:1 powstają w próbkach o mniejszej ilości liganda (1:0.5) i zanikają podczas dalszego miareczkowania. Kompleksy 2:1 zbudowane są z dwóch

http://www.rcin.org.pl

cząsteczek soli rodu przyłączonych do jednej cząsteczki azirydyny przez atom azotu N1 i heteroatomy obecne w grupie estrowej (**31**, **32**) bądź nitrylowej (**34**, **35**). W kompleksach znajduje się azirydyna *cis*, co zostało potwierdzone m.in. za pomocą widm NOE. Analogicznie do Rh_2AcO_4, budowę adduktów Rh_2TFA_4 próbowałam również określić za pomocą zależności występujących pomiędzy parametrami MRJ (δ i ^3J). Obserwowałam jednak w tym wypadku pewne odstępstwa, które uniemożliwiały wykorzystanie tych parametrów. W celu uporządkowania danych eksperymentalnych wprowadziłam nowy parametr nazwany „dyspersją sygnałów $CH_2(3)$".

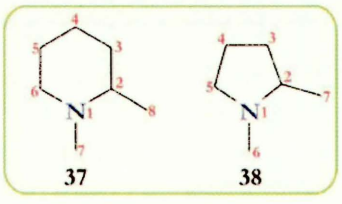
W wyniku kompleksowania azirydyn **31–35** z Rh_2MPA_4 powstają wyłącznie addukty *trans*, w których obydwa podstawniki są położone po tej samej stronie płaszczyzny pierścienia, a sól rodu znajduje się w położeniu *trans* do grup CR, gdzie R=COO*t*-Bu, SO_2Ph, CN. Addukty *cis* nie powstają. W próbkach o stechiometrii 1:0.5 powstają dwa diastereoizomery 1:1 rozróżnialne w MRJ. Sygnały diastereoziomerów 1:1 są dobrze widoczne na początku miareczkowania, w temperaturze pokojowej. W wyniku dodawania kolejnych porcji liganda następuje poszerzenie sygnałów, a widma stają się trudne w interpretacji. Obniżenie temperatury pomiarów pozwala zaobserwować – dla próbek 1:2 – obecność trzech diastereoizomerów *trans* o stechiometrii 1:2. W końcowych mieszaninach (1:2–1:2.5) obserwuje się sygnały nadmiaru nieskompleksowanego liganda.

5. Azotowe centrum stereogeniczne (III): addukty z innymi aminami cyklicznymi

5.1. Charakterystyka ligandów

W poniższym rozdziale przedstawię wyniki uzyskane dla kompleksów soli rodu(II) i amin cyklicznych **37** i **38** (Rys. 212). Zastosowanymi przeze mnie solami rodu były: achiralne sole Rh_2AcO_4 i Rh_2TFA_4, oraz optycznie czysta chiralna sól (*4S*)-Rh_2MPA_4. Wyników uzyskanych dla soli rodu kwasu Mosher'a jednak nie podaję z powodu złożonego składu mieszanin – już w próbkach 1:0.5 – i trudności interpretacyjnych uniemożliwiających wyciągnięcie jednoznacznych wniosków. W pierwszej kolejności scharakteryzuję badane ligandy wraz z widmami MRJ, a następnie przejdę do omówienia ich kompleksów z solami rodu(II). Podczas analizy będę się wspomagała również wynikami modelowania molekularnego i obliczeń DFT (dla samych amin, jak również ich adduktów).

Aminy **37** i **38** zawierają w swej strukturze dwa centra stereogeniczne: azotowe i znajdujące się obok centrum węglowe (Rys. 212).



Rys. 212. Struktury badanych amin cyklicznych **37** i **39**.

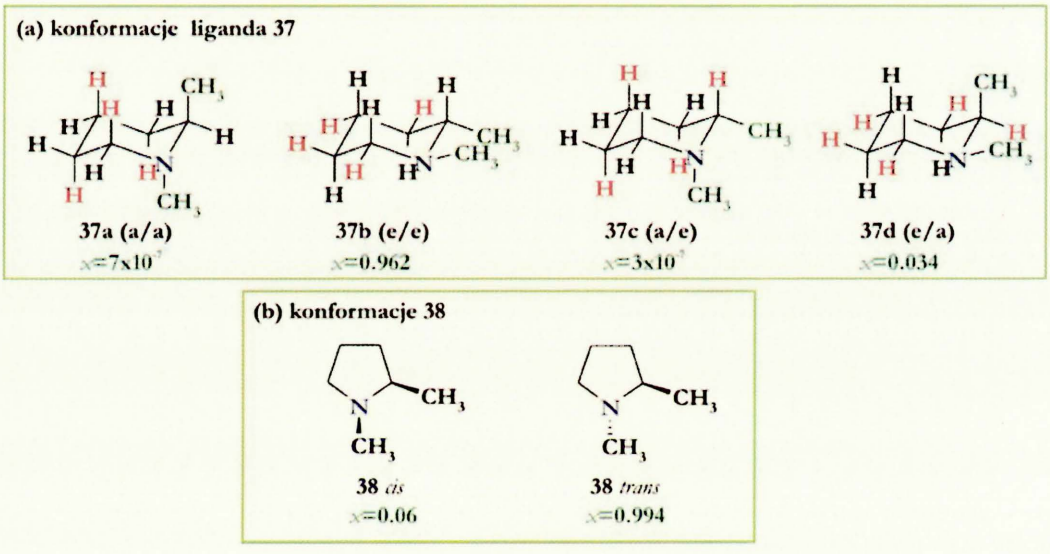
Amina **37** jako pochodna cykloheksanu może przyjmować różne konformacje. Założyłam, że trwalsze i tym samym bardziej prawdopodobne są konformacje krzesłowe. Teoretycznie możliwe są cztery konformacje krzesłowe, w których grupy metylowe NCH_3 i CCH_3 zajmują różne pozycje:

http://www.rcin.org.pl

aksjalno-aksjalną (a/a, **37a**), ekwatorialno-ekwatorialną (e/e, **37b**), aksjalno-ekwatorialną (a/e, **37c**) i ekwatorialno-aksjalną (e/a, **37d**); Rys. 213a.

Zoptymalizowałam geometrię wszystkich konformerów oraz policzyłam ich energie i parametry MRJ. Obliczenia pokazały, że amina **37** występuje prawie wyłącznie jako izomer e/e. Struktura **37b** charakteryzuje się najniższą energią a obliczona dla niej populacja wynosi 0.962. Wkład wynoszący x=0.034 pochodzi od konformeru e/a **37d**, z grupą $N\underline{C}H_3$ w pozycji ekwatorialnej i grupą $C\underline{C}H_3$ w pozycji aksjalnej. Udział pozostałych form jest minimalny i nie przekracza 3% ($7\cdot10^{-7}$ dla a/a (**37a**) i $3\cdot10^{-3}$ dla a/e (**37c**)).

W przypadku aminy **38** grupy metylowe mogą znajdować się w stosunku do siebie w pozycji *cis* lub *trans* (Rys. 213b). Drugie ułożenie jest bardziej prawdopodobne, co potwierdzają wyniki modelowania molekularnego i obliczenia energii, które wskazują, że izomer *trans* jest bardziej korzystny energetycznie (posiada niższą energię). Obliczony dla niego ułamek molowy wynosi x=0.994.



Rys. 213. Możliwe konformacje krzesłowe dla aminy **37** (a), oraz konfiguracje *cis*/*trans* aminy **38** (b), wraz z charakteryzującymi je populacjami x.

Na widmie ^{1}H MRJ liganda **37** (303 K) widocznych jest osiem grup sygnałów. Dwa multiplety opisują grupę NCH_2(6), po dwa sygnały pochodzą również odpowiednio od atomów wodoru grup CH_2 w pozycjach 3 i 4. Niestety na widmie obserwuje się nakładanie sygnałów atomów wodoru H3 i H5 oraz H3 i H4. Z tego powodu możliwe jest podanie jedynie przybliżonych położeń tych sygnałów (głównie dzięki odczytaniu ich z widma $^{13}C\{^1H\}$ gHSQC, (Tab. 59). Obniżenie temperatury pomiarów nie wpłynęło tu na poprawę wyglądu widma i nie spowodowało rozdzielenia nakładających się sygnałów.

Dla wszystkich konformacji liganda policzyłam przesunięcia chemiczne, uzyskując najlepszą zgodność z wartościami doświadczalnymi dla formy **37b** (e/e). Otrzymany wynik potwierdza występowanie aminy **37** w postaci konformeru e/e. Teoretyczne parametry $\delta(^1H$ i $^{13}C)$ dla **37b** dobrze korelują z wartościami eksperymentalnymi, jeśli: x=obl, a y=eksp, wtedy dla $\delta(^1H)$ y=1.004x-0.115, r=0.993, *RMS*=0.064, n=11, zaś dla $\delta(^{13}C)$ y=1.017x+0.153, r=0.998, *RMS*=1.049, n=7 (Tab. 60).

http://www.rcin.org.pl

Na widmo ^{1}H aminy **38** składa się osiem sygnałów – po dwa multiplety od atomów H3, H4 i H5, oraz pojedyncze sygnały atomu H2 i grup metylowych. Przy około 2.12 ppm znajduje się multiplet, którego obecność jest wynikiem częściowego nałożenia sygnału atomu H2 z jednym z sygnałów H5 (Tab. 59).

Obliczyłam parametry $\delta(^{1}H$ i $^{13}C)$ MRJ zarówno dla izomeru *cis* jak i *trans* aminy **38**. Porównanie danych teoretycznych z eksperymentalnymi pokazuje zgodność parametrów odczytanych z widm MRJ z wartościami obliczonymi dla izomeru *trans* (Tab. 65).

Analogicznie do azirydyn, aminy **37** i **38** mogą tworzyć dwa rodzaje kompleksów: z fragmentem dirodowym przyłączonym w pozycji *cis* lub *trans* w stosunku do podstawników *C*-metylowych w pierścieniu. Prowadzi to do dwóch możliwych diastereoizomerów. Bardziej preferowanym jest jednak addukt o budowie *trans*, tzn. z jednostką dirodową po przeciwnej stronie w stosunku do grupy $C\underline{C}H_3$.

Teoretycznie, kompleksowanie aminy **37** z solą rodu(II) może doprowadzić do powstania czterech diastereoziomerów (cztery konformery, każdy z nich występuje jako para enancjomerów). Zakładam w tym wypadku powstawanie kompleksu z cząsteczką soli rodu w pozycji ekwatorialnej. Addukt o takiej budowie może tworzyć się z konformacji a/a (**37a**) lub a/e (**37c**), przy czym udział konformeru **37a** w kompleksowaniu jest mało prawdopodobny, gdyż prowadzi do adduktu z grupą $C\underline{C}H_3$ w pozycji aksjalnej.

http://www.rcin.org.pl

Tab. 59. Wartości eksperymentalnych przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (w nawiasie) i ^{15}N MRJ dla amin **37** i **38** [ppm].

	37	**38**
N	-327.3	-322.2
CH_2/CH(2)	1.86 [59.3]	2.12^{t} [61.5]
CH_2(3)	1.25^{ax}, 1.56^{eq,a} [34.6]	1.43^{c}, 1.92^{t} [32.9]
CH_2(4)	1.25^{ax}, 1.67^{eq,a} [24.5]	1.65^{t}, 1.77^{c} [21.4]
CH_2(5)	1.58^{b} [26.2]	2.16^{t}, 3.07^{c} [57.1]
CH_2(6)	2.00^{ax}, 2.81^{eq} [57.0]	-
inne	2.24 [43.2] N$\underline{CH_3}$	2.30^{t} [39.9] N$\underline{CH_3}$
	1.06 [20.2] C$\underline{CH_3}$	1.10 [18.4] C$\underline{CH_3}$

[a] Oznacza przybliżone wartości δ (spowodowane nakładaniem się sygnałów).
[ax, eq] Oznaczają atomy wodoru odpowiednio w pozycji aksjalnej i ekwatorialnej.
[c, t] Oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów wodoru w stosunku do grupy C$\underline{CH_3}$.

Tab. 60. Wartości obliczonych przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (w nawiasie) MRJ dla amin **37** i **38** [ppm].

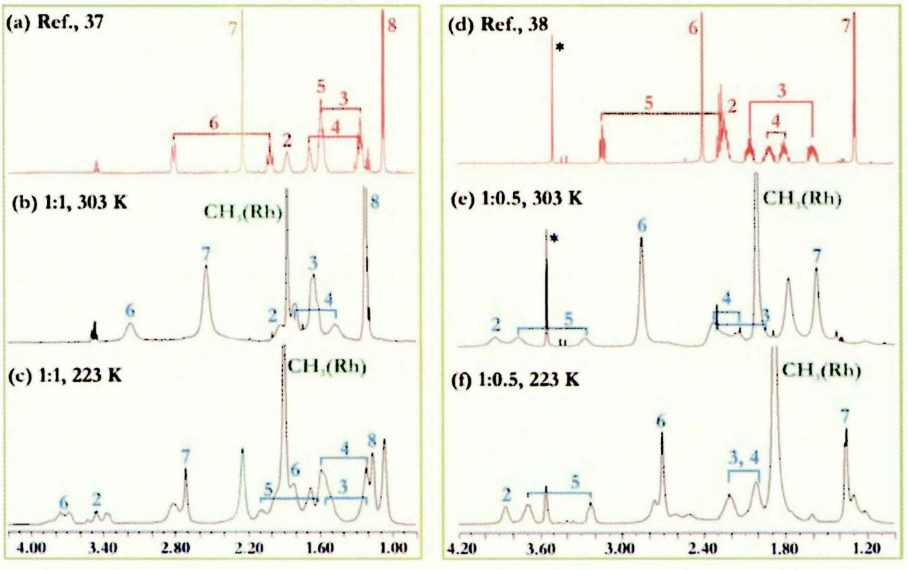
	37	***38 trans***	***38 cis***
CH_2/CH(2)	2.01 [58.6]	2.21^{t} [61.2]	3.58^{t} [56.6]
CH_2(3)	1.38^{ax}, 1.58^{eq} [34.5]	1.54^{c}, 1.96^{t} [32.8]	1.44^{c}, 2.34 [32.6]
CH_2(4)	1.41^{ax}, 1.81^{eq} [25.1]	1.68^{t}, 1.89^{c} [20.8]	1.80^{c}, 1.96^{t} [25.1]
CH_2(5)	1.74^{ax}, 1.65^{eq} [26.1]	2.33^{t}, 3.12^{c} [57.1]	2.81^{t}, 2.82^{c} [51.2]
CH_2(6)	2.21^{ax}, 2.84^{eq} [56.1]	-	-
inne	2.36^{eq} [40.7] N$\underline{CH_3}$	2.38^{t} [36.7] N$\underline{CH_3}$	2.56^{c} [33.4] N$\underline{CH_3}$
	1.14^{c}q [19.0] C$\underline{CH_3}$	1.15 [16.5] C$\underline{CH_3}$	0.98^{t} [13.0] C$\underline{CH_3}$

[ax, eq] Oznaczają atomy wodoru odpowiednio w pozycji aksjalnej i ekwatorialnej.
[c, t] Oznaczają pozycje *cis* i *trans* atomów wodoru w stosunku do grupy C$\underline{CH_3}$.

http://www.rcin.org.pl

5.2. Addukty amin cyklicznych 37 i 38 z tetratraoctanem rodu(II)

W trakcie badań kompleksów Rh_2AcO_4 i amin **37** i **38** pojawiły się czynniki które utrudniały wykonanie pomiarów, a także określenie stechiometrii tworzących się kompleksów. Na widmach ^1H MRJ przez cały czas widoczne są poszerzone i wzajemnie nakładające się sygnały (Rys. 214). Obniżenie temperatury pomiarów z 303 K do 223-273 K nie dało w pełni oczekiwanych efektów (Rys. 214c i 214f). Jedynie dla próbek o stechiometrii 1:0.5 (ewentualnie 1:1 w przypadku aminy **37**) możliwe było wykonanie interpretowalnych widm MRJ. Analiza widm dla pozostałych mieszanin była trudna. Podczas wykonywania miareczkowań nie obserwowałam zmian kolorów poszczególnych próbek, wszystkie odznaczały się jednakowym zielono-niebieskim zabarwieniem. Fakt ten przemawia za powstawaniem adduktów o stechiometrii 1:1, addukty 1:2 prawdopodobnie nie powstają. Określenie dokładnej stechiometrii kompleksów było utrudnione z powodu nakładania się sygnału soli rodu z sygnałami amin.



Rys. 214. Fragmenty widm ^1H MRJ mieszanin Rh_2AcO_4 i **37** (b, c) oraz **38** (e, f) wykonanych w różnych warunkach (303K i 223 K) w zestawieniu z widmami odniesienia ligandów (a, d).

W celu określenia budowy powstających tu kompleksów zastosowałam modelowanie molekularne i obliczenia DFT. Zoptymalizowałam geometrię czterech izomerów adduktu 1:1 Rh_2AcO_4 i aminy **37**. Obliczenie populacji pokazało, że uprzywilejowaną strukturą jest addukt aminy o konformacji a/e **37c** (x=0.939), gdyż powstający w ten sposób kompleks jest bardziej stabilny. Teoretycznie na widmie powinien być również widoczny addukt aminy e/e **37b**, dla którego ułamek molowy wynosi 0.051 (nie można tego jednak stwierdzić w skutek poszerzonych i nakładających się sygnałów). Udział pozostałych konformerów w kompleksowaniu nie ma większego znaczenia.
Obliczenie energii dla adduktów 1:1 aminy **38** *trans* i aminy **38** *cis*, pozwoliło określić ich populacje: odpowiednio 0.719 i 0.281. Zatem głównym produktem kompleksowania jest tutaj addukt **38**-Rh_2AcO_4 utworzony z aminy o budowie *trans* (tzn. jednostka dirodowa znajduje się po tej samej stronie co grupa $C\underline{CH_3}$). Na widmach MRJ powinien być również zauważalny addukt aminy *cis*, jednak z powodu poszerzonych sygnałów trudno jest potwierdzić rzeczywistą obecność dwóch produktów kompleksowania.

http://www.rcin.org.pl

Wyniki powyższych obliczeń wskazują, że w przypadku aminy **37** konformer biorący udział w kompleksowaniu z solą rodu jest inny od formy głównej wolnego liganda (podobna sytuacja miała miejsce w przypadku azirydyn). W przypadku aminy **38** jest odwrotnie – głównym produktem kompleksowania jest addukt powstający z izomeru aminy występującego w większości (*trans*).

W tabelach 61 i 62 zestawiłam wartości przesunięć chemicznych z eksperymentów miareczkowania wykonanych dla amin **37** i **38**. Ze względu na obecność poszerzonych sygnałów na widmach ^{1}H, wartości Δδ podaję jedynie dla wybranych sygnałów atomów węgla.

	1:1	**1:1.5**	**1:2**
2	3.46 [66.0 (6.7)]	-	[60.1 (0.8)] 3.46
3	~1.64 ~1.20, ~1.60 [34.4 (-0.2)]	~1.62	~1.61 [31.8]
4	1.47, 1.80 [24.2 (-0.3)] ~1.20, 1.68 [26.0 (1.5)]	1.47, 1.80 [23.8]	1.46, 1.79 [24.4]
5	~1.58, 2.09 [18.6 (-7.6)]	-	-
6	3.17 [57.5 (0.5)] 1.82, 3.69 [58.4 (1.4)]	3.16 [56.9]	3.14 [57.5]
7	2.54 (0.30) 2.72 [33.6 (-9.6)]	2.53	2.51 2.72
8	1.21 (0.15) [19.3 (-0.9)] 1.15 [19.7 (-0.5)]	1.20 [18.9]	1.18 [19.5] 1.16

Tab. 61. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **37**-Rh_2OAc_4 [ppm]. Kolorem czarnym zaznaczyłam wyniki uzyskane w temperaturze 303 K, natomiast kolorem niebieskim wartości δ z pomiarów w 223 K.

	1:0.5	**1:1**	**1:1.5**	**1:2**	**1:2.5**
2	3.91 (~1.79) 3.85 [62.0 (0.5)]	~3.50 [~59.0]	3.40 [58.9]	3.38 [58.5]	3.36 [58.8]
3	~1.88, ~2.22 [30.0 (-2.9)] ~2.02, ~2.20 [29.6 (-3.3)]	~1.92, ~2.14 [31.2]	~1.86, ~2.11 [31.4]	[31.4]	~1.77, ~2.05 [32.0]
4	~2.03, ~2.22 [21.0 (-0.4)] ~2.02, ~2.20 [21.3 (-0.1)]	~1.92, ~2.14 [21.5]	~1.85, ~2.09 [21.5]	[21.5]	~1.77, ~2.02 [21.5]
5	3.21, 3.73 [58.1 (1.0)] 3.24, 3.68 [57.6 (0.5)]	-	-	-	-
6	2.77 [35.5 (-4.4)] 2.70 [38.2 (-1.7)]	2.74 [41.0]	2.70 [41.3]	2.65 [41.0]	2.61 [41.3]
7	1.22 [15.2 (-3.2)] 1.34 [15.2 (-3.2)]	1.37 [15.6]	1.34 [15.8]	1.30 [15.9]	1.27 [16.5]

Tab. 62. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H i ^{13}C (nawiasy kwadratowe) MRJ oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktu **38**-Rh_2OAc_4 [ppm]. Kolorem czarnym zaznaczyłam wyniki uzyskane w temperaturze 303 K, natomiast kolorem niebieskim wartości δ z pomiarów w 223 K.

Podsumowując, mechanizm kompleksowania amin cyklicznych **37** i **38** z tetraoctanem rodu(II) jest podobny. We wszystkich próbkach formują się addukty o stechiometrii 1:1, zwiększenie ilości aminy nie wpływa na zmianę stechiometrii kompleksu, przemawia za tym m.in. kolor próbek. Badane związki są aminami III-rzędowymi i jest prawdopodobne, że w przypadku Rh_2AcO_4 addukty

http://www.rcin.org.pl

1:2 nie powstają. Budowa powstających adduktów została zaproponowana w oparciu o wyniki modelowania molekularnego, które sugerują, że na widmach MRJ – obok głównych produktów kompleksowania – powinny być również widoczne kompleksy poboczne (w postaci sygnałów o mniejszych intensywnościach).

5.3. Addukty amin cyklicznych 37 i 38 z tetratrifluorooctanem rodu(II)

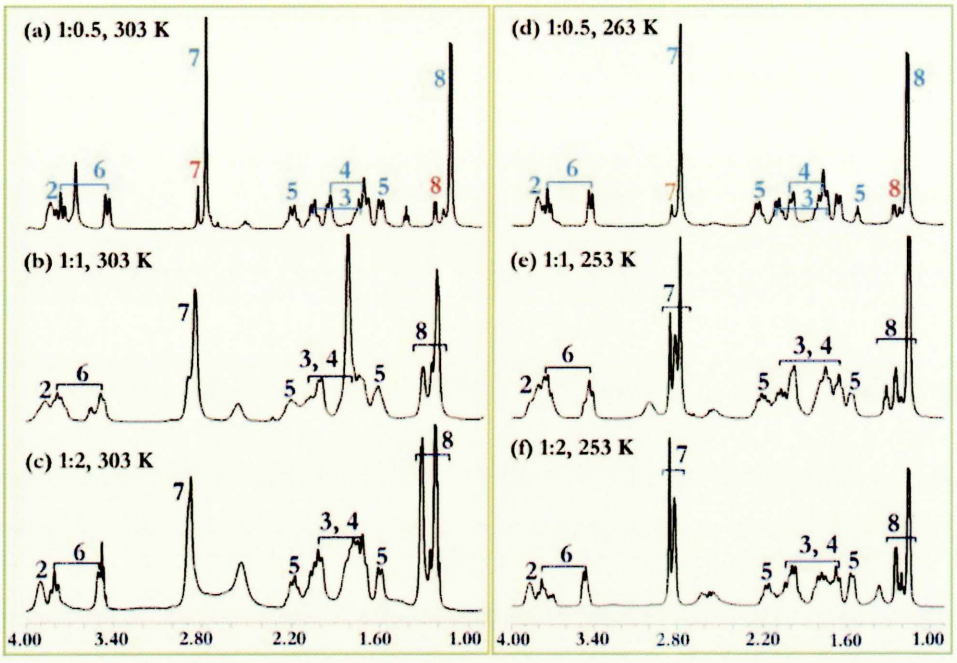
Cykliczne aminy **37** i **38** zachowują się inaczej w stosunku do tetratrifluorooctanu rodu(II) niż w odniesieniu do Rh_2AcO_4. Przede wszystkim obserwuje się tu powstawanie kompleksów o różnej stechiometrii, co związane jest m.in. ze zmianą koloru próbek – kolor niebiesko-zielony odpowiada adduktowi 1:1, zaś kolor czerwony oznacza formowanie się adduktu 1:2. Aminy **37** i **38** tworzą z Rh_2TFA_4 dwa diastereomeryczne addukty 1:1, przy czym jeden z izomerów występuje w większości. (Na widmach próbek 1:0.5 nie występuje problem poszerzonych sygnałów). Z kolei dodanie większej ilości liganda znacznie komplikuje sytuację na widmach ^1H MRJ, gdyż próbki stają się mieszaniną kompleksów 1:1 i 1:2 (sumarycznie mogą tworzyć się trzy różne addukty 1:2: *cis-cis*, *trans-trans*, *cis-trans*). Na widmach ^1H próbek 1:1-1:2 obserwuje się już poszerzone i trudne do interpretacji sygnały.

*Kompleksowanie aminy **37***

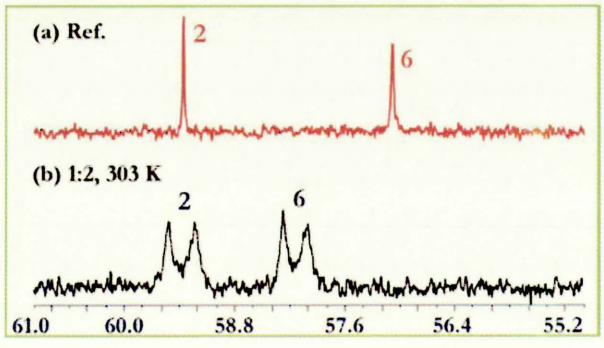
W roztworze Rh_2TFA_4 i aminy **37** o proporcjach 1:0.5 powstaje prawdopodobnie addukt 1:1, na co wskazuje niebieski kolor tej próbki (Rys. 215a). Na widmach ^1H i ^{13}C MRJ obserwuje się pojedynczy zestaw sygnałów pochodzący od jednego produktu kompleksowania. Bezpośrednim dowodem na powstawanie wiązania N-Rh jest zmiana przesunięcia chemicznego sygnału azotowego, wynosząca -33.3 ppm. Wnikliwa analiza widm pozwala dostrzec obecność sygnałów protonowych o mniejszej intensywności (Rys. 215a, zaznaczone na czerwono), występujących obok sygnałów atomów H7 i H8 adduktu głównego (2.85, 1.26 ppm). Sygnały te mają swoje odpowiedniki na widmie $^{13}C\{^1H\}$ gHSQC (odpowiednio 49.5 i 17.9 ppm). Obecność nieskompleksowanej aminy jest tutaj wykluczona (parametry δ i nadmiar Rh_2TFA_4 w próbce). Na obecnym etapie zakładam, że w roztworze obok kompleksu głównego powstaje pewna ilość ubocznego produktu kompleksowania.
Dodanie porcji liganda (próbka 1:1) powoduje poszerzenie sygnałów na widmie ^1H i zmianę koloru roztworu – co jest prawdopodobnie związane z powstawaniem adduktu o stechiometrii 1:2. Dodanie liganda powoduje równocześnie zwiększenie intensywności dodatkowych sygnałów pochodzących od atomów H7 i H8 (Rys. 215b). Efekt ten jest lepiej widoczny na widmach MRJ wykonanych w obniżonej temperaturze (Rys. 215e), na których można zaobserwować jeszcze większą liczbę dodatkowych sygnałów. Przykładowo, obok sygnału głównego atomu H7 ($\delta(^1H)$=2.88 ppm, $\delta(^{13}C)$=34.7 ppm) widoczne są dwa dodatkowe sygnały o mniejszych intensywnościach ($\delta(^1H)$=2.83 ppm, $\delta(^{13}C)$=33.7 ppm oraz $\delta(^1H)$=2.87 ppm, $\delta(^{13}C)$=33.6 ppm). Analiza wartości $\Delta\delta(^{13}C)$ dla „mniejszych" sygnałów wyklucza ich pochodzenie od wolnego liganda. Zwiększona liczba sygnałów, dla niektórych grup, widoczna jest również na widmach próbki 1:1.5 (253 K), ponadto dodatkowe sygnały obecne na widmie ^{13}C odznaczają się dużym poszerzeniem. Podobna sytuacja występuje w kolejnej próbce, o stechiometrii 1:2 (Rys. 215f). Interesujące jest tutaj widmo ^{13}C MRJ, na którym widoczne są podwojone sygnały atomów C2 i C6 (Rys. 216). Taki wygląd widm ^1H i ^{13}C MRJ sugeruje obecność mieszaniny kilku adduktów. Jednocześnie na widmie azotowym wykonanym w

http://www.rcin.org.pl

tych samych warunkach temperaturowych (253 K) znajdują się dwa sygnały korelacyjne o położeniach -354.8 i 338.3 ppm. Wartości $\Delta\delta(^{15}N)$ wynoszące odpowiednio -27.5 i -11.0 ppm sugerują powstawanie – z całą pewnością – dwóch diastereomerów.



Rys. 215. Fragmenty widm ^{1}H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i aminy **37** o proporcjach 1:0.5 (a, d), 1:1 (b, e) i 1:2 (c, f), zmierzonych w temperaturze 303 i 263-253 K. Kolorem niebieskim zaznaczyłam sygnały adduktu głównego, natomiast kolorem czerwonym sygnały adduktu mniej spopulowanego.



Rys. 216. Fragment widma ^{13}C MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i aminy **37** o proporcji 1:2 (b) przedstawiający sygnały atomów C2 i C6, w zestawieniu z widmem wolnego liganda (a).

W tabeli 63 zamieściłam wszystkie wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C i ^{15}N, które udało mi się odczytać z widm MRJ dla adduktów Rh_2TFA_4 i aminy **38**.

http://www.rcin.org.pl

	1:0.5	1:1	1:1.5	1:2
1	-360.6 (-33.3) -359.9 (-32.6)	-	-	-354.8 (-27.5) -338.3 (-11.0)
2	3.83 (1.97) [60.9 (1.6)] 3.81 [60.3]	3.87 [58.9] ~3.83 [59.9]	3.90 [59.5] 3.87 [58.6]	3.90 [59.2, 59.5] 3.87 [58.7]
3	~1.78, 2.11 [28.5 (-6.1)] ~1.74, 2.08 [27.9]	[27.7] ~1.79, 2.08 [27.0]	~1.75, ~2.06 [28.0] ~1.68, ~2.04 [27.1]	~1.77, 2.06 [28.0 (-6.6)] 1.68, ~2.03 [27.2 (-7.4)]
4	~1.80, 1.99 [24.5] ~1.77, 1.98 [24.0]	[24.1] ~1.76, 1.98 [23.8]	~1.77, ~2.01 [24.7] ~1.79, ~1.97 [24.1]	~1.77, ~2.01 [24.7] 1.78, 1.97 [24.2]
5	1.66, 2.24 [19.7 (-6.5)] 1.65, 2.23 [19.2]	[19.0] 1.66, 2.22 [18.8]	~1.60, 2.18 [19.4] 1.56, 2.16 [18.6]	1.59, 2.16 [19.4 (-6.8)] 1.56, 2.17 [18.7]
6	3.46, 3.75 [59.2 (2.2)] 3.43, 3.75 [58.7]	3.50, 3.79 [58.3] 3.45, 3.75 [58.3]	3.49, 3.80 [58.3] 3.47, 3.78 [57.4]	3.48, 3.80 [58.0, 58.2] 3.47, 3.78 [57.4]
7	2.81 (0.57) [35.1 (-8.1)] 2.78 [34.5]	2.85 [34.3] 2.80 [34.5] 2.83 [33.7] 2.87 [33.7]	2.86 [34.4] 2.82, 2.86 [33.7]	2.88 [34.7 (-8.5)] 2. 82, 2.86 [33.7]
8	1.20 (0.14) [19.2 (-1.0)] 1.16 [18.9]	1.22 [18.7] 1.16 [18.7] 1.25 [18.6]	1.21 [19.2] 1.15 [18.9] 1.24 [17.9]	1.21 [19.2] 1.15 [18.9] 1.24 [17.9]

Tab. 63. Wartości przesunięć chemicznych ^{1}H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ oraz wybrane wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktów **37**-Rh_2TFA_4 [ppm]. Kolorem czarnym zaznaczyłam wartości uzyskane w temperaturze 303 K, natomiast kolorem niebieskim parametry zmierzone w temperaturze 253-263 K.

*Budowa adduktów **37**-Rh_2TFA_4*

W próbce 1:0.5 teoretycznie możliwe jest powstawanie adduktu 1:1 o budowie *cis* lub *trans*. Ligand **37** w stanie wolnym istnieje w postaci dwóch konformerów: ekwatorialno-ekwatorialnego i aksjalno-ekwatorialnego (odpowiednio **37b** i **37c**, Rys. 213a). Konformacjom tym odpowiada budowa *trans* liganda. Założyłam, że w powstającym addukcie jednostka dirodowa, jako podstawnik duży objętościowo, będzie zajmowała pozycję ekwatorialną. Przypuszczenie to potwierdziła optymalizacja odpowiednich struktur i obliczenia DFT, które pokazały, że głównym produktem kompleksowania jest addukt utworzony z aminy **37c**, w którym sól rodu i grupa $C\underline{C}H_3$ znajdują się w pozycjach ekwatorialnych, natomiast grupa $N\underline{C}H_3$ jest aksjalna (**37c**-Rh_2TFA_4). Obliczenia wykazały również, że na widmach powinien być także widoczny drugi kompleks, istniejący w mniejszości (około 14%). Addukt ten powstaje w wyniku kompleksowania aminy e/e (**37b**), czyli konformeru w postaci którego występuje wolna amina.

Przeprowadzoną wyżej analizę widm MRJ próbki 1:0.5 uzupełniają wyniki obliczeń: obok sygnałów głównego produktu kompleksowania znajdują się również sygnały o mniejszej intensywności. Rozróżnić można jednak tylko sygnały odpowiadające atomom H7 i H8, pozostałe nakładają się z multipletami głównego kompleksu. Integracja sygnałów widma potwierdza wzajemne proporcje kompleksów uzyskane z obliczeń: stosunek **37c**-Rh_2TFA_4 do **37b**-Rh_2TFA_4 wynosi 1:0.14. Zatem analogicznie do azirydyn, cykliczna amina **37** występuje w addukcie 1:1 w postaci innego konformeru niż w stanie czystym, a obok produktu głównego istnieje pewna ilość kompleksu aminy e/e (będącej główną formą w stanie wolnym).

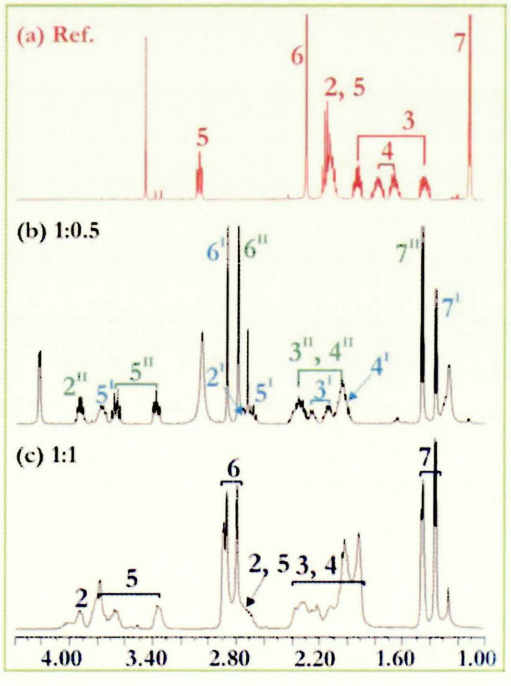
http://www.rcin.org.pl

Ponieważ w próbce 1:0.5 powstają dwa izomery 1:1 zbudowane z aminy występującej w konformacjach **37c** i **37b**, zatem w przypadku adduktu 1:2 możliwe jest powstanie trzech izomerów: **37c**-Rh_2TFA_4-**37c**, **37b**-Rh_2TFA_4-**37c** i **37b**-Rh_2TFA_4-**37b** (w proporcjach 0.77:0.22:0.01, przy założeniu że proporcja dwóch form liganda jest taka sama jak w addukcie 1:1), zawierających sumarycznie cztery nierównocenne cząsteczki aminy, teoretycznie rozróżnialne na widmach MRJ. Zatem na widmach próbki 1:2 powinny być widoczne cztery zestawy sygnałów, różniące się intensywnością. Jeszcze raz wyniki obliczeń potwierdzają eksperyment i na widmach MRJ, obok adduktu głównego, widoczne są sygnały o mniejszej intensywności (Rys. 215c, f). Niestety większość sygnałów charakteryzujących kompleks mniej spopulowany nakłada się z multipletami adduktu głównego, określenie ich położenia jest możliwe głównie na podstawie widma 2D ($^{13}C\{^1H\}$ gHSQC). Wartości $\delta(^1H$ i $^{13}C)$ dla adduktu głównego o stechiometrii 1:2 nie odbiegają zbytnio od wartości dla adduktu 1:1 co dowodzi, iż w produkcie głównym występuje amina **37c**.

Podsumowując, addukt aminy a/e o stechiometrii 1:1 (**37c**-Rh_2TFA_4) jest głównym produktem kompleksowania. W roztworze powstaje też pewna ilość adduktu aminy e/e (**37b**-Rh_2TFA_4). Określenie budowy kompleksów 1:2 jest niemożliwe ze względu na poszerzone i nakładające się sygnały.

*Kompleksowanie aminy **38***

Bardzo ciekawy przypadek stanowi amina **38**, która tworzy z Rh_2TFA_4 (w próbce 1:0.5) dwa addukty o różnej budowie, widoczne na widmie ^1H w postaci dwóch zestawów sygnałów (Rys. 217b). Jeden komplet multipletów oznaczyłam jako I, natomiast drugi jako II.



Rys. 217. Fragmenty widm ^1H MRJ mieszaniny Rh_2TFA_4 i aminy **38** o proporcjach 1:0.5 (b) i 1:1 (c) w zestawieniu z widmem odniesienia liganda (a). Kolorami niebieskim i zielonym zróżnicowałam sygnały różnych adduktów 1:1.

http://www.rcin.org.pl

Stosunek ilości izomeru II do izomeru I wynosi 1:0.6, czyli addukt II występuje w zdecydowanej przewadze nad adduktem I. Sugerując się niebieską barwą próbki zakładam, że powstające produkty posiadają stechiometrię 1:1. Podwojenie sygnałów widoczne jest również na widmach ^{13}C i $^{15}N\{^1H\}$ HMBC (Tab. 64 i 65). Wartości zmiany przesunięcia chemicznego ^{15}N, wynoszące dla adduktów I i II odpowiednio -16.1 i -24.4 ppm, potwierdzają formowanie się różnych adduktów. Dodatek liganda (próbka 1:1) powoduje zmiany w wyglądzie widma ^1H, m.in. poszerzenie sygnałów (Rys. 217c). Inny jest również kolor próbki, która przybiera barwę fioletową – fakt ten może przemawiać za formowaniem się pewnej ilości adduku 1:2 (obok kompleksu 1:1). W wyniku dalszego miareczkowania (próbka 1:1.5) na widmie ^1H pojawiają się mocno poszerzone multiplety, a roztwór zmienia barwę na czerwoną, co sugeruje obecność wyłącznie kompleksów 1:2. Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku próbek 1:2 i 1:2.5, aczkolwiek multiplety widoczne na widmie ^1H drugiego roztworu ponownie ulegają wyostrzeniu. Na widmach ^{13}C próbek 1:2 i 1:2.5 prócz dwóch zestawów głównych sygnałów, występują również szerokie sygnały o mniejszej intensywności. Wartości przesunięć chemicznych ^1H, ^{13}C i ^{15}N MRJ oraz parametry Δδ dla wybranych sygnałów adduktów **38**-Rh_2TFA_4 zamieściłam w tabelach 64 i 65.

	1:0.5	
	I	**II**
1	-338.3 (-16.1)	-346.6 (-24.4)
2	~2.78 (~0.66) [71.7 (10.2)]	3.93 (1.81) [63.8 (2.3)]
3	~2.01, ~2.24 [31.1 (-1.8)]	~2.02, ~2.35 [30.2 (-2.7)]
4	~2.04 [20.8 (-0.6)]	~2.12, ~2.36 [21.4 (-0.0)]
5	~2.68, 3.77 [62.9 (5.8)]	3.38, 3.66 [59.5 (2.4)]
6	2.87 (0.57) [46.0 (6.1)]	2.79 (0.49) [39.5 (-0.4)]
7	1.36 (0.26) [14.0 (-4.4)]	1.46 (0.36) [15.6 (-2.8)]

Tab. 64. Wartości przesunięć chemicznych ^1H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ, oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla adduktów I i II **38**-Rh_2TFA_4, o stechiometrii 1:1 [ppm].

	1:1	**1:1.5**	**1:2**	**1:2.5**
1	-	-	-	-341.5 (-19.3) -331.2 (-9.0)
2	3.93 [63.5] ~2.78 [71.3]	4.02 [62.1] ~2.83 [69.7]	4.02 [62.5] ~2.83 [70.2]	4.02 (1.90) [62.0 (0.5)] ~2.83 (~0.71) [70.2 (8.7)]
3	[30.0, 31.2]	[30.0, 31.0]	[30.6, 31.5]	~2.07, ~2.29 [30.6 (-2.3)] ~2.01, ~2.20 [31.5 (-1.4)]
4	[20.5, 21.2]	[20.3, 21.2]	[20.9, 21.8]	~2.20, ~2.30 [21.8 (0.4)] ~2.07 [20.9 (-0.5)]
5	3.37, 3.66 [59.3] 2.68, 3.77 [61.7]	3.36, 3.73 [58.0] 2.74, 3.83 [61.5]	3.36, 3.73 [58.5] 2.74, 3.82 [62.0]	3.35, 3.73 [58.5 (1.4)] 2.74, 3.82 [62.5 (5.4)]
6	2.80 [39.1] 2.87 [44.8]	[38.7, 44.6]	[39.2, 45.1]	2.87 (0.57) [39.2 (-0.7)] 2.89 (0.59) [45.1 (5.2)]
7	1.45 [15.2] 1.36 [14.3]	1.45 [14.9] 1.36 [14.2]	1.44 [15.5] 1.36 [14.6]	1.44 (0.34) [15.5 (-2.9)] 1.30 (0.20) [14.6 (-3.8)]

Tab. 65. Wartości przesunięć chemicznych ^1H, ^{13}C (nawiasy kwadratowe) i ^{15}N MRJ, oraz wartości Δδ (nawiasy okrągłe) dla mieszaniny adduktów 1:1 i 1:2 **38**-Rh_2TFA_4 [ppm].

http://www.rcin.org.pl

*Budowa adduktów **38**-Rh_2TFA_4*

Dla adduktu Rh_2TFA_4 i **38** zoptymalizowałam dwie struktury powstałe na skutek koordynacji aminy **38** o budowie *cis* i *trans*. Podobnie jak w przypadku obliczeń wykonanych dla kompleksów tetraoctanu rodu(II), tutaj również addukt utworzony z aminy *trans* okazał się trwalszy – policzona dla niego populacja wynosi x=0.692. Przypuszczam więc, że w próbce 1:0.5 produktem dominującym jest kompleks, w którym sól rodu zajmuje pozycję *cis* w stosunku do grupy $C\underline{C}H_3$. Drugi zestaw sygnałów pochodzi od adduktu utworzonego z aminy *cis* (z solą rodu w pozycji *trans* do podstawnika $C\underline{C}H_3$). Populacja dla drugiego produktu wynosi x=0.308.
W przypadku adduktu 1:2 możliwe jest powstawanie trzech różnych struktur: kompleksu zbudowanego z dwóch amin *cis*, kompleksu złożonego z dwóch amin *trans* i tzw. adduktu mieszanego (z jedną cząsteczką aminy *cis* i jedną cząsteczką aminy *trans*). Zatem na widmach MRJ próbki 1:2 powinny być widoczne sumarycznie cztery zestawy sygnałów. Eksperyment pokazuje podwójny zestaw multipletów odznaczających się jednak poszerzeniem, co pozwala przypuszczać, że powstają one wskutek nałożenia większej liczby sygnałów.

5.4. Podsumowanie

Cykliczne aminy **37** i **38** występują w stanie wolnym w postaci jednego izomeru, aczkolwiek – zgodnie z wynikami modelowania molekularnego – na widmach MRJ powinna być widoczna również druga forma (mniej spopulowana).
Kompleksowanie amin z tetraoctanem rodu(II) powoduje powstanie adduktów dających na widmach MRJ poszerzone sygnały. Fakt ten znacznie utrudnia określenie rzeczywistej liczby powstających produktów, wyniki obliczeń DFT wskazują jednak na formowanie się jednego izomeru (zarówno w przypadku **37**, jak i **38**). Na podstawie kolorów poszczególnych próbek przypuszczam, że aminy te tworzą z Rh_2AcO_4 wyłącznie addukty o stechiometrii 1:1.
Kompleksowanie **37** i **38** z Rh_2TFA_4 powoduje powstanie dwóch adduktów o stechiometrii 1:1 w próbce 1:0.5 oraz mieszaniny adduktów (1:1 i/lub 1:2) w próbkach kolejnych.
Wyniki modelowania molekularnego i obliczeń DFT wskazują, że w przypadku liganda **37** kompleksowaniu z Rh_2AcO_4 i Rh_2TFA_4 ulega forma aminy inna od konformeru istniejącego w stanie wolnym (podobna sytuacja miała miejsce w azirydynach). Z kolei amina **38** zachowuje się tu inaczej, gdyż kompleksowaniu z solami rodu(II) ulega izomer *trans*, czyli forma główna liganda w stanie wolnym.

http://www.rcin.org.pl

V. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

1. Przygotowanie próbek i eksperyment miareczkowania

Procedura przygotowywania próbek polegała na odważeniu około 6-12 mg soli rodu, dodaniu do niej 0.7 ml $CDCl_3$ i umieszczeniu mieszaniny w probówce MRJ. Eksperyment miareczkowania wykonywałam dodając do roztworu soli rodu(II) odpowiednią ilość mianowanego roztworu liganda w $CDCl_3$, za pomocą strzykawki 10, 25 lub 100 µl. Przed wykonaniem pomiaru próbkę zwykle umieszczałam na kilka minut w łaźni ultradźwiękowej (w wyjątkowych przypadkach pomiary wykonywałam po upływie dłuższego czasu od momentu przygotowania próbki). Dodawałam takie ilości roztworu liganda, aby uzyskać próbki o następującym stosunku molowym soli rodu do liganda: 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5 (całe miareczkowanie przeprowadzałam na jednej próbce soli rodu). W przypadku diamin **19–26** stosowałam również próbki o stechiometrii 1:0.25.
Tetraoctan rodu(II) jest słabo rozpuszczalny w $CDCl_3$, podczas gdy pozostałe sole rodu rozpuszczają się dobrze w tym rozpuszczalniku. Jako rozpuszczalnik wybrałam $CDCl_3$, ponieważ praktycznie nie oddziaływuje on z solami rodu, a tym samym nie stwarza konkurencji w kompleksowaniu dla badanych związków organicznych. Jest on ponadto tani i łatwo dostępny.

2. Pomiary MRJ

2.1. Podstawowe techniki pomiarowe

Dla badanych związków i ich adduktów wykonałam pomiary następujących widm: ^{1}H, ^{13}C, $^{13}C\{^{1}H\}$ gHSQC i $^{15}N\{^{1}H\}$ gHMBC MRJ. W niektórych przypadkach zmierzyłam również widma $^{1}H\{^{1}H\}$ COSY, $^{13}C,\{^{1}H\}$ gHMBC oraz DEPT. Wszystkie pomiary wykonałam na spektrometrze Bruker DRX *Avance* (ICHO PAN), z systemem operacyjnym XWINNMR, przy częstotliwości 500.1 MHz dla ^{1}H, 125.8 MHz dla ^{13}C i 50.2 MHz dla ^{15}N, w probówkach o średnicy 5 mm. Aparat wyposażony był w sondę 5 mm (TBI) z cewką gradientową umożliwiającą rejestrację widm techniką odwrotną. Jako związki odniesienia stosowałam: tetrametylosilan (TMS) dla ^{1}H i ^{13}C oraz nitrometan CH_3NO_2 dla ^{15}N (wzorzec zewnętrzny). Wzorcami wtórnymi były: sygnał resztkowy $CDCl_3$ (δ=7.26 ppm, ^{1}H MRJ) oraz sygnały ^{13}C $CDCl_3$ (δ=77.0 ppm, widma 1D ^{13}C MRJ) i $CHCl_3$ (δ=77.24 ppm, widma 2D $^{13}C\{^{1}H\}$). Stosowanym rozpuszczalnikiem był chloroform-d stabilizowany Ag (99.8 % atomów D). Wszystkie widma korelacyjne 2D wykonywałam za pomocą techniki gradientowej. Standardowa temperatura pomiarów wynosiła 303 K. W szczególnych przypadkach przeprowadzałam pomiary niskotemperaturowe stosując jednostkę temperaturową spektrometru (temperaturę odczytywałam bezpośrednio z panelu jednostki temperaturowej, bez dodatkowej korekty).
Próbki używane do pomiarów NOE, EXSY i czasu relaksacji T_1 odgazowywałam stosując procedurę polegającą na przemiennym (trzy- lub czterokrotnym) chłodzeniu i odgazowywaniu roztworu na pompie próżniowej. Wymienione pomiary wykonywałam w specjalnych probówkach Young, zaopatrzonych w nasadkę z zaworem.
Wszystkie widma mierzyłam stosując standardowe parametry, modyfikując je w zależności od próbki.

Widma ^{1}H MRJ mierzyłam przy następujących parametrach: czas akwizycji AQ=2.5 s, długość pulsu PW=30°, szerokość spektralna SW=13ppm, zwłoka relaksacyjna D1=1 ms. Liczba

http://www.rcin.org.pl

spójnych rejestracji NS wynosiła zwykle od 32 do 64. Do kalibracji stosowałam sygnał $CDCl_3$, δ=7.26 ppm w odniesieniu do sygnału TMS (0 ppm).
Do rejestracji widm ^{13}C MRJ stosowałam następujące parametry: czas akwizycji AQ=1.1 s, zwłoka relaksacyjna D1=0.2 s, zakres 240 ppm, długość impulsu PW=6 μs (45°), rozmiar matrycy 64 K. Do kalibracji używałam sygnał $CDCl_3$, δ=77 ppm w odniesieniu do sygnału TMS (δ=0 ppm).
Wszystkie widma korelacyjne 2D ($^{13}C\{^1H\}$ HSQC i HMBC, $^1H\{^1H\}$ COSY oraz $^{15}N\{^1H\}$ HMBC) wykonywałam przy użyciu techniki gradientowej. Do widm gHSQC stosowałam sekwencję impulsów 'invietgs' (fazoczuła, gradientowa E/A-TPPI z odsprzęganiem podczas akwizycji). Widma korelacyjne dalekiego zasięgu HMBC wykonywałam przy użyciu sekwencji impulsów 'inv4gplrnd', bez odsprzęgania w czasie akwizyzji (widma absolutnej wartości). Eksperymenty 2D wykonywałam przy zastosowaniu następujących parametrów: rozmiar matrycy 512×2048, przy transformacji uzupełnionej zerami do rozmiaru 1024×1024, czas akwizycji AQ=0.25 s, zwłoka relaksacyjna D1=1.5 s, liczba spójnych rejestracji NS=2-8 na eksperyment. Szerokość spektralna SW: 200 ppm w domenie F2(^{13}C) i 9 ppm w domenie F1(1H).
Widma ^{15}N mierzyłam z zastosowaniem korelacji $^{15}N\{^1H\}$ HMBC techniką gradientową (gHMBC). Stosowałam sekwencję impulsów 'inv4gplrnd' (widma absolutnej wartości, bez odsprzęgania podczas akwizycji), przy użyciu standardowych parametrów: rozmiar matrycy 256×1024 (512×1024), zwłoka relaksacyjna D1=1.5 s, czas akwizycji AQ=0.11 s, liczba spójnych rejestracji NS=32-64, długość impulsu PW(90°)=7.8 μs. Czas mieszania ("mixing time") dla stałych sprzężenia dalekiego zasięgu $^nJ(^{15}N\text{-}^1H)$ wynosił od 50 do 60 ms. Szerokość spektralna SW w domenie F1(^{15}N) równała się 100-200 ppm, zaś w domenie F2 (^1H) wynosiła 9 ppm. Przesunięcia chemiczne ^{15}N podawałam w odniesieniu do CH_3NO_2 (0 ppm) jako wzorca zewnętrznego. Widma kalibrowałam stosując wzorzec wewnętrzny aparatu („spectral reference") określony przez uprzedni pomiar próbki zawierającej wzorzec zewnętrzny CH_3NO_2. Błąd przy takiej kalibracji wynosi około 0.5 ppm, a przesunięcie ^{15}N określone jest z dokładnością do około 1 ppm.

Pomiary dla diamin bez rozpuszczalnika („neat") wykonałam z wykorzystaniem sondy 5mm (TBI). Używałam probówek 5 mm ze wzorcem zewnętrznym (CD_3NO_2 w koncentrycznej probówce).

Widma w ciele stałym CP-MAS NMR wykonane zostały na spektrometrze Bruker DRX 500 *Avance* (IChO PAN) oraz na aparacie Bruker 500 *Avance2* (IChF PAN) w temperaturze 22°/25°C przy częstości rotacji 10 lub 12 KHz dla ^{13}C i 6 lub 8 kHz dla ^{15}N, przy zastosowaniu sekwencji impulsów Hartmanna-Hahna („vacptppm" na aparacie Bruker). Zwłoka relaksacyjna D1 wynosiła 10s, zaś parametr P15=2ms (detekacja wszystkich sygnałów) lub 0.04 ms (detekcja sygnałów CH_2 i CH_3). Jako wzorzec stosowano glicynę, zakładając 43.3 ppm dla ^{13}C (przy δ(^{13}C) TMS=0) i -347.6 ppm dla ^{15}N (przy δ(^{15}N) CH_3NO_2=0 ppm). Pomiary CP-MAS NMR wykonał dr Bohdan Kamieński.

2.2. Zaawansowane techniki pomiarowe

Do pomiaru czasu relaksacji T_1 stosowałam sekwencję odwrócenia i powrotu („Inversion-Recovery", IRFT): D1-180°-VD-90° (sekwencja impulsów 'irt1' na spektrometrze Bruker). Do wykonania eksperymentu NULL – będącego również modyfikacją pomiaru odwrócenia i powrotu, w którym zaburzone zostają wszystkie sygnały z wyjątkiem jednego [215] – zastosowałam sekwencję impulsów: D1-180_{sel}°-180°-VD-90°-AQ. Szybkość wymiany chemicznej badałam za pomocą sekwencji: D1-180_{sel}°-VD-90°-AQ. Typowe parametry dla wymienionych eksperymentów są

http://www.rcin.org.pl

następujące: zwłoka relaksacyjna D1=6-10 s, czas akwizycji AQ=2.7 s, zakres 12 ppm, rozmiar matrycy 32 K, liczba spójnych rejestracji NS=8 lub 16 na FID. Typowa lista VD składała się z następujących inkrementów: 0.01, 0.05, 0.1, 0.18, 0.25, 0.5. 0.75, 1.0, 1.5, 2.0, 3.5, 5.0, 10.0 s. Do selektywnej inwersji używałam impulsu 180° (i-SNOB [223]) o długości od 10 do 80 ms, w zależności od pożądanej selektywności. Przed każdym eksperymentem wykonywałam „zgrubny" pomiar czasu relaksacji T_1 dla każdej próbki (D1=10 s, NS=1) i na podstawie wyniku optymalizowałam parametry eksperymentów.
Widma NOE mierzyłam za pomocą techniki 1D DPFGSE-NOE (sekwencja impulsów 'selnogp.3' na aparacie Bruker), przy następujących parametrach: zwłoka relaksacyjna D1=3s, liczba spójnych rejestracji NS=64 lub 128, czas mieszania 30-250 ms. Pozostałe parametry były podobne do wyżej wymienionych.
Do zmierzenia widm 2D EXSY użyłam sekwencję eksperymentu NOESY 2D (sekwencja impulsów 'noesyst' na aparacie Bruker; fazoczułe widmo, metoda „States-TPPI"), z następującymi parametrami: zwłoka relaksacyjna D1=1.2 s, zakres 8 ppm, czas akwizycji AQ=0.26 s, liczba spójnych rejestracji NS=8, rozmiar matrycy 2048×256(2048×2048), czas mieszania 100-300 ms.

2.3. Określanie odległości pomiędzy atomami i grupami w adduktach amin 27–30 za pomocą eksperymentu „NOE build-up"

Pomiary szybkości narastania efektu Overhausera („NOE build-up") wykonałam stosując sekwencję DPFGSE-NOE, dla kilku czasów mieszania od 25 do 220 ms. Wzmocnienie NOE szacowałam na podstawie zależności I_{obs}/I_0, gdzie I_{obs} oznacza intensywność sygnału obserwowanego, a I_0 intensywność tego sygnału przy czasie mieszania wynoszącym 0 ms, przy założeniu, że sygnały odwrócone (naświetlane) mają odpowiednio intensywność 100 (CH), 200 (Ph_{orto}) i 300 (CH_3). Na podstawie analizy wykresu wzmocnienia NOE od czasu mieszania usuwałam – w razie potrzeby – punkty odchylające się od liniowości (o dłuższych czasach mieszania). Szybkości narastania NOE odczytywałam z wykresu jako nachylenie krzywej.
Teoretyczne odległości pomiędzy atomami d(H-H) odczytałam dla wcześniej zoptymalizowanych struktur **27a–27c**. Odległości pomiędzy grupami CH_3, CH i Ph_{orto} liczyłam poprzez uśrednienie pojedynczych odległości H-H za pomocą wzoru: $(\langle d^{-3}\rangle^{-1/3}) = ((\sum d_i^{-3})/i)^{-1/3}$. Przykładowo, określenie odległości d(CH-CH_3) wymagało uśrednienia trzech odległości d(H-H), natomiast w celu określenia odległości d(Ph_{orto}-CH_3) konieczne było uśrednienie sześciu odległości, itd. [214]. Eksperymentalne odległości d_x pomiędzy atomami liczyłam za pomocą wzoru: $d_x = d_{ref}(\sigma_{ref}/\sigma_x)^{1/6}$, stosując teoretyczne odległości jako wartości odniesienia d_{ref} i współczynniki szybkości narastania NOE jako σ_{ref} (Tab. 36). Dla uproszczenia, obliczenia dla każdej grupy sygnałów wykonywałam oddzielnie. Przykładowo, dla odwróconego sygnału Ph_{orto} obliczona odległość d(CCH_3-Ph_{orto}) wynosiła 3.26 Å, a szybkość narastania NOE (σ_{ref}) dla CCH_3 9.4. Kolejno użyłam szybkości narastania NOE dla obydwu grup NCH_3 (4.8 i 7.3) do obliczenia odległości NCH_3-Ph_{orto} (3.65 i 3.4 Å). Powtórzyłam obliczenia stosując szybkość narastania NOE sygnału Ph_{orto} i otrzymałam wartości 3.62 i 3.29 Å. Po uśrednieniu otrzymanych wartości uzyskałam następujące odległości NCH_3-Ph_{orto}: 3.63 i 3.34.

http://www.rcin.org.pl

2.4. Obróbka danych eksperymentalnych i określanie szybkości wymiany w adduktach amin 27–30

Wszystkie dane eksperymentalne poddawałam obróbce za pomocą programu Mathcad 2001 Professional. Do liniowej regresji stosowałam standardowe procedury programu Mathcad ('line' i 'MinErr') [224]. Stopień dopasowania krzywej określiłam za pomocą współczynnika korelacji R (korelacja Pearson'a) i błędu standardowego RMS (odpowiednio oznaczenia 'corr' i 'stderr' w programie Mathcad).

Szybkość wymiany, a także szybkość diastereoizomeryzacji oszacowałam stosując ogólne równanie opisujące ewolucję zaburzonego układu dwuskładnikowego o tych samych populacjach (wymiana A⇄ B), w warunkach wolnej wymiany [213a]:

$$M_1(t)=M_1(\infty)-0.5(e^{-(r+2k)t}+e^{-rt})[M_1(\infty)-M_1(0)]-0.5(-e^{-(r+2k)t}+e^{-rt})[M_2(\infty)-M_2(0)] \qquad (7),$$

gdzie $M_1(t)$ oznacza intensywność integralną sygnału 1 w funkcji czasu t, $M_1(\infty)$ i $M_2(\infty)$ oznaczają odpowiednio intensywności sygnałów 1 i 2 w stanie równowagi (przed zaburzeniem), $M_1(0)$ i $M_2(0)$ odnoszą się do intensywności w czasie 0 (czyli na początku eksperymentu, po impulsie 180°), k jest szybkością wymiany A⇄B, natomiast r oznacza odwrotność czasu relaksacj T_1 ($1/T_1$). W sytuacji, gdy obydwa sygnały są zaburzone jednocześnie, równanie 7 upraszcza się i przyjmuje następującą postać:

$$M(t)/M(\infty)=1-(1+a)e^{-rt} \qquad (8),$$

gdzie a jest współczynnikiem uwzględniającym niepełną inwersję sygnału ($0<a<1$). Z kolei, gdy zaburzony jest jeden sygnał, ewolucję tego sygnału oraz sygnału niezaburzonego opisują odpowiednio dwa poniższe równania:

$$M_1(t)/M_1(\infty)=1-0.5(1+a)(e^{-(r+2k)t}+e^{-rt}) \qquad (5),$$
$$M_2(t)/M_2(\infty)=1-0.5(1+a)(-e^{-(r+2k)t}+e^{-rt}) \qquad (6).$$

W przypadku braku wymiany ($k=0$) drugie równanie przyjmuje postać $M_2(t)/M_2(\infty)=1$, czyli intensywność sygnału niezaburzonego nie zmienia się w czasie.

Pomiary szybkości wymiany prowadziłam dla próbek zawierających sól rodu Rh_2TFA_4 i aminę **27** o proporcjach 1:0.5, 1:2 i 1:4, tj. próbek zawierających odpowiednio addukty: 1:1, 1:2 oraz równomolową mieszaninę adduktu 1:2 i wolnej aminy. W selektywnym eksperymencie odwrócenia i powrotu (IRFT) uzyskałam ewolucję magnetyzacji w funkcji czasu. Do pomiarów wybierałam sygnały $NC\underline{H}_3$ (próbki 1:0.5 i 1:2) i $CC\underline{H}_3$ (próbka 1:4). Kolejno każdy sygnał był zaburzany, co dawało sumarycznie po cztery zestawy danych dla każdej próbki (w danej temperaturze). Parametr a miał podstawowe znaczenie dla algorytmu MinnErr (Mathcad), a jego wartość oszacowywałam na podstawie magnetyzacji $M(t)$ i $M(\infty)$ uzyskanych w pierwszym eksperymencie, tj. dla inkrementu VD równego 10 ms, przy założeniu, że k wynosi $1s^{-1}$. W dalszej kolejności parametry a i k określałam za pomocą procedury dopasowania krzywej, wykorzystując równania dla sygnału zaburzonego (5) i niezaburzonego (6). Teoretycznie możliwe jest zastosowanie procedury dopasowania krzywej z trzema parametrami jednocześnie (k, a i r), jednak w efekcie często uzyskiwałam wtedy wartości pozbawione sensu fizycznego, np. $k<0$. Ostatecznie najlepsze rezultaty osiągnęłam przy założeniu,

http://www.rcin.org.pl

że r jest znanym parametrem, o wartości oszacowanej na podstawie bi-selektywnego eksperymentu odwrócenia i powrotu (tzn. eksperyment IRFT, w którym oba sygnały, 1 i 2, są selektywnie odwrócone), za pomocą równania 8. Uproszczenie takie nie miało dużego wpływu na wyniki. W związku z tym, że obydwie grupy NCH_3 przyłączone są do tego samego atomu azotu, podczas eksperymentu odwrócenia i powrotu oczekiwałam wystąpienia wzmocnienia NOE w przypadku niezaburzonego sygnału [214]. Rzeczywiście efekt ten odnotowałam w niektórych pomiarach. Należy jednak zauważyć, że uwzględnienie tego efektu w równaniu 5 nie wpłynęło znacząco na poprawę wyników dopasowania krzywej.
Dla dwuskładnikowego układu o różnych populacjach zastosowałam równanie:

$$M_1(t)=M_1(\infty)-A[M_1(\infty)-M_1(0)]-B[M_2(\infty)-M_2(0)] \qquad (9),$$

w którym $A=[k_f e^{-(r+k_f+k_r)t}+k_r e^{-rt}]/[k_f+k_r]$, zaś $B=[k_r(-e^{-(r+k_f+k_r)t}+e^{-rt})]/[k_f+k_r]$. Symbole k_f i k_r oznaczają szybkość wymiany A⇄B oraz B⇄A. Podobnie jak w przypadku równania 7, równanie 9 można przekształcić w wyrażenia opisujące sygnał selektywnie zaburzony (10) i niezaburzony (11):

$$M_1(t)/M_1(\infty)=1-A(1+a) \qquad (10)$$
$$M_1(t)/M_1(\infty)=1-B(1+a)M_2(\infty)/M_1(\infty) \qquad (11).$$

Powyższe równania zawierają cztery parametry: r, k_f, k_r i a. Próba jednoczesnego dopasowania wszystkich parametrów dała duży rozrzut wartości k_f i k_r, w zależności od sygnału zastosowanego do obliczeń. Najlepsze rezultaty osiągnęłam przyjmując, że a i r są znanymi wartościami (oszacowanymi na podstawie integracji sygnałów i bi-selektywnego eksperymentu pomiaru czasu relaksacji T_1), a dopasowując parametry k_f i k_r.

Szybkość wymiany k ($k1+k_{-1}$) uzyskałam z widma 2D EXSY stosując równanie (12):

$$\exp(-t_m/2k)=(1-b)/(1+b) \qquad (12),$$

gdzie t_m oznacza czas mieszania, a b oznacza integralną intensywność sygnału 2D (jego objętość), tzn. sygnału korelacyjnego w stosunku do sygnału diagonalnego.

3. Widma UV-Vis

3.1. Związki heteroaromatyczne 10–12, 14–16 oraz 17 i 18

Elektronowe widma absorpcyjne w świetle widzialnym (Vis) zostały zmierzone na spektrometrze Varian Cary IE w $CDCl_3$ jako rozpuszczalniku. Wybrałam deuterowany chloroform, ponieważ chciałam uzyskać takie same warunki pomiarowe jak podczas eksperymentów MRJ. Ponadto $CDCl_3$ charakteryzuje się większym stopniem czystości od $CHCl_3$. Próbki zawierały około 5 mg Rh_2TFA_4 w 1 cm^3 rozpuszczalnika (około 6.5 mM roztwór) i odpowiednio: 0.5, 1, 1.5 i 2 równoważniki liganda. Próbki były mierzone w kuwetach 0.1 lub 0.2 cm. Molowy współczynnik ekstynkcji ε wyrażony jest w jednostkach: $dcm^3cm^{-1}mol^{-1}$.

http://www.rcin.org.pl

3.2. Diaminy 21, 23 i 26

Widma UV-Vis dla adduktów diamin **21**, **23** i **26** zmierzyłam na spektrometrze JASCO V-670 w $CDCl_3$. Próbki zawierały około 4 mg soli rodu (Rh_2AcO_4 lub Rh_2TFA_4) w 3 cm³ rozpuszczalnika i odpowiednio: 0.5, 1, 1.5, 2 i 2.5 równoważniki liganda. Próbki mierzyłam w kuwetach 1 cm.

4. Synteza substratów

4.1. Dimeryczne sole rodu(II)

Stosowanymi przeze mnie solami rodu były: tetraoctan rodu(II), tetratrifluorooctan rodu(II) oraz sól rodu kwasu Mosher'a o konfiguracji (*4S*) i (*4R*). Wszystkie wymienione związki są dostępne handlowo, aczkolwiek spośród stosowanych przeze mnie soli rodu jedynie tetraoctan rodu (II) był zakupiony. Pozostałe sole: Rh_2TFA_4 i (*4S*)-, (*4R*)-Rh_2MPA_4 otrzymywałam zgodnie z proceduram opisanymi w literaturze [88, 225].

4.2. Ligandy

4.2.1. Związki heteroaromatyczne **1–12**

Ligandy **1–12** zostały zakupione bądź otrzymane zgodnie z opublikowanymi procedurami: 2,4,6-Trimetylopirydyna (**1**), 2,6-di-*ter*butylopirydyna (**2**), 3-metylo-*1H*-imidazol (**3**), *1H*-imidazol (**4**), 1-metylo-*1H*-pirazol (**6**), *1H*-pirazol (**7**), izoksazol (**8**), oksazol (**9**), tiazol (**13**), 2-metylofuran (**17**) oraz 3-metylotiofen (**18**) były dostępne handlowo i zostały zakupione. Pochodne alkilowe azoli: 3-*ter*butylo-*1H*-imidazol (**5**) i oksazole **10–12** otrzymałam w reakcji 1-bromo-3,3-dimetylobut-2-enu i odpowiedniego amidu (formamidu, acetamidu lub 2,2-dimetylopropionamidu), zgodnie z opisaną w literaturze procedurą [226a, 226b]. Alkilowe pochodne tiazoli **14–16** otrzymałam w ten sam sposób w obecności P_2S_5, zgodnie z opublikowaną procedurą [227a–227c].

4.2.2. Diaminy **19–26**

1,2-Diaminoetan (**19**), *N,N'*-dimetylo-1,2-diaminoetan (**20**), 1,3-diaminopropan (**22**), *N,N'*-dimetylo-1,3-diamonopropan (**23**) oraz 1,9-diaminononan (**25**) zostały zakupione. Ligandy *N,N,N'N'*-tetrametylo-1,2-diaminoetan (**21**), *N,N,N',N'*-tetrametylo-1,3-diaminopropan (**24**) oraz *N,N,N,N*-tetrametylo-1,9-diaminononan (**26**) otrzymałam w znanej reakcji metylowania odpowiednich amin I- lub II-rzędowych mieszaniną kwasu mrówkowego i formaldehydu [228].

4.2.3. Chiralne aminy **27–30**

Wszystkie aminy otrzymałam z dostępnej handlowo (*S*)-1-fenyloetyloaminy stosując opisane w literaturze procedury. (*S*)-*N,N*-Dimetylo-1-fenyloetyloaminę (**27**) otrzymałam w reakcji metylowania I-rzędowej aminy kwasem mrówkowym i formaldehydem [229]. (*S*)-*N*-Metylo-1-fenyloetyloaminę (**28**) otrzymałam z (*S*)-1-fenyloetyloaminy w reakcji z chloromrówczanem metylu i następczej redukcji $LiAlH_4$ [230]. (S)-*N*-Etylo-1-fenyloetyloaminę (**29**)

http://www.rcin.org.pl

otrzymałam w reakcji acetylowania I-rzędowej aminy i następczej redukcji $LiAlH_4$. Z kolei (*S*)-*N*-etylo-*N*-metylo-1-fenyloetyloaminę (**30**) otrzymałam z aminy **29** w reakcji metylowania kwasem mrówkowym i formaldehydem [229].

4.2.4. Azirydyny **31–35**

Azirydyny **31–35** otrzymałam od mgr Dariusza Krajewskiego, ich synteza została opublikowana [219].

4.2.5. Aminy cykliczne **36** i **37**

1,2-Dimetylopiperydynę (**36**) i 1,2-dimetylopyrolidynę (**37**) otrzymałam w reakcji metylowania odpowiednich amin II-rzędowych kwasem mrówkowym i formaldehydem [229].

5. Obliczenia DFT

Wszystkie opisane obliczenia zostały wykonane z zastosowaniem pakietów Gaussian03 i GaussView3.0 [217]. We wszystkich przypadkach skala stałych ekranowania σ została zamieniona na skalę przesunięć chemicznych δ poprzez założenie stałych ekranowania dla TMS: 31.88 ppm dla ^1H i 182.47 ppm dla ^{13}C (obl. GIAO/B3LYP/6-311+G(2d,p)).

5.1. Związki heteroaromatyczne 1–12 i ich addukty

Geometrię ligandów zoptymalizowałam za pomocą procedury B3LYP/6-311+G(2d,p), a zoptymalizowanych struktur użyłam następnie jako związków wyjściowych do obliczenia przesunięć chemicznych związków **1–12**. Wartości przesunięć chemicznych obliczyłam metodą GIAO/B3LYP/6-311+G(2d,p) zakładając obecność rozpuszczalnika ($CDCl_3$, model IEF PCM). Geometrię adduktów pochodnych **1–12** zoptymalizowałam za pomocą funkcjonału hybrydowego B3LYP z bazą 6-31G(d) dla atomów C, H i N oraz z bazą LanL2DZ dla atomów rodu. Wszystkie przesunięcia chemiczne dla adduktów obliczyłam za pomocą metody GIAO/B3LYP/6-311G(2d,p). Skala ekranowania σ dla widm ^{15}N została zamieniona na skalę δ poprzez założenie stałej ekranowania -165.31 ppm dla sygnału ^{15}N CH_3NO_2 (B3LYP/6-311+G(2d,p), model IEF PCM).

5.2. Addukty diamin 19–26

Struktury adduktów aminy **19** i Rh_2AcO_4, a także adduktów modelowych amin **IV-2-1–IV-2-3** zoptymalizowałam za pomocą funkcjonału hybrydowego B3LYP z bazami: 6-31G(2d) dla atomów H, C, N i O oraz LanL2DZ dla atomów Rh. Wartości przesunięć chemicznych dla adduktów policzyłam metodą GIAO/B3PW91 z wyżej wymienionymi bazami. W podobny sposób optymalizowałam struktury hipotetycznych łańcuchów polimerycznych aminy **20** i tetraoctanu rodu(II).

http://www.rcin.org.pl

5.3. Addukty amin chiralnych amin 27–30

Struktury adduktów amin **27–30** zoptymalizowałam za pomocą funkcjonału hybrydowego B3LYP z bazą 3-21G. Energie i przesunięcia chemiczne liczyłam metodą GIAO/B3LYP z bazami: 6-311G(2d,p) dla atomów H, C, N i O oraz LanL2DZ dla atomów rodu. Obliczenia wykonałam zakładając cząsteczkę w próżni i w $CHCl_3$ (model IEF PCM). Stałe sprzężenia $^3J(^1H, ^1H)$ obliczyłam stosując procedurę B3LYP/6-311G++(2d,p).

5.4. Addukty azirydyn 31–35 oraz modelowych związków IV-4-1, IV-4-2 i IV-4-3

Geometrię ligandów zoptymalizowałam za pomocą funkcjonału hybrydowego B3LYP z bazą 6-31(2d). Do optymalizacji geometrii adduktów zastosowałam funkcjonał B3LYP z bazami: 6-31(2d) dla atomów H, C, N i O oraz LanL2DZ dla atomów Rh. Energię adduktów liczyłam za pomocą funkcjonału B3LYP z bazą LanL2DZ dla atomów Rh i z bazą 6-311++(2d,p) dla pozostałych atomów. Do obliczenia parametrów MRJ zastosowałam funkcjonał B3PW91 z bazami 6-311++(2d,p) i LanL2DZ, odpowiednio dla atomów H, C, N, O oraz Rh. Obliczenia wykonałam zakładając obecność cząsteczki w próżni i/lub w $CHCl_3$ (model IEF PCM). Pośrednie stałe sprzężenia spin-spin zostały obliczone jako suma czterech wkładów: kontaktowego Fermiego (FC), spinowo-dipolowego (SD), diamagnetycznego i paramagnetycznego spinowo-orbitalnego (DSO, PSO).

Przesunięcia chemiczne grup metylowych policzyłam uśredniając wartości δ dla poszczególnych atomów wodoru (założyłam szybką rotację atomów H). Populacje konformerów liczyłam według rozkładu Boltzmann'a:

$$x_i = \exp(-E_i/RT)/\sum\exp(-E_i/RT) \qquad (13),$$

gdzie x_i i E_i oznaczają odpowiednio populację (ułamek molowy) ($\sum x_i=1$) i energię (cal mol^{-1}) konformeru, R jest stałą gazową (1.985 cal K^{-1} mol^{-1}), a T oznacza temperaturę (303 K). Uśrednione parametry MRJ liczyłam jako ważone sumy odpowiednich parametrów poszczególnych konformerów, stosując wyrażenie: $\sum par_i x_i$, gdzie par_i oznacza parametry MRJ konformeru i-tego, zaś x_i oznacza ułamek molowy tego konformeru ($\sum x_i=1$).

Niektóre przesunięcia chemiczne skalowałam stosując następującą procedurę [220]: skorelowałam obliczone wartości $\delta(^1H)$ z wartościami eksperymentalnymi, zgodnie z równaniem $\delta_{obl}=a\delta_{eksp}+b$. W zależności od zastosowanych danych otrzymałam następujące wartości parametrów:

(i) a=1.083, b=0.015, r^2=0.997, RMS=0.098, dla azirydyn *trans* **31–33** oraz *cis* i *trans* **34** i **35**,

(ii) a=1.097, b=-0.054, r^2=0.998, RMS=0.088, dla azirydyn *cis* **31–33**.

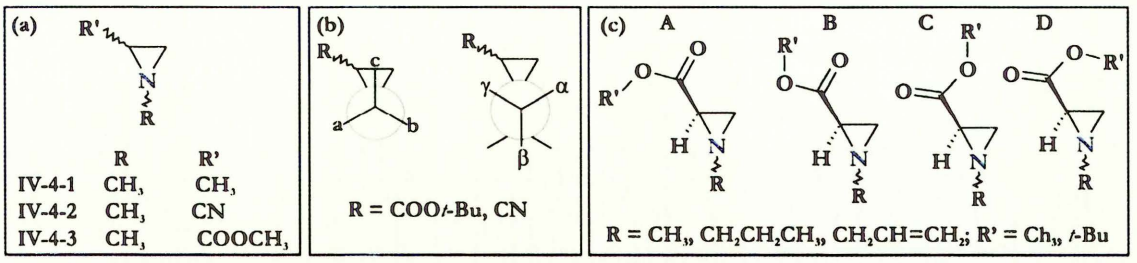
Parametry uzyskane dla azirydyn *cis* **31–33** zastosowałam do skalowania obliczonych przesunięć chemicznych tych ligandów, zgodnie z następującym równaniem: $\delta_{sk}=(\delta_{obl}/a)-(b/a)$.

W pierwszej kolejności obliczyłam parametry modelowych azirydyn *cis*/*trans* **IV-4-1**, **IV-4-2** oraz **IV-4-3**. W przypadku związku **IV-4-3** obliczenia wykonałam dla jego czterech rotamerów, różniących się ułożeniem grupy estrowej.

Teoretycznie dla azirydyn **31** i **32** możliwe są co najmniej 72 rotamery (cztery różne ułożenia grup COO*t*-Bu (Rys. 218c), dziewięć różnych aranżacji wynikających z rotacji wokół wiązania **N-C**-C i N-**C-C** (Rys. 218b), oraz dwie konfiguracje – *cis* i *trans*). Kierując się wynikami uzyskanymi dla modelowego związku **IV-4-3**, uwzględniłam w obliczeniach 27 rotamerów. Zoptymalizowałam

http://www.rcin.org.pl

geometrię wybranych 27 rotamerów i policzyłam ich energie. Kolejno, wybrałam 18 najtrwalszych struktur (na podstawie rozkładu energii) dla azirydyn **31** i **32**, dla których policzyłam parametry MRJ (Tab. 66 i 67). Analogiczną procedurę zastosowałam dla azirydyny **33** (Tab. 68), w przypadku której użyłam 9 rotamerów jako struktur wejściowych.



Rys. 218. Rotamery wybrane jako struktury wyjściowe do obliczeń. (a) Modelowe azirydyny **IV-4-1**–**IV-4-3**, (b) rysunek przedstawiający rotamery powstałe wskutek rotacji wokół wiązania **N-C**-C i N-**C-C**. Symbole: a, b, c oznaczają pozycję grup: CH_2CH_3 (azirydyna **31**), $CH{=}CH_2$ (**32**) i CH_3 (**34**) lub pozycję metinowego atomu wodoru w grupie $C\underline{H}(CH_3)_2$ w azirydynie **35**. Greckie litery: α, β, γ oznaczają pozycje: grupy CH_3 w azirydynie **31** lub podkreślonego atomu wodoru w grupie -$C\underline{H}{=}CH_2$ liganda **32**. (c) Cztery struktury A, B, C i D przedstawiające różne ułożenie grupy estrowej.

http://www.rcin.org.pl

Tab. 66. Obliczone wartości δ(^{1}H) MRJ [ppm] oraz wybrane stałe sprzężenia *J*(H, H) dla niektórych rotamerów azirydyny **31**[a].

rotamer	x[b]	x[c]	H2	H3[d]	H3[e]	NCH_2[f]	NCH_2[g]	CCH_2[f]	CCH_2[g]	CH_3	*t*-Bu	$^3J_{cis}$	$^3J_{trans}$	$^2J_{gem}$
Bbα(*trans*)	0.093	0.102	1.85	2.23	1.26	1.67	3.22	1.69	1.54	1.29	1.59	5.37	1.86	1.04
	0.090	0.094	2.01	2.18	1.52	1.79	3.26	1.71	1.60	1.27	1.62	5.51	1.87	0.66
Bbβ(*trans*)	0.129	0.142	1.83	2.24	1.31	1.40	3.26	1.92	1.61	0.99	1.58	5.43	1.89	0.92
	0.039	0.041	1.98	2.15	1.56	1.51	3.27	1.86	1.66	1.02	1.61	5.63	1.87	0.54
Bbγ(*trans*)	0.038	0.042	1.77	2.34	1.42	1.48	3.47	1.14	2.07	1.58	1.58	5.39	1.95	0.97
	0.107	0.112	1.91	2.28	1.65	1.60	3.49	1.66	2.00	1.15	1.61	5.55	1.95	0.55
Baα(*trans*)	0.020	0.022	1.81	2.28	1.29	3.38	1.48	2.02	1.62	1.19	1.60	5.63	2.03	0.56
	0.032	0.033	1.94	2.17	1.54	3.39	1.61	1.98	1.69	1.16	1.63	5.45	1.98	0.33
Baβ(*trans*)	0.137	0.150	1.72	2.26	1.43	3.15	1.40	1.65	1.93	1.00	1.63	5.42	1.94	0.86
	0.045	0.047	1.86	2.18	1.67	3.18	1.52	1.67	1.87	1.02	1.61	5.62	1.91	0.52
Baγ(*trans*)	0.097	0.107	1.66	2.29	1.46	3.08	1.71	1.70	1.55	1.27	1.58	5.44	1.85	1.03
	0.126	0.131	1.81	2.20	1.67	3.11	1.82	1.59	1.70	1.24	1.62	5.61	1.83	0.69
Cbα(*trans*)	0.073	0.080	1.81	2.15	1.28	1.68	3.23	1.55	1.68	1.29	1.54	5.61	1.88	0.76
	0.053	0.055	1.87	2.19	1.51	1.78	3.24	1.69	1.60	1.27	1.57	5.70	1.87	0.42
Cbβ(*trans*)	0.090	0.099	1.84	2.20	1.32	1.39	3.27	1.90	1.61	1.00	1.53	5.65	1.89	0.64
	0.157	0.163	1.88	2.22	1.55	1.49	3.29	1.85	1.65	1.02	1.56	5.76	1.89	0.31
Cbγ(*trans*)	0.030	0.033	1.73	2.29	1.44	1.46	3.50	1.61	2.04	1.14	1.54	5.63	1.96	0.69
	0.033	0.035	1.81	2.33	1.66	1.57	3.52	1.67	1.98	1.14	1.56	5.73	1.97	0.34
Caα(*trans*)	0.018	0.020	1.74	2.22	1.31	3.39	1.49	2.00	1.62	1.18	1.54	5.41	2.06	0.29
	0.027	0.028	1.83	2.21	1.55	3.39	1.60	1.97	1.68	1.13	1.57	5.62	2.00	0.12
Caβ(*trans*)	0.116	0.127	1.68	2.20	1.42	3.15	1.39	1.69	1.89	1.00	1.54	5.66	1.94	0.64
	0.183	0.191	1.75	2.23	1.67	3.17	1.49	1.69	1.86	1.02	1.61	5.78	1.94	0.29

http://www.rcin.org.pl

Caγ(*trans*)	0.069	0.075	1.64	2.23	1.45	3.09	1.69	1.55	1.74	1.27	1.55	5.67	1.84	0.81
	0.067	0.070	1.70	2.25	1.67	3.14	1.78	1.60	1.73	1.25	1.57	5.77	1.84	0.51
	([h])		1.75	2.23	1.37	2.33	2.39	1.70	1.73	1.14	1.57	5.51	1.90	0.82
	([i])		1.85 (1.74)	2.22 (2.07)	1.61 (1.52)	2.39 (2.23)	2.49 (2.32)	1.72 (1.62)	1.76 (1.61)	1.13 (1.08)	1.60 (1.51)	5.67	1.90	0.45
Bbα(*cis*)	0.004	0.100	2.65	1.90	2.14	3.21	2.63	1.68	1.70	1.23	1.63	3.98	1.84	0.76
Bbβ(*cis*)	0.012	0.299	2.62	1.95	2.17	2.94	2.68	1.84	1.63	1.06	1.64	4.03	1.93	0.58
Bbγ(*cis*)	0.004	0.099	2.55	2.06	2.29	2.93	2.93	1.76	1.92	1.16	1.63	4.14	1.92	0.63
Baα(*cis*)	0.002	0.042	2.66	1.90	2.15	3.03	3.16	1.90	1.65	1.01	1.64	4.12	2.01	0.67
Baβ(*cis*)	0.014	0.349	2.57	2.04	2.18	2.93	2.96	1.34	2.76	0.99	1.63	4.02	1.95	0.59
Baγ(*cis*)	0.005	0.114	2.55	2.05	2.21	2.87	3.24	1.54	1.38	1.23	1.63	3.96	1.89	0.66
	([i])		2.60 (2.42)	2.00 (1.87)	2.19 (2.05)	2.97 (2.76)	2.89 (2.68)	1.62 (1.53)	1.76 (1.65)	1.08 (1.03)	1.64 (1.54)	4.04	1.93	0.62

[a] Parametry obliczone dla izolowanych cząsteczek (podkreślone wartości) i dla cząsteczek w $CHCl_3$ (model IEF PCM).

[b] Ułamki molowe rotamerów obliczone dla obu konformerów jednocześnie ($\sum x_{cis}+\sum x_{trans}=1$).

[c] Ułamki molowe rotamerów obliczone dla każdego konformeru oddzielnie ($\sum x_{cis}=1$ i $\sum x_{trans}=1$).

[d, e] Atomy wodoru *cis* i *trans* w stosunku do podstawnika estrowego.

[f, g] Odpowiednio atomy wodoru pro-*R* i pro-*S*.

[h] Uśrednione parametry MRJ (dla izolowanych cząsteczek).

[i] Uśrednione i skalowane (w nawiasach) parametry MRJ (dla cząsteczek w $CHCl_3$).

http://www.rcin.org.pl

Tab. 67. Obliczone wartości δ(^{1}H) MRJ [ppm] oraz wybrane stałe sprzężenia J(H, H) dla niektórych rotamerów azirydyny **32**[a].

rotamer	x^b	x^c	H2	H3[d]	H3[e]	NCH_2[f]	NCH_2[g]	=CH-	$=CH_2(Z)$	$=CH_2(E)$	*t*-Bu	$^3J_{cis}$	$^3J_{trans}$	$^2J_{gem}$
Bbα(*trans*)	0.211	0.214	2.05	2.12	1.60	2.13	4.24	6.63	5.54	5.54	1.62	5.63	1.91	0.19
Bbγ(*trans*)	0.075	0.076	2.19	2.25	1.75	2.43	3.88	6.55	5.59	5.68	1.62	5.66	2.00	0.33
Bbβ(*trans*)	0.078	0.079	2.08	2.33	1.51	2.40	4.16	6.41	5.58	6.00	1.63	5.59	1.92	0.40
Baβ(*trans*)	0.084	0.086	1.94	2.29	1.77	4.08	2.46	6.55	5.59	5.81	1.62	5.70	1.94	0.45
Baγ(*trans*)	0.197	0.199	1.93	2.23	1.70	4.13	2.13	6.63	5.56	5.54	1.68	5.63	2.00	0.36
Baα(*trans*)	0.055	0.056	2.06	2.26	1.670	3.76	2.41	6.47	5.56	5.68	1.63	5.62	2.00	0.21
Cbα(*trans*)	0.066	0.067	1.95	2.17	1.61	2.10	4.24	6.60	5.55	5.54	1.57	5.79	1.93	-0.02
Cbγ(*trans*)	0.021	0.021	1.93	2.29	1.73	2.39	3.90	6.44	5.57	5.70	1.56	5.82	2.01	-0.08
Cbβ(*trans*)	0.082	0.083	2.09	2.32	1.51	2.41	4.14	6.41	5.59	6.00	1.63	5.59	1.92	0.40
Caβ(*trans*)	0.026	0.026	1.73	2.29	1.78	4.04	2.40	6.43	5.57	5.57	1.61	5.91	1.92	0.28
Caγ(*trans*)	0.064	0.065	1.82	2.27	1.72	4.12	2.11	6.63	5.57	5.57	1.56	5.82	2.00	0.15
Caα(*trans*)	0.026	0.026	1.95	2.29	1.71	3.78	2.40	6.48	5.56	5.68	1.56	5.84	1.99	0.07
([h])			1.99 (1.86)	2.23 (2.08)	1.66 (1.56)	3.08 (2.86)	3.27 (3.03)	6.54 (6.01)	5.55 (5.11)	5.66 (5.21)	1.62 (1.53)	5.66	1.95	0.27
Bbα(*cis*)	1.6×10^{-3}	0.118	2.68	1.97	2.14	3.36	3.36	6.63	5.56	5.66	1.65	4.07	1.99	0.39
Bbγ(*cis*)	5.2×10^{-4}	0.039	2.66	2.12	2.26	3.90	3.30	6.48	5.56	5.65	1.65	4.14	2.00	0.48
Bbβ(*cis*)	6.6×10^{-4}	0.049	2.73	1.92	2.34	3.82	3.59	6.54	5.51	5.78	1.65	4.06	1.96	0.44
Baβ(*cis*)	3.6×10^{-3}	0.265	2.77	2.09	2.27	3.88	3.80	6.41	5.52	5.80	1.58	4.03	2.03	0.36
Baγ(*cis*)	5.5×10^{-3}	0.406	2.56	2.08	2.19	3.85	3.73	6.57	5.51	5.45	1.61	4.02	1.97	0.43
Baα(*cis*)	1.7×10^{-3}	0.124	2.63	2.08	2.24	3.55	3.92	6.20	5.48	5.64	1.65	4.16	2.03	0.34
([h])			2.63 (2.45)	2.06 (1.93)	2.22 (2.07)	3.77 (3.49)	3.66 (3.39)	6.49 (5.97)	5.53 (5.09)	5.62 (5.17)	1.62 (1.53)	4.06	2.00	0.40

[a] Parametry obliczone dla cząsteczek w $CHCl_3$ (model IEF PCM).

[b] Ułamki molowe rotamerów obliczone dla obu konformerów jednocześnie ($\sum x_{cis}+\sum x_{trans}=1$).

[c] Ułamki molowe rotamerów obliczone dla każdego konformeru oddzielnie ($\sum x_{cis}=1$ i $\sum x_{trans}=1$).

http://www.rcin.org.pl

[d, e] Atomy wodoru *cis* i *trans* w stosunku do podstawnika estrowego.

[f, g] Odpowiednio: atomy wodoru pro-*R* i pro-*S*.

[h] Uśrednione i skalowane (w nawiasach) parametry MRJ (dla cząsteczek w $CHCl_3$).

Tab. 68. Obliczone Wartości $\delta(^1H)$ MRJ [ppm] oraz wybrane stałe sprzężenia $J(H, H)$ dla niektórych rotamerów azirydyny **33**[a].

	x^b	x^c	H2	H3[d]	H3[e]	CH_3	Ph_{orto}	Ph_{meta}	Ph_{para}	$^3J_{cis}$	$^3J_{trans}$	$^2J_{gem}$
33A(*trans*)	0.115	0.115	2.96	2.53	1.66	2.61	8.52	8.21	8.39	5.05	1.70	-0.51
33B(*trans*)	0.787	0.787	3.05	2.88	1.87	2.21	8.52	8.23	8.36	5.25	1.47	-0.56
33C(*trans*)	0.096	0.096	3.32	1.38	1.55	2.55	8.46	8.15	8.32	5.50	1.67	-1.24
	[f]		3.06 (2.84)	2.69 (2.50)	1.81 (1.70)	2.29 (2.14)	8.51 (7.81)	8.21 (7.53)	8.35 (7.66)	5.25	1.51	-0.62
33A(*cis*)	$<10^{-3}$	0.436	3.42	2.34	2.26	3.24	8.56	8.24	8.40	3.73	1.82	-0.12
33B(*cis*)	$<10^{-3}$	0.558	3.78	2.46	2.39	2.76	8.53	8.28	8.39	4.36	1.91	-0.32
33C(*cis*)	$<10^{-3}$	0.006	3.98	1.36	2.36	2.83	8.47	8.23	8.32	4.60	2.11	-0.81
	[f]		3.62 (3.35)	2.40 (2.24)	2.33 (2.14)	2.97 (2.76)	8.54 (7.84)	8.26 (7.58)	8.30 (7.62)	4.09	1.87	-0.24

[a] Parametry policzone dla cząsteczek w $CHCl_3$ (model IEF PCM).

[b] Ułamki molowe rotamerów obliczone dla obu konformerów jednocześnie ($\sum x_{cis}+\sum x_{trans}=1$).

[c] Ułamki molowe rotamerów obliczone dla każdego konformeru oddzielnie ($\sum x_{cis}=1$ i $\sum x_{trans}=1$).

[d, e] Atomy wodoru *cis* i *trans* w stosunku do podstawnika $-SO_2Ph$.

[f] Uśrednione i skalowane (w nawiasach) parametry MRJ (dla cząsteczek w $CHCl_3$).

http://www.rcin.org.pl

Tab. 69. Pośrednie stałe sprzężenia (Hz) i ich cztery udziały (człon kontaktowyFermiego FC, człon spinowo-dipolowy SD, paramagnetyczny i diamagnetyczny człon spinowo-orbitalny DSO) dla modelowych azirydn **IV-4-1**, **IV-4-2** i **IV-4-3**.

	J	FC	SD	PSO	DSO
IV-4-1*(cis)*					
$^2J_{gem}$	-0.42	-0.47	0.27	2.54	-2.76
$^3J_{cis}$	3.91	3.82	0.14	0.33	-0.39
$^3J_{trans}$	2.44	0.01	2.44	-2.83	2.06
IV-4-1*(trans)*					
$^2J_{gem}$	-0.50	-0.54	0.27	2.57	-2.79
$^3J_{cis}$	5.53	5.37	0.14	0.00	0.02
$^3J_{trans}$	1.99	2.36	0.00	2.43	-2.80
IV-4-2*(cis)*					
$^2J_{gem}$	-0.09	-0.10	0.27	2.58	-2.86
$^3J_{cis}$	4.34	4.24	0.14	0.34	0.38
$^3J_{trans}$	2.02	2.37	0.00	2.43	-2.78
IV-4-2*(trans)*					
$^2J_{gem}$	0.03	0.04	0.27	2.61	-2.89
$^3J_{cis}$	5.56	5.39	0.15	-0.01	0.03
$^3J_{trans}$	1.80	2.14	0.00	2.42	-2.76
IV-4-3 B*(cis)*					
$^2J_{gem}$	1.03	1.02	0.26	2.45	-2.70
$^3J_{cis}$	3.96	3.85	0.14	0.19	-0.22
$^3J_{trans}$	1.78	2.11	0.00	2.26	-2.60
IV-4-3 C*(cis)*					
$^2J_{gem}$	0.60	0.57	0.26	2.41	-2.64
$^3J_{cis}$	4.03	3.91	0.15	0.19	-0.21
$^3J_{trans}$	1.91	2.24	0.00	2.26	-2.60
IV-4-3 B*(trans)*					
$^2J_{gem}$	0.86	0.86	0.25	2.49	-2.75
$^3J_{cis}$	5.42	5.24	0.15	-0.10	0.12
$^3J_{trans}$	1.87	2.20	0.00	2.27	-2.59
IV-4-3 C*(trans)*					
$^2J_{gem}$	0.52	0.51	0.26	2.44	-2.69
$^3J_{cis}$	5.65	5.46	0.16	-0.12	0.15
$^3J_{trans}$	1.88	2.21	0.00	2.25	-2.58

http://www.rcin.org.pl

5.5. Addukty 1,2-dimetylopiperydyny 36 oraz 1,2-dimetylopyrolidyny 37

Geometrię amin **36** i **37** oraz ich adduktów zoptymalizowałam za pomocą funkcjonału hybrydowego B3LYP z bazą 3-21G. Energie liczyłam stosując funkcjonał B3LYP oraz bazy 6-311G++(2d,p) dla atomów H, C, N i O oraz LanL2DZ dla atomów rodu. Przesunięcia chemiczne liczyłam metodą GIAO/B3LYP z bazami: 6-311G++(2d,p) oraz LanL2DZ odpowiednio dla atomów H, C, N, O oraz Rh. Obliczenia wykonałam zakładając cząsteczkę w próżni.

http://www.rcin.org.pl

VI. PODSUMOWANIE

Dimeryczne sole rodu przede wszystkim pełnią funkcję chiralnych pomocników w tzw. dirodowej metodzie oznaczania czystości optycznej i konfiguracji absolutnej związków organicznych. Pochodne te – dzięki zdolności do stabilizowania karbenu – znajdują również szerokie zastosowanie w chemii organicznej, m.in. jako katalizatory. Ze względu na swe potencjalne właściwości antynowotworowe, sole rodu badane są również na polu medycyny i biologii.
W metodzie dirodowej wykorzystuje się addukt powstający *in-situ* w roztworze. Do właściwej interpretacji wyników niezbędna jest znajomość powstających adduktów. Chęć poznania budowy takich kompleksów była podstawą moich badań, do których jako substraty wybrałam ligandy zawierające atom azotu w cząsteczce. Głównym celem mojej pracy było zbadanie procesu kompleksowania dimerycznych soli rodu(II) z ligandami azotowymi pod kątem identyfikacji składu powstającej mieszaniny, a także określenia budowy formujących się adduktów. Zbadałam trzy rodzaje kompleksów: addukty ligandów dwufunkcyjnych, addukty chiralnych amin, w których tworzy się azotowe centrum stereogeniczne, a także kompleksy chiralnych amin cyklicznych.

Ligandy z dwoma grupami funkcyjnymi obejmowały związki heteroaromatyczne, takie jak pochodne: imidazolu i pirazolu (**3–7**), 1,2-oksazolu i 1,3-oksazolu (**8–12**), 1,3-tiazolu (**13–16**) oraz związki posiadające dwie grupy aminowe (**19–26**). W przypadku azoli chciałam stwierdzić, czy zmiany w strukturze cząsteczki będą miały wpływ na sposób kompleksowania soli rodu, tzn. czy możliwa jest zmiana miejsca kompleksowania z atomu azotu na atom tlenu (oksazole) lub siarki (tiazole). W pochodnych imidazolu i pirazolu – posiadających dwa atomy azotu, tzw. pirydynowy i pirolowy – chciałam stwierdzić, który z tych atomów będzie tworzył wiązanie z solą dirodową. W badaniach zastosowałam tetraoctan i tetratrifluorooctan rodu(II). Okazało się, że wszystkie ligandy kompleksują z Rh_2TFA_4, podczas gdy z Rh_2AcO_4 kompleksują tylko wybrane związki. Pochodne imidazolu **3–5** i pirazolu **6** i **7** tworzyły addukty z obiema solami rodu wyłącznie za pomocą tzw. pirydynowego atomu azotu. Oksazole **9–11** oraz tiazole **13** i **14** kompleksowały Rh_2TFA_4 przez atom azotu, zaś pochodne oksazolu **12** oraz tiazolu **15** i **16**, przez inne heteroatomy (tlen i siarkę). Zatem wprowadzenie dwóch większych objętościowo podstawników lub jednego dużego i jednego małego do cząsteczki (w pozycje α w stosunku do atomu azotu), powoduje „przełączenie" kompleksowania z atomu azotu na inny heteroatom. W przypadku tetraoctanu rodu(II) obserwowałam wyłącznie *N*-kompleksowanie (związki **9**, **10** i **13**). Okazało się, że wprowadzenie dwóch podstawników obok atomu azotu (CH_3 i *t*-Bu) w oksazolach i jednego dużego (*t*-Bu) w tiazolach uniemożliwia powstawanie jakiegokolwiek adduktu z Rh_2AcO_4. W badaniach, obok spektroskopii MRJ, zastosowałam również pomiary w UV-Vis.
Badane przeze mnie diaminy posiadały trzy rodzaje grup aminowych: NH_2 (**19**, **22**, **25**), $NHCH_3$ (**20** i **23**) oraz $N(CH_3)_2$ (**21**, **24** i **26**) oraz różną długość łańcucha alkilowego (C_2, C_3 i C_9). Zastosowanymi solami rodu były tutaj Rh_2TFA_4, Rh_2AcO_4 oraz sól rodu o długich podstawnikach alkilowych $-C_7H_5$ ($Rh_2(okt)_4$). Moim celem było przede wszystkim określenie budowy i stechiometrii tworzących się kompleksów, a także – podobnie jak wyżej – sprawdzenie w jaki sposób modyfikacja struktury substratów wpływa na ich właściwości kompleksotwórcze. Niestety, główne produkty wytrącały się z roztworu, a w cieczy pozostawały produkty poboczne. Z tego powodu badania nad tą grupą ligandów obejmowały nie tylko pomiary w cieczy, ale także pomiary MRJ w ciele stałym (CP-MAS NMR). Badania w cieczy wykazały, że ligandy te tworzą z wymienionymi solami rodu addukty o różnej stechiometrii (1:1, 1:2 oraz 2:1) oraz budowie (addukty aksjalne i tzw. ekwatorialne). W trakcie badań zaobserwowałam również, że związek **20** – zbudowany z grup aminowych typu

http://www.rcin.org.pl

$RNHCH_3$ – tworzy z solami rodu diastereomeryczne addukty, rozróżnialne na widmach MRJ. Taki sposób kompleksowania diaminy wynika z powstawania trwałego centrum stereogenicznego na atomie azotu. W wielu przypadkach procesy wymiany powodowały poszerzenie sygnałów. W celu zwiększenia rozpuszczalności powstających kompleksów zastosowałam również substraty zawierające w swej strukturze długie łańcuchy alkilowe: aminy typu C_9 (**25** i **26**) oraz sól rodu $Rh_2(okt)_4$. Badania adduktów Rh_2AcO_4 i diamin **19–24** w ciele stałym (CP-MAS NMR) pokazały, że ligandy te tworzą polimeryczne addukty o dość dobrze zdefiniowanej strukturze. Diaminy **19–22** oraz **24** tworzą połączenia Rh-N w pozycji aksjalnej, zaś ligand **23** kompleksuje w ten sposób, że powstaje polimer zawierający oprócz jednostek połączonych aksjalnie również fragmenty ekwatorialne.

Kolejne ważne zagadnienie dotyczyło powstawania trwałego w skali czasu MRJ azotowego centrum stereogenicznego, prowadzącego do diastereomerycznych adduktów. Zjawisko to zaobserwowano w zespole XVI ICHO PAN w trakcie badań nad aminami alifatycznymi [83]. Postanowiłam dokładniej zbadać to zagadnienie stosując chiralne, optycznie czyste aminy **27–30** o konfiguracji (*S*) na atomie węgla i następujące sole rodu: achiralny Rh_2TFA_4 oraz chiralną, optycznie czystą sól pochodną kwasu Mosher'a – (*4R*)-Rh_2MPA_4 i (*4S*)-Rh_2MPA_4. Celem tej części badań była identyfikacja budowy tworzących się adduktów za pomocą spektroskopii MRJ. Zastosowane tutaj aminy charakteryzowały się budową typu $NR^1R^2R^3$ – za wyjątkiem liganda **27**, posiadającego dwie grupy metylowe przyłączone do atomu azotu. Przesłanką dla tych badań była wcześniejsza obserwacja dokonana właśnie dla aminy **27** i Rh_2TFA_4: na widmie ^1H MRJ mieszaniny soli rodu i aminy widoczne były dwa sygnały grup *N*-metylowych (w wolnym ligandzie takie rozróżnienie nie występuje). W wyniku kompleksowania amin **28–30** z wymienionymi solami rodu powstają diastereomeryczne addukty 1:1 (C_SN_R i C_SN_S). Po dodaniu większej ilości liganda do roztworu tworzy się mieszanina diastereoizomerów o stechiometrii 1:2, dająca trudne do analizy widma MRJ – z tego powodu badania prowadziłam głównie przy użyciu próbek o proporcji reagentów 1:1. Dla każdej próbki oprócz standardowych eksperymentów MRJ wykonałam również pomiary z użyciem technik specjalnych. Za pomocą eksperymentu odwrócenia i powrotu (Inversion-Recovery, IRFT) zmierzyłam czas relaksacji T_1, z kolei zmodyfikowana wersja tej metody umożliwiła mi oszacowanie wzajemnej szybkości wymiany liganda pomiędzy diastereoizomerami. Za pomocą eksperymentu Overhausera określiłam konfigurację atomu azotu względem sąsiedniego, węglowego centrum stereogenicznego i obliczyłam odległości pomiędzy atomami wodoru oraz pomiędzy poszczególnymi grupami w cząsteczce adduktu. W pracy korzystałam z modelowania molekularnego i obliczeń DFT. Dla wszystkich badanych adduktów udało mi się określić ich budowę.

Trzecią grupą badanych ligandów azotowych były chiralne aminy cykliczne: trójczłonowe azirydyny **31–35**, sześcioczłonowa pochodna piperydyny **36** oraz pięcioczłonowa pochodna pirolidyny **37**. Zastosowanymi solami rodu były: Rh_2AcO_4, Rh_2TFA_4 oraz (*4R*)-Rh_2MPA_4. W wymienionych związkach teoretycznie możliwe jest kompleksowanie soli rodu(II) w pozycji *cis* lub *trans* w stosunku do *C*-podstawnika w pierścieniu. Celem moich badań było zidentyfikowanie położenia fragmentu dirodowego, a tym samym określenie konfiguracji azotowego centrum stereogenicznego w odniesieniu do centrum węglowego. W przypadku azirydyn posiadających również inne grupy funkcyjne chciałam potwierdzić miejsce wiązania soli rodu. W adduktach azirydyn **34** i **35** – posiadających podstawnik cyjankowy – chciałam sprawdzić, który atom azotu bierze udział w kompleksowaniu. Ponieważ w cieczy nie udało się zmierzyć przesunięcia chemicznego atomu azotu grup CN, wykonane zostały również badania w ciele stałym (CP-MAS NMR), które wykazały kompleksowanie przez obydwa atomy azotu. Badania w roztworze pokazały,

http://www.rcin.org.pl

że kompleksowanie azirydyn z wymienionymi solami rodu prowadzi wyłącznie do adduktów o budowie *trans*, nie obserwowałam powstawania produktów *cis*. Inna sytuacja miała miejsce w przypadku pozostałych związków cyklicznych (**36** i **37**), które tworzyły zarówno addukty *trans*, jak i *cis*.

We wszystkich opisanych powyżej badaniach stosowałam szeroko – jako metodę pomocniczą – modelowanie molekularne i obliczenia DFT. Optymalizowałam geometrię badanych ligandów, ich adduktów i związków modelowych oraz obliczałam parametry spektralne MRJ (przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia *J*).

http://www.rcin.org.pl

VII. CYTOWANA LITERATURA

[1] F. A. Cotton, R. A. Walton; *Multiple Bonds Between Metal Atoms (2nd ed.)*, Claredon Press: Oxford, 1993, Chapter 7, 431-501
[2] J. Clayden, N. Greeves, P. Wothers; *Organic Chemistry*; Oxford University Press, (2007) 1057
[3] M. P. Doyle; *J. Org. Chem.*; 71 (2006) 9253-9260
[4] T. R. Felthouse; *Prog. Inorg. Chem.*, 29 (1982) 73
[5] E. B. Boyar, S. D. Robinson; *Coord. Chem. Rev.*, 50 (1983) 109-208
[6] (a) E. B. Boyar, S. D. Robinson; *Platinum. Met. Rev.*, 26 (1982) 65-69; (b) T. Ren; *Coord. Chem. Rev.*, 175 (1998) 43-58; (c) C. E. Housecroft; *Coord. Chem. Rev.*, 115 (1992) 191-230; (d) C. E. Housecroft; *Coord. Chem. Rev.*, 146 (1995) 235-267; (e) C. E. Housecroft; *Coord. Chem. Rev.*, 152 (1996) 107-139
[7] (a) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko; *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2926-2927; (b) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko; *Acta Crystallogr.*, B27 (1971) 1664-1671
[8] F. A. Cotton, E. A. Hillard, C. A. Murillo; *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 5658-5660
[9] J. G. Norman, H. J. Kolari; *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 791-799
[10] D. P. Bancroft, F. A. Cotton, S. Han; *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2408-2411
[11] S. P. Perlepes, J. C. Huffman, J. Matonic, K. R. Dunbar, G. Christou; *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2770-277
[12] F. A. Cotton, Y. Kim; *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 8511-8512
[13] H. Miyasaka, C. S. Campos-Fernández, R. Clérac, K. R. Dunbar; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 39 (2000) 3831-3835
[14] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, M. Schmitz, P. J. Stang; *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 2903-2908
[15] Y. B. Koh, G. G. Christoph; *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1122-1128
[16] Y. B. Koh, G. G. Christoph; *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2590-2596
[17] (a) F. A. Cotton, T. R. Felthouse; *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2347-2351; (b) F. A. Cotton, T. R. Felthouse; *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 323-328
[18] (a) F. A. Cotton, T. R. Felthouse; *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2667-2675; (b) T. R. Felthouse, T.-Y. Dong, D. N. Hendrickson, H. -S. Shieh, M. R. Thompson; *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 8201-8214; (c) A. Cogne, A. Grand, P. Rey, R. Subra; *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3230-3238
[19] (a) M. Handa, A. Takata, T. Nakao, K. Kasuga, M. Mikuriya, T. Kotera; *Chem. Lett.*, (1992) 2085-2088; (b) M. Handa, T. Nakao, M. Mikuriya, T. Kotera, R. Nukada, K. Kasuga; *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 149-152
[20] K. Aoki, H. Yamazaki; *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3691-3692
[21] J. Frelek, J. Jagodziński, H. Meyer-Figge, W. S. Sheldrick, E. Wieteska, W. J. Szczepek; *Chirality*, 13 (2001) 313-321
[22] G. G. Christoph, Y. -B. Koh; *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1422-1434
[23] F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. Gerards, G. Snatzke; *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8979-8980
[24] M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, J. Mack, L. T. Scott; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42 (2003) 3375-3379
[25] M. A. Petrukhina, K. W. Andreini, L. Peng, L. T. Scott; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) 5477-5481
[26] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, S.-E. Stiriba; *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 4877-4881
[27] E. V. Dikarev, K. W. Andreini, M. A. Petrukhina; *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 3219-3224

http://www.rcin.org.pl

[28] N. Alberding, N. Farrell, E. D. Crozier; *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 384-388
[29] K. Aoki, H. Yamazaki; *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 6242-6249
[30] N. Farrell, M. D. Vargas, Y. A. Mascarenhas, M. T do P. Bambardella; *Inorg. Chem.*; 26 (1987) 1426-1429
[31] H. J. Callot, A.-M. Albrecht-Gary, M. A. Joubbeh, B. Metz, F. Metz; *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3633-3640
[32] J. Halpern, E. Kimura, J. Molin-Case, C. S. Wong; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 1207-1208
[33] S. Cenini, R. Ugo, F. Bonati; *Inorg. Chim. Acta*, 1 (1967) 443-447
[34] F. P. Pruchnik, B. R. James, P. Kvintovics; *Can. J. Chem.*, 64 (1986) 936-939
[35] F. P. Pruchnik; *Pure Appl. Chem.*, 61 (1989) 795-804
[36] M. Y. Chavan, M. Q. Ahsan, R. S. Lifsey, J. L. Bear, K. M. Kadish; *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3218-3223
[37] (a) M. Y. Chavan, T. P. Zhu, X. Q. Lin, M. Q. Ahsan, J. L. Bear, K. M. Kadish; *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4538-4545; (b) M. Y. Chavan, X. Q. Lin, M. Q. Ahsan, I. Bernal, J. L. Bear, K. M. Kadish; *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1281-1288; (c) R. S. Lifsey, X. Q. Lin, M. Y. Chavan, M. Q. Ahsan, K. M. Kadish, J. L. Bear; *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 830-836
[38] S. P. Best, P. Chandley, R. J. H. Clark, S. McCarthy, M. B. Hursthouse, P. A. Bates; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 581-588
[39] F. A. Cotton, T. R. Felthouse; *Inorg. Chem.*; 20 (1981) 584-600
[40] C. R. Wilson, H. Taube; *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2276-2279
[41] D. J. Darensbourg, E. M. Longridge, E. V. Atnip, J. H. Reibenspies; *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 358-360
[42] (a) K. Das, J. L. Bear; *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2093-2095; (b) L. Rainen, R. A. Howard, A. P. Kimball, J. L. Bear; *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2752-2754
[43] (a) C. A. Crawford, J. H. Matonic, W. E. Streib, J. C. Huffman, K. R. Dunbar, G. Christou; *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 3125-3133; (a) T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki; *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 7106-7115
[44] (a) W. R. Tikkanen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, P. C. Ford; *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 141-146; (b) J. L. Bear, L. K. Chau, M. Y. Chavan, F. Lefoulon, R. P. Thummel, K. M. Kadish; *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1516-1518; (c) R. P. Thummel, F. Lefoulon, D. Williamson, M. Chavan; *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1675-1679; (d) W. R. Tikkanen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, P. C. Ford; *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1147-1148; (e) J. -P. Collin, A. Jouaiti, J.-P. Sauvage, W. C. Kaska, M. A. McLoughlin, N. L. Keder, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky; *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2238-2241
[45] F. Barcelo, F. A. Cotton, P. Lahuerta, M. Sanau, W. Schwotzer, M. A. Ubeda; *Organometallics*, 6 (1987) 1105-1110
[46] F. Barcelo, F. A. Cotton, P. Lahuerta, R. Llusar, M. Sanau, W. Schwotzer, M. A. Ubeda; *Organometallics*, 5 (1986) 808-811
[47] (a) S. J. Chen, K. R. Dunbar; *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 588-591; (b) S. J. Chen, K. R. Dunbar; *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2018-2023
[48] (a) F. A. Cotton, K. R. Dunbar, M. G. Verbruggen; *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5498-5506; (b) F. A. Cotton, K. R. Dunbar, C. T. Eagle; *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 4127-4130; (c) F. A. Cotton, K. R. Dunbar; *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3142-3143
[49] F. A. Cotton, S. Han, W. Wang; *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4762-4765
[50] W. Clegg, C. D. Garner, L. Akhter, M. H. Al-Samman; *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 2466-2468

http://www.rcin.org.pl

[51] C. D. Garner, M. Berry, B. E. Mann; *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 1500-1501
[52] W. Clegg, L. Akhter, C. D. Garner; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 101-102
[53] C. T. Eagle, D. G. Farrar, G. N. Holder, W. T. Pennington, R. D. Bailey; *J. Organomet. Chem.*, 596 (2000) 90-94
[54] M. A. M. Daniels, N. Mehmet, D. A. Tocher; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 2601-2606
[55] Y. Takazaki, Z. Yang, M. Ebihara, K. Inoue, T. Kawamura; *Chem. Lett.*, 32 (2003) 120-121
[56] J. L. Bear, R. S. Lifsey, L. K. Chau, M. Q. Ashan, J. D. Korp, M. Chavan, K. M. Kadish; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 93-100
[57] (a) J. L. Bear, G. -L. Yao, R. S. Lifsey, J. D. Korp, K. M. Kadish; *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 336-340; (b) P. Piraino, G. Bruno, S. Lo Schiavo, F. Laschi, P. Zanello; *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2205-2211; (c) L. -P. He, C. -L. Yao, M. Naris, J. C. Lee, J. D. Korp, J. L. Bear; *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 620-625
[58] J. L. Bear, B. Han, Z. Wu, E. van Caemelbecke, K. M. Kadish; *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 2275-2281
[59] M. Handa, M. Yasuda, Y. Muraki, D. Yoshioka, M. Mikuriya, K. Kasuga; *Chem. Lett.*, 32 (2003) 946-947
[60] P. Piraino, G. Bruno, G. Tresoldi, S. Lo Schiavo, F. Nicoló; *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 139-144
[61] (a) K. V. Catalan, D. J. Mindiola, D. L. Ward, K. R. Dunbar; *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 2458-2460; (b) K. V. Catalan, J. S. Hess, M. M. Maloney, D. J. Mindiola, D. L. Ward, K. R. Dunbar; *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 3904-3913
[62] H. T. Chifotides, K. V. Catalan, K. R. Dunbar; *Inorg. Chem.*, 42 (2003) 8739-8747
[63] (a) N. G. Connelly, G. Garcia; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 246-248; (b) T. Brauns, C. Carriedo, J. S. Cockayne, N. G. Connelly, G. G. Herbosa, A. G. Orpen; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 2049-2059; (c) N. G. Connelly, T. Einig, G. G. Herbosa, P. M. Hopkins, C. Mealli, A. G. Orpen, G. M. Rosair, F. Viguri; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994) 2025-2039; (d) N. G. Connelly, O. D. Hayward, P. Klangsinsirikul, A. G. Orpen; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2002) 305-306; (e) N. G. Connelly, C. J. Finn, M. J. Freeman, A. G. Orpen, J. Stirling; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1025-1027; (f) N. G. Connelly, A. C. Loyns; *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 285-290
[64] J. L. Bear, C. L. Yao, L. M. Liu, F. J. Capdevielle, J. D. Korp, T. A. Albright, S. K. Kang, K. M. Kadish; *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1254-1262
[65] C. -L. Yao, F. J. Capdevielle, K. M. Kadish, J. L. Bear; *Anal. Chem.*, 61 (1989) 2805-2809
[66] R. S. Lifsey, M. Y. Chavan, L. K. Chau, M. Q. Ahsan, K. M. Kadish, J. L. Bear; *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 822-829
[67] J. Xiao, M. Cowie; *Can. J. Chem.*, 71 (1993) 726-737
[68] Y. Fuchita, Y. Ohta, K. Hiraki, M. Kawatani, N. Nishiyama; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 3767-3772
[69] (a) A. L. Balch, B. Tulyathan; *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2840-2845; (b) A. L. Balch; *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8049-8054; (c)A. L. Balch, J. W. Labadie, G. Delker; *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1224-1227
[70] (a) M. E. Prater, L. E. Pence, R. Clérac, G. M. Finniss, C. Campana, P. Auban-Senzier, D. Jerome, E. Canadell, K. R. Dunbar; *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 8005-8016; (b) G. M. Finniss, E. Canadell, C. Campana, K. R. Dunbar; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 2772-2774
[71] K. R. Mann, M. J. DiPierro, T. P. Gill; *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3965-3967
[72] I. S. Sigal, H. B. Gray; *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2220-2225
[73] V. M. Miskowski, H. B. Gray; *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1108-1112
[74] C. Tejel, M. A. Ciriano, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 37 (1998) 1542-1545
[75] C. E. Housecroft; *Coord. Chem. Rev.*, 152 (1996) 107-139

http://www.rcin.org.pl

[76] S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neuman; *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 960-962
[77] F. A. Cotton, J. G. Norman, Jr.; *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5697-5702
[78] H. J. Callot, A. M. Albrecht-Gary, M. A. Joubbeh, B. Metz, F. Metz; *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3633-3640
[79] C. R. Wilson, H. Taube; *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 405-409
[80] F. A. Cotton, T. R. Felthouse; *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 320-323
[81] F. Maspero, H. Taube; *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7361-7363
[82] H. Duddeck; *Chem. Rec.*, 5 (2005) 396-409
[83] J. Jaźwiński; *J. Mol. Struct.*, 750 (2005) 7-17
[84] J. Jaźwiński; *Tetrahedron: Asymmetry*, 17 (2006) 2358-2365
[85] J. Jaźwiński, H. Duddeck; *Mag. Res. Chem*, 41 (2003) 921-926
[86] R. Głaszczka, J. Jaźwiński, B. Kamieński, M. Kamińska; *Tetrahedron: Asymmetry*, 21 (2010) 2346-2355
[87] E. Diaz Gómez, J. Frelek, M. Woźnica, P. Kowalska, J. Jaźwiński, H. Duddeck; *Heterocycles* 74 (2007) 357-367
[88] K. Wypchlo, H. Duddeck; *Tetrahedron: Asymmetry*, 5 (1994) 27-30
[89] S. Moeller, D. Albert, H. Duddeck, A. Simon, G. Tóth, O. M. Demchuk, K. M. Pietrusiewicz; *Tetrahedron: Asymmetry*, 15 (2004) 3609-3616
[90] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina; *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 11655-11663
[91] S. Hameed, R. Ahmad, H. Duddeck; *Mag. Res. Chem.*, 36 (1998) S47-S53
[92] Z. Rozwadowski, S. Malik, G. Tóth, T. Gáti, H. Duddeck; *Dalton. Trans.*, (2003) 375-379
[93] J. Jaźwiński, Z. Rozwadowski, D. Magiera, H. Duddeck; *Mag. Res. Chem.*, 41 (2003) 315-323
[94] D. Magiera, W. Baumann, I. S. Podkorytov, J. Omelanczuk, H. Duddeck; *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 3253-3257
[95] D. Magiera, J. Omelanczuk, K. Dziuba, K. M. Pietrusiewicz, H. Duddeck; *Organometallics*, 22 (2003) 2464-2471
[96] S. Malik, S. Moeller, H. Duddeck, M. Choudhary; *Magn. Res. Chem.*, 40 (2002) 659-665
[97] D. Magiera, A. Szmigielska, K. M. Pietrusiewicz, H. Duddeck; *Chirality*, 16 (2004) 57-64
[98] T. Gáti, A. Simon, G. Tóth, A. Szmigielska, A. M. Maj, K. M. Pietrusiewicz, S. Moeller, D. Magiera, H. Duddeck; *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 2160-2166
[99] S. Rockitt, H. Duddeck, J. Omelanczuk; *Chirality*, 13 (2001) 214-223
[100] S. Malik, H. Duddeck, J. Omelanczuk, M. I. Choudhary; *Chirality*, 14 (2002) 407-411
[101] D. Magiera, S. Moeller, Z. Drzazga, Z. Pakulski, K. M. Pietrusiewicz, H. Duddeck; *Chirality*, 15 (2003) 391-399
[102] T. Gáti, A. Simon, G. Tóth, D. Magiera, S. Moeller, H. Duddeck; *Mag. Res. Chem.*, 42 (2004) 600-604
[103] S. Malik, S. Moeller, G. Tóth, T. Gáti, M. I. Choudhary, H. Duddeck; *Mag. Res. Chem.*, 41 (2003) 455-465
[104] S. Malik, S. Moeller, H. Duddeck, M. I. Choudhary; *Mag. Res. Chem.*, 40 (2002) 659-665
[105] H. Duddeck, S. Malik, T. Gáti, G. Tóth, M. I. Choudhary; *Mag. Res. Chem.*, 40 (2002) 153-156
[106] S. Rockitt, H. Duddeck, A. Drabczynska, K. Kiec-Kononowicz; Eur. *J. Org. Chem.*, (2000) 3489-3496
[107] K. Wypchlo, H. Duddeck; *Chirality*, 9 (1997) 601-603
[108] H. Duddeck, E. Díaz Gòmez; *Chirality*, 21 (2009) 51-68
[109] E. Díaz Gòmez, T. Brotin, H. Duddeck; *Tetrahedron: Asymmetry*, 18 (2007) 2155-2164

http://www.rcin.org.pl

[110] E. Díaz Gómez; *Adduct formation of oxygen compounds with a dirhodium complex (**Rh***) *as NMR-auxiliary-enantiodifferentiation, adducts-dynamics and selectivity*; Dissertation, Leibniz University Hannover, Germany, 2007

[111] J. T. Mattiza, V. J. Meyer, H. Duddeck; *Mag. Res. Chem.*, 48 (2010) 192-197

[112] S. Moeller, Z. Drzazga, Z. Pakulski, K. M. Pietrusiewicz, H. Duddeck; *Chirality*, 18 (2006) 395-397

[113] T. Gáti, G. Tóth, J. Drabowicz, S. Moeller, E. Hofer, P. Polavarapu, H. Duddeck; *Chirality*, 17 (2005) S40-S47

[114] E. D. Gómez, J. Jios, C. O. Della Védova, H. D. March, H. E. Di Loreto, G. Tóth, A. Simon, D. Albert, S. Moeller, R. Wartchow, H. Duddeck; *Tetrahedron: Asymmetry*, 16 (2005) 2285-2293

[115] E. D. Gómez, H. Duddeck; *Mag. Res. Chem.*, 47 (2009) 222-227

[116] C. Meyer, H. Duddeck; *Mag. Res. Chem.*, 38 (2000) 29-32

[117] J. T. Mattiza, N. Harada, S. Kuwahara, Z. Hassan, H. Duddeck; *Chirality*, 21 (2009) 843-849

[118] N. H. Andersen, B. J. Bottino, A. Moore, J. R. Shaw; *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 603-604

[119] J. Dillon, K. Nakanishi; *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4055-4057

[120] N. Kato; *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 254-257

[121] (a) G. Snatzke, U. Wagner, H. P. Wolff; *Tetrahedron*, 37 (1981) 349-361; (b) A. Lipták, J. Frelek, G. Snatzke, I. Vlahov; *Carbohydr. Res.*, 164 (1987) 149-159

[122] J. Frelek, Z. Majer, A. Perkowska, G. Snatzke, I. Vlahov, U. Wagner; *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 441-451

[123] J. Frelek; *Polish. J. Chem.*, 73 (1999) 229-239

[124] M. Gerards, G. Snatzke; *Tetrahedron: Asymmetry*, 1 (1990) 221-236

[125] J. Frelek, W. J. Szczepek; *Tetrahedron: Asymmetry*, 10 (1999) 1507-1520

[126] J. Felek; *Tetrahedron: Asymmetry*, 10 (1999) 2809-2816

[127] J. Frelek, J. Jaźwiński, M. Masnyk, P. Ruśkowska, R. Szmigielski; *Tetrahedron: Asymmetry*, 16 (2005) 2437-2448

[128] J. Frelek, M. Górecki, J. Jaźwiński, M. Masnyk, P. Ruśkowska, R. Szmigielski; *Tetrahedron: Asymmetry*, 16 (2005) 3188-3197

[129] G. Szilvágyi, M. Hollósi, L. Tölgyesi, J. Frelek, Z. Majer; *Tetrahedron: Asymmetry*, 19 (2008) 2594-2599

[130] M. Raban, K. Mislow; *Tetrahedron Lett.*, (1965) 4249-4253

[131] (a) W. H. Pirkle; *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1837; (b) W. H. Pirkle, T. G. Burlingame; *Tetrahedron Lett.*, (1967) 4039-4042

[132] G. M. Whitesides, D. W. Lewis; *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6979-6980

[133] (a) J. A. Dale, D. J. Dull, H. S. Mosher; *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2543-2549; (b) J. A. Dale, H. S. Mosher; *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3732-3738; (c) J. A. Dale, H. S. Mosher; *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 4002-4003

[134] (a) A. Nabeya, T. Endo; *J. Org. Chem.*, 53 (1988) 3358-3361, (b) B. Neises, W. Steglich; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 522-524

[135] H. Takahashi, N. Kato, M. Iwashima, K. Iguchi; *Chem. Lett.*, (1999) 1181-1182

[136] T. Fujiwara, K. Omata, K. Kabuto, C. Kabuto, T. Takahashi, M. Segawa, Y. Takeuchi; *Chem. Commun.*, (2001) 2694-2695

[137] (a) J. M. Seco, E. Quiñoá, R. Riguera; *J. Org. Chem.*, 64 (1999) 4669-4675; (b) Y. Ito, S. Okada, M. Murakami; *Tetrahedron*, 60 (2004) 9075-9080

http://www.rcin.org.pl

[138] (a) D. Parker; *J. Chem. Soc., Perkin. Trans.*, 2 (1983) 83-88; (b) K. V. Baker, J. M. Brown, N. A. Cooley, G. D. Hughes, R. J. Taylor; *J. Organometal. Chem.*, 370 (1989) 397-406
[139] A. Meyers, Z. Brich; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 567-568
[140] A. Alexakis, A. S. Chauvin; *Tetrahedron: Asymmetry*, 11 (2000) 4245-4248
[141] J. Jacobus, M. Raban, M. Mislow; *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1142-1145
[142] S. Raymond, J. M. Brunel, G. Bruno; *Tetrahedron: Asymmetry*, 11 (2000) 1273-1278
[143] X. Liu, P. Ilankumaran, I. A. Guzei, J. G. Verkade; *J. Org. Chem.*, 65 (2000) 701-706
[144] T. Yabuuchi, T. Kusumi; *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 10646-10647
[145] H. Fukui, Y. Fukushi, S. Tahara; *Letrahedron Lett.*, 40 (1990) 325-328
[146] (a) R. J. Taylor, D. Parker; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 1781-1783; (b) D. Parker, R. J. Taylor; *Tetrahedron*, 44 (1988) 2241-2248
[147] R. Hulst, R. M. Kellogg, B. L. Feringa; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 114 (1995) 115-138
[148] H. D. Hill, A. P. Zens, J. Jacobus; *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7090-7091
[149] T. H. Chan, Q. J-Peng, D. Wang, J. A. Guo; *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 325-326
[150] L. A. Silks, R. B. Dunlap, J. D. Odom; *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 4979-4982
[151] (a) G. Uccello-Barretta, R. Bernardini, R. Lazzaroni, P. Salvadori; *Org. Lett.*, 2 (2000) 1795-1798; (b) G. Uccello-Barretta, R. Bernardini, F. Balzano, P. Salvadori; *J. Org. Chem.*, 66 (2001) 123-129; (c) G. Uccello-Barretta, R. Bernardini, F. Balzano, A. M. Caporusso, P. Salvadori; *Org. Lett.*, 3 (2001) 205-207; (d) G. Uccello-Barretta, R. Bernardini, F. Balzano, F. Venturelli, A. M. Caporusso, P. Salvadori; *Eur. J. Org. Chem.*, (2001) 3651-3655
[152] (a) G. Uccello-Barretta, R. Bernardini, F. Balzano, R. Lazzaroni, P. Salvadori; *J. Oranomet. Chem.*, 605 (2000) 68-73; (b) G. Uccello-Barretta, R. Bernardini, R. Lazzaroni, P. Salvadori; *J. Organomet.*, 598 (2000) 174-178
[153] J. Albert, J. M. Cadena, J. R. Granell, X. Solans, M. Font-Bardia; *Tetrahedron: Asymmetry*, 11 (2000) 1943-1955
[154] V. V. Dunina, O. N. Gorunova, M. V. Livantsov, Y. K. Grishin; *Tetrahedron: Asymmetry*, 11 (2000) 2907-2916
[155] K. Mislow, M. Raban; *Top. Stereochem.*, 1 (1967) 1
[156] W. H. Pirkle, T. G. Burlingame, S. D. Beare; *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5849-5852
[157] S. G. Davis, J. Dupont, R. J. C. Easton; *Tetrahedron: Asymmetry*, 1 (1990) 279
[158] W. H. Pirkle, S. D. Beare, R. L. Muntz; *Tetrahedron Lett.*; (1974) 2295-2298
[159] F. Faigl, A. Thurner, G. Tarkanyi, J. Kovari, A. Mordini; *Tetrahedron: Asymmetry*, 13 (2002) 59-68
[160] J. Drabowicz, B. Dudziński, M. Mikołajczyk; *Tetrahedron: Asymmetry*, 3 10 (1992) 1231-1234
[161] T. Kitae, H. Takashima, K. Kano; *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, 33 (1999) 345-359
[162] M. Rekharsky, H. Yamamura, M. Kawai, Y. Inoue; *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 5360-5361
[163] P. K. Owens, A. F. Fell, M. W. Coleman, J. C. Berridge; *J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.*, 38 (2000) 133-151
[164] H. Dodziuk, W. Koźmiński, A. Ejchart; *Chirality*, 16 (2004) 90-105
[165] B. Chankvetadze; *Chem. Soc. Rev.*; 33 (2004) 337-347
[166] E. B. Kyba, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel, D. J. Cram; *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2692-2693
[167] T. J. Wenzel, J. E Thurston; *Tetrahedron Lett.*, 41 (2000) 3769-3772
[168] Y. Machida, H. Nishi, K. Nakamura; *J. Chromatogr. A*, 810 (1998) 33-41

http://www.rcin.org.pl

[169] K. Hirose, K. Ogasahara, K. Nishioka, Y. Tobe, K. Naemura; *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 2 (2000) 1984-1993
[170] T. J. Wenzel, J. E. Thurston, D. C. Sek, J. P. Joly; *Tetrahedron: Asymmetry*, 12 (2001) 1125-1130
[171] N. Voyer, S. Cote, E. Biron, M. Beaumont, M. Chaput, S. Levac; *J. Supramolec. Chem.*, 1 (2001) 1-5
[172] S. Ogo, S. Nakamura, H. Chen, K. Isobe, Y. Watanabe, R. H. Fish; *J. Org. Chem.*, 63 (1998) 7151-7156
[173] Q. Yuan, E. Fu, X. Wu, M. Fang, P. Xue, C. Wu, J. Chen; *Tetrahedron Lett.*, 43 (2002) 3935-3937
[174] I. Alfonso, B. Dietrich, F. Rebolledo, V. Gotor, J. M. Lehn; *Helv. Chim. Acta*, 84 (2001) 280-295
[175] A. Tejeda, A. I. Oliva, L. Simon, M. Grande, M. C. Caballero, J. R. Moran; *Tetrahedron Lett.*, 41 (2000) 4563-4566
[176] M. Wehner, T. Schrader, P. Finocchiaro, S. Failla, G. Consiglio; *Org. Lett.*, 2 (2000) 605-608
[177] I. Takahashi, Y. Aoyagi, I. Nakamura, A. Kitagawa, K. Matsumoto, H. Kitajima, K. Isa, K. Odashima, K. Koga; *Heterocycles*, 51 (1999) 1371-1388
[178] C. Nuckolls, F. Hof, T. Martín, J. Rebek; *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 10281-10285
[179] (a) A. Meddour, I. Canet, A. Loewenstein, J. M. Péchiné; *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 9652-9656; (b) P. Lesot, Y. Gounelle, D. Marlet, A. Loewenstein, J. Courtieu; *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 14871-14875; (c) P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu, J. W. Emsley, T. T. Rantala, J. Jokisaari; *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 5719-5724; (d) D. Merlet, A. Loewenstein, W. Smadja, J. Courtieu, P. Lesot; *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 963-969; (e) A. E. Leyes, C. D. Poulter; *Org. Lett.*, 1 (1999) 1067-1070; (f) M. Sarfati, P. Lesot. D. Merlet, J. Courtieu; *Chem. Commun.*, (2000) 2069-2081; (g) A. R. Phillips, G. J. Sharman; *Chem. Commun.*, (2004) 1330-1331
[180] E. Sackmann, S. Meiboom, L. C. Snyder; *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2183-2184
[181] M. Sarfati, C. Aroulanda, J. Courtieu, P. Lesot; *Tetrahedron: Asymmetry*, 12 (2001) 737-744
[182] M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot; *Chem. Commun.*, (2000) 1113-1114
[183] M. Tavasli, J. Courtieu, J. Goss; *Chem. Commun.*, (2002) 844-845
[184] C. C. Hinckley; *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5160-5162
[185] J. K. M. Sanders, D. H. Williams; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 422-423
[186] (a) H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koermer; *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5913-5914; (b) R. R. Fraser, M. A. Petit, M. Miskow; *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3253-3254
[187] A. Tangerman, B. Zwanenburg; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 96 (1977) 195-2011; 202-205
[188] R. Rothchild, K. S. Venkatasubban, S. Braddock, K. Sanders, S. Traviglia; *Spectrosc. Lett.*, 26 (2) (1993) 271-291
[189] R. Rothchild, S. Braddock, S. Traviglia, K. S. Venkatasubban; *Spectrosc. Lett.*, 26 (3) (1993) 411-430
[190] (a) T. J. Wenzel, R. E. Sievers; *Anal. Chem.*, 53 (1981) 393-399; (b) T. J. Wenzel, R. E. Sievers; *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 382-388
[191] T. J. Wenzel, M. Russett; *J. Chem. Ed.*, 64 (1987) 979-980
[192] M. Kainosho, K. Ajisaka, W. H. Pirkle, S. D. Beare; *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5924-5926
[193] J. M. Coxon, J. R. A. Cambridge, S. G. C. Nam; *Org. Lett.*, 3 (2001) 4225-4227
[194] J. Hansen, H. Davies; *Coord. Chem. Rev.*, 254 (2008) 545-555
[195] (a) N. Katsaros, A. Anagnostopoulou; *Crit. Rev. Oncol. Hematol.*, 42 (2002) 297-308; (b) D. Deubel; *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 665-675; (c) J. Burda, J. Gu; *J. Inorg. Biochem.*, 102 (2008) 53-62;

http://www.rcin.org.pl

(d) M. Kang, H. Chitofides, K. Dunbar; *Biochemistry*, 47 (2008) 2265-2276; (e) H. Chitofides, K. Dunbar; *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 12480-12490; (f) J. Aguirre, D. Lutterman, A. Angeles-Boza, K. Dunbar, C. Turro; *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 7494-7502

[196] S. A. Hilderbrand, M. H. Lim, S. J. Lippard; *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 4972-4978

[197] N. Petiniot, A. F. Noels, A. J. Anciaux, A. J. Hubert, P. Teyssié; *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, ed. M. Tsutsui, Plenum Press, New York, 1979, str. 421

[198] E. R. Jamieson, S. J. Lippard; *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2467-2498

[199] R. A. Howard, E. Sherwood, A. Erck, A. P. Kimball, J. L. Bear; *J. Med. Chem.*, 20 (1977) 943-946

[200] B. P. Espósito, A. Faljoni-Alário, J. F. Silva de Menezes, H. F. de Brito, R. Najjar; *J. Inorg. Biochem.*, 75 (1999) 55-61

[201] M. R. Moller, M. A. Bruck, T. O'Connor, F. J. Armatis, E. A. Knolinski, N. Kottmair, R. S. Tobias; *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4589-4598

[202] (a) L. Rainen, R. A. Howard, A. P. Kimball, J. L. Bear; *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2752-2754; (b) G. Pneumatikakis, N. Hadjiliadis; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 596-599; (c) N. Alberding, N. Farrell, E. D. Crozier; *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 384-388

[203] N. Farrell; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1980) 1014-1016

[204] (a) K. R. Dunbar, J. H. Matonic, V. P. Saharan, C. A. Crawford, G. Christou; *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 2201-2202; (b) C. A. Crawford, E. F. Day, V. P. Saharan, K. Folting, J. C. Huffman, K. R. Dunbar, G. Christou; *Chem. Commun.*, (1996) 1113-1114

[205] S. U. Dunham, H. T. Chifotides, S. Mikulski, A. E. Burr, K. R. Dunbar; *Biochemistry*, 44 (2005) 996-1003

[206] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. Lin, C. A. Murillo; *J. Am. Chem. Soc.*, 121, (1999) 4538-4539

[207] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, R. Yu; *Inorg. Chem.*, 43 (2004) 8394-8403

[208] (a) S. Lo Schiavo, S. Serroni, F. Puntoriero, G. Tresoldi, P. Piraino; *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2002) 79-86; (b) S. Lo Schiavo, G. Pocsfalvi, S. Serroni, P. Cardiano, P. Piraino; *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 1371-1375

[209] F. A. Cotton, C. Lin, C. A. Murillo; *Chem. Commun.*, (2001) 11-12

[210] J.Jaźwiński, B. Kamieński; *Solid State Nucl. Magnetic Resonance*, 32 (2007) 25-33

[211] J. W. Steed, J. L. Atwood; *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd (200)

[212] J. Jaźwiński, A. Sadlej; *Tetrahedron: Assymetry*, 20 (2009) 2331-2343

[213] (a) A. Bain, J. Cramer; *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 2884-2887; (b) A. Bain; *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 43 (2003) 63-103

[214] D. Neuhaus, M. Williamson; *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, VCH: New York, 1989

[215] M. Liu, D. Farrant, J. Lindon; *J. Magn. Reson. Chem.*, 30 (1992) 173-176

[216] (a) A. A. Formichev, R. G. Kostyanowski; *Dokłady Akademii Nauk SSSR*, 199 (1971) 1110-1113; (b) I. I. Chervin, A. A. Formichev, A. Z. Moskalenko, N. L. Zaichenko, A. E. Aliev, A. V. Prosyanik, V. N. Voznesenskii, R. G. Kostyanovskii; *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Kchimicheskaya*, 5 (1988) 1110-1121; (c) G. Bouteville, Y. Gelas-Mialhe, R. Vessière; *Compt. Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimique*, 271 (1970) 1606-1609; (d) G. Bouteville, Y. Gelas-Mialhe, R. Vessière; *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 9 (1971) 3264-3270

[217] Gaussian 03, Revision B.5; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Jr. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H.

http://www.rcin.org.pl

Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O.Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003

[218] A. R. Katrizky, C. W. Rees; *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds*, Vol. 7, Part 5, Pergamon Press

[219] M. Mąkosza, K. Bobryk, D. Krajewski; *Heterocycles*, 76 (2008) 1511-1524

[220] D. Chesnut; *Chem. Phys. Lett.*, 380 (2003) 251-257

[221] E. Díaz Gómez, J. Frelek, M. Woźnica, P. Kowalska, J. Jaźwiński, H. Duddeck; *Heterocycles*, 74 (2007) 357-367

[222] P. Cmoch, J. Jaźwiński; *J. Mol. Struct.*, 919 (2009) 348-355

[223] E. Kupče, J. Boyd, I. Campbell; *J. Magn. Reson., Ser. B*, 106 (1995) 300-303

[224] *Mathcad User's Guide with Reference Mannual*, MathSoft, Cambridge, 2000, http://www.mathsoft.com/.

[225] S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann; *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 960

[226] (a) C. Hilf, F. Bosold, K. Harms, J. Lohrenz, M. Marsch, M. Schimeczek, G. Boche; *Chem. Ber. Rec.*, 130 (1997) 1201; (b) P. B. Terentiev, A. N. Kost, N. P. Lomakina, V. G. Kartev; *Org. Prep. Proced. Int.*, 6 (1974) 145

[227] (a) M. Poite, J. Metzger; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 2078-; (b) A. Babadjamian, J. Metzger; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4878-4880; (c) T. Birkinshaw, S. Harkin, P. Kaye, D. Meakins, A. Smith; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1 (1982) 939-943

[228] J. Wróbel; *Preparatyka i Elementy Syntezy Organicznej*, Warszawa 1983, PWN, str. 670

[229] R. Icke, B. Wisegarver, G. Alles; *In Org. Synth.*; John Wiley and Sons: New York, 1955; Coll. Vol. III

[230] M. Pallavicini, E. Valloti, L. Villa, I. Resta; *Tetrahedron: Asymmetry*, 5 (1994) 363-370

B. Org. 330/11

Instytut Chemii Org. PAN BIBLIOTEKA

http://www.rcin.org.pl

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN
B.Org.330/11
10000000070352