



OLGA STASZEWSKA – KRAJEWSKA

STRUKTURA ELEKTRONOWA PIERŚCIENIA I CHARAKTER WIĄZANIA  
EGZOCYKLICZNEGO W ZWIĄZKACH MEZOJONOWYCH

Praca doktorska wykonana w latach 1994 – 1999,  
przedstawiona Radzie Naukowej Instytutu Chemii Organicznej  
Polskiej Akademii Nauk.

Promotorzy:

Prof. dr hab. Lech Stefaniak

Prof. dr hab. Marek Chmielewski

*Warszawa, listopad 1999*

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.236/2000**







B Org. 236/2000

Dziękuję  
Panu Profesorowi Lechowi Stefaniakowi  
za pomoc, życzliwość i wyrozumiałość  
okazywaną w trakcie wykonywania pracy.



Dziękuję Panu Profesorowi Markowi Chmielewskiemu  
za zyczliwą opiekę i cenne wskazówki  
dotyczące niniejszej rozprawy.

Panu Doktorowi Jarosławowi Jaźwińskiemu  
dziękuję za rady, krytyczne uwagi  
i opiekę w trakcie wykonywania pracy.

Wszystkim kolegom z naszego zespołu dziękuję za  
sympatyczną atmosferę i wszechstronną pomoc.

## SPIS TREŚCI

Wstęp.....	1
Uwagi ogólne.....	3

### PRZEGLĄD LITERATURY

A. Struktury krystalograficzne związków mezojonowych.....	5
B. Indeksy aromatyczności.....	16
C. Metody magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach związków mezojonowych, $^{14}\text{N}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{17}\text{O}$ NMR.....	22
D. Stałe sprzężenia spinowo-spinowego $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ , $^nJ(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ , $^nJ(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ .....	38
E. Magnetyczny rezonans jądrowy w ciele stałym.....	53

### WYNIKI WŁASNE

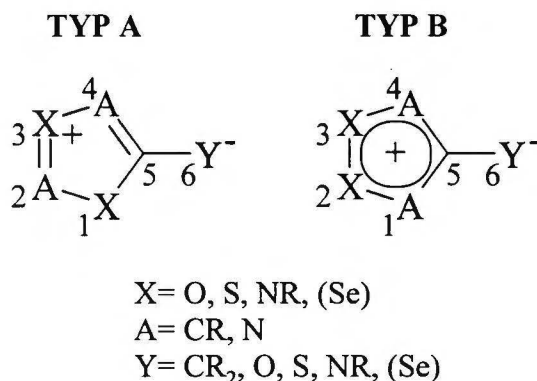
Cel i zakres pracy.....	57
Związki zawierające cztery heteroatomy w pierścieniu	
F. Mezojonowe tiaziole.....	59
G. Mezojonowe oksaziazole.....	69
Związki zawierające trzy heteroatomy w pierścieniu	
H. <i>N</i> -Acetylosydnonimina.....	75
I. Mezojonowe oksadiazole i tiadiazole.....	83
Związki zawierające dwa heteroatomy w pierścieniu	
J. Mezojonowe oksazole, tiazole, diazole.....	94
K. Aromatyczność związków mezojonowych - indeksy aromatyczności.....	110
L. Część eksperymentalna.....	118
Podsumowanie.....	123
Dodatek.....	126



## WSTĘP

"Związek może być poprawnie nazwany mezojonowym jeśli jest to pięciocząłowy układ heterocykliczny, który nie może być reprezentowany w zadowalający sposób przez jedną kowalencyjną lub polarną strukturę i który zawiera sekstet elektronowy związany z pięcioma atomami tworzącymi pierścień." Taką definicję związków mezojonowych podali w 1976 roku Ollis i Ramsden<sup>1</sup> i jest ona używana do dziś. Termin "mezojonowy" pochodzący od słów "mezomeryczny" (ang. mesomeric) i jonowy (ang. ionic) został zaproponowany przez Ollisa i współpracowników<sup>2</sup> w 1949 roku.

Zgodnie z klasyfikacją Ollisa i Ramsdena<sup>1</sup> wyróżnia się dwa typy związków mezojonowych, A i B, różniące się od siebie położeniem heteroatomów w pierścieniu (*Rys. poniżej*).



Związki mezojonowe były intensywnie badane w latach 60-tych i 70-tych. Wtedy opublikowano najwięcej prac na temat ich otrzymywania,<sup>1,3</sup> zastosowań w syntezie<sup>1,4,5,6</sup> i wykorzystania jako substancji leczniczych.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19** (1976) 3

<sup>2</sup> W. Baker, W. D. Ollis, V. D. Poole, *J. Chem. Soc.* (1949) 307

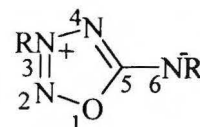
<sup>3</sup> C. A. Ramsden, *Compreh. Org. Chem.* (P. G. Sammes Ed.) Pergamon Press, **4** (1979) 1172

<sup>4</sup> H. L. Gingrich, J. S. Baum, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (I. J. Turchi, John Wiley & Sons Ed.) **45** (1986) 731

<sup>5</sup> M. Ohta, H. Kato, „*Nonbenzenoid Aromatics*” (J. P. Snyder Ed.) Academic Press, N. Y. (1969) 117

<sup>6</sup> Ch. G. Newton, Ch. A. Ramsden, *Tetrahedron* **38** (1982) 2965

W latach 90-tych pojawiły się nowe perspektywy wykorzystania związków mezojonowych. Ostatnio opublikowano kilka prac demonstrujących, że niektóre związki mezojonowe są donorami tlenu azotu NO, cząsteczki przenoszącej wewnątrzkomórkowe sygnały chemiczne.<sup>7,8</sup> Przykładem takich donorów są niektóre mezojonowe oksatriazole (*Rys. obok*).



Pojawiły się także prace przewidujące, że związki mezojonowe mogą być wykorzystywane jako nowe materiały w optyce nieliniowej.<sup>9,10</sup> Efekty nieliniowe mogą być zastosowane w technologiach laserowych, w urządzeniach służących do przechowywania informacji lub w przełącznikach elektrooptycznych.

Związki mezojonowe jako cząsteczki chemiczne zawierające zwykle dużą liczbę heteroatomów są szczególnie predestynowane do badań metodami "wielojądrowego" NMR. Ustalenie struktury produktów reakcji w jakie wchodzi związki mezojonowe, wymaga zwykle analizy wykorzystującej techniki rezonansu magnetycznego. Metody NMR wspomagane analizą rentgenostrukturalną stanowią podstawowe narzędzia opisu budowy związków mezojonowych.

W zespole Profesora Lecha Stefaniaka od szeregu lat zajmowano się z powodzeniem badaniami związków mezojonowych przy wykorzystaniu nowoczesnych metod "wielojądrowego" NMR. Niniejsza praca stanowi kontynuację tych badań. Jej celem jest uzupełnienie dotychczasowej wiedzy na temat związków mezojonowych dzięki wykorzystaniu dostępnych technik rezonansu magnetycznego oraz badań rentgenostrukturalnych. Dodatkowym celem pracy jest próba zebrania i uporządkowania obszernego materiału z dziedziny NMR i rentgenografii związków mezojonowych, który jest rozproszony w licznych pracach; w samym tylko zespole Prof. Stefaniaka opublikowano ich ponad 40.

<sup>7</sup> J. A. Vilpo, L. M. Vilpo, P. Vuorinen, E. Moilanen, T. Metsa-Ketela, *Anti-cancer Drug Design*, **12** (1997) 75

<sup>8</sup> T. Lahteenmaki, E. Sievi, H. Vapaatalo, *Br. J. Pharmacol.* **125** (1998) 402

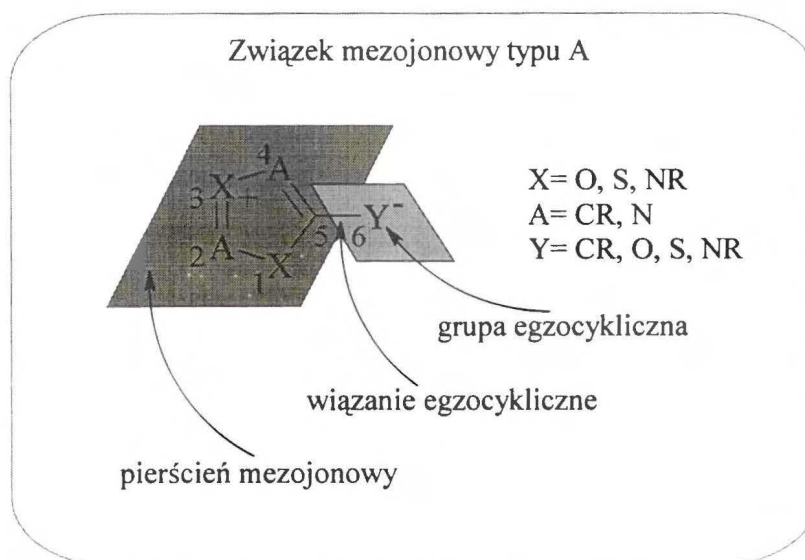
<sup>9</sup> G. L. C. Moura, A. M. Simas, J. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **257** (1996) 639

<sup>10</sup> A. G. Bezerra, A. S. L. Gomes, P. F. Athayde-Filho, G. B. Rocha, J. Miller, A. M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* **309** (1999) 421



## Uwagi ogólne

W zespole Prof. Stefaniaka, w pracach opisujących związki mezojonowe, wprowadzono konwencję polegającą na tym, że atomy w cząsteczce numerowane są zawsze w ten sam sposób, bez względu na pozycje zajmowane przez heteroatomy. W związkach typu A pozycję 1 zajmuje zawsze atom O, S lub N-R a grupa egzocykliczna jest zawsze przyłączona do atomu C5 (*Rys. poniżej*). Taki sposób numeracji, niekiedy odmienny od zalecanego regułami IUPAC, pozwala na dogodne porównywanie ze sobą różnych związków mezojonowych.



Dla uproszczenia opisu związków mezojonowych w pracy stosuję następujące określenia:

- przez „pierścień mezojonowy” rozumiem pięcioczłonowy pierścień heterocykliczny zawierający przynajmniej dwa heteroatomy (N, O, S), w którym umieszczony jest ładunek dodatni,
- przez „wiązanie egzocykliczne” rozumiem tylko wiązanie C5-Y6; określenia „egzocykliczny” nie używam w odniesieniu do podstawników przy atomach 1, 2, 3 lub 4,
- zwroty „węglowa, azotowa, tlenowa, siarkowa grupa egzocykliczna” oznaczają podstawnik przy atomie C5, w którym w pozycji 6 znajduje się odpowiednio atom C, N, O lub S.

Ze względu na rozbudowane nazwy systematyczne związków mezojonowych, w pracy używam zwykle ogólnych nazw opisowych np. mezojonowe tiazole, oksadiazole itp. lub nazw zwyczajowych np. sydnon, muchnon, *N*-acetylosydnonimina.

W niniejszej pracy związki numerowane są osobno w każdym rozdziale, z dodaniem litery oznaczającej rozdział, w którym związek pojawił się po raz pierwszy; np. numer **A.1** oznacza, że związek był omawiany w części literaturowej, w rozdziale poświęconym strukturom krystalograficznym. Odsyłacze do literatury numerowane są osobno w każdym rozdziale i zamieszczane są bezpośrednio na dole strony.



## A. Struktury krystalograficzne związków mezojonowych

Spośród teoretycznie możliwych struktur pięcioczłonowych związków heterocyklicznych zawierających przynajmniej jedną grupę egzocykliczną i zbudowanych z atomów C, N, O, S lub ich wybranych kombinacji, można wybrać 228 połączeń tych atomów dających w rezultacie struktury mezojonowe.<sup>1</sup>

Tylko około 40 takich kombinacji zostało scharakteryzowane za pomocą metody dyfrakcji promieni rentgenowskich. Autorów prac krystalograficznych dotyczących związków mezojonowych interesowały zwykle następujące ich cechy:

- długości wiązań w pierścieniu mezojonowym,
- stopień separacji ładunków w cząsteczce oceniany na podstawie długości wiązania egzocyklicznego,
- konformacja pierścienia mezojonowego i grupy egzocyklicznej,
- sprzężenie pierścieni aromatycznych z pierścieniem mezojonowym,
- uśrednienie wiązań, aromatyczność,
- wpływ zmian chemicznych w grupie egzocyklicznej na długość wiązania egzocyklicznego i długości wiązań w pierścieniu mezojonowym.

Dla potrzeb przeglądu literaturowego opisywane struktury mezojonowe pogrupowałam w pięć klas:

- tetrazole typu B
- tetrazole typu A
- oksatriazole i tiatriazole
- 1,2,3-oksadiazole i 1,2,3-tiadiazole
- 1,3,4-oksa-, 1,3,4-tiadiazole, 1,3,4-triazole i inne

Wartości długości wiązań zebrano w *Tabelach A.3-A.7* Zamieszczono w nich tylko dane dotyczące bezpośrednio pierścienia mezojonowego i wiązania egzocyklicznego. Szczegółowe dane krystalograficzne znaleźć można w pracach oryginalnych (patrz *Tabele A.3-A.7*). Dla ułatwienia analizy struktur, w *Tabeli A.1* podano typowe długości wiązań pojedynczych oraz podwójnych.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19** (1976) 1

<sup>2</sup> *Handbook of Chemistry Mol. Physics*, ed. D. L. Linda, 72<sup>th</sup> edition, CRC Press, Boston (1992) 9

Tabela A.1 Typowe długości wiązań [ $\text{\AA}$ ]<sup>2</sup>

Wiązanie	Pojedyncze	Podwójne
C-C	1.51	1.34
C-N	1.34	1.28
C-O	1.43	1.21
C-S	1.82	1.60
N-N	1.40	1.25
N-O	1.40	
N-S	1.71	1.54

Bardzo pomocne w porównaniach charakterów wiązań są rzędy wiązań obliczone na podstawie równania Gordy'ego<sup>3</sup> (Równ. A.1), które w tabelach zaokrąglono do części dziesiętnych.

$$N = \frac{a}{R^2} - b \quad \text{Równanie A.1}$$

gdzie:  $N$  - rząd wiązania

$R$  - długość wiązania

$a, b$  - wielkości empiryczne (patrz Tabela A.2)

Tabela A.2 Parametry wiązań wg Gordy'ego<sup>3</sup>

Wiązanie	a	b	Wiązanie	a	b
C-C	6,80	1,71	N-N	5,28	1,41
C-N	6,48	2,0	N-O	4,98	1,45
C-O	5,75	1,85	N-S <sup>#</sup>	10,53	2,50
C-S	11,9	2,59			

<sup>#</sup> Wartości oznaczone przez Birda<sup>4</sup>

### Struktury krystalograficzne tetrazoli typu B

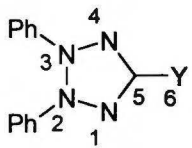
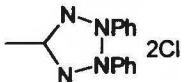
Pierścienie mezojonowe w badanych tetrazolach typu B są podobne do siebie (Tabela A.3). Ze względu na symetrię cząsteczki w niektórych pracach podawano w opisie pierścienia tetrazolowego tylko trzy długości wiązań tzn. N1-N2, N2-N3 i C5-N1. Symetrię cząsteczki albo zakładano z góry (A.2)<sup>6</sup> albo potwierdzano w wyniku oznaczeń krystalograficznych (związek A.5).<sup>9</sup>

<sup>3</sup> W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 15 (1947) 305

<sup>4</sup> C. W. Bird, *Tetrahedron*, 41 (1985) 1409

Wartości długości wiązań w pierścieniach tetrazoli typu B leżą między wartościami typowymi dla wiązań pojedynczych i podwójnych. Rzędy wiązań wynoszą około 1.5 i wykazują niewielkie wahania. Wiązanie N2-N3 jest zwykle dłuższe niż N1-N2 (N3-N4).

Tabela A.3 Wybrane długości wiązań dla tetrazoli typu B

		Długość wiązania [Å], rząd wiązania						
		N1-N2	N2-N3	N3-N4	N4-C5	C5-N1	N2-Ph	C5-Y
Nr, (Lit.)	Y =							
A.1 (5)	-O	1.312 1.7	1.326 1.6	1.310 1.7	1.379 1.4	1.377 1.4	1.444 1.1	1.237 1.9
A.2 (6)	-S	1.318 1.6	1.313 1.7	1.318 1.6	1.360 1.5	1.360 1.5	1.443 1.1	1.687 1.6
A.3 (7)	-SMe / I	1.32 1.6	1.34 1.5	1.32 1.6	1.37 1.5	1.37 1.5	1.46 1.1	1.69 1.8
A.4 (8)	-N-N-O	1.320 1.6	1.337 1.6	1.308 1.7	1.354 1.5	1.345 1.6	1.444 1.1	1.368 1.5
A.5 (9)	-N-N-OMe / I	1.305 1.7	1.317 1.6	1.305 1.7	1.328 1.7	1.328 1.7	1.454 1.1	1.372 1.4
A.6 (9)	-NH <sub>2</sub> / Cl	1.320 1.6	1.325 1.6	1.318 1.6	1.347 1.6	1.358 1.5	1.444 1.1	1.325 1.7
A.7 (8)	-C(CN) <sub>2</sub>	1.307 1.7	1.332 1.6	1.316 1.6	1.354 1.5	1.356 1.5	1.445 1.1	1.415 1.7
A.8 (8)	-C(CN)COOEt	1.316 1.6	1.332 1.6	1.311 1.7	1.360 1.5	1.368 1.5	1.437 1.1	1.426 1.6
A.9 (8)	-S-C(CN) <sub>2</sub>	1.305 1.7	1.323 1.6	1.317 1.6	1.338 1.6	1.342 1.6	1.456 1.1	1.735 1.4
A.10 (9)		1.305 1.7	1.339 1.5	1.307 1.7	1.331 1.7	1.340 1.6	1.447 1.1	1.466 1.5

<sup>5</sup> T. J. King, P. N. Preston, J. S. Suffolk, K. Turnbull, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1979), 1751

<sup>6</sup> Y. Kushi, Q. Fernando, *J. Am. Chem. Soc.* (1970) 1965

<sup>7</sup> Herbstein, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1984) 1917

<sup>8</sup> R. Luboradzki, W. Koźmiński, L. Stefaniak, *J. Cryst. and Spectr. Res.* 23 (1993) 133

<sup>9</sup> R. Luboradzki, J. Lipkowski, W. Koźmiński, L. Stefaniak, *J. Chem. Cryst.* 25 (1995) 29

Zmiany chemiczne w grupie egzocyklicznej nie mają istotnego wpływu na długości wiązań w mezojonowych pierścieniach tetrazoli typu B. Także protonowanie lub alkilowanie, które ma miejsce na atomie Y6 w grupie egzocyklicznej nie powoduje istotnych zmian długości wiązań w pierścieniu mezojonowym, np. w parach związków A.2 i A.3 oraz A.4 i A.5.

We wszystkich omawianych tetrazolach typu B płaszczyzny pierścieni fenyłowych są skrzyżowane w stosunku do płaszczyzny pierścienia mezojonowego. Długości wiązań między grupą fenyłową a atomem azotu pierścienia tetrazolowego odpowiadają wiązaniu pojedynczemu.<sup>2</sup> Obie te cechy wskazują na brak sprzężenia elektronów  $\pi$  pierścienia fenyłowego i tetrazolowego w ciele stałym.

Długość wiązania C5-Y może być parametrem opisującym stopień separacji ładunku w cząsteczce.<sup>8,9</sup> Jeśli separacja ładunku jest całkowita, wiązanie egzocykliczne powinno być pojedyncze. Wyższy rząd wiązania wskazuje na delokalizację ładunku dodatniego nie tylko w obrębie pierścienia mezojonowego, ale również na częściowe przesunięcie do grupy egzocyklicznej. Taki efekt obserwowany był w związkach A.1, A.2, A.5 i A.6. Przykłady te pokazują w jaki sposób geometria cząsteczki dostarcza informacji o strukturze elektronowej związków mezojonowych.<sup>8,9</sup> Długości wiązań egzocyklicznych C5-Y w tetrazolach typu B z rozbudowaną grupą egzocykliczną A.4, A.5, A.9 mają rzędy około 1.5 i mniejsze. W pozostałych związkach rząd wiązania jest nieco wyższy niż 1.5, z wyjątkiem związku A.1 z egzocyklicznym atomem tlenu, gdzie długość wiązania C5-O (1,237 Å) jest charakterystyczna dla amidów tj. 1.234 Å,<sup>2</sup> co odpowiada rzędowi 1.9.

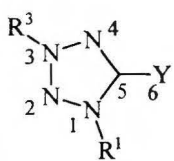
#### *Struktury krystalograficzne tetrazoli typu A*

Długości wiązań N1-N2 i N3-N4 w pierścieniu tetrazolowym typu A (*Tabela A.4*) są zbliżone do siebie i odpowiadają długości wiązania N2-N3 w tetrazolach typu B. Natomiast wiązanie N2-N3, które w tetrazolach B było stosunkowo długie, w omawianych tetrazolach typu A jest krótkie i jego rząd wynosi około 1.8. Najdłuższym wiązaniem w pierścieniu mezojonowym jest wiązanie C5-N1, którego rząd zbliżony jest do 1.5.

Podobnie jak w tetrazolach B, pierścienie fenyłowe są skrzyżowane względem płaszczyzny pierścienia mezojonowego, a długości wiązań azot-węgiel wskazują na brak sprzężenia elektronów  $\pi$  między pierścieniami fenyłowym i tetrazolowym.

Wiązanie C5-O6 ma długość charakterystyczną dla wiązania podwójnego (C=O 1.21Å<sup>2</sup>) podczas gdy wiązanie C5-S6 o długości 1,661 Å ma rząd między 1.5 a 2, gdzie typowa długość wiązania C=S to 1.60 Å a C-S to 1.82 Å.<sup>2</sup>

Tabela A.4. Wybrane długości wiązań dla tetrazoli typu A

Nr (Lit)		Długość wiązania [Å], rząd wiązania							
		N1-N2	N2-N3	N3-N4	N4-C5	C5-N1	N1-R1	N3-R3	C5-Y
A.11 (5)	Y=O R <sup>1</sup> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH, R <sup>3</sup> = Me	1.324 <b>1.6</b>	1.276 <b>1.8</b>	1.320 <b>1.6</b>	1.350 <b>1.6</b>	1.365 <b>1.5</b>	1.442 <b>1.1</b>	1.456 <b>1.1</b>	1.231 <b>1.9</b>
A.12 (10)	Y=S R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> = Ph	1.331 <b>1.6</b>	1.293 <b>1.8</b>	1.333 <b>1.6</b>	1.348 <b>1.6</b>	1.390 <b>1.4</b>	1.436 <b>1.1</b>	1.433 <b>1.2</b>	1.661 <b>1.7</b>

#### Struktury krystalograficzne oksa- i tiatriazoli

Rzędy wiązań N2-N3 dla mezojonowych oksa- i tiatriazoli **A.13-A.18** są do siebie zbliżone i wynoszą 1.7-1.8 (Tabela A.5). Podobną prawidłowość obserwowano dla wiązań N3-N4 i N4-C5 dla których rzędy wiązań wynoszą 1.6-1.7. Wyjątek stanowią oksatriazole **A.13** i **A.14** gdzie rząd wiązania N4-C5 jest mniejszy niż w tiatriazolach i wynosi 1.4-1.5.

Rzędy wiązań N2-N3, N3-N4 i N4-C5 zgadzają się z rzędami odpowiednich wiązań w tetrazolach typu A. Wiązania z udziałem atomów tlenu O1-N2 i C5-O1 w związkach **A.13**, **A.14**, mają mniejsze rzędy niż ich odpowiedniki N1-N2 i C5-N1 w tetrazolach. Wiązanie C5-O1 jest długie i odpowiada wiązaniu pojedynczemu np. wiązanie C-O w eterach ma średnią długość 1.42 Å.<sup>2</sup> Wiązanie C5-S1 w związkach **A.15-A.17** również ma rząd niższy niż pozostałe wiązania pierścienia mezojonowego, jednak zbliżony do 1,5. Pierścień tiatriazolowy jest więc bardziej zbliżony do tetrazolowego jeśli chodzi o uśrednienie długości wiązań i

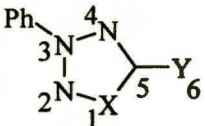
<sup>10</sup> A. Awadallah, P. Rademacher, R. Boese, *J. Prakt. Chem.* 337 (1995) 636



zdaje się lepiej zachowywać charakter aromatyczny, podczas gdy pierścień oksatriazolowy odbiega od hipotetycznej struktury aromatycznej długościami wiązań C5-O1 i O1- N2.

Pierścienie fenylove w oksa- i tiatriazolach, w przeciwieństwie do wcześniej omawianych tetrazoli, leżą w płaszczyźnie pierścienia mezojonowego (z wyjątkiem związku **A.14** gdzie kąt dwuścienny N2-N3-C1'-C2' wynosi -11.3°). Rzędy wiązań N3-Ph pozostają jednak bliskie jedności co wskazuje na brak sprzężenia elektronów  $\pi$  obu pierścieni.

Tabela A.5 Wybrane długości wiązań dla 1,2,3,4-oksa- i 1,2,3,4-tiatriazoli

Nr (Lit)		Długość wiązania [Å], rzęd wiązania						
		X1-N2	N2-N3	N3-N4	N4-C5	C5-X1	N3-Ph	C5-Y
<b>A.13</b> (11)	X=O      Y=O	1.365 <b>1.2</b>	1.284 <b>1.8</b>	1.330 <b>1.6</b>	1.361 <b>1.5</b>	1.429 <b>1.0</b>	1.455 <b>1.1</b>	1.206 <b>2.1</b>
<b>A.14</b> (12)	Y=NPh	1.347 <b>1.3</b>	1.301 <b>1.7</b>	1.317 <b>1.6</b>	1.372 <b>1.4</b>	1.415 <b>1.0</b>	1.437 <b>1.1</b>	1.271 <b>2.0</b>
<b>A.15</b> (13)	X=S      Y=C(CN)(CO <sub>2</sub> Et)	1.665 <b>1.3</b>	1.294 <b>1.7</b>	1.333 <b>1.6</b>	1.343 <b>1.6</b>	1.736 <b>1.4</b>	1.446 <b>1.1</b>	1.398 <b>1.8</b>
<b>A.16</b> (13)	Y=C(CN) <sub>2</sub>	1.643 <b>1.4</b>	1.294 <b>1.7</b>	1.326 <b>1.6</b>	1.345 <b>1.6</b>	1.725 <b>1.4</b>	1.448 <b>1.1</b>	1.402 <b>1.8</b>
<b>A.17</b> (14)	Y=C(COPh) <sub>2</sub>	1.675 <b>1.3</b>	1.292 <b>1.8</b>	1.336 <b>1.6</b>	1.342 <b>1.6</b>	1.745 <b>1.3</b>	1.441 <b>1.1</b>	1.395 <b>1.8</b>
<b>A.18</b> (14)	Y=C(COMe)(CO <sub>2</sub> Et)	1.664 <b>1.3</b>	1.285 <b>1.8</b>	1.333 <b>1.7</b>	1.323 <b>1.7</b>	1.749 <b>1.3</b>	1.423 <b>1.2</b>	1.414 <b>1.7</b>

Wiązania egzocykliczne w oksatriazolach **A.13** i **A.14** są bardzo krótkie, o długościach charakterystycznych dla wiązań podwójnych (C=O 1.21 Å, C=N 1.28 Å).<sup>2</sup> Egzocykliczne wiązania C5-C6 w tiatriazolach **A.15-A.18** mają rzędy między 1.7 a 2, są jednak krótsze niż odpowiednie wiązania w tetrazolach B np. w związkach **A.7** i **A.8**. Wiązania w węglowej

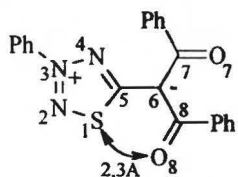
<sup>11</sup> T. Ottersen, C. Christophersen, S. Treppendahl, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 45

<sup>12</sup> T. Ottersen, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 799

<sup>13</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, S. Ishikawa, M. Yamaguchi, J. Lipkowski, J. Słowikowska, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **344** (1995) 227

<sup>14</sup> J. Słowikowska, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **442** (1998) 175

grupie egzocyklicznej: C5-C6, C6-C7 i C6-C8 (*Rys. poniżej*) leżą w płaszczyźnie pierścienia we wszystkich omawianych związkach.



Warto zwrócić uwagę na oddziaływanie atomów siarki S1 i tlenu O8 przez przestrzeń w związkach **A.17** i **A.18**.<sup>14</sup> Odległość między atomami siarki i tlenu wynosi ok. 2.3 Å (*Rys. obok*) i jest mniejsza niż suma promieni van der Waalsa, 3.2 Å. Dodatkowo kąt N2-S1-O8 jest bliski 180°, co potwierdza możliwość istnienia wiązania hiperwalencyjnego.<sup>14</sup> Oddziaływaniu temu towarzyszy wydłużenie wiązania karbonylowego C8-O8 o 0.046 Å w porównaniu do długości wiązania C7=O7 (1.218 Å), które nie jest zaangażowane w oddziaływanie z atomem siarki.

### *Struktury krystalograficzne oksadiazoli, tiadiazoli i triazolu*

Długości wiązań N2-N3 i N3-C4 (*Tabela A.6*) mają wartości pośrednie między pojedynczymi a podwójnymi. Rzędy tych wiązań są porównywalne z odpowiednimi rzędami w oksa- i tiatriazolach **A.13-A.18** (*Tabela A.5*). Wiązania C4-C5 są krótkie, ich długości mieszczą się w przedziale 1.38-1.41 Å, a ich rzędy wynoszące średnio 1.8 są wyższe niż rzędy ich odpowiedników (N4-C5) w oksa- i tiatriazolach, czy też w tetrazolach typu A (rzęd ok. 1.6).

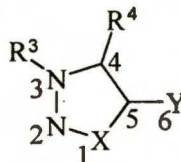
Długości wiązań z udziałem heteroatomu X zależą od rodzaju tego atomu. Wiązania z udziałem atomu siarki, S1-N2 i C5-S1, lub atomu azotu, N1-N2 i C5-N1, mają długości pośrednie między wiązaniem pojedynczym a podwójnym, ich rzędy wahają się w granicach 1.2-1.4 (z udziałem siarki) i 1.5 (z udziałem azotu). Wiązania w których uczestniczy atom tlenu (związki **A.19-A.22**) są zbliżone do pojedynczych, przy czym wiązanie C5-O1 ma rząd niższy niż wiązanie O1-N2. Sytuacja ta jest analogiczna do oksa- i tiadiazoli, gdzie również rzędy wiązań z udziałem atomu siarki są wyższe niż z udziałem tlenu, jednak nie przekraczające wartości 1.5. Uśrednienie wiązań w tiadiazolach i triazolu jest większe niż w oksadiazolach.

Wiązanie egzocykliczne leży w płaszczyźnie pierścienia mezojonowego. Jeśli grupą egzocykliczną jest atom tlenu, wiązanie to ma wyraźnie charakter podwójny (rząd około 2), jeśli natomiast atom siarki lub grupa NCO<sub>2</sub>Me- rząd wiązania wynosi ok. 1.5.

W związku **A.24** obserwuje się opisywane powyżej oddziaływanie hiperwalencyjne O<sup>⋯</sup>S. Odległość między atomami S1 i O8 wynosi 2.52 Å.<sup>19</sup>



Tabela A.6 Wybrane długości wiązań dla oksadiazoli, tiadiazoli i triazolu

nr Lit.		Długość wiązania [Å], rzęd wiązania						
		X1-N2	N2-N3	N3-C4	C4-C5	C5-X1	N3-R3	C5-Y
<b>A.19</b> (15)	X=O Y=O R <sup>3</sup> =p-BrPh, R <sup>4</sup> =H	1.34 <b>1.3</b>	1.30 <b>1.7</b>	1.33 <b>1.7</b>	1.38 <b>1.9</b>	1.41 <b>1.0</b>	1.45 <b>1.1</b>	1.20 <b>2.1</b>
<b>A.20</b> (16)	Y=O R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =Cl	1.389 <b>1.1</b>	1.313 <b>1.7</b>	1.344 <b>1.5</b>	1.395 <b>1.8</b>	1.407 <b>1.1</b>	1.679	1.215 <b>2.0</b>
<b>A.21</b> (5)	Y=O R <sup>3</sup> =m-NH <sub>2</sub> Ph, R <sup>4</sup> =H	1.384 <b>1.1</b>	1.312 <b>1.7</b>	1.329 <b>1.7</b>	1.390 <b>1.8</b>	1.382 <b>1.2</b>	1.444 <b>1.1</b>	1.222 <b>2.0</b>
<b>A.22</b> (17)	Y=O, R <sup>4</sup> =H R <sup>3</sup> =(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -sydnon	1.376 <b>1.2</b>	1.307 <b>1.7</b>	1.331 <b>1.7</b>	1.397 <b>1.8</b>	1.405 <b>1.1</b>	-	1.213 <b>2.1</b>
<b>A.23</b> (18)	X=S Y=NPh R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =H	1.672 <b>1.3</b>	1.315 <b>1.6</b>	1.324 <b>1.7</b>	1.409 <b>1.7</b>	1.770 <b>1.2</b>	1.474 <b>1.0</b>	1.297 <b>1.9</b>
<b>A.24</b> (19)	Y=NCOOMe R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =H	1.657 <b>1.3</b>	1.309 <b>1.7</b>	1.331 <b>1.7</b>	1.390 <b>1.8</b>	1.736 <b>1.4</b>	1.474 <b>1.0</b>	1.339 <b>1.6</b>
<b>A.25</b> (20)	Y=S R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =Ph	1.660 <b>1.3</b>	1.309 <b>1.7</b>	1.372 <b>1.4</b>	1.385 <b>1.8</b>	1.732 <b>1.4</b>	1.466 <b>1.0</b>	1.694 <b>1.6</b>
<b>A.26</b> (21)	X=N Y=S R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =Me	1.342 <b>1.5</b>	1.317 <b>1.6</b>	1.343 <b>1.6</b>	1.396 <b>1.8</b>	1.370 <b>1.5</b>	1.478 <b>1.0</b>	1.707 <b>1.5</b>

*Struktury krystalograficzne innych związków mezojonowych („trój- i dwuheteroatomowych”)*

Wiązania pierścienia mezojonowego wraz z wiązaniem egzocyklicznym leżą praktycznie w jednej płaszczyźnie we wszystkich związkach tej grupy. Podstawniki przy atomach 1, 2, 3, 4, 6 są skrócone w stosunku do pierścienia mezojonowego, z wyjątkiem grupy egzocyklicznej w związku **A.30** i grupy C(O)CF<sub>3</sub> w związku **A.31**. Wiązania C2-Ph mają wyższy rząd (ok. 1.5) (Tabela A.7) w porównaniu do rzędów wiązań N-Ph (ok. 1) w związkach omawianych wcześniej. Długości wiązań w pierścieniu mezojonowym nie wykazują takich regularności jak

<sup>15</sup> H. Barnighausen, F. Jellinek, J. Hunnik, A. Vos, *Acta Cryst.* **16** (1963) 471

<sup>16</sup> W. E. Thiensen, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* (1967) 5977

<sup>17</sup> H. Hope, W. E. Thiensen, *Acta Cryst. B* **25** (1969) 1237

<sup>18</sup> V. A. Kozinskij, O. V. Zelenskaja, *J. Heterocycl. Chem.* **21** (1984) 1889

<sup>19</sup> S. Bruckner, G. Fronza, L. M. Giunchi, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2101

<sup>20</sup> S. Auricchio, S. Bruckner, L. M. Giunchi, V. A. Kozinski, *Heterocycles* **14** (1980) 1757

<sup>21</sup> K. Nielsen, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 647

we wcześniej omawianych grupach. Pewne prawidłowości obserwuje się w izosydnonie A.29, izotiosynonie A.30, „nitronie”<sup>#</sup> A.27 i jego soli A.28. Rzędy wiązań C2-N3 są wysokie (ok. 1.7) i zbliżone do rzędów wiązań N2-N3 we wcześniej omawianych oksa- i tiatriazolach oraz oksa- i tiadiazolach. Jeśli heteroatomem X jest atom azotu, wiązanie X1-C2 ma rząd 1.7, podobnie jak wiązanie N1-N2 w tetrazolach A. Natomiast, jeśli w pozycji 1 jest atom siarki lub tlenu, wiązanie osiąga rząd 1.4, nieco wyższy niż wiązanie X1-N2 w oksa- i tiatriazolach A.13-A.18 oraz oksa- i tiadiazolach A.19-A.25. Wiązania N4-C5 i C5-X1 zbliżone są rzędowością do odpowiednich oksa- i tiatriazoli, choć nie wykazują tak dużej regularności.

Pozostałe związki tj. A.31-A.34 tworzą odrębną grupę. Wspólną ich cechą jest wysoki rząd wiązania C2-N3 (N2-S3 w związku A.33) i wiązania C4-C5, oraz zbliżony do pojedynczego rząd wiązania C5-X1.

Związki dwuheteroatomowe A.31-A.34 wykazują duże zróżnicowanie rzędów wiązań w pierścieniu mezojonowym. Tiazol A.34 w sposób skrajny różni się od wszystkich omówionych wcześniej związków mezojonowych, ponieważ nie wykazuje żadnego uśrednienia rzędów wiązań. Wiązania N1-C2 i C4-C5 są podwójne, podczas gdy pozostałe wiązania w pierścieniu są pojedyncze.

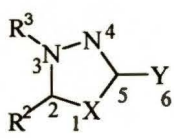
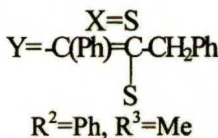
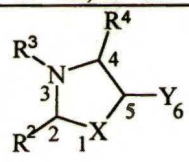
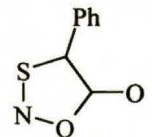
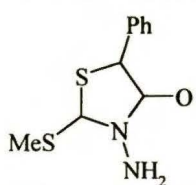
Wiązania egzocykliczne C5-Y z atomem azotu lub siarki mają długości pośrednie między wiązaniami pojedynczymi a podwójnymi, ich rzędy zbliżone są do 1.7. Wiązania egzocykliczne z udziałem atomu tlenu mają charakter podwójny, z wyjątkiem związków A.32 i A.34. Protonowanie związku A.27 na atomie N6 nieznacznie wydłuża wiązanie egzocykliczne o 0.02 Å oraz skraca wiązania N4-C5 i C5-N1 o 0.05 i 0.03 Å.<sup>22</sup>

<sup>#</sup> „Nitron”- handlowa nazwa 1,3-difenylo-1,3,4-triazolio-5-aminidu





Tabela A.7 Długości wiązań dla wybranych trójheteroatomowych i dwuheteroatomowych związków

nr Lit		Długość wiązania [Å], rzęd wiązania							
		X1-C2	C2-N3	N3-N4	N4-C5	C5-X1	C2-R <sup>2</sup>	N3-R <sup>3</sup>	C5-Y
<b>A.27</b> (22)	X=NPh Y=NPh R <sup>2</sup> =H, R <sup>3</sup> =Ph	1.33 1.7	1.33 1.7	1.41 1.2	1.36 1.5	1.42 1.2	- 1.43 1.2	1.32 1.7	
<b>A.28</b> (22)	X=NPh Y=NHPh/Cl R <sup>2</sup> =H, R <sup>3</sup> =Ph	1.333 1.7	1.320 1.7	1.378 1.4	1.309 1.8	1.392 1.3	- 1.443 1.1	1.345 1.6	
<b>A.29</b> (5)	X=O Y=O R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =Ph	1.324 1.4	1.312 1.8	1.382 1.4	1.332 1.7	1.444 0.9	1.447 1.5	1.209 2.1	
<b>A.30</b> (23)	 X=S Y=-C(Ph)=C-CH <sub>2</sub> Ph R <sup>2</sup> =Ph, R <sup>3</sup> =Me	1.728 1.4	1.324 1.7	1.360 1.4	1.315 1.7	1.761 1.2	1.468 1.4	1.460 1.0 1.430 1.6	
<b>A.31</b> (24)	 X=O Y=O R <sup>2</sup> =m-BrPh, R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =C(O)CF <sub>3</sub>	1.299 1.6	1.310 1.8	1.376 1.4	1.374 1.9	1.428 1.0	1.538 1.510 0.8	1.235 1.9	
<b>A.32</b> (25)	X= N-(Ryboza) Y=O R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =H, R <sup>4</sup> =C(O)NH <sub>2</sub>	1.347 1.6	1.311 1.8	1.400 1.3	1.390 1.8	1.397 1.3		1.270 1.7	
<b>A.33</b> (26)		O1-N2 1.375 1.2	N2-S3 1.603 1.6	S3-C4 1.653 1.8	C4-C5 1.444 1.6	C5-O1 1.404 1.1	C4-Ph 1.457 1.5	C5-O6 1.194 2.2	
<b>A.34</b> (27)		N1-C2 1.266 2.0	C2-S3 1.768 1.2	S3-C4 1.812 1.0	C4-C5 1.310 2.3	C5-N1 1.473 1.0	C2-S 1.719 1.4	C4-Ph 1.508 1.3	C5-O6 1.326 1.4

<sup>22</sup> J. R. Cannon, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 2237

<sup>23</sup> R. Moriarty, R. Mukherjee, J. L. Flippen, J. Karle, *Chem. Commun.* (1971) 1436

<sup>24</sup> G. V. Boyd, C. G. Davies, J. D. Donaldson, J. Silver, P. H. Wright, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1975) 1280

<sup>25</sup> H. Yoshioka, K. Nakatsu, M. Hayashi, K. Mizuno, *Tetrahedron Lett.* (1975) 4031

<sup>26</sup> G. D. Andreetti, *Gazz. Chim. Ital.* **102** (1972) 23

<sup>27</sup> S. Abrahamsson, A. Westerdahl, G. Isaksson, J. Sandstrom, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 442

### *Struktury krystalograficzne związków mezojonowych - podsumowanie*

- Wiązania pierścienia mezojonowego i wiązanie egzocykliczne C5-Y praktycznie leżą w jednej płaszczyźnie.

- Płaszczyzny pierścieni fenylowych związanych z atomami azotu pierścienia mezojonowego są zwykle skrócone względem jego płaszczyzny. Rzędy wiązań azot-węgiel łączących te pierścienie wynoszą około 1, co wskazuje na brak sprzężenia elektronów  $\pi$  między pierścieniami.

- Wzrost liczby heteroatomów w pierścieniu mezojonowym powoduje wzrost stopnia uśrednienia rzędów wiązań, które zbliżają się do wartości 1.5.

- Obecność atomu tlenu w pierścieniu mezojonowym powoduje wydłużenie wiązań, w których atom ten uczestniczy. Rząd takich wiązań wynosi około 1. Obecność atomów siarki i azotu sprzyja uśrednieniu długości wiązań w pierścieniu mezojonowym.

- W związkach typu A wiązania N2-N3 (lub ich odpowiedniki) mają najwyższy rząd około 1.7. Najmniejsze rzędy wiązań obserwowano dla wiązań C5-X1: ok. 1.3 gdy heteroatomem w pozycji 1 był atom siarki lub azotu i ok. 1.1 gdy w pozycji 1 był atom tlenu.

- Wiązania egzocykliczne C5-Y mają charakter zbliżony do podwójnego. Jeśli grupą egzocykliczną jest atom tlenu lub grupa NPh - rząd wiązania wynosi około 2, jeśli natomiast atom siarki lub grupa NCOPh - rząd wynosi około 1.6. Jeśli grupą egzocykliczną jest podstawnik węglowy, rząd wiązania jest zmienny i waha się od 1.4 w tetrazolach typu B do 1.9 w tiatriazolach.

- Protonowanie lub alkilowanie, które zachodzi na atomie Y6 grupy egzocyklicznej, wydłuża wiązanie egzocykliczne C5-Y, skracając równocześnie wiązania N4-C5 (lub jego odpowiednik) i C5-X1. Długości pozostałych wiązań zwykle nie ulegają znaczącym zmianom. W przypadku tetrazoli typu B protonowanie lub alkilowanie praktycznie nie wpływa na długości wiązań w pierścieniu mezojonowym.

- W niektórych związkach obserwuje się hiperwalencyjne oddziaływanie między atomem tlenu w „przedłużonej” grupie egzocyklicznej (związki nr A.17, A.18, A.24) a atomem siarki w pozycji 1 pierścienia mezojonowego. Odległość między tymi atomami jest mniejsza od sumy promieni van der Waalsa.

## B. Indeksy Aromatyczności

Zdefiniowane we wstępie do niniejszej pracy<sup>1</sup> związki mezojonowe spełniają regułę Hückla i w pierwszym przybliżeniu mogą być traktowane jako aromatyczne.<sup>2</sup> W literaturze spotyka się jednak opinie kwestionujące ten pogląd.<sup>3</sup> Simas i współpracownicy,<sup>3</sup> analizując dostępne struktury krystalograficzne, doszli do wniosku, że związki mezojonowe nie są aromatyczne gdyż występują w nich dwa regiony delokalizacji elektronów oddzielone pojedynczymi wiązaniami. Proponują oni nową definicję związków mezojonowych, podkreślającą tę własność:<sup>3</sup> „Związki mezojonowe są to płaskie, pięcioczłonowe betainy z przynajmniej jednym łańcuchem bocznym, którego atom  $\alpha$  leży w płaszczyźnie pierścienia i których moment dipolowy jest rzędu 5D. Elektrony są zdelokalizowane w dwóch regionach oddzielonych pojedynczymi wiązaniami. Jeden z regionów, zawierający atom  $\alpha$ , jest związany z orbitalem HOMO i ładunkiem ujemnym podczas gdy drugi związany jest z orbitalem LUMO i dodatnim ładunkiem”. Aromatyczność związków mezojonowych zakwestionował również Gilchrist,<sup>4</sup> który twierdzi, że "nie wydaje się użyteczne lub odpowiednie klasyfikować sydnony i inne związki mezojonowe jako aromatyczne mimo obecności p-orbitali".

Tezę o niearomatyczności związków mezojonowych oparto na analizie wybranych struktur, głównie sydnonów, izotiosydnonów i związków dwuheteroatomowych, pomijając związki czteroheteroatomowe. W zespole Prof. Stefaniaka gruntownie badane były właśnie związki czteroheteroatomowe, m in. tetrazole typu A i B (A.1-A.12) oraz oksa- i tiatriazole (A.13-A.18), a wyciągnięte wnioski pozwoliły stwierdzić, że są to struktury aromatyczne.<sup>5,6,7</sup>

Wyjaśnienie kwestii aromatyczności związków mezojonowych wymaga, przede wszystkim, zdefiniowania parametrów opisujących tę cechę. Cząsteczka jest aromatyczna wówczas, gdy elektrony  $\pi$  płaskiego, pierścieniowego układu w stanie podstawowym w wyraźny i mierzalny

<sup>1</sup> W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19** (1976) 1

<sup>2</sup> M. Ohta, H. Kato, „*Nonbenzenoid Aromatics*” (J. P. Snyder Ed.) Academic Press, N. Y. (1969) 242

<sup>3</sup> A. M. Simas, J. Miller, P. F. de Athayde Filho, *Can. J. Chem.* **76** (1998) 869

<sup>4</sup> G. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, 2nd ed Wiley, N. Y. (1992) 329

<sup>5</sup> W. Bocian, Praca doktorska, IChO PAN Warszawa 1996

<sup>6</sup> L. Stefaniak, *Wiad. Chem.* **49** (1995) 654

<sup>7</sup> R. Luboradzki, W. Koźmiński, L. Stefaniak, *J. Crystall. Spectr. Res.*, **23** (1993) 133



sposób ulegają delokalizacji.<sup>8</sup> Miarą tej delokalizacji powinien być zespół cech fizycznych i chemicznych cząsteczek, a mianowicie:

- zmniejszenie energii układu w odniesieniu do energii jaka wynikałaby z klasycznego wzoru strukturalnego,
- tendencja do uśrednienia długości wiązań w układzie,
- zdolność do wzbudzania  $\pi$ -elektronowego prądu kołowego w cząsteczce w wyniku przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego,
- chemicznym przejawem aromaticzności jest podatność na reakcje podstawienia w przeciwieństwie do reakcji addycji typowych dla związków nienasyconych.<sup>8</sup>

Miarą aromaticzności są indeksy oparte na ww właściwościach.<sup>#</sup> Nie jest jednoznacznie powiedziane czy indeksy wywodzące się z różnych parametrów (długości wiązań, energii, pola magnetycznego) powinny ze sobą korelować<sup>9</sup> czy też odzwierciedlając różne aspekty układu aromaticznego, powinny być wzajemnie ortogonalne.<sup>10</sup>

Indeksy te można wykorzystać do jakościowej oceny aromaticzności związków mezojonowych. Spośród wielu różnych indeksów aromaticzności<sup>8,10</sup> w pracy będą wykorzystane i krótko omówione trzy: geometryczny indeks Birda,<sup>11</sup> indeks HOMA,<sup>12</sup> i indeks NICS.<sup>13</sup>

Bird<sup>11</sup> wprowadził indeks aromaticzności oparty na statystycznym stopniu uśrednienia rzędów wiązań. Rząd danego wiązania uzyskuje się z długości na podstawie zależności Gordy'ego<sup>14</sup> (patrz str. 6).

---

<sup>8</sup> J. Młochowski, *Chemia związków heterocyklicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994, str. 140.

<sup>#</sup> zagadnienia dotyczące indeksów aromaticzności opracowane zostały na podstawie metodyki przedstawionej w pracy doktorskiej M. K. Cyrańskiego, Uniwersytet Warszawski (1998)

<sup>9</sup> P. v R. Schleyer, P. K. Freeman, H. Jiao, B. Goldfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34** (1995) 337

<sup>10</sup> A. C. Katritzky, M. Karelson, N. Malhorta, *Heterocycles* **32** (1991) 127

<sup>11</sup> C. W. Bird, *Tetrahedron* **41** (1985) 1409

<sup>12</sup> T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33** (1993) 70

<sup>13</sup> P. v R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. v E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6317

<sup>14</sup> W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 305

Indeks aromatyczności został zdefiniowany następująco:

$$I_5 = 100 \left( 1 - \frac{V}{V_k} \right)$$

$$\text{gdzie } V = \frac{100}{\bar{N}} \sqrt{\frac{\sum \sqrt{(N - \bar{N})^2}}{n}}$$

$V_k$  - stała normalizująca, która wynosi 35 dla pierścieni pięcioczłonowych

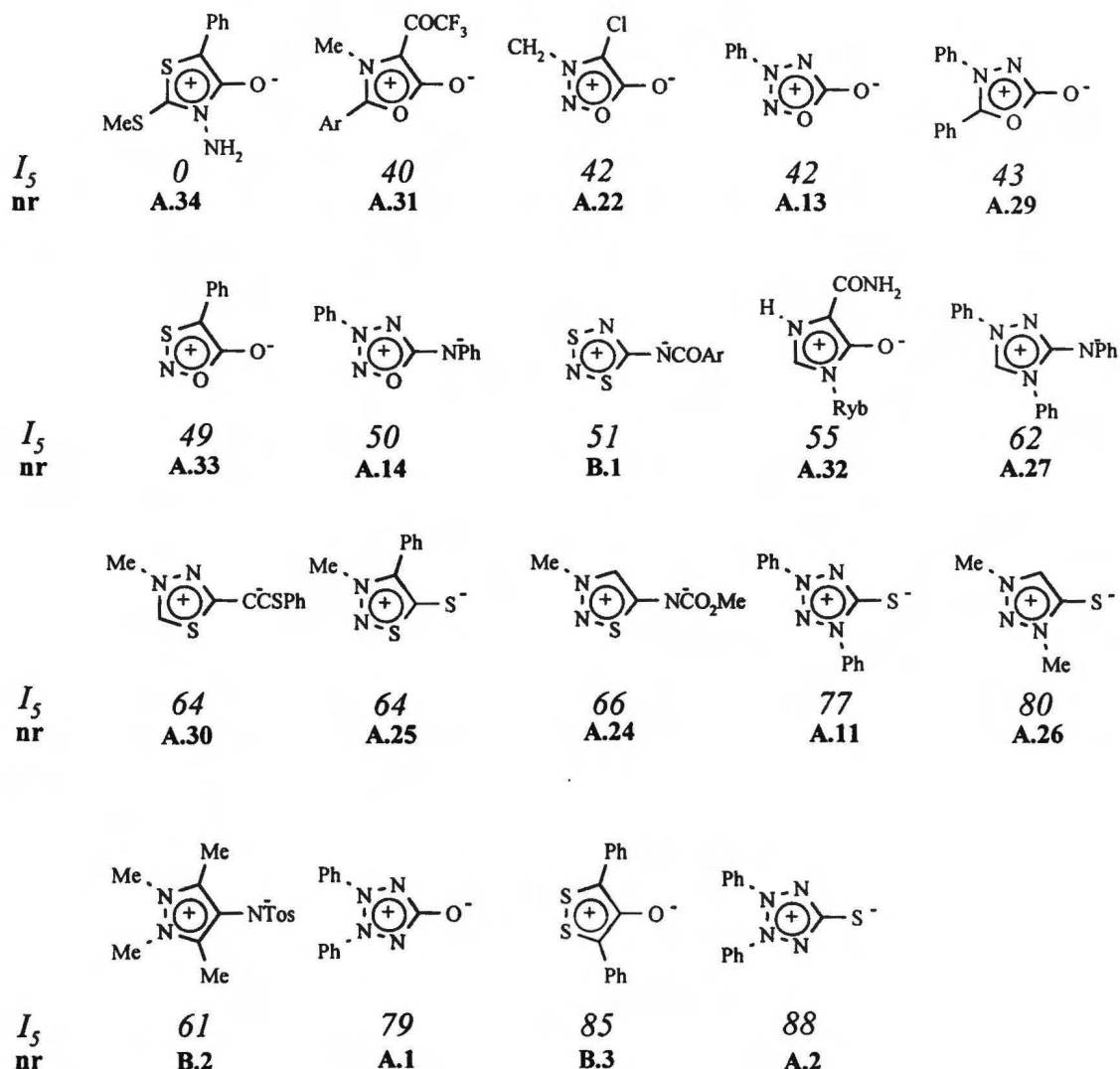
$\bar{N}$  - średni rząd wiązania (średnia arytmetyczna)

$n$  - liczba wiązań

Bird<sup>11</sup> stwierdził, że wartości  $I_5$  dobrze korelują z aromatycznymi właściwościami chemicznymi pięcioczłonowych związków heterocyklicznych. Indeks jest mało czuły na efekty podstawników (zmiany są rzędu  $\pm 3$ ), chociaż dla związków mezojonowych, ze względu na rozdzielenie ładunków, efekt ten może być znaczący (Rys. B.1).<sup>11</sup>

Bird<sup>11</sup> zauważył, że związki mezojonowe z atomem tlenu w pierścieniu mają niższy indeks niż ich odpowiedniki z atomem siarki czy azotu. Charakter grupy egzocyklicznej również ma wpływ na wartość indeksu  $I_5$ , wzrasta on w kolejności grup O < NR < NCOR < S. Bird wysnuł swoje wnioski na podstawie analizy 19 struktur mezojonowych. Indeksy zmieniały się od zera (!) dla tiazolu A.34 do 88 (wartość maksymalna wynosi 100) dla tetrazolu typu B A.2. Większa wartość indeksu  $I_5$  świadczy o lepszym uśrednieniu wiązań, a więc o większej aromatyczności. Nawet jeśli indeks Birda nie jest doskonałą miarą aromatyczności (warto wspomnieć, iż Katritzky<sup>10</sup> uznał go za najlepszy spośród dostępnych indeksów klasycznych), bardzo dobrze odzwierciedla różnice aromatyczności w związkach mezojonowych i świadczy, że jednoznaczny opis nie jest prosty. Podejścia prezentowane przez Birda prowadzi niekiedy do zawyżania wartości indeksu  $I_5$  w przypadku cząsteczek o takich samych lub bardzo zbliżonych rzędach wiązań.





Rys. B.1 Indeksy aromatyczności ( $I_5$ ) obliczone przez Birda<sup>11</sup>

Indeks HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity), którego autorem jest Krygowski,<sup>12</sup> opiera się na założeniu, że w równowagowej strukturze aromatycznej wiązania przyjmują długość optymalną  $R_{opt}$ . Wartość ta jest osiągana wtedy gdy energia związana z wydłużeniem typowego wiązania podwójnego oraz ze skróceniem typowego pojedynczego osiąga minimum. Jako indeks aromatyczności zaproponowano sumę kwadratów odchyłeń długości wiązań układu rzeczywistego od czysto aromatycznego:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum (R_{opt} - R_i)^2$$

gdzie:  $R_{opt}$  - optymalna długość wiązania

$R_i$  - długość danego wiązania

$n$  - liczba wiązań

$\alpha$  - współczynnik normalizujący

Większa wartość indeksu świadczy o większej aromatyczności ( $HOMA_{benzen} = 1$ )

Powyższe wyrażenie może być rozseparowane na dwa czynniki:<sup>15</sup>

$$HOMA = 1 - EN - GEO$$

gdzie:  $EN = \alpha (R_{opt} - R_{av})^2$  - wkład energetyczny do dearomatyzacji, zależy od różnicy między średnią długością wiązania C-C a wartością optymalną,

$$R_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_i - \text{średnia długość wiązania}$$

$$GEO = \frac{\alpha}{n} \sum (R_{av} - R_i)^2 - \text{wkład geometryczny do dearomatyzacji}$$

Powyższy wzór dotyczy układów karbocyklicznych ( $\alpha = 257.7$ ;  $R_{opt}(CC) = 1.388$ ). Aby móc stosować go do układów heterocyklicznych trzeba wiązania inne niż C-C przeliczyć na "wirtualne" wiązania węgiel-węgiel:<sup>15</sup>

$$r(n) = 1.467 - 0.1702 \ln(n)$$

$$\text{gdzie: } n = \exp \frac{R(1) - R(n)}{c}$$

$n$  - rząd wiązania

$R(1)$  - długość wiązania pojedynczego danego typu

$c$  - stała empiryczna

Zaletą indeksu HOMA jest prawidłowe przewidywanie aromatyczności w przypadku układów o zbliżonych, lub takich samych rzędach wiązań. Obliczono indeksy HOMA dla wybranych układów pięciocłonowych.<sup>15</sup> Aromatyczność wzrasta w miarę wzrostu liczby atomów azotu w pierścieniu (pirazol > imidazol > pirol). Najmniej aromatyczny jest furan, po nim fosfol i tiofen. Obniżenie aromatyczności wynika w większym stopniu z czynnika GEO (podział wiązań na podwójne i pojedyncze) niż z czynnika energetycznego EN. Składowa GEO dobrze koreluje z

<sup>15</sup> T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Tetrahedron*, 52 (1996) 10255

innymi indeksami geometrycznymi, m. in. z indeksem Birda.<sup>11</sup> Czynniki GEO i EN nie korelują wzajemnie, co wskazuje, że są niezależne.<sup>16</sup>

Indeksy magnetyczne uzyskiwane są w oparciu o wielkość podatności diamagnetycznej lub przesunięcia chemicznego w widmie  $^1\text{H}$  NMR, na drodze eksperymentalnej lub obliczeń kwantowomechanicznych. Schleyer<sup>13</sup> zaproponował indeks aromatyczności NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) zdefiniowany jako ujemna wartość absolutnego przesunięcia chemicznego liczonego w centrum pierścienia zdefiniowanego jako nieważona średnia współrzędnych atomów ciężkich. Podobnie jak inne indeksy magnetyczne, NICS zależy od wielkości układu i nie odzwierciedla dobrze aromatyczności niektórych struktur.<sup>13</sup> Mimo to umożliwia dobrą ocenę wielu układów, w tym heterocyklicznych i w poszczególnych grupach związków koreluje się z indeksem HOMA i indeksami energetycznymi.

---

<sup>16</sup> T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Tetrahedron*, 52 (1996) 1713

## C. Metody magnetycznego rezonansu jądrowego w badaniach związków mezojonowych

W związkach mezojonowych, których szkielet zawiera więcej heteroatomów niż atomów węgla i wodoru (nie licząc podstawników fenyłowych), rezonans magnetyczny  $^{13}\text{C}$  i  $^1\text{H}$ , zwykle stosowany w badaniu związków organicznych, jest stosunkowo mało przydatny. Dlatego konieczne jest zastosowanie rezonansu innych jąder czynnych magnetycznie jak  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ . Rezonans siarki  $^{33}\text{S}$ , ze względu na małe rozpowszechnienie czynnego magnetycznie izotopu (0.76%,  $1.7 \cdot 10^{-5}$  w porównaniu do  $^1\text{H}$ ) i duży moment kwadrupolowy ( $-0.064 \cdot 10^{-24}$ ), nie znalazł na razie zastosowania.

### Rezonans magnetyczny jąder $^{15}\text{N}$

Widma  $^{15}\text{N}$  NMR są dość trudne do otrzymania z powodu małej zawartości tego izotopu (0.37%) i długich czasów relaksacji  $T_1$ . Metoda  $^{15}\text{N}$  NMR ma jednak tę niewątpliwą zaletę, że w widmie uzyskuje się sygnały o małej szerokości i można obserwować ich strukturę subtelną. Niska zawartość izotopu  $^{15}\text{N}$  nie jest poważną przeszkodą w rejestracji widma azotowego jeśli tylko dane jądro jest sprzężone skalarnie z protonami w cząsteczce. Wówczas widma rejestruje się metodą odwróconej detekcji: INEPT, HMQC w eksperymentach zoptymalizowanych na odpowiednie stałe sprzężenia  $^n\text{J}_{\text{N-H}}$ . Pozostałe przypadki wymagają często wielogodzinnej rejestracji widma lub wzbogacenia izotopem  $^{15}\text{N}$ .

Bogatym źródłem danych, zawierającym przesunięcia chemiczne atomów azotu i stałe sprzężenia oraz ich interpretację, są monografie Witanowskiego, Stefaniaka i Webba.<sup>1,2,3,4</sup> Zaczerpnięte stamtąd dane i wyciągane przez autorów wnioski będą często cytowane w tej pracy. Omówiony zatem zostanie zakres zastosowań rezonansu  $^{15}\text{N}$  w opisie związków mezojonowych, ze szczególnym uwzględnieniem sposobu przypisywania sygnałów, możliwości identyfikacji związku na podstawie parametrów  $^{15}\text{N}$ , korelacji struktury z parametrami spektralnymi oraz możliwości określenia miejsca protonowania lub alkilowania, a także możliwości występowania niemezojonowych struktur otwartołańcuchowych. Osobno

<sup>1</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **7** (1977) 118

<sup>2</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **11B**, (1981) 2

<sup>3</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **18** (1986) 3

<sup>4</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **25** (1993) 2



omówione zostaną stałe sprzężenia  $^{15}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$  i  $^{15}\text{N}$ - $^{13}\text{C}$  otrzymane dla związków znaczonych izotopem  $^{15}\text{N}$  (rozdział D).

W przypisywaniu sygnałów azotowych korzystano z reguł obowiązujących dla azoli, sformułowanych przez Witanowskiego, Stefaniaka i współpracowników:<sup>5,6,7</sup>

1. Sygnały atomu azotu typu pirolowego  $>\text{N-R}$  (czyli atomów N1 i N3 w związkach mezojonowych) występują w zakresie przesunięć chemicznych od -100 do -280 ppm.
2. Sygnały atomu azotu typu pirydynowego  $=\text{N-R}$  (czyli atomów N2 i N4 w związkach mezojonowych) występują w zakresie przesunięć chemicznych od -60 do -145 ppm.
3. Obecność atomu azotu przesunęła sygnał sąsiedniego atomu azotu o 50 ppm w kierunku wyższych częstotliwości w porównaniu do analogicznego atomu azotu mającego w sąsiedztwie atom węgla.

Jeśli reguły te nie są wystarczające, do przypisania sygnałów stosuje się metody wykorzystujące sprzężenia skalarnie  $^{15}\text{N}$ - $^1\text{H}$ . Wówczas odróżnić można atomy azotu podstawione grupami zawierającymi protony od atomów azotu typu pirydynowego. Jeśli i te metody nie wystarczają, stosuje się selektywne znaczenie związków izotopem  $^{15}\text{N}$ .

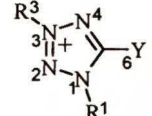
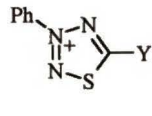
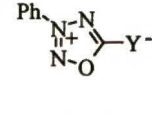
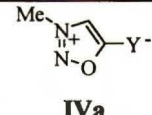
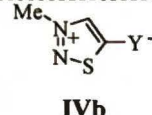
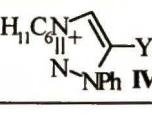
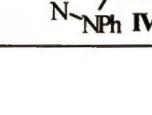
W zespole Prof. Stefaniaka, metodą rezonansu azotowego zbadano ponad 50 związków mezojonowych, co biorąc pod uwagę liczbę atomów azotu w tych związkach, daje około trzy razy tyle wartości przesunięć chemicznych. Ponieważ są to istotne dane, wnoszące wiele informacji o związkach mezojonowych, warto przeanalizować je w ujęciu całościowym. Ze względu jednak na ich liczbę, zestawienie tabelaryczne jest mało czytelne (*Tabela C.1*). Na wykresie (*Rys. C.1*) przedstawiono wartości przesunięć chemicznych dla 57 związków podzielonych na grupy według typu pierścienia mezojonowego. Nie zamieszczono danych dla związków typu B (jest to osobna klasa związków) oraz dla tetrazoli i tiatriazoli z różnymi grupami  $\text{CR}^1\text{R}^2$  (wybrano po jednym przykładzie). Literaturę z której zaczerpnięto wartości przesunięć chemicznych podano w *Tabeli C.1*, obok wzorów związków (osobna numeracja).

<sup>5</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, G. A. Webb, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **21** (1973) 71

<sup>6</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, Z. Grabowski, G. A. Webb, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **20** (1972) 917

<sup>7</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **25** (1993) 56

Tabela C.1 Przesunięcia chemiczne  $^{15}\text{N}$  NMR [ppm]

Lp	Nr	Grupa związków	Y=	Podstawniki	N1	N2	N3	N4	N6	Lit.
1	C.1		O	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Ph}$	-163,1	-52,4	-108,9	-121,4		(I)
2	C.2		OEt/BF <sub>4</sub>		-158,4	-36,8	-103,4	-112,7		(I)
3	A.12		S		-135,8	-34,9	-99,2	-83,9		(I)
4	C.3		SEt/ BF <sub>4</sub>		-139,8	-26,8	-93,2	-83,8		(I)
5	C.4		C(CN) <sub>2</sub>		-161,4	-34,7	-97,9	-104,6		(I)
6	C.5		O	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$	-178,4	-39,3	-117,7	-113,5		(II)
7	C.6		S		-148,2	-26,6	-107,9	-74,8		(II)
8	C.7	I	NH		-178,5	-43,3	-117,6	-116,5	-271,2	(II)
9	C.8		NH <sub>2</sub> /Cl		-179,1	-30,6	-109	-107,4	-320,9	(II)
10	C.9		O			-39,6	-74,2	-95,2		(III)
11	C.10		OEt/BF <sub>4</sub>			-39,4	-74,7	-95,1		(III)
12	C.11		S			-24,7	-66,9	-53,9		(IV)
13	C.12		SEt/ BF <sub>4</sub>			-9,4	-68,6	-54,4		(IV)
14	C.13		NPh			-66,9	-74,1	-90,9	-144,4	(V)
15	C.14		NHPh/Cl			-32	-78,9	-95,5	-261	(V)
16	C.15		NMePh/I			-35,1	-74,8	-87,2	-272,8	(V)
17	C.16	II	N(o-OMe)Ph			-64,0	-75,7	-92,6	-149,7	(VI)
18	C.17		NH(o-OMe)Ph/Cl			-31,8	-74,1	-88,7	-280,2	(VI)
19	C.18		NMe(o-OMe)Ph/I			-30,7	-77,1	-93,0	-274,5	(VI)
20	C.19		N(p-OMe)Ph			-69,5	-74,5	-91,1	-143,3	(VI)
21	C.20		NH(p-OMe)Ph/Cl			-35,3	-74,4	-89,0	-274,0	(VI)
22	C.21		NMe(p-OMe)Ph/I			-32,6	-79,0	-97,1	-261,3	(VI)
23	A.16		C(CN) <sub>2</sub>			-39,3	-70,4	-78,6		(V)
24	A.13		O			-8,8	-71,6	-154,8		(IV)
25	C.22		S			12,9	-64,5	-107,5		(III)
26	C.23		SEt/ BF <sub>4</sub>			22,3	-62,9	-101,4		(III)
27	C.24		NH			-17	-71	-145	-242	(VII)
28	C.25		NH <sub>2</sub> /Cl			-4,4	-69,7	-139,3	-296,5	(VII)
29	A.14	III	NPh			-18,2	-72,4	-143,3	-210	(VII)
30	C.26		NCOPh			-8,6	-71	-133	-210,8	(VII)
31	C.27		O			-34,6	-112,5			(VIII)
32	C.28		NH <sub>2</sub> /Cl			-15	-104		-307,3	(IX)
33	C.29		NCOMe			-22,7	-105,5		-203,6	(IX)
34	C.30	IVa	NHCOMe/Cl			-5,5	-98,9		-250	(IX)
35	A.23		NPh			-118	-116,1		-147,3	(X)
36	C.31		NHPh/ BF <sub>4</sub>			-69,3	-107,2		-268,8	(X)
37	C.32		C=N-O			-35,8	-121,1			(X)
38	C.33	IVb	C=N-NPh			-37,9	-131,2			(X)
39	C.34		NH <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>		-157,7	-64,1	-116,7		-329,5	(XI)
40	C.35		NCSNHPH		-147	-69,4	-121,3		-190,2	(XI)
41	C.36		NHCSNHPH/ CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>		-150,8	-48,2	-116,7		-279	(XI)

<sup>I</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Magn. Reson. Chem.* **32** (1994) 284

<sup>II</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1994) 1327

<sup>III</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 1012

<sup>IV</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **39** (1991) 265

<sup>V</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Magn. Reson. Chem.* **31** (1993) 447

<sup>VI</sup> J. Jaźwiński, O. Staszewska, L. Stefaniak, P. Staszewski, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **477** (1999) 143

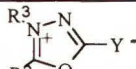
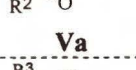
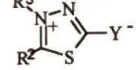
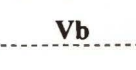
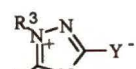
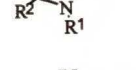
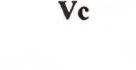






<sup>VII</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Khim. Get. Soedin.* (1995) 1260

<sup>VIII</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, G. A. Webb, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **29** (1981) 497

<sup>IX</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, B. Kamiński, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* **13** (1980) 274

<sup>X</sup> G. L'abbe, P. Delbeke, L. Bastin, W. Dehaen, S. Toppet, *J. Heterocycl. Chem.* **30** (1993) 301

<sup>XI</sup> W. Bocian, J. W. Wiench, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Magn. Reson. Chem.* **34** (1996) 453

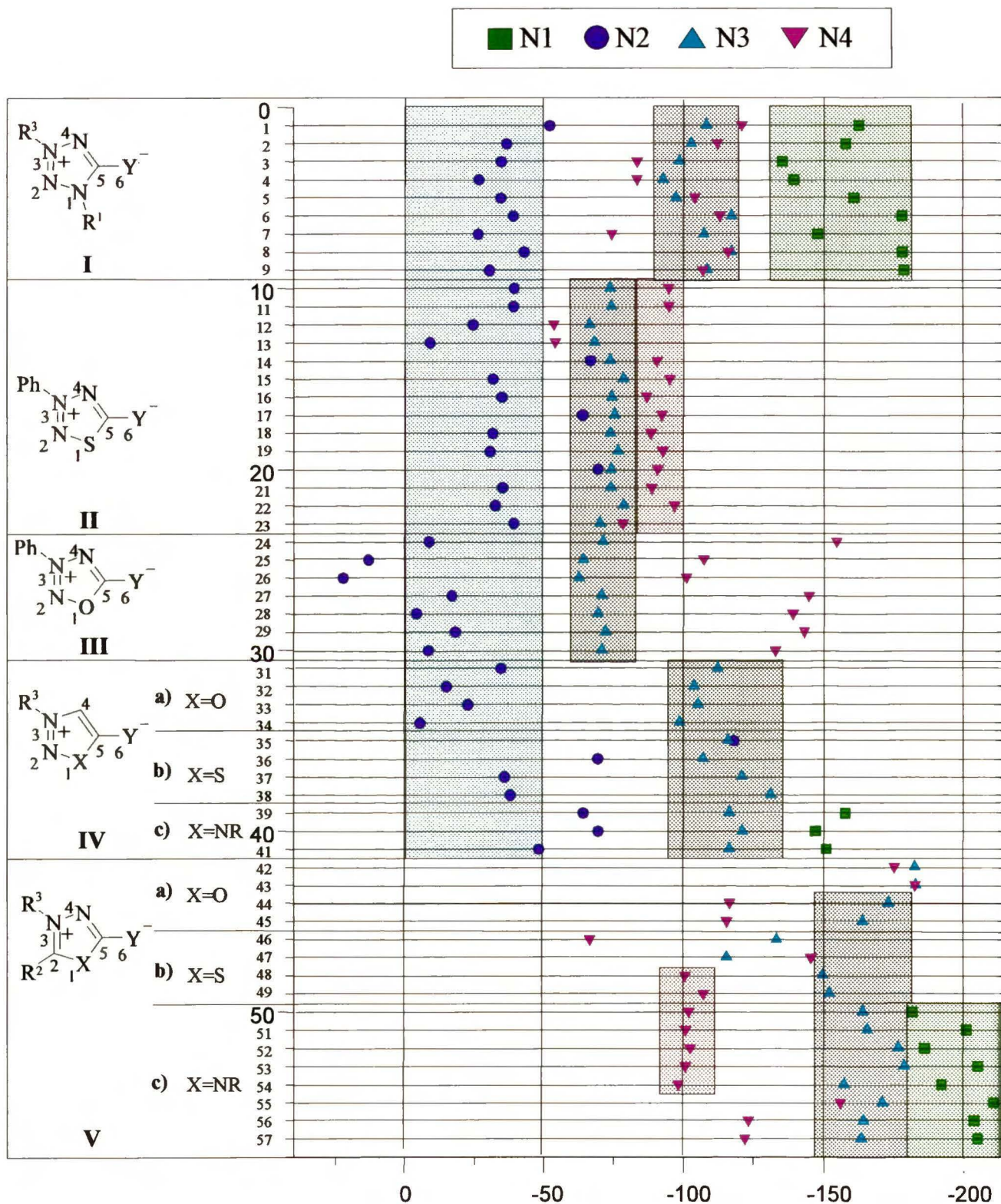
Lp	Nr	Grupa związków	Y=	Podstawniki	N1	N2	N3	N4	N6	Lit.
42	A.29		O	R <sup>2</sup> =Ph, R <sup>3</sup> =Me			-182,6	-175,2		(XII)
43	C.37		O	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> =Me			-183	-182,6		(XII)
44	C.38		S	R <sup>1</sup> =Ph, R <sup>3</sup> =Me			-173,2	-116,6		(XII)
45	C.39	Va	S	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> =Ph			-163,9	-115,6		(XII)
46	C.40		S	R <sup>2</sup> =Me, R <sup>3</sup> =Ph			-133,4	-66,5		(XIII)
47	C.41		NPh	R <sup>2</sup> =Ar, R <sup>3</sup> =Ph			-115,5	-145,5	-184,4	(XIII)
48	C.42		NHPh/Cl	R <sup>1</sup> =Ar, R <sup>3</sup> =Ph			-149,6	-100,6	-270,1	(XIII)
49	C.43	Vb	NH <sub>2</sub> /I	R <sup>2</sup> =Ar, R <sup>3</sup> =Me			-151,9	-107,3	-304,1	(XII)
50	C.44		S	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> =Ph	-181,6		-163,9	-102		(XIII)
51	C.45		S	R <sup>1</sup> =Me, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> =Ph	-200,9		-165,6	-100,9		(XIV)
52	C.46		S	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> =Ph, R <sup>3</sup> =Me	-186		-176,6	-102,5		(XIV)
53	C.47		S	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> =Me, R <sup>2</sup> =Ph	-205		-178,7	-100,8		(XIV)
54	C.48		SMe/I	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> =Ph	-191,9		-157,3	-98,2		(XIV)
55	A.27	Vc	NPh	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> =Ph, R <sup>2</sup> =H	-210,5		-170,9	-155,8	-235,7	(XIV)
56	A.28		NCH <sub>3</sub> Ph/I	R <sup>1</sup> = R <sup>3</sup> =Ph, R <sup>2</sup> =H	-203,6		-164,2	-123,3	-315,9	(XIV)
57	C.49		C(CN) <sub>2</sub>	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> =Ph	-204,9		-163,4	-122,1		(XIV)

<sup>XII</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, O. Staszewska, J. W. Wiench, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Khim. Get. Soedin.* (1996) 1581

<sup>XIII</sup> C. A. Montanari, J. P. B. Sandall, Y. Miyata, J. Miller, *J. Chem. Perkin Trans. 2* (1994) 2571

<sup>XIV</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Magn. Reson. Chem.* **33** (1995) 134





Rys. C.1 Przesunięcia chemiczne  $^{15}\text{N}$  NMR związków mezojonowych

Na pierwszy rzut oka rozkład przesunięć chemicznych na zamieszczonej „mapie” jest chaotyczny, widać jednak pewne domeny, na podstawie których można wskazać na następujące prawidłowości:

- **Sygnal atomu azotu N1 (■)** dla 1,3,4-triazoli (grupa Vc) występuje w zakresie od -180 do -210 ppm. Pojawienie się sąsiada - atomu azotu N2 - w 1,2,3-triazolach (gr. IVc) i tetrazolach (gr. I) powoduje przesunięcie tego sygnału o ok. 50 ppm w dół pola, zgodnie z regułą 3 dotyczącą przypisań sygnałów azotowych (patrz str. 23). Ogólnie zakres występowania sygnału N1 jest szeroki, od -130 do -210 ppm. Nie nakłada się jednak na inne zakresy w danej grupie związków, może być zatem wykorzystany do przypisań spektralnych i identyfikacji związku.

- **Sygnały atomu azotu N2 (●)** występują w dość szerokim zakresie, za to jednakowym dla wszystkich grup - od 0 do -50 ppm. Wyjątki stanowią 1,2,3-triazole (gr. IVc), tiatriazole i tiadiazole z azotową grupą egzocykliczną (związki nr C.13, C.16, C.19, A.23 i C.31), które mają przesunięcia mniejsze niż -50 ppm oraz oksatriazole z siarkową grupą egzocykliczną (związki C.22 i C.23), gdzie przesunięcia chemiczne są większe od zera. Zakres przesunięć chemicznych N2, podobnie jak zakres sygnałów N1, nie nakłada się na inne zakresy, poza wyjątkami omówionymi powyżej i może także służyć do przypisań spektralnych.

- Zakresy występowania **sygnałów atomu N3 (▲)** są wąskie w porównaniu do pozostałych, a wartości przesunięć chemicznych bardzo charakterystyczne dla danej grupy. Szczególnie w oksa- i tiatriazolach II i III zmiany przesunięć chemicznych są bardzo małe, około 15 ppm. Mimo to przypisanie sygnału na tej podstawie może być błędne, gdyż zakresy w poszczególnych grupach nakładają się na zakres sygnałów N4. Sygnały N3 w oksa- i tiatriazolach II i III są przesunięte w dół pola o około 50 ppm w stosunku do oksa- i tiadiazoli oraz triazoli (grupa IV), zgodnie z regułą 3. Trudno jednak wyjaśnić różnice przesunięć chemicznych sygnałów N3 między grupami II i III a tetrazolami I.

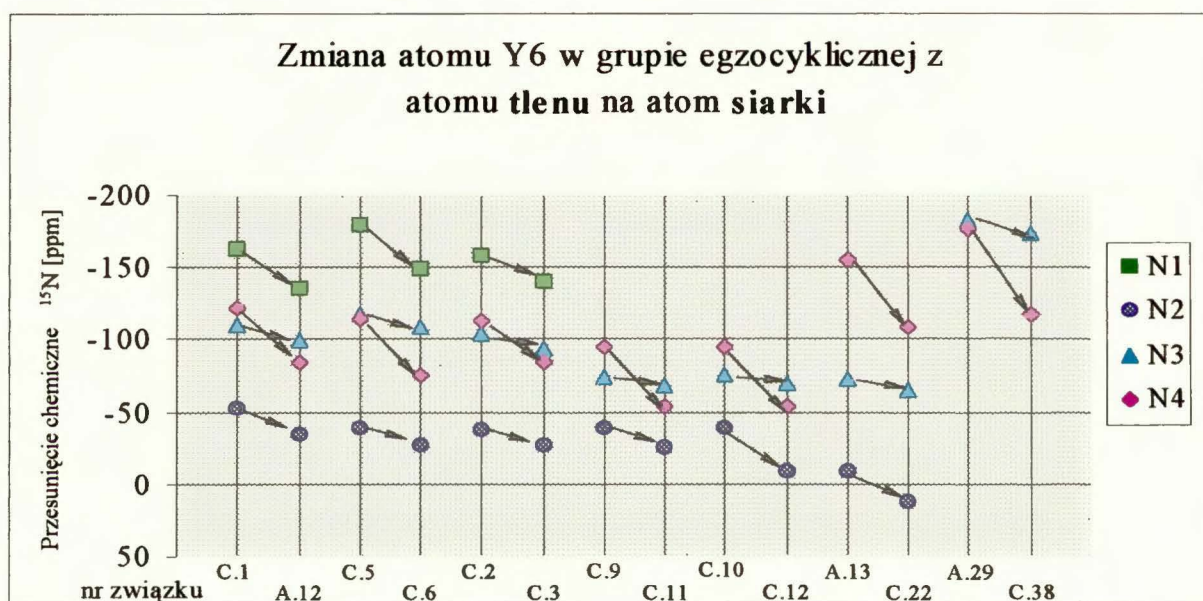
- **Sygnały atomów N4 (▼)** są najbardziej rozproszone, występują w zakresie od -50 ppm w tiatriazolach (grupa II) do -175 ppm w izosydnonie A.29 (grupa Va). Pewne regularności zaobserwować można tylko w tiatriazolach (grupa II) i 1,3,4-triazolach Vc.

- Zmiana podstawnika fenylowego na metylowy na atomie azotu N3 (ewentualnie N1) powoduje przesunięcie sygnału tego atomu w górę pola o ok. 10 ppm, a sąsiednich atomów azotu o 10 ppm w dół pola (porównaj związki C.1 z C.5, A.12 z C.6, A.29 z C.37, C.38 z C.39, C.44 z C.47 Tabela C.1).



azotu o 10 ppm w dół pola (porównaj związki C.1 z C.5, A.12 z C.6, A.29 z C.37, C.38 z C.39, C.44 z C.47 Tabela C.1).

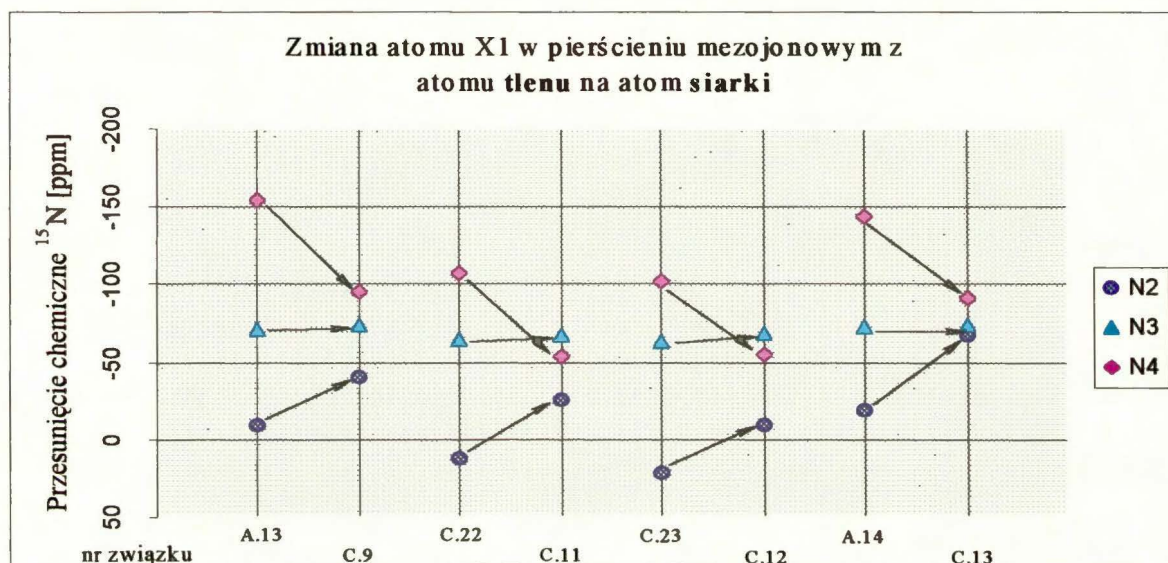
- Zamiana atomu **tlenu** w grupie egzocyklicznej na atom **siarki** (Rys. C.2) powoduje ten sam kierunek zmiany przesunięcia chemicznego dla wszystkich atomów azotu we wszystkich związkach.<sup>8</sup> Sygnały przesuwają się w dół pola, przy czym największe zmiany, rzędu 40 ppm, obserwuje się na atomie N4, a najmniejsze, rzędu 5-10 ppm na atomie N3. Stosunkowo dużą zmianę przesunięcia chemicznego, rzędu 15-20 ppm, obserwuje się na atomie azotu N2, odległym o taką samą liczbę wiązań od grupy egzocyklicznej jak atom N3.



Rys. C.2      W związkach C.1, C.5, C.2, C.9, C.10, A.13 i A.29      Y= O.  
                   W związkach A.12, C.6, C.3, C.11, C.12, C.22, C.38      Y= S.  
 Strzałki oznaczają kierunek zmiany przesunięcia chemicznego przy zmianie O6→S6.

<sup>8</sup> J. Jaźwiński, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **46** (1998) 79

- Inny wpływ na przesunięcia chemiczne jąder  $^{15}\text{N}$  w oksa- i tiatriazolach (gr. II i III) ma zamiana atomu **tlenu** na atom **siarki** w pierścieniu mezojonowym<sup>8,16</sup> (Rys C.3). Różnice są duże, przy czym sygnały N2 przesuwają się w górę pola o ok. 30 ppm natomiast sygnały N4 w dół pola o ok. 50 ppm. Położenie sygnałów N3 praktycznie nie zmienia się.



Rys. C.3 W związkach A.13, C.22, C.23 i A.14 Y= O.

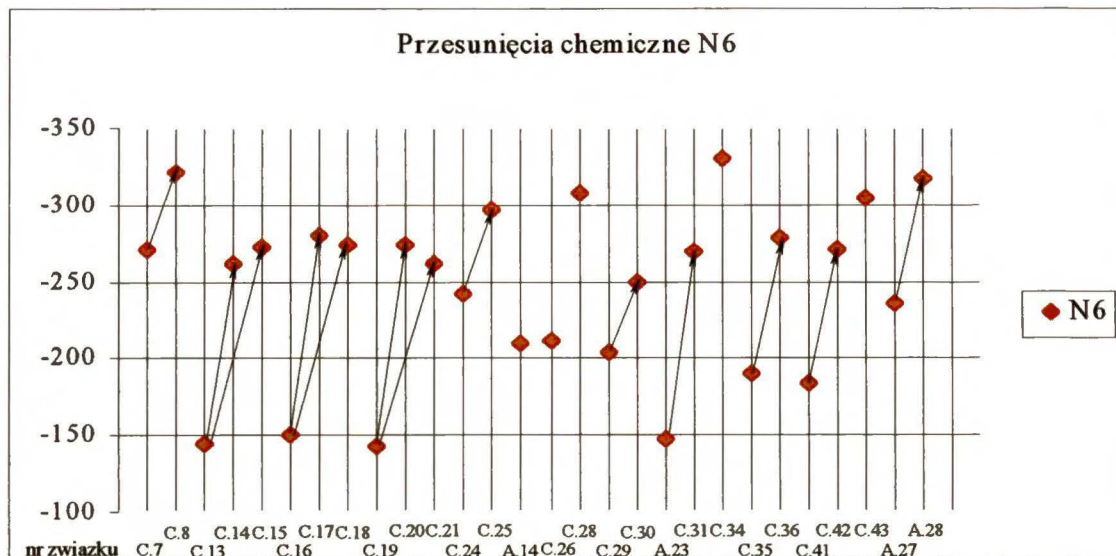
W związkach C.9, C.11, C.12 i C.13 Y= S.

Strzałki oznaczają kierunek zmiany przesunięcia chemicznego przy zmianie O1→S1.

- Sygnały atomów azotu w grupie egzocyklicznej leżą w szerokim zakresie od -140 do -270 ppm w wolnych związkach, oraz od -250 do -330 ppm w związkach protonowanych lub alkiłowanych. Protonowanie lub alkiłowanie powoduje przesunięcie sygnału N6 w górę pola o około 100 ppm - gdy grupą egzocykliczną jest NPh lub NCSR i o około 50 ppm - gdy grupą egzocykliczną jest NH lub NCOCH<sub>3</sub>. Tak duże zmiany przesunięcia chemicznego są dowodem na to, że miejscem protonowania (alkiłowania) jest zawsze grupa egzocykliczna.<sup>9</sup>

<sup>9</sup> L. Stefaniak, *Wiad. Chem.* **49** (1995) 653





Rys. C.4 C.7, C.13, C.16, C.24, A.14, C.26, C.29, A.23, C.35, C.41, A.27 – wolne związki  
 C.14, C.17, C.20, C.25, C.28, C.30, C.31, C.34, C.36, C.42, C.43 – sole  
 C.15, C.18, C.21, A.28 – pochodne alkilowe

Strzałki oznaczają kierunek zmian przesunięcia chemicznego wynikający z protonowania lub alkilowania na egzocyklicznym atomie N6

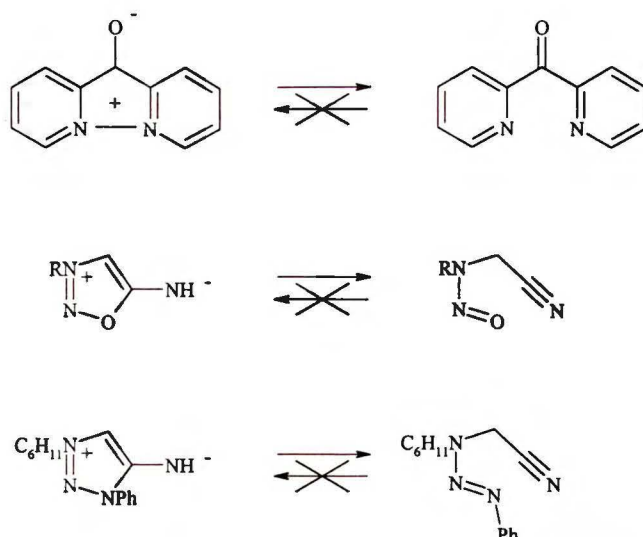
- Protonowanie (alkilowanie) atomu egzocyklicznego zmienia przesunięcia chemiczne sygnałów N4 i N2 o około 30 ppm, przy czym zmianę położenia sygnału atomu N4 można tłumaczyć zmianą otoczenia w bezpośrednim sąsiedztwie tego atomu, natomiast zmiana położenia sygnału atomu N2, dalekiego od centrum reakcji, jest niewyjaśniona.

Przesunięcia chemiczne  $^{15}\text{N}$  mogą być pomocne w rozwiązaniu kwestii istnienia równowagi między strukturą otwartołańcuchową a cykliczną mezojonową. Struktury takie są teoretycznie możliwe (Rys. C.5), a dane na temat przegrupowań niektórych związków wydają się świadczyć o ich udziale w różnych reakcjach.<sup>9</sup> Tautomery łańcuchowe różniłyby się drastycznie przesunięciami chemicznymi od struktur pierścieniowych. W widmach NMR nie obserwuje się żadnych dodatkowych sygnałów, co może świadczyć o co najwyżej znikomo małym udziale mezojonowych struktur otwartołańcuchowych lub też o bardzo szybkiej wymianie między dwoma tautomerami. Znane są przykłady związków, które nie występują w postaci struktury mezojonowej i można je obserwować wyłącznie jako niemezojonowe związki otwartołańcuchowe (Rys. C.5).<sup>10,11,12</sup> Dotychczas jednak nie zaobserwowano przykładu istnienia równowagi obu form.

<sup>10</sup> W. Koźmiński, J. Jazwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Pol. J. Chem.* **68** (1994) 2143

<sup>11</sup> L. Stefaniak, *Tetrahedron* **33** (1977) 2571

<sup>12</sup> W. Bocian, *Praca doktorska IChO PAN Warszawa* 1996



Rys. C.5 Struktury mezojonowe i otwartołańcuchowe

### Rezonans magnetyczny jąder $^{14}\text{N}$

Bardzo cennym uzupełnieniem informacji płynących z widm  $^{15}\text{N}$  NMR są widma rezonansu  $^{14}\text{N}$ . Zawartość izotopu  $^{14}\text{N}$  wynosi 99.63%, co przy spinie równym 1, nie nastęcza trudności w rejestracji widma, ale sygnały są zwykle szerokie, rzędu nawet kilku tysięcy Hz.

W przypadku związków mezojonowych, szerokość połówkowa sygnału, która zależy odwrotnie proporcjonalnie od czasu relaksacji, niesie bardzo istotną informację o ewentualnej lokalizacji ładunku dodatniego.<sup>9</sup> W przypadku jąder o spinie większym niż 1/2 o mechanizmie relaksacji zwykle decyduje relaksacja kwadrupolowa.<sup>1</sup> Ta zależy od momentu kwadrupolowego jądra, gradientu pola elektrycznego wokół jądra, stopnia asymetrii tego pola i od czasu korelacji cząsteczki. Im mniejszy gradient pola elektrycznego (mniejsza gęstość elektronowa) tym relaksacja kwadrupolowa jest mniej wydajna i tym samym szerokość połówkowa sygnału mniejsza. Ponieważ cząsteczki związku mezojonowego są małe, można przyjąć, że czas korelacji jest taki sam dla wszystkich atomów cząsteczki. Przy takim założeniu uprawnione jest porównywanie szerokości połówkowych sygnałów azotowych jako miary lokalizacji lub delokalizacji ładunku dodatniego w pierścieniu.<sup>9</sup> Wnioski są czysto jakościowe i przy ich interpretacji należy zachować ostrożność. Porównywać można jedynie szerokości sygnałów w tej samej cząsteczce, mierzone w czasie tego samego eksperymentu, ponieważ rozpuszczalnik, temperatura i stężenie mają wpływ na szerokość sygnału.



Widma rezonansu  $^{14}\text{N}$  rejestrowane były dla większości związków mezojonowych badanych w zespole Prof. Stefaniaka.<sup>13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25</sup> Dla tetrazoli typu A (grupa I), tiatriazoli (II), oksatriazoli (III), 1,2,3-oksadiazoli (IVa), 1,2,3-triazoli (IVc), izosydnonów (Va) i izotiosydnonów (Vb) rejestrowano bądź tylko jeden sygnał, bądź przy większej liczbie sygnałów, jeden szczególnie wąski. Sygnał ten odpowiada atomowi azotu N3 i na tej podstawie przypisuje mu się lokalizację ładunku dodatniego. W przypadku 1,3,4-triazoli (Vc) sygnały odpowiadające atomom N1 i N3 miały porównywalne szerokości połówkowe i na tej podstawie postulowano delokalizację ładunku dodatniego w obrębie pierścienia mezojonowego.<sup>21</sup>

Należy zwrócić uwagę na to, że wnioskowanie o lokalizacji ładunku dodatniego staje się tym bardziej ryzykowne im mniej atomów azotu jest w pierścieniu mezojonowym. W przypadku tetrazoli bowiem porównywane są ze sobą szerokości czterech sygnałów, natomiast w diazolah rezonans  $^{14}\text{N}$  NMR wnosi informacje tylko o dwóch atomach azotu, podczas gdy o pozostałych atomach w pierścieniu brak jest tego typu informacji.

### Rezonans azotowy - Podsumowanie

- Na podstawie rezonansu  $^{15}\text{N}$  NMR potwierdzono cykliczną budowę związków mezojonowych w roztworze i w ciele stałym (wykorzystano w tym celu również metodę CP/MAS NMR, patrz str. 53)

- Określono grupę egzocykliczną jako miejsce protonowania lub alkilowania związków, pośrednio przypisując w ten sposób lokalizację ładunku ujemnego w grupie egzocyklicznej.

- Określono „czułość” przesunięć chemicznych jąder azotu w pierścieniu na zmiany zachodzące w pierścieniu mezojonowym lub w grupie egzocyklicznej. Najbardziej wrażliwe są sygnały N2 i N4, przy czym zamiana atomu tlenu na atom siarki w grupie egzocyklicznej

<sup>13</sup> L. Stefaniak, *Tetrahedron*, **33** (1977) 2571

<sup>14</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, G.A. Webb, *Bull. Pol. Ac. Chem.*, **29** (1981) 497

<sup>15</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, **26** (1988) 1012

<sup>16</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Bull. Pol. Ac. Chem.*, **39** (1991) 265

<sup>17</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Magn. Reson. Chem.*, **31** (1993) 447

<sup>18</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak and G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, **32** (1994) 284

<sup>19</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak and G.A. Webb, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1994) 1327

<sup>20</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, and G.A. Webb, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, (1994) 1467

<sup>21</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, and G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, **33** (1995) 134

<sup>22</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, and L. Stefaniak, *Pol. J. Chem.*, **69** (1995) 85

<sup>23</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, and G.A. Webb, *Khim. Get. Soedin.*, (1995) 1260

<sup>24</sup> W. Bocian, J.W. Wiench, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, **34** (1996) 453

<sup>25</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, O. Staszewska, J.W. Wiench, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Khim. Get. Soedin.*, (1996) 1581



powoduje przesunięcie sygnałów N2 i N4 w dół pola, podczas gdy taka sama zamiana w pierścieniu powoduje przesunięcie sygnałów w przeciwnych kierunkach: N2 w górę pola, a N4 w dół pola.

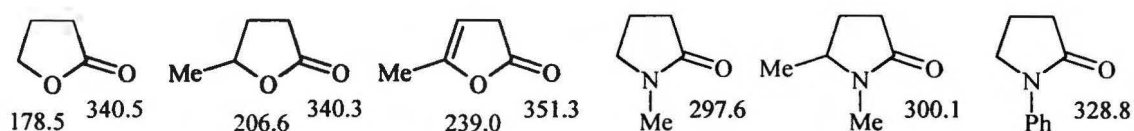
- Na podstawie rezonansu  $^{14}\text{N}$  stwierdzono lokalizację ładunku dodatniego na atomie N3 dla większości związków mezojonowych typu A; wyjątki stanowią 1,3,4-triazole i 3-tia-1,2,4-triazol.

- Metodami NMR nie stwierdzono obecności struktur otwartołańcuchowych będących w równowadze z formami pierścieniowymi.

### Rezonans $^{17}\text{O}$ NMR

Rezonans  $^{17}\text{O}$  NMR może być cennym narzędziem służącym do charakterystyki związków mezojonowych. Wartości przesunięć chemicznych niosą informację o gęstości elektronowej wokół atomu tlenu i pozwalają odróżnić wiązania pojedyncze od podwójnych.<sup>26,27</sup> Atomy tlenu związane wiązaniem podwójnym dają przesunięcia chemiczne: 550-580 ppm dla aldehydów i ketonów, 360 ppm dla kwasów karboksylowych, 300 ppm dla karboksamidów.<sup>28</sup> Najbardziej przesłaniane są silnie spolaryzowane grupy karbonylowe w cyklopropanonach, ich przesunięcie wynosi około 240 ppm.<sup>28</sup> Atomy tlenu w alkoholach i eterach dają przesunięcia w zakresie -50 do +100 ppm.<sup>27</sup>

Fragment cząsteczki związku mezojonowego zawierający atomy tlenu w pozycji 1 i/lub w grupie egzocyklicznej porównać można, pod względem budowy, do pięcioczłonowych laktonów lub laktamów (Rys. C.6).<sup>29</sup>



Rys. C.6 Wybrane przykłady przesunięć chemicznych  $^{17}\text{O}$  NMR [ppm] laktonów i laktamów.

<sup>26</sup> M. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider, H. Dahn, *Helv. Chim. Acta*, **44** (1961), 865

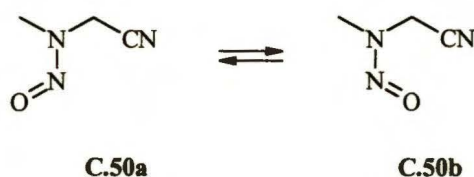
<sup>27</sup> J.-P. Kintzinger, „*NMR, Basic Principles and progress*” **17** (1981) 14

<sup>28</sup> H. Dahn, M.N. Ung-Troung, *Helv. Chim. Acta*, **70** (1987), 2130

<sup>29</sup> D. W. Boykin, *Heterocycles* **29** (1989) 301, 307

Jak pokazano wcześniej wiązanie egzocykliczne z atomem tlenu C5-O6 ma długość charakterystyczną dla wiązania karbonylowego (patrz str. 15).<sup>30,31,32,33,34,35</sup> Również charakterystyczne pasma w podczerwieni w zakresie 1740-1760 cm<sup>-1</sup> wskazują na podwójny charakter wiązania egzocyklicznego C-O.<sup>36</sup> Porównując związki mezojonowe z laktonami należałoby spodziewać się sygnału tlenowego grupy egzocyklicznej około 300-350 ppm. Atom tlenu z pierścienia mezojonowego powinien dawać sygnał w zakresie 170-240 ppm, jeśli nie sąsiaduje z heteroatomem.

Pierwszymi związkami mezojonowymi badanymi za pomocą rezonansu tlenowego były sydnony i sydnoniminy oraz struktury otwartołańcuchowe wolnej sydnoniminy (Rys. C.7).<sup>37</sup>



Rys. C.7 Przesunięcia chemiczne <sup>17</sup>O NMR izomerów sydnoniminy: 696 i 705 ppm

Zarejestrowanie dwóch sygnałów tlenowych świadczy o istnieniu wolnej sydnoniminy C.50 w postaci dwóch izomerów. Bardzo duże wartości przesunięć chemicznych są charakterystyczne dla grup N-nitrozowych i potwierdzają łańcuchową, niemezojonową budowę tych izomerów.

Bardzo dokładną analizę przesunięć tlenowych dla wybranych mezojonowych i kilku heteroaromatycznych związków przeprowadził Dahn i Ung-Troung (Rys. C.8).<sup>38</sup>

Dahn i Ung-Troung<sup>38</sup> potwierdzili wcześniejsze<sup>39,40</sup> przypisania sygnałów tlenowych dla N-metylosydnonu C.27 (387 i 232 ppm) mierząc przesunięcia chemiczne związków znaczonego izotopem <sup>17</sup>O. Wbrew uproszczonej zasadzie interpretacji widm NMR, która sugeruje, iż sygnał atomu tlenu typu karbonylowego powinien występować w niższym polu niż sygnał atomu tlenu typu eterowego,<sup>27</sup> sygnały te zostały przypisane odwrotnie tzn. sygnał

<sup>30</sup> T. J. King, P. N. Preston, J. S. Suffolk, K. Turnbull, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1979), 1751

<sup>31</sup> A. Awadallah, P. Rademacher, R. Boese, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 636

<sup>32</sup> T. Ottersen, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 799

<sup>33</sup> H. Barnighausen, F. Jellinek, J. Hunnik, A. Vos, *Acta Cryst.* **16** (1963) 471

<sup>34</sup> G. V. Boyd, C. G. Davies, J. D. Donaldson, J. Silver, P. H. Wright, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1975) 1280

<sup>35</sup> G. D. Andreetti, *Gazz. Chim. Ital.* **102** (1972) 23

<sup>36</sup> M. Ohta, H. Kato, „*Nonbenzoic Aromatics*”, Ed. J. P. Snyder, Acad. Press, New York, 1969, str. 117

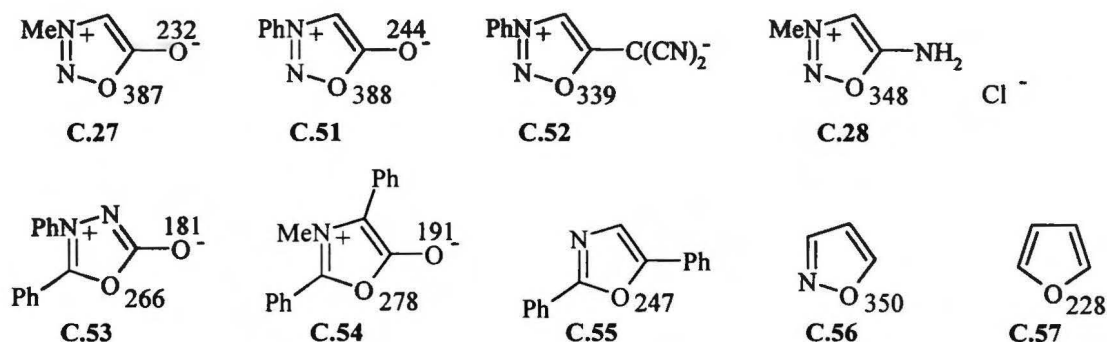
<sup>37</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, J. D. Roberts, *Spectr. Int. J.* **2** (1983) 178

<sup>38</sup> H. Dahn, M.N. Ung-Troung, *Helv. Chim. Acta*, **71** (1988) 241

<sup>39</sup> J.-P. Kintzinger, T. T. Nguyen, *Org. Magn. Reson.* **13** (1980) 464

<sup>40</sup> S. Tanaka, M. Yokoi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56** (1983) 2198

przy 387 ppm przypisano atomowi tlenu O1, a sygnał przy 232 ppm tlenowej grupie egzocyklicznej.



Rys. C.8 Przesunięcia chemiczne  $^{17}\text{O}$  NMR [ppm] związków badanych przez Dahn'a i Ung-Troung'a<sup>38</sup>

W celu sprawdzenia zmienności przesunięć chemicznych  $^{17}\text{O}$  zbadano również izosydnon C.53 i muchnon C.54 oraz sydnoniminę C.28 i oksadiazol z węglową grupą egzocykliczną C.52.<sup>38</sup> W przypadku muchnonu C.54 przypisano sygnały stosując selektywne znaczenie  $^{17}\text{O}$  i przeniesiono rozumowanie na izosydnon C.53.

Sygnał pierścieniowego atomu tlenu O1 występuje w niższym polu gdy atomem sąsiednim jest atom azotu (związki C.27 i C.51) a nie atom węgla (związki C.53 i C.54). Efekt ten występuje również gdy porównać przesunięcia chemiczne izoksazolu C.56 (350 ppm)<sup>41</sup> i furanu C.57 (228 ppm).<sup>42</sup> Rozdzielenie ładunków ma mały wpływ na położenie sygnału tlenu pierścieniowego, różnice przesunięć między izosydnonem C.53 i muchnonem C.54 (266 i 278 ppm) a oksazolem C.55 (247 ppm) są rzędu 20-30 ppm, a między sydnonami C.27, C.51 i izoksazolem C.56 rzędu 40 ppm. Obecność atomu azotu w pozycji  $\beta$  również nie zmienia w sposób istotny przesunięć chemicznych O1: różnica między oksazolem C.55 a furanem C.57 wynosi ok. 20 ppm, a między izosydnonem C.53 i muchnonem C.54 tylko 10 ppm. Charakter grupy egzocyklicznej (O, N, C) i rodzaj podstawnika na atomie N3 także nie zmieniają znacząco przesunięć tlenowych. Pod względem „niewrażliwości” na zmiany podstawników w cząsteczce, związki mezojonowe zachowują się podobnie do furanu, którego zakres zmian w zależności od podstawników wynosi 220-250 ppm.<sup>43</sup>

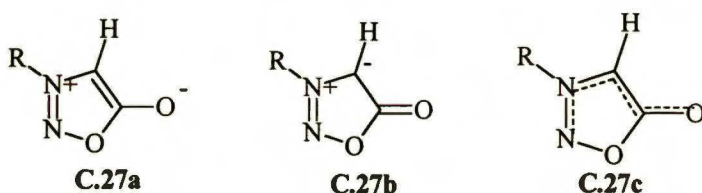
<sup>41</sup> S. Chimichi, R. Nosi, F. De Sio, *Org. Magn. Reson.* **22** (1984)

<sup>42</sup> J. P. Kintzinger, C. Delseth, T. T. Nguyen, *Tetrahedron* **36** (1980)

<sup>43</sup> E. L. Clennan, M. E. Mehrshelk-Mohammadi, *Magn. Reson. Chem.* **23** (1985)



Sygnały atomów tlenu w grupie egzocyklicznej (związki C.27, C.51, C.53, C.54) występują w dużo wyższym polu (180-240 ppm) niż sygnały grup karbonylowych (300-350 ppm).<sup>27</sup> Tego rzędu przesunięcia były natomiast obserwowane w enolanach: 137 ppm dla PhC(O<sup>-</sup>)=CHMe, 158 ppm dla PhO<sup>-</sup>, 210 ppm dla p-NO<sub>2</sub>-PhO<sup>-</sup>.<sup>28</sup> Dahn i Troung<sup>38</sup> twierdzą, że jakkolwiek trudno jest ocenić wpływ pierścieniowego atomu tlenu na przesunięcie chemiczne atomu tlenu egzocyklicznego, to jednak uzyskane przesunięcia lepiej pasują do formuły sydnonu C.27c niż C.27a czy b (Rys. C.8).

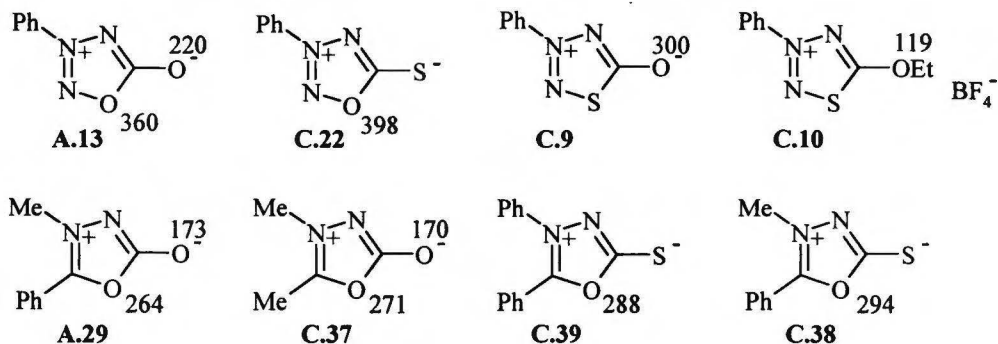


Rys. C.8 Struktury proponowane dla sydnonu C.27

Zauważyli oni również, że położenie sygnału atomu tlenu w grupie egzocyklicznej jest bardziej wrażliwe na zmianę podstawnika na atomie N3 niż sygnał atomu tlenu O1 (porównaj C.27 i C.51) oraz, że zamiana atomu węgla w pozycji 2 na atom azotu (muchnon C.54 → sydnon C.27) powoduje, oprócz oczywistej zmiany przesunięcia chemicznego O1 rzędu 100 ppm, znaczącą zmianę przesunięcia sygnału O6 o około 50 ppm. Na tej podstawie potwierdzają oni poprawność proponowanego wcześniej wzoru sydnonu C.27c.<sup>44</sup> Uwzględnia on pojedynczy charakter wiązań z udziałem atomu tlenu O1 i zbliżony do podwójnego charakter wiązania egzocyklicznego oraz wcześniej opisane spostrzeżenia. Tym samym wyklucza aromatyczny charakter pierścienia mezojonowego sydnonu.

<sup>44</sup>M. Barber, S. J. Broadbent, J. A. Connor, M.F. Guest, I. H. Hillier, H. J. Puxley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1972) 1517

Rezonans jąder tlenu  $^{17}\text{O}$  był wykorzystywany w zespole Prof. Stefaniaka do badania oksa- i tiazoli<sup>45,46</sup> oraz izosydnonów<sup>47</sup> (Rys. C.9).



Rys. C.9 Przesunięcia chemiczne  $^{17}\text{O}$  NMR mezojonowych oksa- i tiazoli oraz izosydnonów

Przypisań sygnałów tlenowych dokonano na podstawie porównania związków zawierających dwa atomy tlenu z odpowiednikami mającymi tlen tylko w pozycji 1 lub tylko w grupie egzocyklicznej. Autorzy podkreślają nietypową wartość przesunięć chemicznych atomu tlenu egzocyklicznego przypisując ją przesłaniającemu działaniu ładunku ujemnego zlokalizowanego na atomie tlenu. Alkilownie egzocyklicznego atomu tlenu, które powoduje wydłużenie wiązania, przesunęła sygnał atomu tlenu w kierunku wyższego pola o ok. 100 ppm. Z porównania przesunięć w związkach A.29 i C.37 oraz C.39 i C.38 widać, że zmiana podstawnika na atomie C2 i N3 nieznacznie wpływa na położenie sygnału. Zamiana egzocyklicznego atomu tlenu na atom siarki powoduje przesunięcie sygnału tlenu pierścieniowego O1 w dół pola do 30 ppm (porównaj A.29 i C.38 oraz A.13 i C.22), podobnie jak sygnałów azotowych (patrz str. 28). Uzyskane przesunięcia dobrze zgadzają się z wynikami publikowanymi w pracy Dahn'a i Ung-Troung'a.<sup>38</sup> Wyjątkiem jest związek C.9, dla którego przesunięcie tlenowe zbliżone jest do zakresu charakterystycznego dla laktonów tj. około 350 ppm.<sup>29</sup>

<sup>45</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **39** (1991) 265

<sup>46</sup> J. Jaźwiński, O. Staszewska, P. Staszewski, L. Stefaniak, J. W. Wiench, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **475** (1999) 181

<sup>47</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, O. Staszewska, J. W. Wiench, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Khim. Get. Soedin.* (1996) 1581

## D. Stałe sprzężenia spinowo-spinowego

Sprzężenia spinowo-spinowe przenoszone są przez elektrony wiązań. Dostarczają ważnych informacji o budowie cząsteczek, ponieważ wartości stałych sprzężenia  $J$  zależą od liczby wiązań rozdzielających sprzężone jądra, od konfiguracji elektronów i układu przestrzennego wiązań.

Wiele typów stałych sprzężenia wykazuje dobrze zdefiniowaną zależność od kątów dwuściennych będąc cennym źródłem informacji strukturalnej. Taka zależność jest szczególnie istotna dla stałych sprzężenia przez trzy wiązania chemiczne  $^3J$  znanej jako równanie Karplusa.

Trudniejsze w interpretacji są stałe sprzężenia z udziałem jąder innych niż protony, np.  $^nJ(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ ,  $^nJ(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ ,  $^nJ(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ . Liczba danych eksperymentalnych jest stosunkowo niewielka w porównaniu do stałych sprzężenia z udziałem protonu. Pomiar stałej sprzężenia  $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$  wymaga zastosowania czasochłonnej techniki INADEQUATE. Pomiar stałej sprzężenia  $^{15}\text{N}-^{13}\text{C}$  czy  $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$  wymaga syntezy związków znaczonych izotopem  $^{15}\text{N}$  lub  $^{13}\text{C}$ . W interpretacji tego typu stałych sprzężenia często niezbędna jest znajomość nie tylko absolutnej wartości stałej, lecz także jej znaku, co stanowi niekiedy utrudnienie.

### *Stałe sprzężenia $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ przez jedno wiązanie $^1J(\text{CC})$*

Głównymi czynnikami wpływającymi na wielkość stałej sprzężenia  $^1J(\text{CC})$  są:<sup>1</sup>

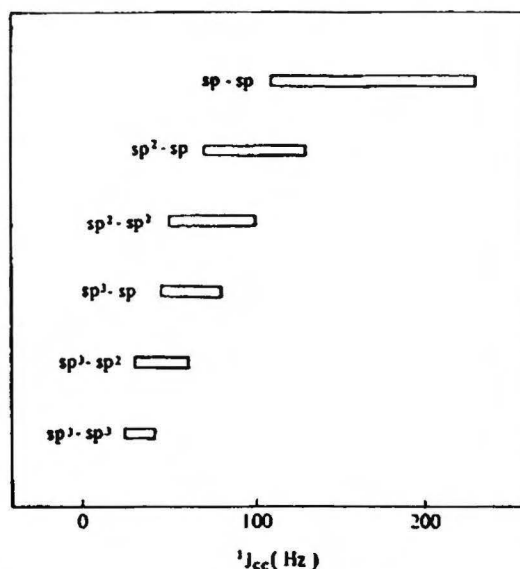
- hybrydyzacja orbitali atomowych sprzężonych atomów węgla
- elektroujemność podstawników
- położenie wolnej pary elektronowej względem wiązania C-C
- efekty steryczne
- rozpuszczalnik, temperatura, stężenie

---

<sup>1</sup> L. B. Krivdin, G. A. Kalabin, *Prog. NMR Spectrosc.* **21** (1989) 293



**Hybrydyzacja** jest parametrem decydującym o wartości stałej sprzężenia.  $^1J_{CC}$  rośnie wraz ze wzrostem procentowego udziału charakteru *s* w wiązaniu C-C<sup>2</sup> (Rys. obok, za Krivdin, Kalabin).<sup>1</sup> Wartość  $^1J_{CC}$  dobrze koreluje z procentowym udziałem charakterów *s* tylko wtedy gdy układ nie jest zaburzony wpływem podstawnika zawierającego heteroatomy lub oddziaływaniem z wolną parą elektronową.<sup>1</sup> Wykorzystanie wartości  $^1J_{CC}$  w celu oszacowania charakteru *s* wiązania musi być zatem szczególnie ostrożne w przypadku związków zawierających heteroatomy.<sup>1</sup>



**Elektroujemność** podstawników jest drugim ważnym czynnikiem wpływającym na wartość  $^1J(CC)$ .<sup>2</sup> Stała sprzężenia  $^1J_{CC}$  rośnie wraz ze wzrostem elektroujemności podstawników,<sup>3</sup> tym silniej im większy jest charakter *s* rozpatrywanego wiązania.<sup>1</sup> Stała sprzężenia przez pojedyncze wiązanie jest mało wrażliwa na wpływ podstawników. Sprzężenie przenoszone przez zlokalizowane podwójne wiązanie oraz sprzężenia w układach aromatycznych są znacznie bardziej czułe na wpływ podstawników. Zakres zmian wynosi około 60 Hz (55÷111 Hz) dla związków z podwójnym wiązaniem i około 25 Hz (50÷75 Hz) dla pochodnych benzenowych.<sup>1</sup> Wpływ podstawników na wartości stałej sprzężenia  $^1J_{CC}$  w układach heterocyklicznych był badany tylko w niewielkim stopniu. Zagadnieniem tym zajmowała się m.in. Kamińska-Trela i współpracownicy na przykładzie pochodnych pirydyny i N-tlenków pirydyny.<sup>4</sup> Efekt podstawnikowy maleje wraz ze wzrostem odległości od rozpatrywanego wiązania.<sup>4</sup> Wpływ podstawników odległych od rozpatrywanego wiązania C-C o więcej niż jedno wiązanie może być pominięty,<sup>1</sup> zatem w zależnościach  $^1J_{CC}$  względem elektroujemności uwzględnia się tylko pierwsze atomy w podstawnikach przy wiązaniu C-C.<sup>5</sup>

<sup>2</sup> K. Kamińska-Trela, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **30** (1995) 131

<sup>3</sup> K. Kamińska-Trela, L. Kania, J. Sitkowski, Ł. Kaczmarek, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1995) 1617

<sup>4</sup> K. Kamińska-Trela, L. Kania, A. Dąbrowski, *Materiały XXX Ogólnopolskiego Seminarium nt. NMR i jego zastosowań*, Kraków 1997

<sup>5</sup> L. B. Krivdin, V. V. Shcherbacov, G. A. Kalabin, *Zh. Org. Khim.* **23** (1987) 2070

**Wolna para elektronowa** zlokalizowana na heteroatomie wpływa na wartość stałej sprzężenia  $^1J_{CC}$  w zależności od jej orientacji względem rozpatrywanego wiązania (*Rys. obok*).<sup>6,7</sup> Jeśli wolna para jest w położeniu *cis* względem wiązania C-C to stała sprzężenia jest większa niż gdyby wolna para była w położeniu *trans*. Protonowanie angażujące wolną parę elektronową wyrównuje wartości stałych sprzężenia  $^1J_{CC}$ .<sup>1</sup>

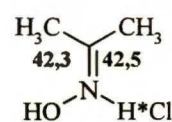
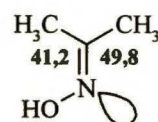
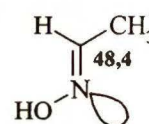
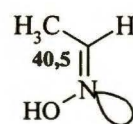
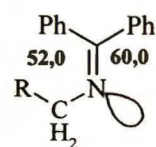
Różnice w wartościach  $^1J_{CC}$ , wynikające z położenia wolnej pary, mogą być wykorzystane do określenia tautomerii prototropowej, określenia miejsca protonowania lub alkilowania, do badania konformacji, odróżniania izomerów *E* i *Z*.

**Efekty steryczne.** Stała sprzężenia  $^1J_{CC}$  jest czuła na zmiany kąta walencyjnego  $^{13}C$ - $^{13}C$ -C ponieważ wpływają one na charakter *s* zhybrydyzowanego wiązania.<sup>1</sup> Zmiany mogą być znaczące, np. zwiększenie kąta walencyjnego  $^{13}C$ - $^{13}C$ -C od 60 do 120° w modelowych węglowodorach zwiększa stałą sprzężenia  $^1J_{CC}$  od 13 do 35 Hz.<sup>8</sup>

**Efekt rozpuszczalnika, temperatury, stężenia.** Czynniki te mogą wpływać na wartość stałej sprzężenia poprzez:<sup>9</sup>

- zmianę konformacji cząsteczki
- zmianę rozmieszczenia elektronów w wyniku oddziaływań specyficznych

Jeśli zmiana rozpuszczalnika, temperatury czy stężenia nie powoduje takich efektów to stała sprzężenia  $^1J_{CC}$  praktycznie od nich nie zależy. Pozwala to na porównywanie i interpretację stałych sprzężenia bez względu na warunki pomiarowe.<sup>1</sup>



<sup>6</sup> A. A. Castolo, M. A. Paz-Sandoval, R. Contreras, *Magn. Reson. Chem.* **30** (1992) 520

<sup>7</sup> V. Wray, *Prog. NMR Spectrosc.* **13** (1979) 177

<sup>8</sup> M. Pomerantz, S. Bittner, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 7

<sup>9</sup> M. Barfield, M. D. Johnston, *Chem. Rev.* **73** (1973) 53

### Stała sprzężenia przez jedno wiązanie $^1J_{CC}$ a charakter wiązania C-C

Stała sprzężenia  $^1J(CC)$  zależy od udziału charakteru  $s$  w wiązaniu C-C i rośnie w szeregu hybrydyzacji od  $sp^3-sp^3$  do  $sp-sp$  (porównaj str. 39)<sup>1,2</sup> tak jak i rzędy wiązań od pojedynczego do potrójnego. Intuicyjnie zrozumiałe jest więc poszukiwanie zależności między wartością stałej sprzężenia  $^1J(CC)$  a długością wiązania C-C. Takie zależności zostały znalezione przez Günthera i Herriga<sup>10</sup> w postaci dwóch równań:

$$^1J(CC) = -167 r_{CC} + 294 \text{ dla hybrydyzacji } sp^3-sp^3, sp^3-sp^2, sp^2-sp^2$$

$$^1J(CC) = -571 r_{CC} + 855 \text{ dla hybrydyzacji } sp^3-sp, sp^2-sp, sp-sp, \text{ gdzie } r_{CC} - \text{długość wiązania.}$$

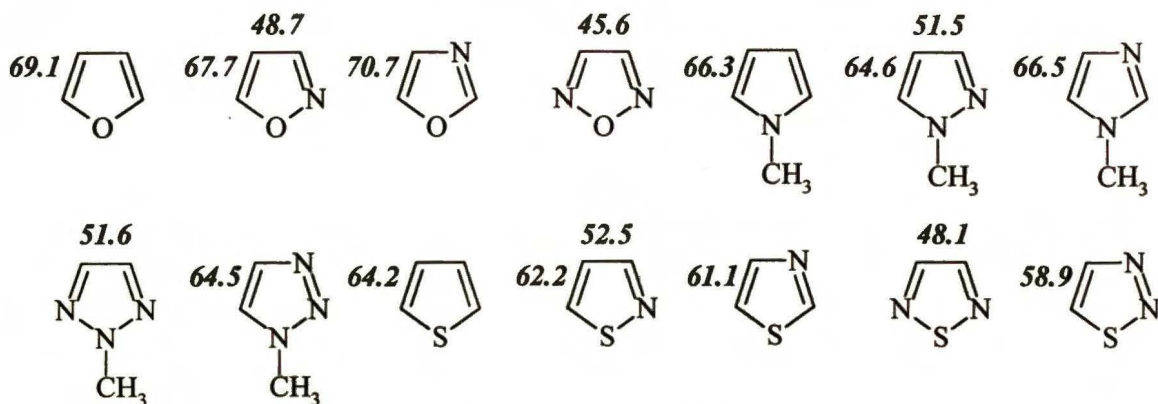
Równania korelacyjne pokazują jednak tylko ogólny trend i nie mogą być użyte do wyznaczania długości wiązań. Korelacje  $^1J(CC)-r_{CC}$  znalezione zostały również dla innych związków<sup>11</sup>, jednak zawsze dotyczyły przykładów kiedy stała sprzężenia  $^1J_{CC}$  nie była zaburzona żadnymi czynnikami jak wpływ wolnej pary elektronowej czy elektroujemność podstawników.

W literaturze można znaleźć tylko nieliczne dane dotyczące stałych sprzężenia węgiel-węgiel w pięcioczłonowych związkach heterocyklicznych zbliżonych budową do związków mezojonowych. Witanowski i Biedrzycka<sup>12</sup> zajmowali się problemem czy można na podstawie wartości  $^1J_{CC}$  odróżnić wiązania formalnie pojedyncze od formalnie podwójnych w wybranych związkach heteroaromatycznych. Na taki podział wskazują dane spektroskopii mikrofalowej i rentgenograficzne. Wtórny zagadnieniem było sprawdzenie czy istnieje zależność między stałą sprzężenia  $^1J_{CC}$  a długością wiązania. Porównali oni stałe sprzężenia dla 14 związków heteroaromatycznych (*Rys. D.1*), zawierających atomy azotu, siarki i tlenu.

<sup>10</sup> H. Günther, W. Herrig, *Chem. Ber.* **106** (1973) 3932

<sup>11</sup> C. J. Unkefer, R. E. London, T. W. Whaley, G. H. Daub, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 733

<sup>12</sup> M. Witanowski, Z. Biedrzycka, *Magn. Reson. Chem.* **32** (1994) 62



Rys.D.1 Stałe sprzężenia  $^1J_{CC}$  [Hz] dla wybranych związków heteroaromatycznych<sup>12</sup>

Uzyskane wartości wyraźnie dzielą się na dwie grupy: odpowiadające wiązaniom pojedynczym - ich wartości leżą w przedziale 45.6 do 52.5 Hz oraz odpowiadające wiązaniom podwójnym - wartości w zakresie 58.9 do 70.7 Hz. Stała sprzężenia dla benzenu wynosi 56.0 Hz<sup>1</sup> i leży między podanymi przedziałami, które nie nakładają się na siebie. Wartość  $^1J_{CC}$  okazała się zatem dobrym parametrem odróżniającym charakter wiązania w omawianych heteroaromatycznych związkach. Uzyskane dane, porównane z długościami wiązań, ułożyły się w dwa klastery, wewnątrz których nie obserwowano korelacji z długościami wiązań. Obliczono średnie odchylenia wartości  $^1J_{CC}$  od wartości uzyskanej dla benzenu i na tej podstawie uszeregowano badane związki w sekwencji wzrastającej aromatyczności.<sup>12</sup> Powstały w ten sposób kierunek zmian aromatyczności jest w zasadzie zgodny ze skalą Birda.<sup>13</sup>

Stałe sprzężenia węgiel-węgiel były używane do oceny charakteru wiązań w związkach mezojonowych.<sup>14,15,16</sup> Duże wartości stałych sprzężenia  $^1J(C4-C5) \approx 80$  Hz, charakterystyczne dla zakresu wiązań podwójnych (Rys. D.2),<sup>16</sup> były argumentem przemawiającym za strukturą sydnonów z częściowo podwójnymi wiązaniami N2-N3 i C4-C5.

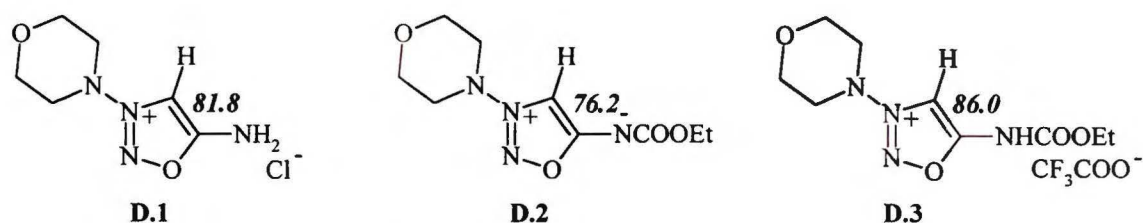
<sup>13</sup> C. W. Bird, *Tetrahedron* **41** (1985) 1409

<sup>14</sup> J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Spectrosc. Int. J.* **12** (1994) 21

<sup>15</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, (1994) 1467

<sup>16</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, O. Staszewska, J. W. Wiench, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Khim. Get. Soedin.*, (1996) 1581





Rys. D.2 Stałe sprzężenia  $^1J(C4-C5)$  [Hz]

Stała sprzężenia  $^1J_{CC}$  znalazła szersze zastosowanie w ocenie charakteru wiązania egzocyklicznego.<sup>14,15</sup> Zmierzono stałe sprzężenia  $^1J(C5-C6)$  dla pięciu tetrazoli i dziesięciu tiazoli ze zmiennymi węglowymi grupami egzocyklicznymi (Rys. D.3)

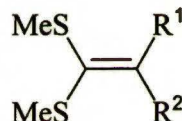
	Stała sprzężenia [Hz]			
		$^1J(C5-C6)$	$^1J(C6-C7)$	$^1J(C6-C8)$
	<b>C.4</b> $R^1=R^2=CN$	98.9	98.6	98.6
	<b>D.4</b> $R^1=CN, R^2=COOEt$	90.9	91.3	93.7
	<b>A.7</b> $R^1=R^2=CN$	96.1	98.5	98.5
	<b>A.8</b> $R^1=CN, R^2=COOEt$	92.5	-	-
	<b>D.5</b> $R^1=CN, R^2=COOEt$ (sól/ $CF_3COOH$ )	59.6	-	65.8
	<b>A.16</b> $R^1=R^2=CN$	92.7	97.2	99.1
	<b>A.15</b> $R^1=CN, R^2=COOEt$	89.2	94.2	88.8
	<b>D.6</b> $R^1=R^2=-CO_2C(Me)_2CO_2-$	83.1	74.4	80.9
	<b>D.7</b> $R^1=R^2=COOEt$	82.0	83.0	86.2
	<b>D.8</b> $R^1=COMe, R^2=CO_2Et$	78.6	62.6	82.9
	<b>D.9</b> $R^1=R^2=COMe$	75.1	60.2	60.5
	<b>A.17</b> $R^1=COMe, R^2=COPh$	75.6	60.4	62.2
	<b>D.10</b> $R^1=R^2=COPh$	75.6	61.3	63.7
	<b>D.11</b> $R^1=COMe, R^2=CONHPh$	82.6	-	-

Rys. D.3 Stałe sprzężenia  $^1J_{CC}$  C5-C6, C6-C7 i C6-C8 [Hz]



Zbliżone wartości  $^1J_{CC}$  uzyskane dla tetrazoli typu A i B (związki C.4, D.4, A.7 i A.8) wskazują na podobny charakter wiązania C5-C6.<sup>14</sup> Z badań krystalograficznych wiadomo, że długości wiązań C5-C6 wynoszą: 1.415 Å - w związku A.7<sup>17</sup> i 1.426 w związku A.8<sup>17</sup>, co odpowiada rzędowi wiązań 1.6-1.7. Jednak mimo wysokiego rzędu wiązania C5-C6, w związku A.7 nie obserwowano efektów zahamowanej rotacji wokół wiązania C5-C6, zarejestrowano tylko jedną stałą sprzężenia  $^1J_{CC} = 98.6$  Hz dla wiązań C6-C7 i C6-C-8. Protonowanie związku nr D.5 powoduje zmniejszenie wartości stałej sprzężenia  $^1J_{CC}$  od 92.5 Hz do 59.6 Hz co wskazuje na obniżenie rzędu wiązania C5-C6.<sup>18</sup>

Stałe sprzężenia  $^1J_{CC}$  dla tiatriazoli A.15-A.17 i D.6-D.11 mieszczą się w zakresie 75.1 do 92.7 Hz.<sup>15</sup> Ich wartości zostały porównane ze związkami modelowymi zawierającymi podwójne wiązanie C=C (Rys. D.4).

		$^1J_{(C-C)}$	$^1J_{(C-CN)}$	$^1J_{(C-COOEt)}$
	<b>D.12</b> R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =CN	83.3	94.9	-
	<b>D.13</b> R <sup>1</sup> =CN, R <sup>2</sup> =COOEt	79.0	88.3	83.1
	<b>D.14</b> R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =COOEt	78.4	-	80.0

Rys. D.4 Stałe sprzężenia  $^1J_{CC}$  w związkach modelowych

Podobieństwo wartości  $^1J_{CC}$  tiatriazoli i związków modelowych D.12-D.14 wskazuje na wysoki rząd wiązania C5-C6. Zahamowana rotacja wokół wiązania C5-C6 powoduje, że stałe sprzężenia  $^1J_{(C6-C7)}$  i  $^1J_{(C6-C8)}$  są różne w związkach z „symetryczną” grupą egzocykliczną tj A.16, D.7, D.9 i D.10. Różnice w wartościach stałych sprzężenia C6-C7 i C6-C8 wynikają z położenia podstawników Z i E w grupie egzocyklicznej. Zahamowana rotacja wokół wiązania C5-C6 i duża wartość stałej sprzężenia  $^1J_{CC}$  potwierdzają wysoki rząd wiązania C5-C6.

Na podstawie dynamicznych widm  $^1H$  NMR obliczono wartości energii aktywacji procesu rotacji grupy egzocyklicznej<sup>19</sup> i próbowano skorelować je z wartościami stałych sprzężenia. Oczekiwano, że wzrost bariery rotacji związany ze wzrostem rzędu wiązania powinien korelować ze wzrostem udziału charakteru s w wiązaniu, a zatem również z wartościami stałych

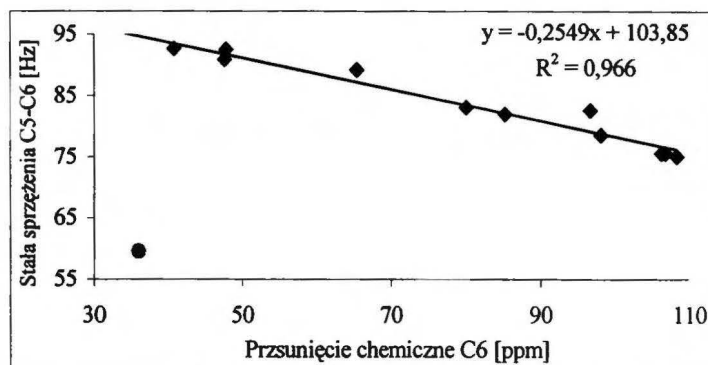
<sup>17</sup> R. Luboradzki, W. Koźmiński, L. Stefaniak, *J. Cryst. and Spectr. Res.* **23** (1993) 133

<sup>18</sup> K. Kamińska-Trela, *Isotopes in the Physical and Biomedical Sciences*, Elsevier, Amsterdam, vol. 2, 297

<sup>19</sup> W. Bocian, *Praca doktorska* Warszawa 1996, IChO PAN

sprężenia.<sup>20,21</sup> Nie uzyskano korelacji wartości stałych sprężenia  $^1J_{CC}$  z wielkością bariery rotacji. Można to wytłumaczyć silnym wpływem elektroujemności podstawników przy atomie C6, który dominuje nad wpływem udziału charakteru *s* w wiązaniu C5-C6.

Takie wyjaśnienie potwierdza bardzo dobra korelacja wartości stałych sprężenia  $^1J_{CC}$  z wartościami przesunięcia chemicznego węgla C6 (Rys. obok).<sup>22</sup> Od równania korelacyjnego odbiega związek D.5 (●) - protonowana forma związku



A.8. W tym przypadku protonowanie zachodzące na atomie C6 powoduje drastyczne obniżenie rzędu wiązania C5-C6 i zmianę hybrydyzacji atomu C6. Struktury krystalograficzne związków A.15-A.17 potwierdzają wysoki rząd wiązania C5-C6 wynoszący około 1.7-1.8.<sup>20</sup>

Równie wysokie wartości osiągają stałe sprężenia  $^1J_{CC}$  dla wiązań C6-C7 i C6-C8. Tak duże wartości  $^1J_{CC}$ , jak w przypadku omawianych związków, świadczą o dużym udziale orbitalu *s* atomu C6,<sup>23</sup> a co za tym idzie o koplanarności struktury wokół atomu C6<sup>23</sup>, co potwierdzają struktury krystalograficzne.<sup>20</sup>

<sup>20</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, S. Ishikawa, M. Yamaguchi, J. Lipkowski, J. Słowikowska, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **344** (1995) 227

<sup>21</sup> J. Słowikowska, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **442** (1998) 175

<sup>22</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Chem Soc. Perkin Trans. 2*, (1994) 1467

<sup>23</sup> K. Kamińska-Trela, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **30** (1995) 220

### Stałe sprzężenia przez jedno i dwa wiązania $^{15}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$ i $^{15}\text{N}$ - $^{13}\text{C}$

Wartości stałych sprzężenia  $^{15}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$  i  $^{15}\text{N}$ - $^{13}\text{C}$  są parametrami dość rzadko spotykanymi w literaturze ponieważ ich uzyskanie wymaga zwykle użycia do pomiarów związków znaczonego izotopem  $^{15}\text{N}$ . Najwięcej informacji można znaleźć w przeglądowych pracach Witanowskiego, Stefaniaka i Webba<sup>24</sup> oraz w przeglądowym zbiorze danych  $^{15}\text{N}$  NMR dotyczącym azoli.<sup>25</sup>

### Stałe sprzężenia $^{15}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$

Wartości stałych sprzężenia  $^{15}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$  występują w dość wąskim zakresie około 30 Hz. Dla wiązań podwójnych N=N mieszczą się w przedziale 10-20 Hz.<sup>26</sup> Stałe sprzężenia przez dwa wiązania, poprzez atom węgla, są większe jeśli jest to węgiel nienasycony.<sup>24</sup> Jest to parametr stosunkowo rzadko występujący w literaturze. W badaniach związków mezojonowych wykorzystanie tego parametru jest na etapie zbierania danych eksperymentalnych. W Tabeli D.1 zamieszczono charakterystyczne zakresy, w których występują stałe sprzężenia  $^{15}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$  przez jedno i dwa wiązania dla różnych grup związków.<sup>27</sup> W Tabeli D.2 zebrano wartości stałych sprzężenia  $^{15}\text{N}$ - $^{15}\text{N}$  dla związków zawierających podobne fragmenty do związków mezojonowych.

Tabela D.1 Charakterystyczne wartości stałych sprzężenia  $^n\text{J}_{\text{NN}}$

	$^1\text{J}_{\text{NN}}$ [Hz]		$^2\text{J}_{\text{NN}}$ [Hz]
Pirydazyny	10-15	Azydki	~2
Azo związki	~15	Pirymidyny	0-2
N-tlenki pirydazyny	14	R <sub>2</sub> N-CN	~3.5
Azydki	15 i 8	R-N=N-CN	~5
Diazo związki	~9	-N=C-NH <sub>2</sub>	1-5
=N-NR <sub>2</sub>	~10		
>N-N=O	~22		
Pirazole	~13		
Hydrazyny	~3		

<sup>24</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **18** (1986) 3

<sup>25</sup> R. M. Claramunt, D. Sanz, C. Lopez, J. A. Jimenez, M. L. Jimeno, J. Elguero, A. Fruchier, *Magn. Reson. Chem.* **35** (1997) 35

<sup>26</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **11B** (1981) 123

<sup>27</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **25** (1993) 75



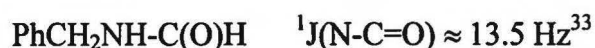
Tabela D.2 Wybrane stałe sprzężenia  ${}^nJ_{\text{NN}}$  w układach o zbliżonej budowie do związków mezojonowych

	${}^1J_{\text{NN}}$ [Hz]		${}^2J_{\text{NN}}$ [Hz]
	21 <sup>(28)</sup>		1.1 <sup>(29)</sup>
	17 <sup>(30)</sup>		1.7 <sup>(29)</sup>
	11.6 <sup>(25)</sup>		
	13.0 <sup>(25)</sup>		

#### Stałe sprzężenia przez jedno wiązanie ${}^{15}\text{N}$ - ${}^{13}\text{C}$

Wartości stałych sprzężenia  ${}^{15}\text{N}$ - ${}^{13}\text{C}$  mieszczą się w przedziale od +4.9 do -77.5 Hz. Zwykle jednak uzyskiwane wartości są ujemne i nie przekraczają wartości bezwzględnej 35 Hz.<sup>31</sup> Typowe wartości stałych sprzężenia  ${}^{15}\text{N}$ - ${}^{13}\text{C}$  dla wybranych grup związków zebrano w Tabeli D.3.<sup>27</sup>

Stałe sprzężenia  ${}^1J_{\text{NC}}$  z karbonylowym atomem węgla mają większe absolutne wartości niż odpowiednie stałe sprzężenia z węglem alkilowym, ich wartości mieszczą się w przedziale od 12 do 26 Hz,<sup>26</sup>



<sup>28</sup> J. P. Albrand, D. Gagnaire, J. Martin, J. B. Robert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1969) 140

<sup>29</sup> M. Alei, L. O. Morgan, W. E. Wageman, T. W. Whaley, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2881

<sup>30</sup> U. Vogeli, D. Herz, W. von Philipsborn, *Org. Magn. Reson.* **13** (1980) 200

<sup>31</sup> R. E. Wasylshen *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **7** (1977) 266

<sup>32</sup> za Wasylshen, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **7** (1977) 264, odn. 96

<sup>33</sup> H. Martineau, M. Trierweiler, M. L. Martin, *Org. Magn. Reson.* **17** (1981) 182




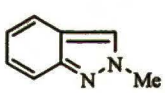

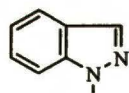


Tabela D.3 Charakterystyczne wartości stałych sprzężenia  $^1J_{NC}$

	$^1J_{NC}$
aryloaminy, enaminy,	-2 do -5 Hz
amidy, peptydy	
azole (pirolowy typ azotu)	ok. -13 Hz
związki diazo-	ok. -22 Hz
nitryle	ok. -18 Hz
N-tlenki nitryli	-50 do -78 Hz
oksymy	+2 do -2 Hz

W Tabeli D.4 zebrano wartości stałych sprzężenia  $^1J_{NC}$  dla wybranych azoli w celu porównania ich później z wartościami otrzymanymi dla związków mezojonowych.

Tabela D.4 Wybrane stałe sprzężenia  $^1J_{NC}$  w układach o podobnej budowie do związków mezojonowych

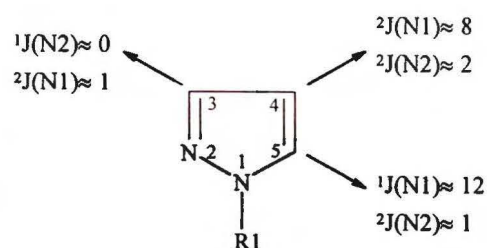
	$^1J(N-C)$		$^1J(N-C)$
	N1-C2 6.9 N3-C4 5.9		N1-C5 12.1
	N1-C2 12.2 C2-N3 1.9 N3-C4 0.9 N1-C5 13.4 N1-Me 10.6		N1-C9 13.2 N1-Me 12.8 N2-C3 1.8
	N1-C5 12.8		N1-C9 15.0 N1-Me 13.8

Zakres wartości stałych sprzężenia  $^1J_{NC}$  dla diazoli od 0.9 do 13.8 Hz (Tabela D.4) obejmuje zarówno wiązania typowo pojedyncze jak N-CH<sub>3</sub> jak i formalnie podwójne w pierścieniu diazolowym. W diazolu wiązania formalnie pojedyncze osiągają skrajne wartości 0.9 Hz dla wiązania N3-C4 i 12.2 Hz dla wiązania N1-C2.

<sup>34</sup> G. E. Hawkes, E. W. Randall, J. Elguero, C. J. Marzin, *J. Chem. Soc. Perkin 2*, (1977) 1024

<sup>35</sup> A. Fruchier, V. pellegrin, R. Schimpf, J. Elguero, *Org. Magn. Reson.* **18** (1982) 10

Podobnie sytuacja przedstawia się w pirazolach podstawionych w pozycjach 1, 3, 4, 5 grupami alkilowymi lub aryłowymi (w sumie dane zebrano dla 20 związków) (Rys. obok). Stałe sprzężenia przez pojedyncze wiązanie wynoszą około 12 Hz, a przez podwójne około 0 Hz.<sup>36</sup>



Montanari i współpracownicy<sup>37</sup> badali reakcję 4-difenylotiosemikarbazonydu z chlorkiem arylu używając znaczonego izotopem  $^{15}\text{N}$  reagentów. Na podstawie analizy stałych sprzężenia  $^1J_{\text{NC}}$  wykazali, że w reakcji powstaje chlorowodorek 1,3,4-tiadiazolu-5-aminidu, z którego można po izomeryzacji uzyskać 1,3,4-tiadiazolo-5-tiol. Z widm  $^{13}\text{C}$  uzyskali stałe sprzężenia  $^1J_{\text{NC}}$ , które zebrano w Tabeli D.5 (podano średnie wartości  $^1J(\text{N-C})$  dla związków, gdzie Ar= Ph, p-OMePh, p-NO<sub>2</sub>Ph).

Tabela D.5 Wartości stałych sprzężenia  $^1J_{\text{NC}}$  [Hz] dla mezojonowych 1,3,4-tiadiazoli

<p><b>D.15</b></p>	N3-C <sub>Ph</sub>	16
	N3-C2	16
	N4-C5	<2
	N6-C5	23
	N6-C <sub>Ph</sub>	14
<p><b>D.16</b></p>	N3-C <sub>Ph</sub>	16
	N3-C2	15
	N4-C5	36
	N6-C5	30
	N6-C	18
<p><b>D.17</b></p>	N3-C <sub>Ph</sub>	18
	N3-C2	19
	N4-C5	3
	N1-C5	4
	N1-C2	19
	N1-C <sub>Ph</sub>	16

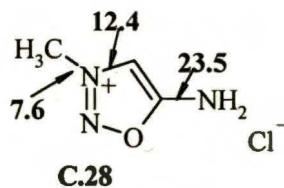
Autorzy pracy nie wypowiadają się na temat wartości uzyskanych stałych sprzężenia i ich ewentualnej zależności od charakteru wiązań w pierścieniu. Podkreślają jedynie, że dla triazolu **D.17** wartości  $J(\text{N4-C5})$  i  $J(\text{C5-N1})$  wynoszące około 4 Hz sugerują mniejszą delokalizację wolnych par azotów N1 i N4 w kierunku węgla C5 niż azotów N1 i N3 w kierunku C2.<sup>37</sup> Zwraça jednak uwagę fakt, że wartości stałych sprzężenia dla pojedynczego wiązania N3-C(Ph) i wiązania C2-N3 (rząd ok. 1.7, porównaj str. 15) mają prawie takie same wartości, około 16 Hz. Stałe

sprzężenia dla wiązania N4-C5 (również rząd ok. 1.7) silnie zależą od typu związku: dla soli w ogóle nie były obserwowane, podczas gdy dla wolnego związku osiągają wartość 36.6 Hz. Stała

<sup>36</sup> M. Begtrup, G. Boyer, P. Cabildo, R. Claramunt, J. Elguero, J. I. Garcia, C. Toiron, P. Vedso, *Magn. Reson. Chem.* **31** (1993) 107

<sup>37</sup> C. A. Montanari, J. P. B. Sandall, Y. Miyata, J. Miller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1994) 2571

sprężenia dla wiązania egzocyklicznego jest większa dla wolnego związku (około 30 Hz) niż dla chlorowodoru (około 23 Hz).



$$\begin{aligned}
 {}^1J(\text{N2-C5}) &= 2.2 \text{ Hz} \\
 (\text{N2-CH}_3) &= 5.9 \text{ Hz} \\
 (\text{N3-C5}) &= 2.2 \text{ Hz} \\
 (\text{N2-C4}) &\approx 0 \text{ Hz} \\
 (\text{N6-C4}) &\approx 0 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

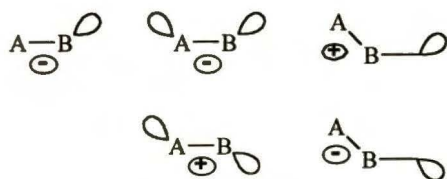
W zespole Prof. Stefaniaka mierzono stałe sprężenia azot-węgiel w chlorowodoru sydnoniminy (*Rys. obok*).<sup>38</sup> Stała sprężenia dla wiązania egzocyklicznego jest zbliżona do uzyskanej przez Montanariego, wynosi 23 Hz. Stałe sprężenia przez dwa wiązania zależą od położenia wolnej pary elektronowej atomu azotu względem wiązania C-N. Położenie *cis* daje większe wartości niż orientacja *trans*.<sup>38</sup>

Podsumowując, stała sprężenia przez jedno wiązanie  ${}^1J_{\text{NC}}$  jest trudna w interpretacji i na obecnym etapie badań okazała się mało użyteczna w badaniu struktur mezojonowych. Być może zwiększenie liczby danych eksperymentalnych da możliwość porównań i znalezienia zależności strukturalnych.

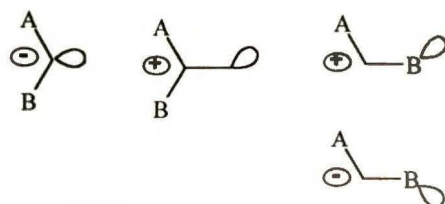
#### Stała sprężenia ${}^{15}\text{N}$ - ${}^{13}\text{C}$ przez dwa wiązania

Obecność zlokalizowanej wolnej pary elektronowej silnie wpływa na wartość stałej sprężenia. Znak efektu wolnej pary zależy od tego na którym atomie jest ona zlokalizowana, od liczby wiązań dzielących sprzężone jądra oraz od orientacji wolnej pary względem sprzężonych jąder (*Rys. D.5*).<sup>39</sup>

- przez jedno wiązanie



- przez dwa wiązania



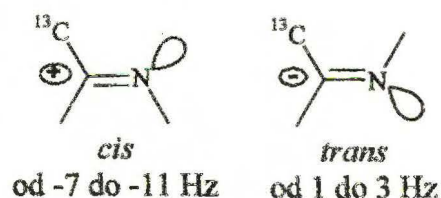
*Rys. D.5* Wpływ efektu wolnej pary na stałe sprężenia przez jedno i dwa wiązania<sup>39</sup>

<sup>38</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, J. D. Roberts, *Spectros. Int. J.* 2 (1983) 178

<sup>39</sup> V. M. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* 27 (1989) 409



W przypadku stałej sprzężenia przez dwa wiązania  ${}^2J({}^{15}\text{N}-{}^{13}\text{C})$  wolna para elektronowa na atomie azotu powoduje zwiększenie jej wartości gdy orientacja jest *cis* i zmniejszenie gdy orientacja jest *trans* (Rys. obok).





Orientacji *cis* pary elektronowej odpowiada zakres stałych sprzężenia  ${}^2J_{\text{NC}}$  od -7 do -11 Hz, natomiast orientacji *trans* od 1 do 3 Hz.<sup>26</sup> Zakresy nie nakładają się na siebie, co daje możliwość odróżnienia, na podstawie ich wartości, izomerów *E/Z*.

Absolutne wartości  ${}^2J_{\text{NC}}$  mieszczą się w przedziale 0 do 12 Hz. Stała sprzężenia przenoszona poprzez karbonylowy atom węgla jest większa (4-12 Hz),<sup>40</sup> niż przenoszona przez nasycony atom węgla (0 do 5 Hz).<sup>41</sup>

Charakterystyczne zakresy stałych sprzężenia  ${}^2J_{\text{NC}}$  dla wybranych grup związków oraz przykłady związków zawierających fragment podobny do związków mezojonowych zebrano w Tabelach D.6<sup>40</sup> i D.7.

Tabela D.6 Charakterystyczne zakresy stałych sprzężenia  ${}^2J_{\text{NC}}$

	${}^2J_{\text{NC}}$ (24)		${}^2J_{\text{NC}}$ (24)
C(O)-CH-NR-C(O)-C	ok. -5 Hz	${}^{13}\text{C}-\text{N}(\text{R})-{}^{15}\text{N}=\text{O}$	<i>anti</i> 8 Hz
C(O)-CH-NR-C(O)-C	-7 do -11 Hz	${}^{15}\text{N}=\text{N}-{}^{13}\text{C}$	<i>syn</i> 1 Hz
 	<i>cis</i> -8 Hz <i>trans</i> +3 do -2 Hz		<i>cis</i> +10 Hz
			<i>trans</i> 2 Hz

<sup>40</sup> K. Kanamori, A. H. Cain, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4979

<sup>41</sup> H. Noth, W. Winterstein, W. Kaim, H. Bock, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2494



Tabela D.7 Przykłady stałych sprzężenia  ${}^2J_{\text{NC}}$  [Hz]

	-8.5		N1-C4= 4.8 N3-C5< 0.5
(42)		(29)	
Ph-NH-C(O)-CH <sub>3</sub>	-9.0		N1-C4= 5.5 N2-C4= 1.9
(43)		(25)	
	N2-C4= +/-1.9 N2-CH <sub>3</sub> = -8.7		N1-C4= 6.2 N1-C3= 1.2 N2-C4= 2.1
(44)		(34)	
	NH-CH <sub>2</sub> = 12.0		N1-C4= 5.0 N1-C3= 1.3 N2-C4= 0.7 N2-Me= 6.4
(45)		(34)	
	N1-C4= 0.9 N3-C5= 0.9		N1-C4= 6.6 N2-C4= 1.8 N2-C5= 0.8 N2-Me= 5.5
(29)		(35)	

<sup>42</sup> A. de Marco, M. Llinas, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 454

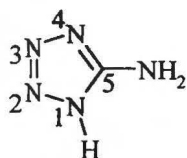
<sup>43</sup> R. E. Wasylshen, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **7** (1977) 75

<sup>44</sup> T. Axenrod, P. Mangiaracina, C. M. Watnick, M. J. Wieder, S. Bulusu, *Org. Magn. Reson.* **13** (1980) 197

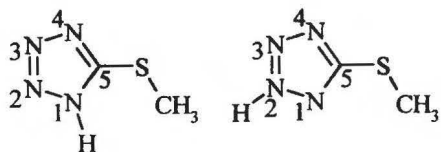
<sup>45</sup> A. Preiss, W. Walek, S. Dietzel, *J. Prakt. Chem.* **323** (1981) 279

## E. Rezonans magnetyczny w ciele stałym

Rezonans magnetyczny w ciele stałym pozwala na porównanie struktury krystalicznej ze strukturą związku w roztworze. Dysponując wynikami badań krystalograficznych i przesunięciami chemicznymi w roztworze oraz w ciele stałym, można porównać je ze sobą i ocenić stopień podobieństwa struktur w obu fazach. CP/MAS NMR pozwala również stwierdzić obecność wiązań wodorowych w roztworze, jeśli są one obecne w strukturze krystalicznej.



W zespole Prof. Stefaniaka badano tautomerię prototropową w 5-aminotetrazolu.<sup>1</sup> W roztworze DMSO związek ten występuje głównie w postaci jednego tautomeru (*Rys. obok*) z szybką wymianą protonu między pozycjami N1 i N4. Stąd w roztworze obserwuje się tylko trzy sygnały odpowiadające atomom: N1 (uśredniony z N4), N2 (uśredniony z N3) i NH<sub>2</sub>.<sup>2</sup> W ciele stałym zarejestrowano 5 sygnałów <sup>15</sup>N NMR. Ich przesunięcia chemiczne różnią się od przesunięć uzyskanych w roztworze DMSO. Pierścień tetrazolowy jest zatem asymetryczny z punktu widzenia CP/MAS NMR. Pomiary krystalograficzne wskazują na symetrię pierścienia tetrazolowego ponieważ długości odpowiednich wiązań C5-N1 i C5-N4, jak również N1-N2 N3-N4 są bardzo zbliżone do siebie.<sup>3</sup> Wyjaśnieniem jest utworzenie wiązania wodorowego między atomem N1 i atomem N4 następnej cząsteczki powodujące nierównocенność atomów N1 i N4 oraz N2 i N3 i różne ich przesunięcia w widmie ciała stałego. Struktura krystalograficzna również wskazuje na utworzenie silnego wiązania wodorowego N1...H...N4'.<sup>3</sup>



Tautomerię prototropową badano również w tiometylotetrazolu (*Rys. obok*).<sup>4</sup> Związek ten w roztworze występuje jako mieszanina tautomerów: 85% z protonem zlokalizowanym na atomie N1 (N4) i 15% z protonem na atomie N2 (N3). Na podstawie badań krystalograficznych wiadomo, że cząsteczka tworzy dwa typy łańcuchów N1-H...N4' z grupą SCH<sub>3</sub> *cis* lub *trans* względem protonowanego atomu azotu.<sup>4</sup> Rezonans w ciele stałym, w temperaturze 300K, pokazuje rozszczepione na dublety sygnały N1H i N4. Rozszczepienie wynika z dwóch orientacji grupy

<sup>1</sup> W. Koźmiński, L. Stefaniak, J. W. Wiench, *Pol. J. Chem.* **69** (1995) 74

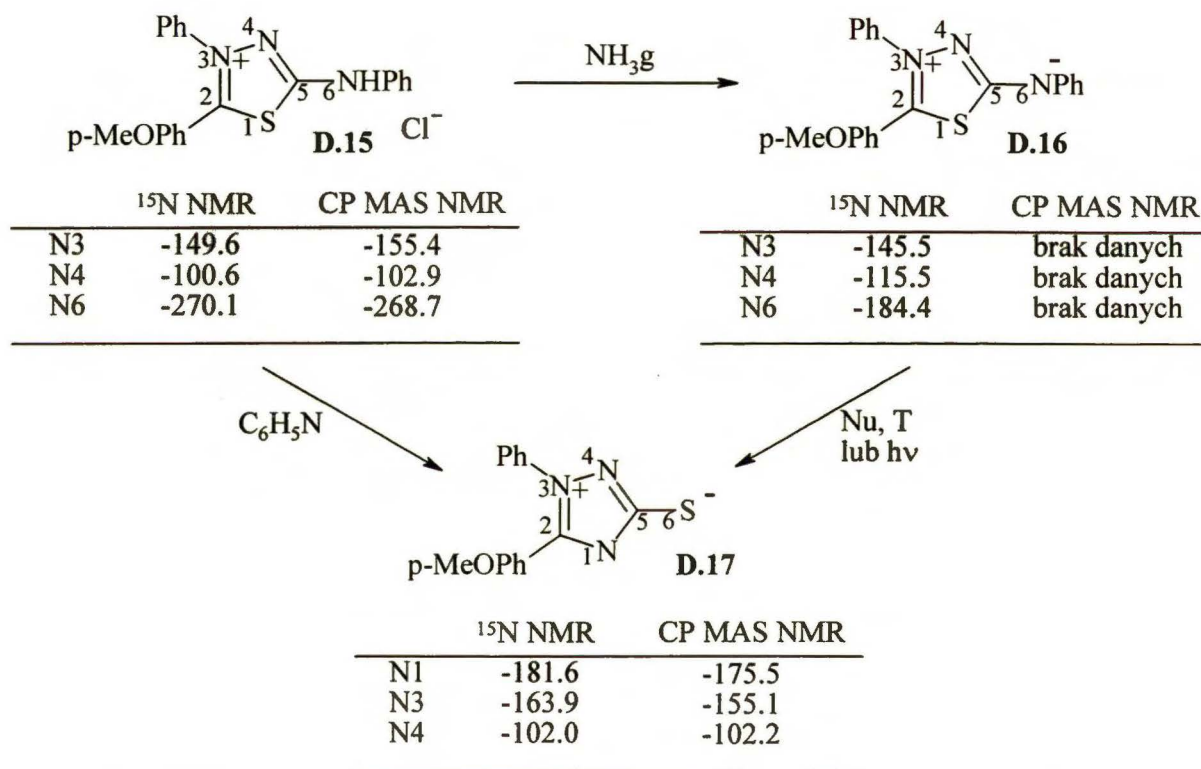
<sup>2</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1994) 1327

<sup>3</sup> D. D. Bray, J. G. White, *Acta Cryst. B* **35** (1979) 3089

<sup>4</sup> W. Koźmiński, F. Aguilar-Parrilla, I. Wawer, H. H. Limbach, L. Stefaniak, *Solid State NMR*, **4** (1995) 121

tiometylowej i znika w wyższej temperaturze. W roztworze natomiast występuje jeden uśredniony sygnał N1 (N4) wynikający z tautomerycznej wymiany protonu i rotacji grupy SCH<sub>3</sub>. Przesunięcia sygnałów N2 i N3 w ciele stałym zbliżone są do odpowiednich wartości w roztworze, natomiast sygnał N4 przesunięty jest o 30 ppm w górę pola w wyniku tworzenia wiązania wodorowego.

Badania związków mezojonowych za pomocą rezonansu w ciele stałym są nieliczne. Rezonans <sup>15</sup>N i <sup>13</sup>C CP/MAS NMR był używany w badaniach izomeryzacji izotiosydnonów **D.15** do triazoli **D.17** (Rys. E.1).<sup>5</sup> Izomeryzacja ta zachodzi nawet w ciele stałym.



Rys. E.1 Izomeryzacja izotiosydnonu do triazolu oraz przesunięcia chemiczne <sup>15</sup>N [ppm]

Potwierdzono miejsce protonowania związku **D.16**, zarówno w ciele stałym jak i w roztworze jest to egzocykliczny atom azotu. Dla związku **D.16** nie udało się uzyskać widma prawdopodobnie ze względu na zbyt długie czasy relaksacji.<sup>5</sup>

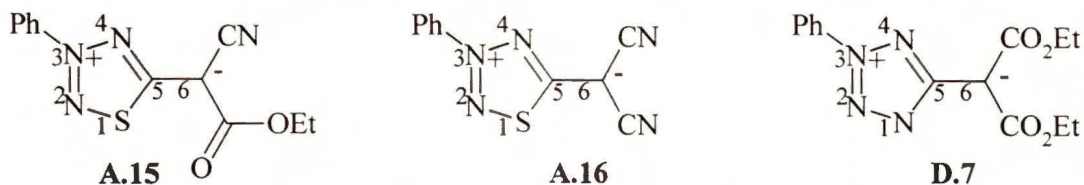
W zespole Prof. Stefaniaka badano za pomocą rezonansu azotowego i węglowego w ciele stałym tiatriazole z węglową grupą egzocykliczną **A.15**, **A.16** i **D.7** (Tabela. E.1).<sup>6</sup> Dla związków **A.15** i **A.16** uzyskano również struktury krystalograficzne.<sup>6</sup> Połączenie analizy

<sup>5</sup> C. A. Montanari, J. P. B. Sandall, Y. Miyata, J. Miller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1994) 2571



rentgenograficznej z metodami rezonansu magnetycznego w ciele stałym i w roztworze pozwala na przeniesienie informacji ze struktury krystalograficznej na strukturę w roztworze. Struktura krystalograficzna miała potwierdzić proponowaną cykliczną budowę tiazotriazoli, określić charakter wiązania egzocyklicznego C5-C6 i określić czy pierścienie mezojonowy i fenyłowy są koplanarne.<sup>6</sup>

Tabela E.1 Przesunięcia chemiczne <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N NMR w roztworze i ciele stałym



	ROZTWÓR <sup>7</sup> CP/MAS <sup>6</sup>		ROZTWÓR <sup>8</sup> CP/MAS <sup>6</sup>		ROZTWÓR <sup>8</sup> CP/MAS <sup>6</sup>			
N2	-34.8	-41.2	N2	-39.3	-45.5	N2	-40.2	-40.7
N3	-75.0	-74.7	N3	-70.4	-73.1	N3	-77.5	-77.6
N4	-83.4	-86.3	N4	-78.6	-76.9	N4	-97.6	-84.5
C5	178.4	178.9	C5	182.4	182.8	C5	176.5	176.5
C6	63.2	64.8	C6	40.7	43.9	C6	84.6	84.3
COEtcis	168.9	169.9	CNc <sub>is</sub>	114.5	116.8	CO <sub>2</sub> Etc <sub>is</sub>	170.0	171.0
CNtrans	115.5	117.3	CNt <sub>rans</sub>	117.0	-	CO <sub>2</sub> Et <sub>rans</sub>	162.3	161.2

Obserwowano dużą zgodność przesunięć chemicznych <sup>15</sup>N i <sup>13</sup>C w ciele stałym i w roztworze. Niewielkie odchylenia mogły wynikać z efektu rozpuszczalnikowego. Na podstawie podobieństwa azotowych i węglowych przesunięć chemicznych stwierdzono, że badane tiazotriazole mają tę samą budowę cykliczną i konformację grupy egzocyklicznej w obu fazach.

Na podstawie badań krystalograficznych określono charakter wiązania egzocyklicznego i orientację grupy egzocyklicznej względem pierścienia mezojonowego. Długości wiązań egzocyklicznych w związkach **A.15** i **A.16** wynoszą odpowiednio 1.398 i 1.402 Å co odpowiada rzędowi wiązania 1.8. Grupa COOEt w związku **A.15** jest w położeniu *cis* względem atomu siarki w pierścieniu mezojonowym. Wiązania C5-C6, C6-C7 i C6-C8 leżą w

<sup>6</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, S. Ishikawa, M. Yamaguchi, J. Lipkowski, J. Słowikowska and G. A. Webb, *J. Mol. Struct.*, **344** (1995) 227

<sup>7</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1994) 1467

<sup>8</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Magn. Reson. Chem.* **31** (1993) 447



tej samej płaszczyźnie co pierścień mezojowy. Grupa fenyłowa przy atomie azotu N3 również leży w jednej płaszczyźnie z pierścieniem mezojonowym.<sup>6</sup>

Wykorzystując informację o położeniu podstawników w grupie egzocyklicznej uzyskaną ze struktury krystalograficznej oraz przesunięcia chemiczne z widm CP/MAS można było przypisać sygnały grupy CN (**A.15**) w widmie w roztworze. W widmach <sup>13</sup>C NMR w DMSO otrzymano podwójne zestawy sygnałów w „symetrycznych” grupach egzocyklicznych w związkach **A.16** i **D.7** wynikające z zahamowanej rotacji wokół wiązania C5-C6. Dysponując przypisaniami sygnałów w związku z niesymetryczną grupą egzocykliczną **A.15** można było przypisać pozycje *cis* i *trans* również w związkach z symetrycznie podstawioną grupą **A.16** i **D.7** przez porównanie odpowiednich przesunięć chemicznych w ciele stałym i w roztworze. Rezonans magnetyczny w ciele stałym dał możliwość syntezy informacji wynikających z badań krystalograficznych i NMR w roztworze.

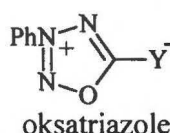
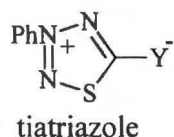
# WYNIKI WŁASNE

## Cel i zakres pracy

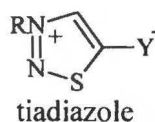
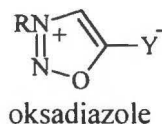
Związki mezojonowe były szeroko badane w zespole Prof. Stefaniaka od około 10 lat. Do ich opisu wykorzystywano metody rezonansu magnetycznego, a szczególnie jąder azotu  $^{14}\text{N}$  i  $^{15}\text{N}$  NMR. W tym okresie wykonano dwie dysertacje doktorskie<sup>\*,†</sup> dotyczące związków mezojonowych i opublikowano ponad 40 prac. Ponieważ materiał w nich zebrany jest bardzo bogaty, ważnym celem niniejszej pracy było usystematyzowanie i próba uogólnienia informacji dotychczas zebranych na podstawie danych NMR związków mezojonowych. Głównym zamierzeniem pracy było wykorzystanie nowoczesnych technik NMR oraz rentgenografii do uzupełnienia wiedzy na temat związków badanych wcześniej i charakterystyki połączeń dotychczas słabiej zbadanych.

Do badań wybrałam przykłady z trzech grup związków mezojonowych typu A:

- z grupy związków „**czteroheteroatomowych**”: tiatriazole z azotową lub tlenową grupą egzocykliczną (rozdział F) oraz oksatriazole z modyfikowanymi azotowymi grupami egzocyklicznymi (rozdział G).



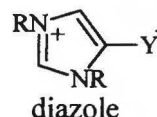
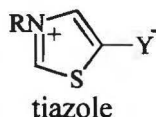
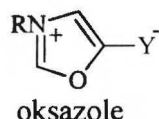
- z grupy związków „**trójheteroatomowych**”: oksadiazole [m.in. *N*-acetylosydnoniminę i jej pochodne (rozdział H)] i tiadiazole z różnymi grupami egzocyklicznymi (rozdział I).



\* W. Koźmiński, *Praca doktorska*, Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa 1993

† W. Bocian, *Praca doktorska*, Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa 1996

- z grupy związków „**dwuheteroatomowych**”: wybrane oksazole, tiazole i diazole z różnymi grupami egzocyklicznymi (rozdział J).



Do badań struktury i właściwości związków mezojonowych stosowane są różnorodne techniki spektralne. Do najważniejszych należą: jądrowy rezonans magnetyczny, spektroskopia IR i UV/VIS, jak również, sporadycznie, EPR i dichroizm kołowy. Praca jest kontynuacją badań prowadzonych w zespole Prof. Stefaniaka, w których podstawowym narzędziem opisu związków mezojonowych są metody magnetycznego rezonansu jądrowego. Posługiwałam się technikami:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$  NMR. Do określania struktury elektronowej pierścienia i charakteru wiązania egzocyklicznego wykorzystywałam takie parametry jak: przesunięcia chemiczne  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ , szerokości połówkowe sygnałów  $^{14}\text{N}$ , stałe sprzężenia  $^n\text{J}(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ ,  $^n\text{J}(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ ,  $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ , widma temperaturowe. Drugą podstawową techniką badawczą była **rentgenografia**. Opisałam 10 reprezentatywnych struktur krystalograficznych związków mezojonowych.<sup>#</sup> Długości wiązań w pierścieniu mezojonowym różnych związków, zebrane z literatury i na podstawie badań własnych, pozwoliły mi wykorzystać dodatkowy parametr opisu: **indeksy aromatyczności**. Indeksy HOMA dla mezojonowych tiazoli obliczyła J. Słowikowska (Instytut Chemii Fizycznej), natomiast obliczenia indeksów NICS wykonał M. Cyrański (Uniwersytet Warszawski). W pracy wykorzystałam również niektóre wyniki obliczeń **ab initio MO** wykonanych przez J. W. Wiencha z zespołu Prof. Stefaniaka. Większość rezultatów niniejszej rozprawy została opublikowana lub jest w trakcie przygotowania do publikacji w pracach wymienionych na początku dysertacji.

<sup>#</sup> współpraca z dr J. Jaźwińskim oraz z zespołem Prof. J. Lipkowskiego (Instytut Chemii Fizycznej) i z zespołem Z. Urbańczyk-Lipkowskiej (Instytut Chemii Organicznej)

## ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE CZTERY HETEROATOMY W PIERŚCIENIU

### F. Mezojonowe tiatriazole

Mezojonowe tiatriazole były jedną z najintensywniej badanych grup związków w zespole Stefaniaka.<sup>1,2,3,4,5,6,7</sup> Dane uzyskane z pomiarów  $^{15}\text{N}$  NMR pozwoliły na potwierdzenie występowania mezojonowych tiatriazoli w formie cyklicznego tautomeru.<sup>1,2,3,4</sup> Na podstawie analizy przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia  $^{\text{N}}\text{J}(\text{N6-H})$  wykazano, że grupa egzocykliczna jest miejscem protonowania lub alkilowania mezojonowych tiatriazoli. Na tej podstawie wyciągnięto wnioski o lokalizacji ładunku ujemnego właśnie w grupie egzocyklicznej. Porównanie szerokości połówkowych sygnałów  $^{14}\text{N}$  NMR w poszczególnych tiatriazolach pozwoliło przypisać lokalizację ładunku dodatniego na atomie N3 pierścienia mezojonowego.<sup>8</sup>

Widma CP MAS NMR potwierdziły podobieństwo struktur tiatriazoli w roztworze i w ciele stałym oraz umożliwiły określenie konformacji węglowych ( $\text{CR}_2$ ) grup egzocyklicznych.<sup>5</sup> Obliczenia *ab initio* MO wykonane dla tiatriazoli z azotową i tlenową grupą egzocykliczną wykazały dużą zgodność z danymi eksperymentalnymi i okazały się pomocne w przypisaniach sygnałów.<sup>9,10</sup>

W przypadku tiatriazoli z węglową grupą egzocykliczną analizowano również charakter wiązania egzocyklicznego. Dla tiatriazoli z „symetryczną” grupą egzocykliczną ( $\text{CR}^1\text{R}^2$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2$ ) wykonano widma  $^{13}\text{C}$  NMR, w których w pokojowej temperaturze obserwowano sygnały pochodzące od nierównocennych podstawników przy atomie C6. Zmierzono również stałe sprzężenia  $^1\text{J}(\text{C5-C6})$  uzyskując względnie duże wartości.<sup>4</sup> Powyższe dane wskazują na wysoki rząd egzocyklicznego wiązania C5-C6 w grupie mezojonowych tiatriazoli; zostało to również potwierdzone badaniami rentgenostrukturalnymi.<sup>5,7</sup>

Wymienione zagadnienia zostały szczegółowo omówione w części literaturowej (str. 10, 27, 43, 55).

<sup>1</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Magn. Reson. Chem.* **26** (1988) 1012

<sup>2</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **39** (1991) 265

<sup>3</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Magn. Reson. Chem.* **31** (1993) 447

<sup>4</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, and G. A. Webb, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2* (1994) 1467

<sup>5</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, S. Ishikawa, M. Yamaguchi, J. Lipkowski, J. Słowikowska, G. A. Webb *J. Mol. Struct.* **344** (1995) 227

<sup>6</sup> W. Bocian, L. Stefaniak, J. W. Wiench, G. A. Webb, *Pol. J. Chem.* **70** (1996) 65

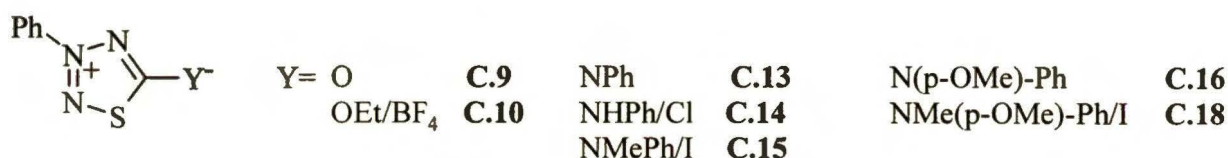
<sup>7</sup> J. Słowikowska, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **442** (1998) 175

<sup>8</sup> L. Stefaniak, *Wiad. Chem.* **49** (1995) 653

<sup>9</sup> J. W. Wiench, L. Stefaniak, A. Tabaszewska, G. A. Webb, *Electr. J. Teoret. Chem.* **2** (1997) 71



W pracach dotyczących mezojonowych tiatriazoli stosunkowo najmniej jest informacji o charakterze wiązania egzocyklicznego w związkach z tlenową, siarkową lub azotową grupą egzocykliczną. Najlepszą metodą pozwalającą uzupełnić tę lukę była analiza rentgenostrukturalna. Badania rentgenograficzne wykonano dla siedmiu mezojonowych tiatriazoli (Rys. F.1). Wyniki analizy rentgenostrukturalnej przeprowadzonej dla mezojonowych tiatriazoli C.9, C.10, C.13-C.16 i C.18 przedstawione są na Rysunku F.2 i w Tabeli F.1<sup>11</sup> (szczegółowe dane zamieszczono w dodatku, na stronach 126-134). Dane rentgenograficzne pozwoliły mi obliczyć rzędy wiązań i indeksy aromatyczności dla omawianych tiatriazoli.



Rys. F.1 Badane tiatriazole

#### Struktura pierścienia mezojonowego

We wszystkich omawianych strukturach C.9, C.10, C.13-C.16, C.18 pierścienie 1,2,3,4-tiatriazolu są płaskie o czym świadczą wartości odpowiednich kątów torsyjnych, które mieszczą się w przedziale od -3.1 do +3.8° (patrz dodatek str. 126-134). Wiązanie C5-S1, w wolnych związkach C.9, C.13, C.16 ma długość zbliżoną do wiązania pojedynczego typu C<sub>sp2</sub>-S (1.751Å).<sup>12</sup> Po protonowaniu lub alkilowaniu atomu N6 w grupie egzocyklicznej wiązanie to skraca się i przyjmuje wartość zbliżoną do wartości obserwowanej w tiofenie, w którym sprzężone wiązanie C-S ma długość 1.714 Å.<sup>12</sup> Długości wiązań N2-N3 i N3-N4 są pośrednie między wiązaniami pojedynczymi i podwójnymi (rzędy 1.5-1.7), przy czym wiązanie N3-N4 jest zawsze nieznacznie dłuższe niż N2-N3. Protonowanie lub alkilowanie nie wpływa znacząco na długości tych wiązań, co jest o tyle interesujące, że reakcje te zmieniają przesunięcie chemiczne atomu azotu N2 o około +30 ppm.<sup>13</sup> Zmniejszenie przesłaniania wywołane jest zatem innymi czynnikami niż zmiany w geometrii cząsteczki.

<sup>10</sup> J. Jaźwiński, O. Staszewska, P. Staszewski, L. Stefaniak, J. W. Wiench, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **475** (1999) 181

<sup>11</sup> Analizę rentgenostrukturalną wykonano w zespole J. Lipkowskiego (C.9, C.10, C.13, C.14, C.16, C.18) i zespole Z. Urbańczyk-Lipkowskiej (C.15)

<sup>12</sup> *Handbook of Chemistry Mol. Physics*, ed. D. L. Linda, 72th edition, CRC Press, Boston (1992) 9

<sup>13</sup> J. Jaźwiński, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **46** (1998) 79

Tabela F.1 Wybrane długości wiązań [Å] omawianych tiatriazoli<sup>11</sup> oraz rzędy wiązań obliczone wg równania Gordy'ego<sup>14</sup>

	S1-N2	N2-N3	N3-N4	N4-C5	C5-S1	N3-Ph	Y6-C7	C5-Y6
<b>C.13</b>	1.669	1.301	1.317	1.380	1.786	1.446	1.396	1.283
	<b>1.3</b>	<b>1.7</b>	<b>1.6</b>	<b>1.4</b>	<b>1.1</b>	<b>1.1</b>	<b>1.3</b>	<b>1.9</b>
<b>C.14</b>	1.664	1.296	1.360	1.338	1.725	1.448	1.419	1.327
	<b>1.3</b>	<b>1.7</b>	<b>1.4</b>	<b>1.6</b>	<b>1.4</b>	<b>1.1</b>	<b>1.2</b>	<b>1.7</b>
<b>C.15</b>	1.655	1.294	1.329	1.344	1.741	1.446	1.426	1.323
	<b>1.3</b>	<b>1.7</b>	<b>1.6</b>	<b>1.6</b>	<b>1.3</b>	<b>1.1</b>	<b>1.2</b>	<b>1.7</b>
<b>C.16</b>	1.651	1.316	1.327	1.370	1.848	1.415	1.378	1.262
	<b>1.6</b>	<b>1.7</b>	<b>1.7</b>	<b>1.3</b>	<b>0.7</b>	<b>1.2</b>	<b>1.4</b>	<b>2.1</b>
<b>C.18</b>	1.659	1.273	1.345	1.344	1.728	1.455	1.434	1.320
	1.649	1.292	1.330	1.346	1.716	1.460	1.440	1.339
	<b>1.3-1.4</b>	<b>1.7-1.8</b>	<b>1.5-1.6</b>	<b>1.6</b>	<b>1.4-1.5</b>	<b>1.0-1.1</b>	<b>1.1</b>	<b>1.6-1.7</b>
<b>C.9</b>	1.653	1.300	1.332	1.363	1.800	1.444		1.224
	1.654	1.295	1.331	1.361	1.794	1.447		1.225
	<b>1.4</b>	<b>1.7</b>	<b>1.6</b>	<b>1.5</b>	<b>1.1</b>	<b>1.1</b>		<b>2.0</b>
<b>C.10</b>	1.627	1.297	1.335	1.309	1.715	1.440	1.476	1.314
	<b>1.5</b>	<b>1.7</b>	<b>1.55</b>	<b>1.8</b>	<b>1.45</b>	<b>1.1</b>	<b>1.0</b>	<b>1.5</b>

Wiązanie N4-C5 dla wolnych związków jest stosunkowo długie (rzędu 1.4), zbliżone do wiązania pojedynczego. Reakcja protonowania lub alkilowania w grupie egzocyklicznej skraca to wiązanie, jego rząd jest większy niż 1.5.

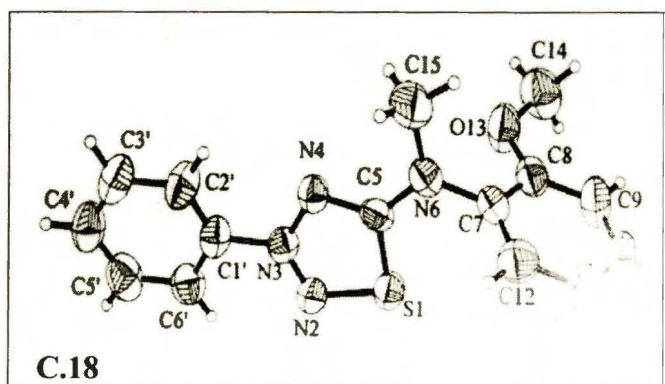
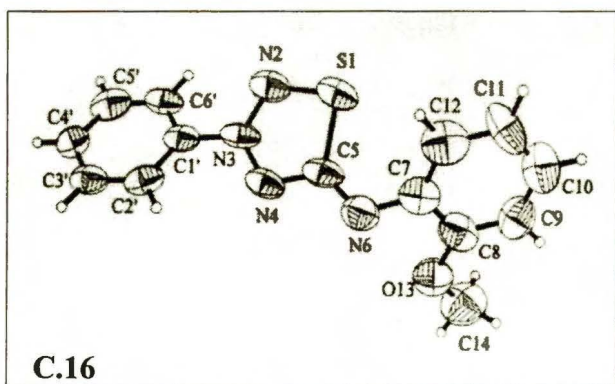
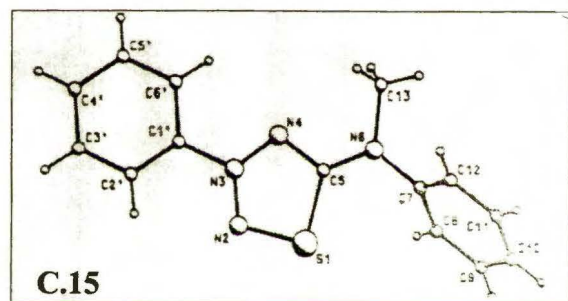
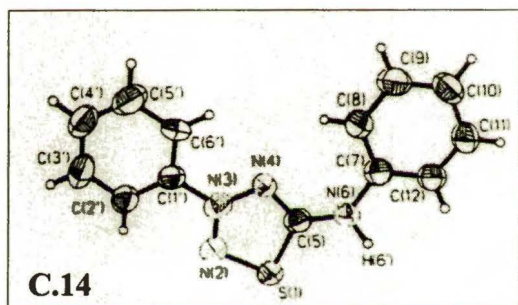
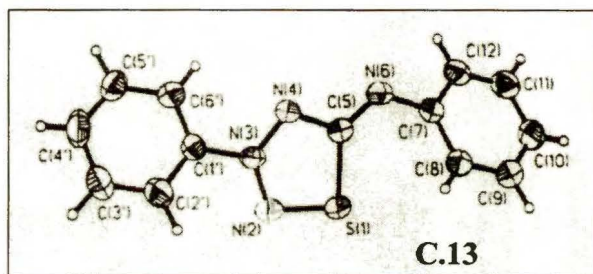
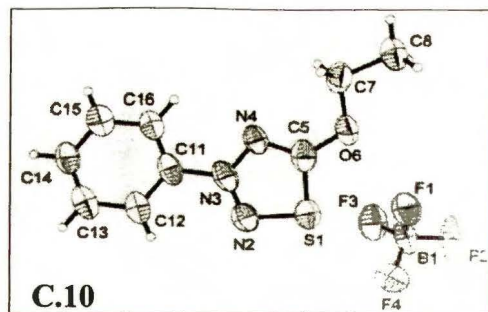
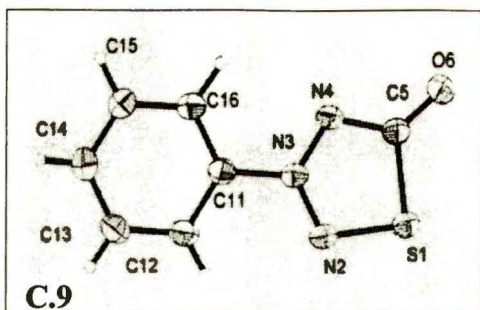
Zarówno w mezojonowych tiatriazolach z węglową grupą egzocykliczną<sup>15,16</sup> **A.15-A.18** jak i w omawianych tiatriazolach **C.9, C.10, C.13-C.16, C.18** rzędy wiązania N2-N3 są do siebie zbliżone i nie przekraczają wartości 1.8. Podobnie, rzędy wiązania N3-N4, mniejsze niż odpowiednie rzędy wiązania N2-N3 osiągają wartości nie większe niż 1.7. Różnice występują w wiązaniach N4-C5 i C5-S1, które w omawianej grupie są dłuższe niż w związkach **A.15-A.18**.

<sup>14</sup> W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 305

<sup>15</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, S. Ishikawa, M. Yamaguchi, J. Lipkowski, J. Słowikowska, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **344** (1995) 227

<sup>16</sup> J. Słowikowska, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **442** (1998) 175





Rys. F.2 Struktury krystalograficzne badanych mezojonowych triazoli

### *Orientacja pierścieni fenyłowych względem pierścienia mezojonowego*

W omawianych związkach (*Rys. F.1*), z wyjątkiem **C.9** i **C.14**, pierścienie fenyłowe przy atomach azotu N3 i N6 są skręcone względem pierścienia mezojonowego (porównaj odpowiednie kąty torsyjne N2-N3-C1'-C2' i S1-C5-N6-C7, C5-N6-C7-C8 w dodatku str. 126-134). W wyniku protonowania lub alkilowania stopień skręcenia płaszczyzn obu pierścieni fenyłowych zmniejsza się. Długości wiązań N3-Ph są bardzo zbliżone do siebie i nie zmieniają się w wyniku protonowania lub alkilowania atomu Y6 w grupie egzocyklicznej. Rzędy tych wiązań są równe 1, co w połączeniu z faktem skręcenia płaszczyzny pierścienia fenyłowego względem pierścienia mezojonowego oznacza brak sprzężenia elektronów  $\pi$  obu pierścieni w strukturze krystalograficznej. Wiązanie N6-Ph jest wprawdzie krótsze niż N3-Ph, jednak jego rząd jest nadal bliski 1, co również wskazuje na brak sprzężenia.

Interesująca jest orientacja podstawnika fenyłowego w grupie egzocyklicznej względem atomu siarki w pierścieniu mezojonowym. W wolnych związkach **C.13**, **C.16** i ich pochodnych alkilowych **C.15**, **C.18** grupa fenyłowa znajduje się w położeniu *Z*, natomiast w chlorowodorku **C.14** w położeniu *E*. W chlorowodorku oba pierścienie fenyłowe leżą prawie w tej samej płaszczyźnie co pierścień mezojonowy (skręcenie  $5.9^\circ$ ), a kąty walencyjne C5-N6-C7, H6-N6-C7 oraz C5-N6-H6 wynoszą odpowiednio  $130,2^\circ$ ,  $110,7^\circ$  oraz  $119^\circ$ .

### *Charakter wiązania egzocyklicznego*

Długość wiązania egzocyklicznego C5-N6 w wolnych związkach **C.13** i **C.16** jest zbliżona do wiązania podwójnego (w układzie  $C_{ar}-C=N-C_{sp^3}$  długość wiązania C=N wynosi  $1,279 \text{ \AA}$ ,<sup>12</sup> w S-C=N-X  $1,302 \text{ \AA}$ ).<sup>12</sup> W wyniku protonowania lub alkilowania atomu Y6 rząd tego wiązania obniża się do ok. 1.7 a długość wiązania jest zbliżona do długości wiązania np. w pirazolu (N2=C3  $1,329 \text{ \AA}$ )<sup>12</sup> lub imidazolu (C2=N3  $1,313 \text{ \AA}$ ).<sup>12</sup>

Długość wiązania egzocyklicznego C-O w związku **C.9** jest bliska długości typowego wiązania podwójnego w aldehydach i ketonach ( $1,21 \text{ \AA}$ )<sup>12</sup> lub w amidach ( $1,234 \text{ \AA}$ )<sup>12</sup> i wynosi  $1,225 \text{ \AA}$  (*Tabela F.1*). Jest ona charakterystyczna dla związków mezojonowych z tlenową grupą egzocykliczną.<sup>17,18,19,20,21,22,23</sup> Alkilowanie grupy egzocyklicznej wydłuża wiązanie C-O

<sup>17</sup> T. J. King, P. N. Preston, J. S. Suffolk, K. Turnbull, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1979) 1751

<sup>18</sup> T. Ottersen, C. Christophersen, S. Treppendahl, *Acta Chem. Scand. A* **29** (1975) 45

<sup>19</sup> H. Barnighausen, F. Jellinek, J. Hunnik, A. Vos, *Acta Cryst.* **16** (1963) 471

<sup>20</sup> H. Hope, W. E. Thiensen, *Acta Cryst. B* **25** (1969) 1237

<sup>21</sup> V. A. Kozinskij, O. V. Zelenskaja, *J. Heterocycl. Chem.* **21** (1984) 1889

<sup>22</sup> G. V. Boyd, C. G. Davies, J. D. Donaldson, J. Silver, P. H. Wright, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1975) 1280



w związku **C.10**, choć nadal jego rząd (1,5) jest wysoki, a długość 1,314 Å jest mniejsza niż obserwowana np. w enolach (1.333 Å).<sup>12</sup> Grupa etylowa leży w płaszczyźnie pierścienia mezojonowego i jest w położeniu Z, o czym świadczy wartość kąta torsyjnego C5-O6-C7-C8 - 178.1°.

Podsumowując, wiązania S1-N2, N2-N3, N3-N4 w związkach **C.9**, **C.10**, **C.13-C.16**, **C.18** mają rzędy pośrednie między 1 i 2, przy czym najwyższy rząd ma zawsze wiązanie N2-N3. Długości tych wiązań nie zmieniają się praktycznie w wyniku protonowania lub alkiłowania atomu Y6 w grupie egzocyklicznej. Wiązania N4-C5 i C5-S1 są zbliżone do pojedynczych. Ich rząd wzrasta w wyniku protonowania lub alkiłowania. Wiązania egzocykliczne C-N i C-O mają charakter zbliżony do podwójnego a ich rzędy znacząco się obniżają w wyniku protonowania lub alkiłowania w grupie egzocyklicznej.

#### *Indeksy aromatyczności*

Długości wiązań otrzymane na podstawie danych krystalograficznych umożliwiły mi obliczenie indeksów aromatyczności  $I_5$  według Birda.<sup>24</sup> Korzystając z tych samych danych Słowikowska<sup>25</sup> obliczyła indeksy HOMA (*Tabela F.2*). Oba indeksy zostały zdefiniowane wcześniej na str. 18-20.

Indeksy aromatyczności  $I_5$  obliczone dla mezojonowych tiazoli **C.9**, **C.10**, **C.13-C.16**, **C.18** oraz **A.15-A.18** osiągają wartości rzędu 45-77. Spośród dostępnych struktur krystalograficznych związków mezojonowych wyższe indeksy odnotowałam jedynie dla tetrazoli typu A i B **A.1-A.12**, których indeksy  $I_5$  mieszczą się w zakresie 77-97 (patrz str. 111).

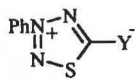
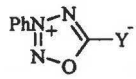
---

<sup>23</sup> G. D. Andreeti, *Gazz. Chim. Ital.* **102** (1972) 23

<sup>24</sup> C. W. Bird, *Tetrahedron* **41** (1985) 1409

<sup>25</sup> J. Słowikowska, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Materiały konferencyjne 17<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting*, Lisboa 1997

Tabela F.2 Indeksy aromatyczności Birda  $I_5$  oraz HOMA<sup>#,25</sup> dla mezojonowych tiatriazoli i oksatriazoli.

Nr	Y=	$I_5$	HOMA <sup>#</sup>	GEO <sup>*</sup>	EN <sup>&amp;</sup>
<b>C.9</b>	O	58 <sup>b</sup>	0,659	0,182	0,159
<b>C.10</b>	OEt/BF <sub>4</sub>	76	0,928	0,066	0,006
	<b>C.13</b>	NPh	58	0,643	0,183
	<b>C.14</b>	NHPh/Cl	71	0,822	0,100
<b>C.15</b>	NMePh/I	71	0,840	0,102	0,058
<b>C.16</b>	N(o-OMe)Ph	46 <sup>a</sup>	0,341	0,325	0,334
<b>C.18</b>	NMe(o-OMe)/I	~71 <sup>a,b</sup>	0,832	0,102	0,066
<b>A.15</b>	C(CN)(CO <sub>2</sub> Et)	70	0,816	0,116	0,067
<b>A.16</b>	C(CN) <sub>2</sub>	77	0,901	0,067	0,033
<b>A.17</b>	C(COPh) <sub>2</sub>	65	0,758	0,153	0,089
<b>A.18</b>	C(OMe)(CO <sub>2</sub> Et)	62	0,781	0,169	0,050
	<b>A.13</b>	O	42 <sup>24</sup>	-0,042	0,641
	<b>A.14</b>	NPh	50 <sup>24</sup>	0,153	0,487

<sup>#</sup> Indeksy HOMA dla tiatriazoli **C.9-C.18** i **A.15-A.18** udostępniła J. Słowikowska<sup>25</sup>

<sup>\*</sup> Geometryczny wkład do dearomatyzacji (patrz str. 20)

<sup>&</sup> Energetyczny wkład do dearomatyzacji (patrz str. 20)

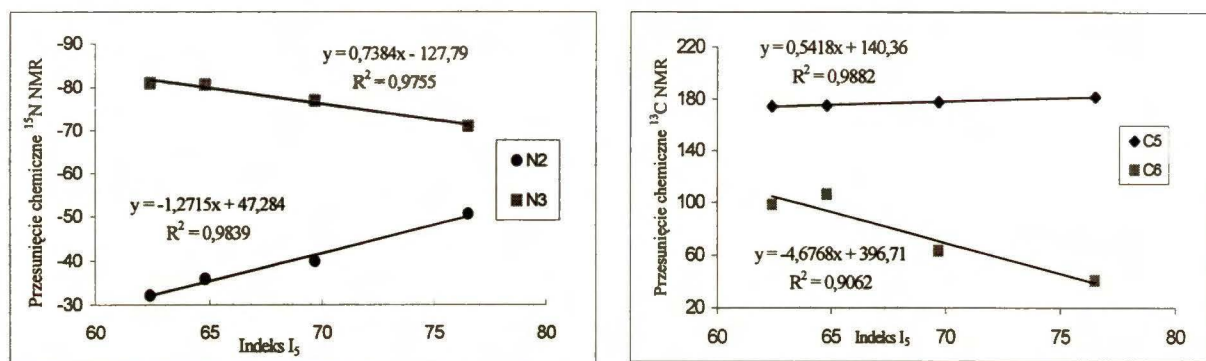
<sup>a</sup> Długości wiązań wyznaczone z dużym błędem.

<sup>b</sup> Indeks  $I_5$  obliczony na podstawie długości wiązań dwóch molekuł w komórce elementarnej

Obecność atomów tlenu lub siarki w pierścieniu mezojonowym wpływa na wartość indeksu  $I_5$  zgodnie z sugestiami Birda.<sup>24</sup> Atom tlenu w pozycji 1 w oksatriazolach **A.17** i **A.18** powoduje obniżenie indeksu aromatyczności odpowiednio o 16 i 7 w porównaniu do analogicznych tiatriazoli **C.9** i **C.13**.

Wyraźny jest również wpływ grupy egzocyklicznej na wartość indeksu  $I_5$ . Zarówno tlenowa jak i azotowa grupa egzocykliczna powodują zmniejszenie indeksu aromatyczności w porównaniu do związków z węglową grupą. Bird przewidywał, że jakkolwiek wpływ podstawników na wartość indeksu  $I_5$  jest niewielki (zmiany  $\pm 3$ ), to w przypadku związków mezojonowych może być znaczący ze względu na rozdzielenie ładunków.<sup>24</sup> Nie dysponował jednak zbyt wieloma przykładami aby tę tezę potwierdzić. Wyraźny wpływ podstawników, oddalonych o dwa wiązania od pierścienia mezojonowego, widać w przypadku tiatriazoli **A.15-A.18**. Indeks aromatyczności zmienia się w zakresie 64.8 do 76.5 w zależności od

rodzaju podstawników przy atomie C6. Co ciekawe, zmiany te skorelowane są z wartościami przesunięć chemicznych jąder C5 i N3 (im mniejsze przesłanianie tym indeks  $I_5$  większy) oraz jąder C6 i N2 (zależność odwrotna) (Rys F.3), jak również z wartościami stałych sprzężenia  $^1J(C5-C6)$  (im większa stała sprzężenia tym indeks  $I_5$  większy,  $R^2 = 0,83$ ). Ze względu na małą liczbę wyników doświadczalnych uwzględnionych w tych zależnościach można mówić jedynie o pewnych trendach, które zaobserwowano.

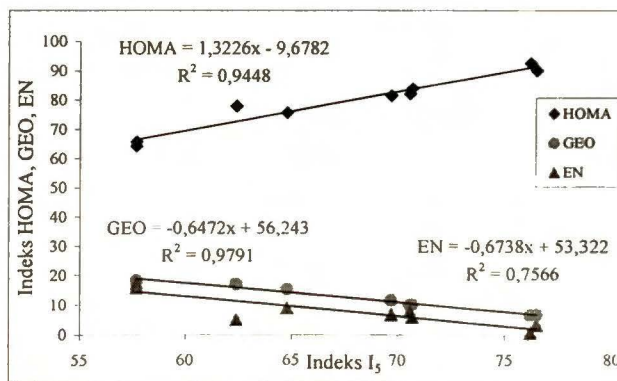


Rys. F.3 Zależności indeksu aromatyczności  $I_5$  od parametrów spektralnych

Dla tiatriazoli z azotową grupą egzocykliczną C.13-C.18 nie obserwuje się korelacji indeksu  $I_5$ , ani z przesunięciem chemicznym jądra C5, ani z przesunięciami chemicznymi jąder azotu N2, N3, N4 czy N6.

Wpływ podstawników na wartość indeksu aromatyczności obserwuje się również w protonowanych lub alkiłowanych formach tiatriazoli. W wyniku reakcji zachodzącej w grupie egzocyklicznej indeks  $I_5$  znacząco rośnie, nawet o 18 jednostek (porównaj C.9 i C.10).

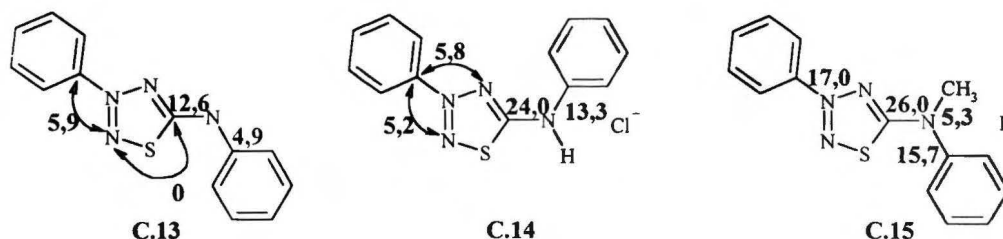
Wartości indeksów Birda są mniejsze od odpowiadających im indeksów HOMA. Indeksy  $I_5$  są dobrze skorelowane z HOMA i z czynnikiem „geometrycznym” GEO. Natomiast słabo korelują się z czynnikiem „energetycznym” EN (Rys. obok). Czynniki EN ma znaczący udział w indeksie HOMA, szczególnie w przypadku wolnych związków C.9 i C.13 i C.16. Jego wpływ na wartość



HOMA jest większy niż w przypadku badanych przez Cyrańskiego<sup>26</sup> „zwykłych” niemezojonowych pięciocłonowych związków heterocyklicznych. Według koncepcji Słowikowskiej<sup>25</sup> aromaticzność zależy od stopnia rozdzielania ładunków, co przejawia się w większym czynniku energetycznym. Protonownie lub alkilowanie w grupie egzocyklicznej zmniejsza separację ładunków, co powoduje, że czynnik energetyczny ma mniejszy wpływ na wartość indeksu HOMA.

#### Stałe sprzężenia ${}^nJ(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ i ${}^nJ(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$

Na podstawie danych krystalograficznych ustaliłam, że wiązanie C5-N6 w tiatriazolach **C.13** i **C.16** jest zbliżone do podwójnego. Wcześniej próbowałam scharakteryzować wiązanie egzocykliczne i inne wiązania w tiatriazolach za pomocą „heteroatomowych” stałych sprzężenia. Korzystając ze związków znaczonego selektywnie izotopem  $^{15}\text{N}$  w pozycjach N2, N3, N4 i N6 otrzymanych w zespole Prof. Stefaniaka,<sup>27</sup> wykonałam pomiary  $^{15}\text{N}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR, w których, oprócz stałej sprzężenia  ${}^1J(\text{N6-C5})$ , obserwowałam również stałe sprzężenia  ${}^nJ(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$  (Rys. F.4).



Rys. F.4 Stałe sprzężenia  ${}^nJ(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$  [Hz]

Wartość  ${}^1J(\text{C5-N6})$  dla wolnego związku **C.13** jest dwukrotnie mniejsza niż dla chlorowodoru **C.14** i pochodnej *N*-metylowej **C.15**, przy czym rzędy wiązań C5-N6 w związkach **C.13** oraz **C.14** i **C.15** wynoszą odpowiednio 1.9 i 1.7. Zwiększeniu ulega również stała sprzężenia  ${}^1J(\text{N6-C}_{\text{Ph}})$  z ok. 5 Hz w wolnym związku do ok. 15 Hz w związkach **C.14** i **C.15**. Niestety, zakresy wartości stałych sprzężenia  ${}^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$  dla wiązań pojedynczych i podwójnych nakładają się na siebie,<sup>28</sup> zatem obserwowane przez mnie wartości nie mogły określić charakteru wiązań w grupie egzocyklicznej. Niektórych wartości stałych sprzężenia  $^{15}\text{N}-^{13}\text{C}$  nie udało się uzyskać ze względu na poszerzenie sygnałów C5 i N6.

<sup>26</sup> M. K. Cyrański, *Praca doktorska*, Uniwersytet Warszawski 1998

<sup>27</sup> Współpraca z J. Jaźwińskim; wyniki publikowane w J. Jaźwiński, O. Staszewska, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **377** (1996) 167

<sup>28</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **25** (1993) 73



W widmach  $^{15}\text{N}$  NMR związków **C.9**, **C.10**, **C.13-C.15** zmierzyłam również niektóre stałe sprzężenia  $^n\text{J}(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$  (Tabela F.3).<sup>27</sup> Zwracają uwagę zbliżone wartości stałych sprzężenia  $^1\text{J}(\text{N2-N3})$ . Z wyjątkiem związku **C.14** mieszczą się one w zakresie 15.4 - 16.2 Hz. Podobne wartości osiągają stałe sprzężenia przez jedno wiązanie  $^1\text{J}(\text{N3-N4})$ , których zakres zmian wynosi od 15.2 Hz do 17.0 Hz. Są to zakresy charakterystyczne dla wiązań podwójnych  $\text{N}=\text{N}$ , których stałe sprzężenia mieszczą się w przedziale 10-20 Hz.<sup>29</sup> Bliski podwójnemu charakter wiązań N2-N3 i N3-N4 kłóci się z przyjętym wzorem tiazoli. Struktura ze zdelokalizowanymi wiązaniami podwójnymi pomiędzy atomy N2-N3 i N3-N4 (Rys. obok) wydaje się lepiej odzwierciedlać dane krystalograficzne i NMR, nie oddaje jednak podwójnego charakteru wiązania egzocyklicznego C5-N6.

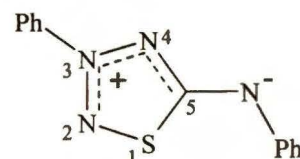


Tabela F.3 Stałe sprzężenia  $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$  [Hz]

	$^1\text{J}(\text{N2-N3})$	$^1\text{J}(\text{N3-N4})$	$^2\text{J}(\text{N2-N4})$
<b>C.9<sup>a</sup></b>	15.8	15.9	0.8
<b>C.10<sup>b</sup></b>	15.8	15.3	<sup>d</sup>
<b>C.13<sup>c</sup></b>	16.2	15.4	<sup>d</sup>
<b>C.14<sup>c</sup></b>	13.7	15.3	<sup>d</sup>
<b>C.15<sup>c</sup></b>	15.4	15.2	0.7

<sup>a</sup>  $\text{CDCl}_3$

<sup>b</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

<sup>c</sup> Aceton- $\text{d}_6$

<sup>d</sup> Nie obserwowano

Małe różnice w wartościach stałych sprzężenia  $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$  między wolnymi związkami a ich pochodnymi protonowanymi, lub alkilowymi, kontrastują ze znaczącymi zmianami przesunięcia chemicznego jądra azotu N2 o około +30 ppm, które wynikają z przejścia od wolnego związku do soli.<sup>30</sup> Te niewielkie zmiany mogą wynikać z małej czułości stałej sprzężenia  $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$  w mezojonowych tiazolach na zmiany otoczenia chemicznego lub świadczą o braku zmiany struktury elektronowej fragmentu N2-N3-N4.

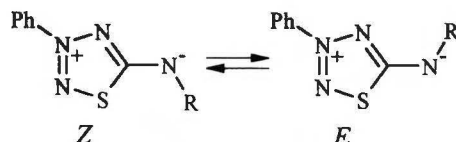
Spośród możliwych stałych sprzężenia przez więcej niż jedno wiązanie, obserwowano tylko stałe  $^2\text{J}(\text{N2-N4})$  o wartościach nie przekraczających 1 Hz.

<sup>29</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **11B** (1981) 123

<sup>30</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Magn. Reson. Chem.* **31** (1993) 447

### Widma temperaturowe

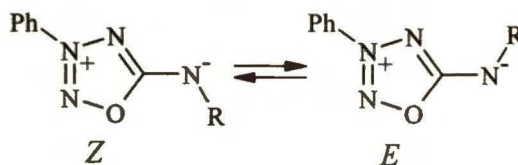
Biorąc pod uwagę zbliżony do podwójnego charakter wiązania C5-N6 w związkach C.13 i C.16, można sądzić, że w widmach  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$  NMR poszerzenie sygnałów wynika z zahamowanej rotacji wokół wiązania C5-N6. Wobec tego, dla związku C.13 wykonałam widma  $^{15}\text{N}$  NMR w zakresie temperatur od  $-60$  do  $+25^\circ\text{C}$ , oraz  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR w temperaturze  $-60^\circ\text{C}$ . Oczekiwałam podwójnego zestawu sygnałów pochodzących od nierównocennych pozycji grupy fenylovej względem pierścienia mezojonowego (Rys. obok). Nie zaobserwowałam tego efektu. W widmach  $^{15}\text{N}$  NMR sygnał atomu N6 zachowywał tę samą szerokość połówkową  $5 \pm 1$  Hz, natomiast w widmach  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR nie notowano żadnych poszerzeń. Jest bardzo prawdopodobne, że brak efektów dynamicznych w omawianych widmach nie wynika z braku zahamowanej rotacji, ale z dużej różnicy energii potencjalnej pomiędzy rotamerami *E* i *Z*, a w konsekwencji znaczącej przewagi jednego z rotamerów. Na taką możliwość wskazują obliczenia *ab initio* MO,<sup>9</sup> z których wynika że stosunek formy *E* do *Z* wynosi około 99 : 1. W przeciwieństwie do mezojonowych tiatriazoli, obliczenia *ab initio* MO<sup>9</sup> dla mezojonowych oksatriazoli z azotową grupą egzocykliczną przewidują populację rotamerów rzędu 80 : 20, a zatem możliwość zaobserwowania w widmach NMR sygnałów pochodzących od obu form (patrz str. 72)



## G. Mezojonowe oksatriazole

W ostatnich latach do opisu związków mezojonowych wykorzystywano, oprócz metod rezonansowych, również obliczenia *ab initio* MO.<sup>1,2,3</sup> Obliczenia przeprowadzono dla mezojonowych tetrazoli typu A i B, tiatriazoli, oksatriazoli, triazoli, tiadiazoli i oksadiazoli z różnymi grupami egzocyklicznymi. Wykonano je również dla mezojonowych oksatriazoli z azotową grupą egzocykliczną omawianych w niniejszym rozdziale.<sup>2</sup> W celu skrócenia czasu obliczeń użyto struktur, w których podstawniki fenylowe zastąpiono atomami wodoru.

Metoda *ab initio* MO umożliwia m.in. obliczenie różnicy energii pomiędzy rotamerami *Z* i *E* związanymi z wysoką barierą obrotu wokół wiązania egzocyklicznego C5-N6 (Rys. obok). *Z* obliczeń wynika, że dla w większości związków



mezojonowych dominuje jeden z rotamerów. Wyjątkiem są mezojonowe oksatriazole, dla których obliczona różnica energii między rotamerami *Z* i *E* jest mała i wynosi około 4 kJ/mol. Wynikający z tej różnicy energii stosunek populacji rotamerów *Z* : *E* wynosi około 80 : 20. W dostatecznie niskiej temperaturze powinno być możliwe obserwowanie w widmach <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N NMR, sygnałów pochodzących od obu rotamerów. W przypadku innych związków mezojonowych, wymienionych na początku, różnica populacji rotamerów *Z* : *E* jest zbyt duża (udział jednego z nich nie przekracza 1 %) aby można było obserwować podwojoną liczbę sygnałów w widmach NMR. Możliwość występowania takiego efektu sprawdziłam dla mezojonowego tiatriazolu C.13 rejestrując widma <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N NMR (patrz str. 68). Możliwość występowania wysokiej bariery rotacji wokół wiązania C5-N6 wynika również z badań krystalograficznych,<sup>4,5,6</sup> które wskazują na wysoki rząd wiązania egzocyklicznego w związkach mezojonowych z azotową grupą egzocykliczną (patrz str. 15). W oksatriazolu A.14 długość wiązania C5-N6 wynosi 1.271 Å (rząd 2.0).<sup>4</sup>

<sup>1</sup> A. Barszczewicz, M. Jaszuński, L. Stefaniak, *Chem. Phys. Lett.* **186** (1991) 313

<sup>2</sup> J. W. Wiench, L. Stefaniak, A. Tabaszewska, G. A. Webb, *Electr. J. Teoret. Chem.* **2** (1997) 71

<sup>3</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, O. Staszewska, J. W. Wiench, L. Stefaniak, *Khim. Get. Soed.* (1996) 1581

<sup>4</sup> T. Ottersen, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 799

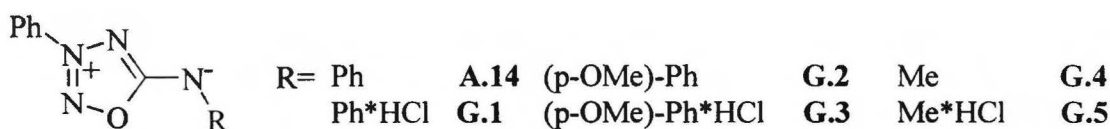
<sup>5</sup> V. A. Kozinskij, O. V. Zelenskaja, *J. Heter. Chem.* **21** (1984) 1889

<sup>6</sup> J. R. Cannon, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 2237



Postanowiłam sprawdzić czy przewidywana w obliczeniach możliwość występowania oksatriazoli w obu formach *Z* i *E*, znajdzie potwierdzenie w widmach NMR. Jeśli tak, to czy stosunek populacji obu rotamerów będzie zgadzał się z obliczonym i czy rodzaj podstawnika przy atomie azotu N6 będzie miał wpływ na obserwowane efekty dynamiczne.

W tym celu otrzymałam serię oksatriazoli oraz ich chlorowodorków (*Rys G.1*). Syntezę prowadziłam analogicznie do wcześniej opublikowanej procedury dla mezojonowego oksatriazolu **A.14**<sup>7</sup> (patrz str. 121)



*Rys. G.1* Badane mezojonowe oksatriazole

Otrzymane związki są nietrwałe, przechowywane w roztworze ulegają rozkładowi. Utrudniało to rejestrację widm NMR. Poszerzenia niektórych sygnałów NMR obserwowane były już w temperaturze pokojowej. Nie zawsze mogły być one usunięte przez ogrzanie próbki, gdyż mogło to prowadzić do rozkładu badanego związku.

#### Rezonans <sup>15</sup>N NMR

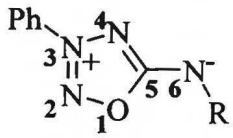
Widma <sup>15</sup>N NMR wykonałam w obniżonej temperaturze (-20°C) metodą detekcji bezpośredniej. Do rejestracji wszystkich sygnałów azotowych nie można było użyć metody <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMQC gdyż jądra N2 i N4 praktycznie nie sprzęgają się z protonami grup fenylowych. W widmach <sup>15</sup>N NMR obserwowałam dwa zestawy sygnałów, ich przesunięcia chemiczne zebrałam w *Tabeli G.1*.

Zmiana podstawnika w grupie egzocyklicznej praktycznie nie wpływa na przesunięcia chemiczne atomów azotu w pierścieniu mezojonowym, różnice nie przekraczają 4 ppm i są największe dla azotu N4. Również przesunięcia chemiczne atomów N6 są do siebie zbliżone jeśli uwzględnić poprawkę związaną z zamianą podstawnika fenyłowego na metylowy wynoszącą około 10 ppm (porównaj str. 27).

<sup>7</sup> R. N. Hanley, W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1979) 736



Tabela G.1 Przesunięcia chemiczne  $^{15}\text{N}$  NMR<sup>a</sup> [ppm] rotamerów mezojonowych oksatriazoli A.14, G.1-G.5

	N2	N3	N4	N6
<b>A.14</b> R= Ph <sup>b</sup>	-16,6 -20,8	-73,5 -74,1	-139,6 -149,6	-210,8 -220,2
<b>G.2</b> R= Ph- <i>p</i> -OMe	-17,6 -22,7	-74,0 -74,9	-139,2 -150,3	-210,8 -219,3
<b>G.4</b> R= Me	-17,6 -23,4	-74,1 -75,2	-143,6 -151,6	-231,5 -239,4
<b>G.1</b> R= HPh/Cl	-5,0 -5,4	-69,0 -69,3	-135,9 -140,8	-280,3 -282,8
<b>G.3</b> R= HPh- <i>p</i> -OMe/Cl	-5,6 -5,8	-69,1 -69,4	-137,1 -141,6	-284,5 - <sup>c</sup>
<b>G.5</b> R= HMe/Cl	-4,0 -5,1	-69,6 -68,9	-140,3 -143,0	-306,5 -309,2

<sup>a</sup> Pomiary w CD<sub>3</sub>OD, 253 K, względem nitrometanu (0 ppm)

<sup>b</sup> Przesunięcia chemiczne  $^{15}\text{N}$  NMR w temp. pok., w DMSO opublikowano wcześniej<sup>8</sup>

<sup>c</sup> Nie obserwowano

*kursywą zaznaczono sygnały o większej intensywności w danej parze*

Różnica przesunięć chemicznych sygnałów N6 między wolnym związkiem A.14, G.2, G.4 i jego chlorowodorkiem G.1, G.3, G.5 (około -70 ppm) jednoznacznie wskazuje na miejsce protonowania na atomie Y6 w grupie egzocyklicznej. Obserwowane zmiany przesunięć chemicznych  $^{15}\text{N}$  NMR są charakterystyczne również dla triazoli<sup>9</sup> i tetrazoli<sup>10</sup> typu A (patrz też str. 30). Przesunięcia chemiczne N3 prawie się nie zmieniają w wyniku protonowania, natomiast sygnał azotu N2 przesuwa się w dół pola o 10-20 ppm. Interesujące są zmiany przesunięć chemicznych atomów N4: sygnał jednego z rotamerów prawie nie zmienia położenia w wyniku protonowania (różnice do 4 ppm) podczas gdy drugi przesuwa się w dół pola o średnio 8.7 ppm. Należy jednak podkreślić, że ani w widmach wolnych związków, ani ich soli, sygnały NMR nie zostały przypisane konkretnym rotamerom. Dlatego nie można wykluczyć możliwości, że pod wpływem protonowania sygnały uległy zamianie.

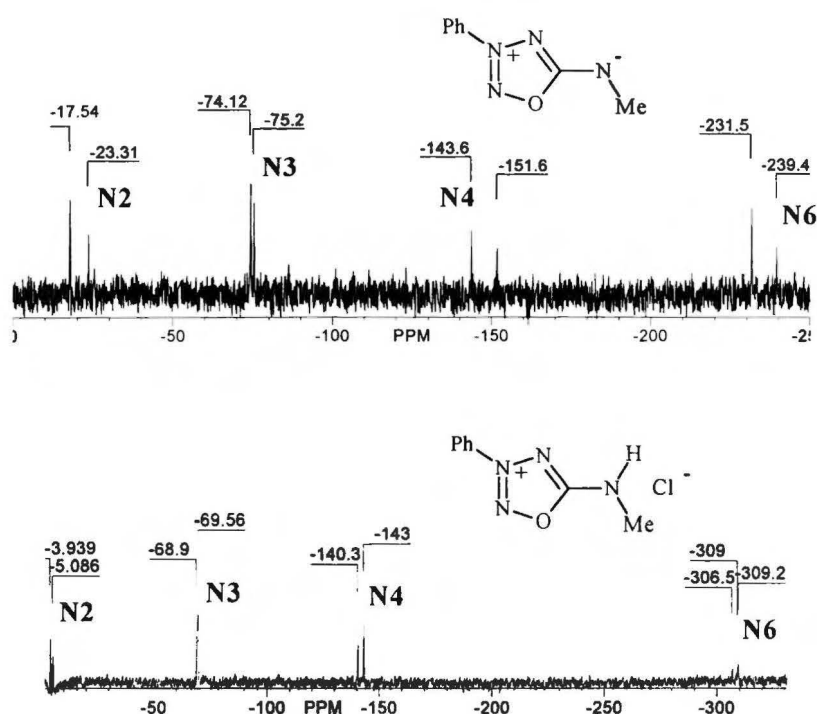
<sup>8</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, and G. A. Webb, *Khim. Get. Soedin.* (1995) 1260

<sup>9</sup> J. Jaźwiński, *Bull. Pol. Ac. Chem.* 46 (1998) 79

<sup>10</sup> J. Jaźwiński, *Pol. J. Chem.* 73 (1999) 1719

Wartości przesunięć chemicznych odpowiednich atomów azotu N2, N4, N6 bardziej się różnicują w wyniku izomerii *Z-E* dla związku wolnego gdzie różnice między izomerami wynoszą około 7 ppm (CDCl<sub>3</sub>), niż dla chlorowodorków gdzie różnice wynoszą około 2 ppm (CD<sub>3</sub>OD) (Rys. G.2).

Przesunięcia chemiczne <sup>15</sup>N NMR omawianych związków mieszczą się w zakresie przesunięć innych mezojonowych oksatriazoli badanych wcześniej<sup>8,11,12</sup> (porównaj Rys. C.1 str. 27).



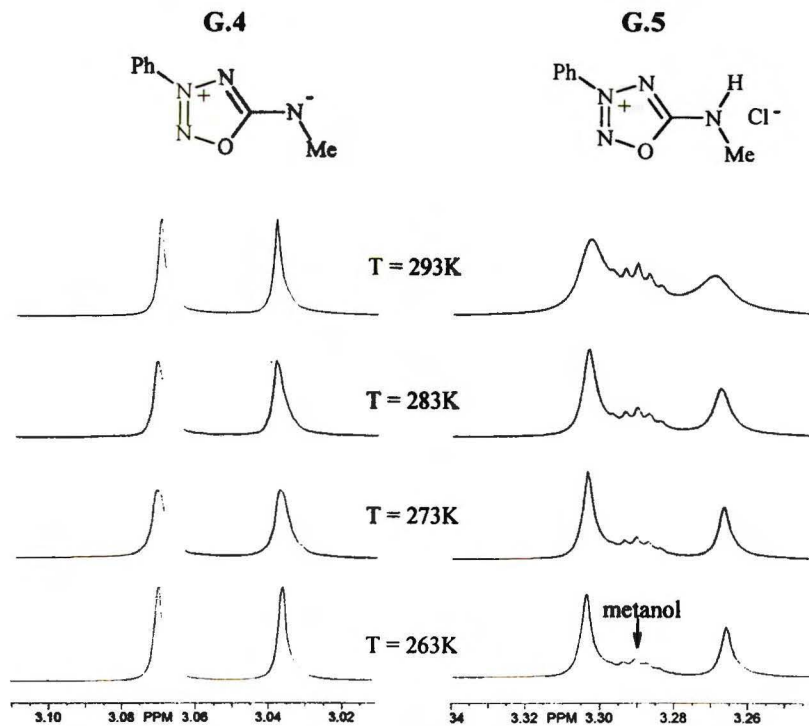
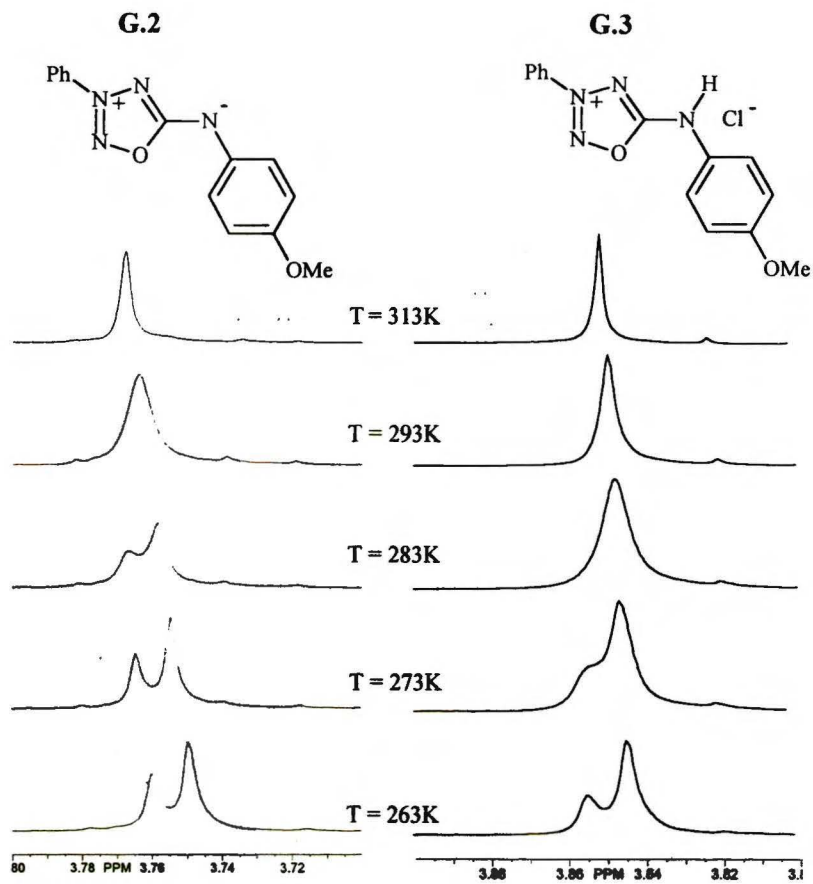
Rys. G.2 Widma <sup>15</sup>N NMR związków G.4 i G.5 w temperaturze 253K

### Wpływ temperatury na widma <sup>1</sup>H NMR

Dla wybranych oksatriazoli wykonałam serię widm <sup>1</sup>H NMR w zakresie temperatur od -10°C do +40°C. Zgodnie z przedstawionymi wyżej wynikami obliczeń *ab initio* MO spodziewałam się dwóch zestawów sygnałów pochodzących od rotamerów *Z* i *E*. Przykładowe fragmenty widm zawierające sygnały grup metylowych dla związków G.2 i G.3 oraz G.4 i G.5 zamieściłam na Rysunku G.3. Widma wykonałam w deuterowanym metanolu.

<sup>11</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Mag. Reson. Chem.* **26**, (1988) 1012

<sup>12</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **39** (1991) 265



Rys. G.3 Sygnały grup metylowych dla związków G.2 i G.3 oraz G.4 i G.5

Wszystkie sygnały obserwowane były w warunkach wolnej wymiany w skali czasu NMR. Dla związków **G.2** i **G.3** dostępny zakres temperatur obejmował punkt koalescencji sygnałów CH<sub>3</sub>. Natomiast w przypadku związków **G.4** i **G.5** punkt koalescencji leżał poza zasięgiem temperatury w której można było wykonać widma bez ryzyka rozkładu związku.

Temperatury koalescencji dla oksatriazoli **G.2** i **G.3** wynoszą odpowiednio około 293 i 283 K. Biorąc pod uwagę zbliżoną różnicę przesunięć chemicznych sygnałów CH<sub>3</sub> (5 Hz) między formą *Z* i *E* i ich zbliżone populacje w obu związkach, różnica 10°C między temperaturami koalescencji świadczy o różnych wartościach bariery rotacji wokół wiązania C5-N6 dla obu związków; dla wolnego oksatriazolu **G.2** jest ona wyższa niż dla chlorowodoru **G.3**. Wyższa bariera rotacji wynika prawdopodobnie z wyższego rzędu wiązania C5-N6. Efekt wydłużenia wiązania egzocyklicznego w wyniku protonowania na atomie azotu N6 był już obserwowany w przypadku innych związków mezojonowych z azotową grupą egzocykliczną **A.27** i **A.28**,<sup>13</sup> **C.13** i **C.14**, **C.16** i **C.18** (patrz str. 61). Podobną różnicę temperatur koalescencji (około 10 °C) obserwowałam dla oksatriazoli **A.14** i **G.1** na sygnałach protonów *orto* grupy fenylovej. Również w tym przypadku wyższa bariera rotacji odpowiada wolnemu związkowi, w którym wiązanie C5-N6 ma długość 1.271 Å (rząd 2.0).<sup>4</sup>

Na podstawie obliczeń *ab initio MO* dla mezojonowych oksatriazoli z azotową grupą egzocykliczną, należało spodziewać się proporcji rotamerów *Z* : *E* rzędu 80 : 20. Obliczenia nie uwzględniały jednak obecności podstawnika fenylovego przy atomie N3 i co ważniejsze zmieniających się podstawników w grupie egzocyklicznej (stosunek populacji rotamerów obliczono tylko dla wolnego związku). Mimo tego uproszczenia, w przypadku oksatriazoli z arylowym podstawnikiem przy atomie N6, obliczone proporcje dość dobrze przewidują stosunek populacji rotamerów *Z* : *E*. W tabeli *G.2* zamieściłam proporcje populacji rotamerów *Z* : *E* uzyskane z widm <sup>1</sup>H NMR na podstawie stosunku intensywności odpowiednich sygnałów.

Tabela G.2 Proporcje populacji rotamerów *Z* : *E*

Nr	Oblicz.	Eksper.
<b>A.14</b>	80 : 20	65 : 45
<b>G.1</b>		75 : 25
<b>G.2</b>		55 : 45
<b>G.3</b>		70 : 30
<b>G.4</b>	85 : 15	50 : 50
<b>G.5</b>	68 : 32	60 : 40

Dla związków **G.4** i **G.5** wykonano obliczenia *ab initio MO* z uwzględnieniem wszystkich atomów obecnych w cząsteczce.<sup>14</sup> Z obliczeń tych wynika, że różnica energii

<sup>13</sup> J. R. Cannon, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 2237

<sup>14</sup> J. W. Wiench, dane niepublikowane



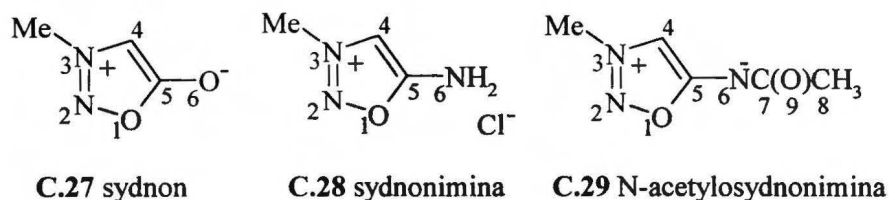
między rotamerami *Z* i *E* wynosi: 4,3 kJ/mol dla wolnego związku **G.4** i 1,8 kJ/mol dla chlorowodoru **G.5**. Wynikające z tego stosunki populacji rotamerów *Z* : *E* wynoszą odpowiednio: 15 : 85 dla związku **G.4** i 32 : 68 dla związku **G.5** i różnią się od obserwowanych w eksperymencie <sup>1</sup>H NMR (porównaj *Tabela G.2*).

Podsumowując, przewidziana obliczeniami *ab initio* MO możliwość istnienia równowagi rotamerów *Z* i *E* związanych z zahamowaną rotacją wokół wiązania C5-N6 znalazła potwierdzenie w widmach <sup>1</sup>H i <sup>15</sup>N NMR. Obliczone populacje rotamerów dla badanych oksatriazoli a także dla mezojonowych tiatriazoli (str. 68), okazały się jakościowo zgodne z danymi eksperymentalnymi.

# ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE TRZY HETEROATOMY W PIERŚCIENIU

## H. Badania NMR *N*-Acetylosydnoniminy

Sydnoniminy są grupą związków mezojonowych spokrewnionych z 1,2,3-oksadiazolio-oksylanami, zwanymi potocznie sydnonami (Rys. H.1). Sydnony były pierwszymi szeroko badanymi związkami mezojonowymi.<sup>1</sup> Szczegółowo rozważano ich strukturę elektronową oraz właściwości chemiczne. Sydnony i sydnoniminy budzą zainteresowanie ze względu na ich właściwości terapeutyczne.<sup>2</sup> Stefaniak i współpracownicy<sup>3,4,5</sup> scharakteryzowali metodami rezonansu magnetycznego wiele związków z tej grupy, między innymi *N*-acetylosydnoniminę C.29 i jej chlorowodorek C.30.<sup>6,7</sup> Dzięki selektywnemu znaczeniu izotopem <sup>15</sup>N w pozycjach 2, 3 i 6 przypisane zostały sygnały azotowe dla wolnego związku i dla chlorowodoru.<sup>4</sup>



Rys. H.1 Budowa sydnonu i jego pochodnych

Można oczekiwać, że cząsteczka *N*-acetylosydnoniminy C.29 jest płaska ponieważ tylko taka struktura, w której wszystkie ciężkie atomy leżą w płaszczyźnie pierścienia mezojonowego daje możliwość stabilizacji dzięki sprzężeniu wiązań C7-O9 i C5-N6. Można również spodziewać się, że wiązanie C5-N6 ma charakter zbliżony do podwójnego, jak to obserwowano w przypadku innych związków mezojonowych z azotową grupą egzocykliczną. Rzędy tych wiązań wynoszą od 1.6 dla związku A.24<sup>8</sup> (str. 12) do 2 w związkach z *N*-fenyłową grupą egzocykliczną, A.14,<sup>9</sup> C.13 (patrz str. 61). Należałoby zatem spodziewać się również wysokiej bariery rotacji wokół wiązania C5-N6. Jeśli grupa egzocykliczna w *N*-acetylosydnoniminie występuje w co najmniej dwóch konformacjach, to w widmie NMR

<sup>1</sup> M. Ohta, H. Kato, *Nonbenzenoid Aromatics*, 117, Ac. Press NY 1969

<sup>2</sup> Ch. G. Newton, Ch. A. Ramsden, *Tetrahedron* 38 (1982) 2965

<sup>3</sup> L. Stefaniak, *Tetrahedron* 33 (1977) 2571

<sup>4</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, B. Kamiński, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* 13 (1980) 274

<sup>5</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, G. A. Webb, *Bull. Pol. Ac. Chem.* 29 (1983) 497

<sup>6</sup> L. Stefaniak, *Tetrahedron* 33 (1977) 2571

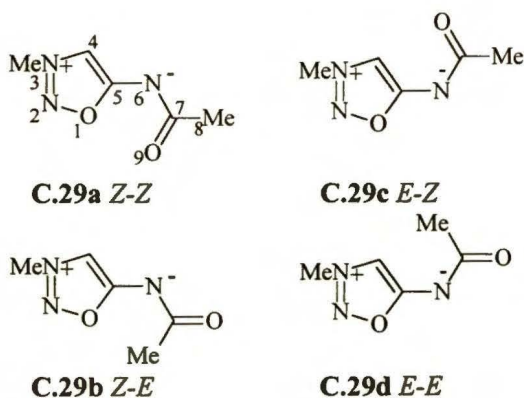
<sup>7</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, B. Kamiński, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.* 13 (1980) 274

<sup>8</sup> S. Bruckner, G. Fronza, L. M. Giunchi, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2101

<sup>9</sup> T. Ottersen, *Acta Chem. Scand. A*, 29 (1975) 799

wykonanym w dostatecznie niskiej temperaturze powinny pojawić się poszerzone lub rozdzielone sygnały.

Wykonałam widma  $^1\text{H}$  i  $^{15}\text{N}$  NMR w temperaturze  $-40^\circ\text{C}$ . Nie zaobserwowałam ani poszerzenia ani żadnych dodatkowych sygnałów. Dlatego uzasadnione było przyjęcie założenia, że w roztworze dominuje jedna konformacja *N*-acetylosydnoniminy.



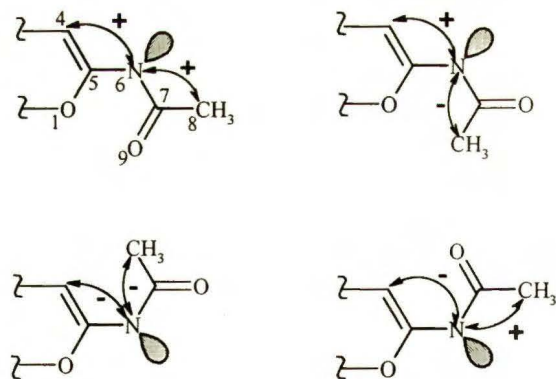
Rys. H.2 Konformacje *N*-acetylosydnoniminy C.29

Przy założeniu planarnej budowy i potencjalnie zahamowanej rotacji wokół wiązań C5-N6 i N6-C7 możliwe są cztery konformacje *N*-acetylosydnoniminy (Rys. H.2).

Zagadnieniem konformacji grupy egzocyklicznej w *N*-acetylosydnoniminie C.29 zajmowali się Iwanowa i współpracownicy<sup>10</sup> i na podstawie danych z widm podczerwieni ustalili, że najbardziej prawdopodobna jest konformacja *E-Z* C.29c.

### Stałe sprzężenia $^2J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$

W niniejszej pracy konformację grupy egzocyklicznej określiłam na podstawie analizy wielkości stałych sprzężenia  $^2J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$  przez dwa wiązania (Rys. obok). Wartość tej stałej zależy od położenia wolnej pary elektronowej azotu N6 względem wiązań C4-C5 i C7-C8 (patrz również str. 51). Zgodnie z danymi literaturowymi<sup>11</sup> dla położenie wolnej pary



+ duża wartość  $^2J(\text{N}-\text{C})$  *cis*  
 - mała wartość  $^2J(\text{N}-\text{C})$  *trans*

w pozycji *cis* powinno się obserwować stałe sprzężenia  $^2J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$  w zakresie od -7 do -11 Hz, podczas gdy w położeniu *trans* wartości powinny mieścić się w zakresie od 1 do 3 Hz.<sup>11</sup>

<sup>10</sup> T. M. Iwanowa, Z. A. Ołowianisznikowa, W. G. Jaszński, *Chim. Heterocycl. Soed.* **202** (1978) 1193

<sup>11</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **11B** (1981) 122

W tabeli H.1 zestawione są wartości stałych sprzężenia  $^{15}\text{N}$ - $^{13}\text{C}$  przez jedno i dwa wiązania dla wolnego związku C.29 i jego chlorowodorku C.30, które uzyskałam z widm  $^{13}\text{C}$  NMR wykonanych w deuterowanym metanolu.

Tabela H.1 Wartości stałych sprzężenia  $^n\text{J}(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$  przez jedno i dwa wiązania ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ).

	$^1\text{J}(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ [Hz]				$^2\text{J}(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ [Hz]		
	N3-C4	N6-C5	N6-C7	N2-(N)CH <sub>3</sub>	N2-C4	N6-C4	N6-C8
<b>C.29</b>	10,7	11,3	0,9	5,7	<sup>a</sup>	<b>2,6</b>	<b>14,4</b>
<b>C.30</b>	10,1	23,7	9,1	5,4	<sup>a</sup>	<b>1,1</b>	<b>10,2</b>

<sup>a</sup> nie obserwowano

Wartość stałej sprzężenia  $^2\text{J}(\text{N6-C4}) = 2,6$  Hz dla wolnego związku jest mała, zatem wiązanie C4-C5 i wolna para elektronowa na atomie N6 są w położeniu *E* względem siebie. Natomiast duża wartość stałej sprzężenia  $^2\text{J}(\text{N6-C8}) = 14,4$  Hz wskazuje na położenie *Z* wolnej pary elektronowej względem wiązania C7-C8. Na tej podstawie można określić konformację grupy egzocyklicznej jako *E* - *Z* C.29c.

Kluczowe dla określenia konformacji grupy egzocyklicznej, stałe sprzężenia N6-C4 i N6-C8 są mniejsze dla chlorowodorku niż dla wolnej *N*-acetylosydnoniminy (Tab. H.1). Jest to spowodowane protonowaniem, które zachodzi prawdopodobnie na atomie azotu N6. Można oczekiwać, że protonowanie zmienia udziały orbitali *s* i elektroujemność atomu azotu N6, wpływając w ten sposób na wartość stałej sprzężenia.

Podobne zależności między stałymi sprzężenia a położeniem wolnej pary elektronowej azotu znalazłam w pierścieniu mezojonowym. Wartość  $^2\text{J}(\text{N2-(N)CH}_3) = 5.5$  Hz odpowiada położeniu *Z* wolnej pary elektronowej atomu azotu N2 w odniesieniu do wiązania N3-CH<sub>3</sub>. Natomiast wartość stałej sprzężenia  $^2\text{J}(\text{N2-C4}) < 0.5$  Hz oznacza, że położenie wolnej pary atomu N2 znajduje się w położeniu *E* w stosunku do wiązania N3-C4. Wartości tych stałych sprzężenia są podobne dla wolnej *N*-acetylosydnoniminy i jej chlorowodorku. Wskazuje to na podobieństwo struktur elektronowych obu związków w roztworze.



### Stałe sprzężenia $^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$

Wartości stałych sprzężenia  $^{15}\text{N}-^{13}\text{C}$  przez jedno wiązanie są trudne do interpretacji i na ich podstawie niewiele można powiedzieć o charakterze wiązania *N*-acetylosydnoniminy, ponieważ zakresy wartości dla wiązań pojedynczych i podwójnych nakładają się na siebie<sup>12</sup> (porównaj str. 50). Wartość stałej sprzężenia  $^1J(\text{N6-C5}) = 23,7$  Hz, którą obserwowałam w chlorowodoru **C.30** jest zbliżona do wartości uzyskanej dla sydnoniminy **C.25**, w której  $^1J(\text{N6-C5}) = 23,5$  Hz.<sup>13</sup>

### Stałe sprzężenia $^nJ(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$

Warte odnotowania są również stałe sprzężenia  $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$  przez jedno i dwa wiązania. Stała sprzężenia N2-N3 nieznacznie zmienia się w wyniku protonowania, a jej wartość 14.5 Hz w wolnym związku **C.29** i 14.1 Hz w jego soli **C.30** zbliżona jest do wartości rejestrowanych dla tiatriazoli **C.9-C.15** (patrz str. 67). Dla wolnego związku zarejestrowałam stałe sprzężenia przez dwa wiązania N2-N6 i N3-N6, które są sobie równe i wynoszą 4.7 Hz.

### Stałe sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$

Dla omawianych związków **C.29** i **C.30** zmierzyłam również stałe sprzężenia C4-C5 przez jedno wiązanie. Dla wolnego związku **C.29** uzyskałam wartość 71.8 Hz a dla jego chlorowodoru **C.30** wartość 83.0 Hz. Zwiększenie stałej sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  w chlorowodoru może w tym przypadku wynikać z trzech, trudnych do rozdzielenia czynników:

- zwiększenia charakteru s wiązania C4-C5,
- zwiększenia elektrojemności atomu azotu N6,
- zmniejszenia wpływu wolnej pary elektronowej azotu N6 położonej *trans* względem wiązania C4-C5.

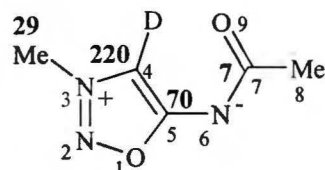
### Efekty izotopowe

Zaobserwowałam, że proton C4-H ulega praktycznie całkowitej wymianie na deuter w roztworze CD<sub>3</sub>OD w ciągu 48 godzin. Efekt wymiany protonu na deuter w widmie  $^1\text{H}$  NMR przejawia się zmniejszeniem intensywności sygnału protonu C4-H. W widmie  $^{13}\text{C}$  NMR obserwowano tryplet o stałej sprzężenia  $^1J(\text{C4-D})$  wynoszącej 34 Hz. Wielkość efektów

<sup>12</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **18** (1986) tab. 18

<sup>13</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, J.D. Roberts, *Spectrosc. Int. J.* **2**, (1983) 178

izotopowych na poszczególnych sygnałach pochodzących od atomów węgla C4, C5, C7 i CH<sub>3</sub>(N) zaznaczono na *rysunku poniżej*. Transmisja efektu izotopowego na odległość czterech wiązań chemicznych (efekt 7 ppb na atomie węgla grupy karbonylowej) mógłby wynikać z obecności wiązania wodorowego C4-H4 $\cdots$ O9.<sup>14</sup> Jednak podobny efekt przez cztery wiązania (6 ppb) zarejestrowałam na sygnale atomu węgla C $\beta$  w grupie *n*-butylowej związanej z atomem azotu N3 w *N*-acetylosydoniminie. Wymiana protonu C4-H na deuter zachodzi również gdy podstawnikiem przy atomie N3 jest grupa fenylova. Kwasowe właściwości protonu C4-H w tego typu związkach znane były już wcześniej, np. dla *N*-fenylosydnonu wyznaczono kwasowość protonu pK<sub>a</sub>  $\approx$  20.<sup>15</sup>



Efekty izotopowe [ppb]  
 $\Delta\delta = \delta_{C-H} - \delta_{C-D}$

### Struktura krystalograficzna

Konformacja *N*-acetylosydonimini **C.29** określona przez mnie na podstawie stałych sprzężenia <sup>2</sup>J<sub>NC</sub> wymagała potwierdzenia metodami analizy rentgenostrukturalnej. Nie udało się otrzymać monokryształów związków **C.29** ani **C.30** nadających się do rentgenografii. Do badań wykorzystałam monokryształ pikrynianu *N*-acetylosydonimini **C.30a** (*Rys. H.3*) zakładając, że *N*-acetylosydonimina ma taką samą konformację w pikrynianie jak i w chlorowodorku. Wybrane długości wiązań zebrano w *tabeli H.2*.<sup>16</sup>

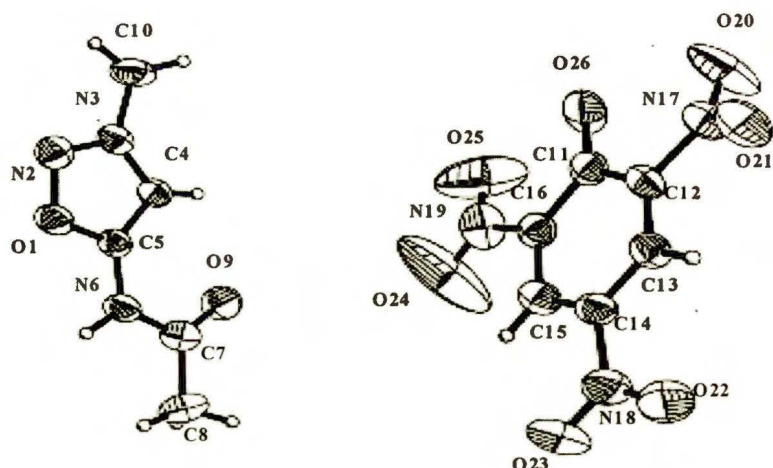
### Struktura pierścienia mezojonowego

Pierścień mezojonowy pikrynianu *N*-acetylosydonimini **C.30a** jest płaski na co wskazują wartości odpowiednich kątów torsyjnych o wartościach w zakresie  $-0,7$  do  $0,6^\circ$  (patrz str. 136). Wiązanie egzocykliczne C5-N6 leży w płaszczyźnie pierścienia mezojonowego. Również pozostałe wiązania grupy egzocyklicznej leżą w tej płaszczyźnie, jedynie wiązanie C7-O8 jest nieznacznie wychylone o czym świadczy kąt dwuścienny C5-N6-C7-O9 który wynosi  $-6^\circ$ .

<sup>14</sup> P. E. Hansen, *Magn. Reson. Chem.* **31** (1993) 71

<sup>15</sup> P. Greco, *J. Heterocycl. Chem.* **7** (1970) 1433

<sup>16</sup> Analizę rentgenostrukturalną wykonano w zespole Z. Urbańczyk-Lipkowskiej



Rys. H.3 Struktura krystalograficzna pikrynianiu *N*-acetylosydnoniminy C.30a.

Tabela H.2 Wybrane długości wiązań i ich rzędy w pikrynianiu *N*-acetylosydnoniminy C.30a

Długości wiązań [Å] i rzędy wiązań wg Gordy'ego <sup>17</sup>									
O1-N2	N2-N3	N3-C4	C4-C5	C5-O1	C5-N6	N6-C7	C7-O9	C7-C8	C-O <sub>pikr.</sub>
1.367	1.294	1.359	1.364	1.337	1.342	1.378	1.208	1.502	1.230
<b>1.2</b>	<b>1.8</b>	<b>1.5</b>	<b>2.0</b>	<b>1.4</b>	<b>1.6</b>	<b>1.4</b>	<b>2.0</b>	<b>1.3</b>	<b>2.0</b>

*N*-acetylosydnonimina należy do grupy mezojonowych 1-oksa-2,3-diazoli, których wybrane struktury krystalograficzne omówione zostały w rozdziale A (str. 12). Mimo zmiany centralnego atomu w grupie egzocyklicznej, długości wiązań w pierścieniu mezojonowym pikrynianu C.30a są podobne do długości wiązań w sydnonach (1-oksa-2,3-diazolach).<sup>18</sup> Rząd wiązania O1-N2 wynoszący 1.2 jest zbliżony do rzędu odpowiedniego wiązania w sydnonach A.19-A.22. Podobnie jest w przypadku wiązania N2-N3, którego rząd wynosi 1.8. Wiązanie N3-C4 jest nieco dłuższe (rząd 1.5) niż odpowiednie wiązanie w sydnonach (rzędy 1.6-1.7). Natomiast wiązania C4-C5 i C5-O1, bezpośrednio sąsiadujące z wiązaniem egzocyklicznym, są krótsze niż ich odpowiedniki w sydnonach. Wiązanie C5-O1 jest krótkie, jego rząd wynosi 1.4. We wszystkich badanych dotychczas związkach mezojonowych z atomem tlenu w

<sup>17</sup> W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **15** (1947) 305

<sup>18</sup> T. J. King, P. N. Preston, J. S. Suffolk, K. Turnbull, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1979), 1751



pozycji 1, rząd wiązania C5-O1 nie przekraczał wartości 1.2 (patrz również str. 15).<sup>19,20,21,22,23,24</sup> W wyniku protonowania lub alkilowania w grupie egzocyklicznej wiązania C4-C5 i C5-O1 ulegają skróceniu z równoczesnym wydłużeniem wiązania C5-N6. Podobną sytuację, tzn. skrócenie wiązań N4-C5 i C5-X1 i wydłużenie wiązania C5-Y, obserwowano dla „nitronu” A.27 i jego chlorowodoru A.28<sup>25</sup> oraz dla tiazoli C.9 i C.13 i ich chlorowodorów C.10 i C.14 (patrz str. 61).

#### *Charakter wiązania egzocyklicznego*

Wiązanie egzocykliczne C5-N6 ma długość charakterystyczną dla soli związków mezojonowych z azotową grupą egzocykliczną (1,345 Å w chlorowodoru „nitronu” A.28,<sup>25</sup> 1,327 Å w chlorowodoru tiazolu C.14). Wartości te odpowiadają rzędowi wiązania 1.6, podczas gdy w wolnych związkach rząd wiązania wynosi 1.9.

Przy założeniu długości wiązania C4-H 1 Å, odległość H4<sup>⋯</sup>O9 wynosi 2.4 Å, natomiast kąt walencyjny C4-H4-O9 równy jest 103°. Parametry te, w połączeniu z kwasowością protonu H4, sugerują możliwość tworzenia wiązania wodorowego C4-H4<sup>⋯</sup>O9.<sup>26</sup>

Dane rentgenograficzne są ważnym argumentem przemawiającym za konformacją grupy egzocyklicznej w *N*-acetylosydnonimie zaproponowanej na podstawie analizy stałych sprzężenia <sup>2</sup>J(N6-C4) i <sup>2</sup>J(N6-C8) (porównaj *Rys. H.2* i *Rys. H.3*).

#### *Przesunięcia chemiczne CP/MAS NMR*

Wyniki uzyskane na podstawie pomiarów <sup>13</sup>C i <sup>15</sup>N CP/MAS NMR<sup>#</sup> (*Tabela H.3*) pozwoliły mi skonfrontować wnioski wynikające z analizy rentgenostrukturalnej z badaniami NMR przeprowadzonymi w roztworze. Zbliżone wartości przesunięć chemicznych dla roztworu i ciała stałego sugerują podobieństwo otoczenia chemicznego poszczególnych jąder, a co za tym idzie podobieństwo konformacji cząsteczki w obu fazach.

<sup>19</sup> T. Ottersen, C. Christophersen, S. Treppendahl, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 45

<sup>20</sup> T. Ottersen, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 799

<sup>21</sup> H. Barnighausen, F. Jellinek, J. Hunnik, A. Vos, *Acta Cryst.* **16** (1963) 471

<sup>22</sup> W. E. Thiensen, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* (1967) 5977

<sup>23</sup> H. Hope, W. E. Thiensen, *Acta Cryst. B* **25**, (1969) 1237

<sup>24</sup> G. V. Boyd, C. G. Davies, J. D. Donaldson, J. Silver, P. H. Wright, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1975) 1280

<sup>25</sup> J. R. Cannon, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 2237

<sup>26</sup> G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **24** (1991) 290

<sup>#</sup> pomiary wykonane przez B. Kamińskiego

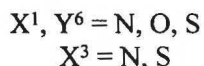
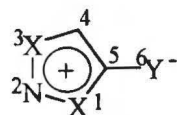


Tabela H.3 Przesunięcia chemiczne  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$  NMR w roztworze i w ciele stałym [ppm]

		CH <sub>3</sub> (Ac)	CH <sub>3</sub> (N3)	C4	C5	C=O	N6
<b>C.29</b>	CD <sub>3</sub> OD	26.5	40.2	109.4	174.8	181.0	-203.6
	CP/MAS	26.8	41.4	106.9	173.3	179.2	-195.1
<b>C.30</b>	CD <sub>3</sub> OD	23.3	41.9	112.7	165.6	169.3	-250.0
	CP/MAS	23.6	42.8	110.5	164.6	168.9	-243.1

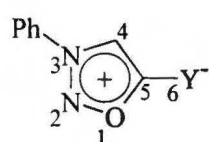
Przesunięcia chemiczne sygnałów  $^{13}\text{C}$  w roztworze i w ciele stałym nie różnią się od siebie znacząco, różnice nie przekraczają 2.5 ppm i mogą wynikać z efektów rozpuszczalnikowych. Większe różnice między przesunięciami chemicznymi w roztworze i w ciele stałym zanotowano dla sygnałów atomów N6. Dla wolnego związku **C.29** sygnał N6 w ciele stałym przesunięty jest w dół pola o 8.5 ppm w stosunku do sygnału w roztworze, natomiast w chlorowodoru **C.30** o 6.9 ppm. Różnice przesunięć chemicznych między wolnym związkiem i jego chlorowodorkiem są zbliżone w obu fazach i wynoszą odpowiednio 46.4 ppm w roztworze i 48 ppm w ciele stałym. Protonowanie powoduje zatem zbliżone efekty w obu fazach, z czego wnioskować można, że struktura chlorowodoru **C.30** w ciele stałym jest podobna jak w roztworze.

## I. Mezojonowe oksa- i tiadiazole

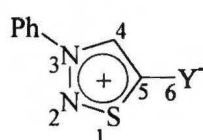
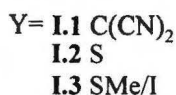


W poniższym rozdziale przedstawiłam badania mezojonowych oksa- i tiadiazoli. Tworzą one grupę związków, w których pozycję 2 zajmuje zawsze atom azotu, natomiast pozycje 1, 3 i 6 zajmowane są przez atomy N, O, S lub N, S, S (*Rys. obok*).

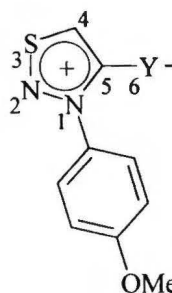
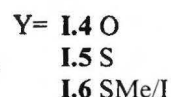
Przedstawione na *Rys. I.1* związki różnią się od siebie tylko położeniem jednego lub dwóch heteroatomów jak np. w parach związków **I.2** i **I.5**, **I.2** i **I.4**, **I.5** i **I.7**, **I.7** i **I.9**. Porównanie parametrów spektralnych NMR charakteryzujących tę grupę daje możliwość określenia wpływu wymiany heteroatomu w pierścieniu mezojonowym lub w grupie egzocyklicznej na strukturę elektronową związku mezojonowego. Do badań użyłam metod rezonansu magnetycznego  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$  oraz obliczeń *ab initio MO*.<sup>1</sup> Wyniki zebrałam w *tabelach I.1- I.4*.



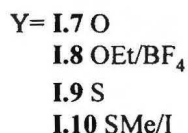
1-oksa-2,3-diazole



1-thia-2,3-diazole



3-thia-1,2-diazole



*Rys. I.1* Badane oksadiazole- i tiadiazole

<sup>1</sup> Obliczenia *ab initio MO* wykonane przez dr J. W. Wiencha; przedstawione do publikacji: J. Jaźwiński, O. Staszewska, J. W. Wiench, L. Stefaniak, S. Araki, G. A. Webb, *Mag. Res. Chem.* (1999)

Tabela I.1 Przesunięcia chemiczne  $^{15}\text{N}$  NMR oraz (w nawiasach, szerokości połówkowe sygnałów  $^{14}\text{N}$ ) dla związków I.1-I.10

		Przesunięcia chemiczne $^{15}\text{N}$ NMR <sup>a</sup> [ppm], (szerokości połówkowe sygnałów $^{14}\text{N}$ NMR <sup>b</sup> ) [Hz]			
		Y	N1	N2	N3
	C(CN) <sub>2</sub> <b>I.1</b>			-15.4 (800)	-99.1 (60)
	S <b>I.2</b>			-5.0 (850)	-96.0 (30)
	SMe/I <b>I.3</b>			15.3	-90.6
	O <b>I.4</b>			-96.0 (500)	-100.9 (60)
	S <b>I.5</b>			-59.2 (500)	-97.2 (60)
	SMe/I <b>I.6</b>			-28.0	-99.3
	O <b>I.7</b>	-121.1 (200)		-66.2 (500)	
	OEt/BF <sub>4</sub> <b>I.8</b>	-117.7		-25.6	
	S <b>I.9</b>	-99.7 (300)		-29.8 (800)	
	SMe/I <b>I.10</b>	-104.1		-4.8	

<sup>a</sup> Wszystkie pomiary  $^{15}\text{N}$  NMR w DMSO-d<sub>6</sub>, w odniesieniu do sygnału nitrometanu (0 ppm)

<sup>b</sup> Wszystkie pomiary  $^{14}\text{N}$  NMR w acetonie, w odniesieniu do sygnału nitrometanu (0 ppm)

### Rezonans $^{14}\text{N}$ i $^{15}\text{N}$ NMR oraz obliczenia *ab initio* MO

Przypisania sygnałów azotowych w związkach I.1-I.6 uzyskałam wykorzystując technikę korelacji  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMQC. Jądro N3 jest sprzężone skalarnie z protonem H4 i protonami *orto* grupy fenylovej. Jądro azotu N2 nie jest sprzężone się z żadnym protonem i dlatego jego przesunięcie chemiczne określone zostało za pomocą pomiaru  $^{15}\text{N}$  NMR metodą detekcji bezpośredniej. Przypisania sygnałów w związkach I.7-I.10 uzyskałam podobnie. Jądro azotu N1 jest sprzężone z protonem H4 i protonami *orto* grupy arylovej, natomiast jądro azotu N2 sprzężone jest tylko z protonem H4.

Przy omawianiu danych rezonansu azotowego podzieliłam badane związki na dwie grupy:

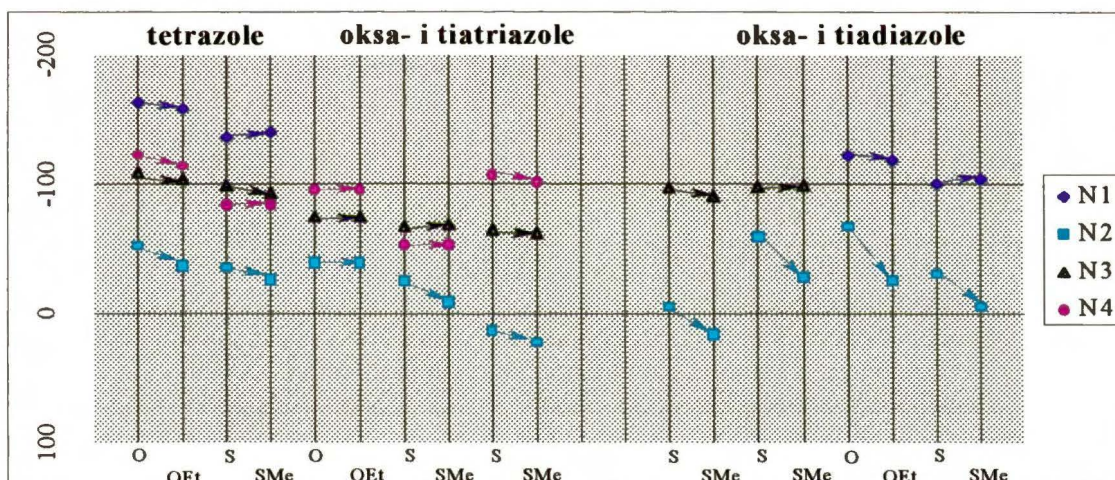
I- związki zawierające w pozycji 3 atom azotu I.1-I.6

II- związki zawierające w pozycji 3 atom siarki I.7-I.10.

W pierwszej grupie przesunięcia chemiczne azotu N3 są praktycznie stałe bez względu na rodzaj grupy egzocyklicznej czy rodzaj heteroatomu w pozycji 1. Również alkilowanie w grupie egzocyklicznej nie wpływa istotnie na przesunięcia chemiczne N3, a sygnały mieszczą się w wąskim zakresie od -97 do -101 ppm (Tabela I.1) i zgadzają się z zakresem



występowania sygnałów N3 w innych oksa- i tiadiazolach C.27-C.33 omówionych w rozdziale C (str. 27). Przesunięcia chemiczne N2 zależą zarówno od rodzaju heteroatomu w pozycji 1 (porównaj I.2 z I.5) jak i od grupy egzocyklicznej (porównaj I.1 z I.2, I.4 z I.5) i zmieniają się w bardzo szerokim zakresie około 110 ppm, który częściowo pokrywa się z zakresem występowania sygnałów N2 w innych związkach mezojonowych (gr. I-IV Rys C.1, str. 27). Przesunięcia chemiczne N2 zmieniają się również w wyniku alkilowania, mimo że reakcja zachodzi w odległej o trzy wiązania grupie egzocyklicznej. Alkilowanie tej grupy powoduje przesunięcie sygnału atomu azotu N2 w dół pola o 20 ppm (porównaj I.2 z I.3) i o 30 ppm (porównaj I.5 z I.6). Duże zmiany przesunięcia chemicznego sygnału N2 przy stosunkowo niezmiennym położeniu sygnału N3 są typowe również dla mezojonowych tetrazoli oraz oksa- i tiatriazoli (Rys. I.2).<sup>2</sup>



Rys. I.2 Zmiany przesunięcia chemicznego  $^{15}\text{N}$  NMR wynikające z alkilowania tlenowej lub siarkowej grupy egzocyklicznej. Strzałki oznaczają kierunek zmian przesunięcia chemicznego.

Dla związków I.1, I.2, I.4, I.5 wykonałam pomiary rezonansu  $^{14}\text{N}$  w celu oszacowania lokalizacji ładunku dodatniego<sup>3</sup> (patrz str. 31). Szerokości połówkowe sygnałów azotu N3 są o rząd wielkości mniejsze od odpowiednich wartości dla sygnałów N2. Można na tej podstawie stwierdzić, że częściowy ładunek dodatni skupiony jest na atomie N3. Wniosek taki jest zgodny z wynikami obliczeń *ab initio* MO,<sup>1</sup> które wskazują na rozkład ładunku dodatniego między atomami N3 i C5 w związku I.2 i między atomami N3 i S1 w związkach I.4 i I.5 (Tabela I.2). Należy podkreślić, że oszacowanie rozkładu ładunku w pierścieniu

<sup>2</sup> J. Jaźwiński, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **46** (1998) 79

<sup>3</sup> L. Stefaniak, *Wiad. Chem.* **49** (1995) 653



mezojonowym diazoli na podstawie szerokości sygnałów  $^{14}\text{N}$  jest z założenia mniej skuteczne niż w przypadku np. tetrazoli, ponieważ uzyskuje się informacje tylko o dwóch z pięciu atomów w cząsteczce.

Oprócz rozkładu ładunku w omawianych cząsteczkach obliczono<sup>1</sup> również stałe ekranowania, przeliczone na przesunięcia chemiczne atomów azotu według równania:

$$\delta_{\text{calc}} = -0,7\sigma_{\text{abs}} - 131,9 \text{ [ppm]}^4$$

Otrzymane wartości różnią się od eksperymentalnych od 0 do 30 ppm, ale zachowana jest kolejność przypisań sygnałów rezonansowych.

Tabela I.2 Wybrane wyniki obliczeń *ab initio* MO.

	Wiązanie	Długość [Å]	Rząd	Ładunek	$\delta^{15}\text{N}$ [ppm]
<b>I.2</b>	O1-N2	1.31	1.25	O1 -0.08	
	N2-N3	1.25	1.65	N2 -0.06	-36.3
	N3-C4	1.34	1.58	N3 +0.29	-114.1
	C4-C5	1.39	1.75	C4 -0.14	
	C5-O1	1.36	1.19	C5 +0.25	
	C5-S6	1.65	1.61	S6 -0.45	
<b>I.4</b>	S1-N2	1.67	1.27	S1 +0.34	
	N2-N3	1.26	1.64	N2 -0.41	-81.5
	N3-C4	1.33	1.63	N3 +0.33	-106.5
	C4-C5	1.43	1.62	C4 -0.20	
	C5-S1	1.80	1.21	C5 +0.34	
	C5-O6	1.19	1.79	O6 -0.58	
<b>I.5</b>	S1-N2	1.65	1.32	S1 +0.50	
	N2-N3	1.26	1.63	N2 -0.39	-54.5
	N3-C4	1.33	1.61	N3 +0.30	-113.3
	C4-C5	1.40	1.77	C4 -0.09	
	C5-S1	1.74	1.36	C5 -0.07	
	C5-S6	1.67	1.60	S6 -0.45	
<b>I.7</b>	N1-N2	1.29	1.55	N1 +0.08	-127.3
	N2-S3	1.58	1.49	N2 -0.36	-31.7
	S3-C4	1.66	1.57	S3 +0.70	
	C4-C5	1.42	1.65	C4 -0.44	
	C5-N1	1.40	1.30	C5 +0.50	
	C5-O6	1.20	1.69	O6 -0.66	
<b>I.9</b>	N1-N2	1.28	1.61	N1 +0.19	-105.0
	N2-S3	1.59	1.46	N2 -0.33	-9.9
	S3-C4	1.68	1.55	S3 +0.66	
	C4-C5	1.39	1.82	C4 -0.32	
	C5-N1	1.38	1.42	C5 +0.15	
	C5-S6	1.69	1.48	S6 -0.56	

<sup>4</sup> J. Jaźwiński, O. Staszewska, P. Staszewski, L. Stefaniak, J. W. Wiench, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **475** (1999) 181

W drugiej grupie związków **I.7-I.10** oba atomy azotu są wrażliwe na zmiany struktury. Zamiana atomu tlenu na siarkę w grupie egzocyklicznej powoduje przesunięcie sygnałów azotów N1 i N2 o 30 ppm (porównaj **I.7** z **I.9**). Alkilowanie grupy egzocyklicznej w nieznacznym sposób wpływa na przesunięcia chemiczne jąder N1, które zmieniają się w wąskim zakresie 3-4 ppm. Sygnał N2, podobnie jak w pierwszej grupie i w innych związkach mezojonowych,<sup>2</sup> znacząco zmienia swoje przesunięcie chemiczne w wyniku alkilowania. Wzrasta ono o około 40 ppm dla związku **I.8** i 25 ppm dla związku **I.10**. Przesunięcia chemiczne sygnałów N2 mieszczą się w zakresie charakterystycznym dla związków mezojonowych, od 0 do -50 ppm, z wyjątkiem tiadiazolu **I.7**. Natomiast sygnały N1 w porównaniu do triazoli **C.34-C.36** i tetrazoli **C.1-C.8** są przesunięte w dół pola o średnio 50 ppm (porównaj *Rys. C.1*, str. 27).

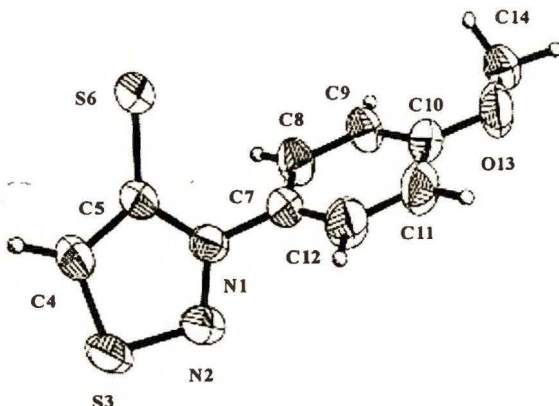
Interesujący jest silny wpływ jaki wywiera zmiana sekwencji heteroatomów w cząsteczce na przesunięcie chemiczne N2. W związkach **I.4** i **I.5** heteroatomy w pierścieniu mezojonowym ułożone są w sekwencji S1-N2-N3, podczas gdy w związkach **I.7** i **I.9** kolejność atomów jest odwrócona (N1-N2-S3), przy zachowaniu pozostałych fragmentów cząsteczki. Taka zmiana sekwencji atomów powoduje zmiany przesunięć chemicznych N2 aż o 30 ppm (porównaj **I.4** z **I.7** a **I.5** z **I.9**). Sugerują one, że wymiana atomów w pozycjach 1 i 3 powoduje znaczącą zmianę struktury elektronowej cząsteczki.

Dla związków **I.7** i **I.9** wykonałam również pomiary <sup>14</sup>N NMR. Szerokości połówkowe sygnałów azotowych różnią się od siebie znacznie mniej niż w przypadku pierwszej grupy tj. 300 Hz w związku **I.7** i 500 Hz w związku **I.9**. Sygnał atomu azotu N1 jest w obu przypadkach węższy niż sygnał N2. Jeśli w pierwszej grupie związków można było przyjąć, że częściowy ładunek dodatni jest skupiony na atomie N3, to w przypadku związków **I.7-I.10** wnioski o lokalizacji ładunku dodatniego na atomie N1 byłyby pochopny. Potwierdzają to obliczenia *ab initio* MO, które wskazują, że ładunek dodatni rozkłada się między atomy siarki S3 i w mniejszym stopniu między atomy N1 i C5. Różnice między obliczonymi przesunięciami chemicznymi, a wartościami eksperymentalnymi nie przekraczają 30 ppm przy zachowaniu kolejności przypisań sygnałów NMR.

W obu grupach obliczenia *ab initio* MO wskazują na lokalizację częściowego ładunku ujemnego na atomie egzocyklicznym oraz w mniejszym stopniu na atomie N2 (związki **I.4** i **I.5**) lub atomie C4 (związki **I.2**, **I.7** i **I.9**).

### Struktura krystalograficzna tiadiazolu I.9

Dla tiadiazolu I.9 oznaczono strukturę metodą dyfraktometryczną<sup>5</sup> (Rys. I.3). Wybrane długości wiązań i ich rzędy zebrałam w Tabeli I.3 (patrz również str. 138).



Rys I.3 Struktura krystalograficzna tiadiazolu I.9

Tabela I.3 Wybrane długości wiązań i ich rzędy w tiadiazolu I.9

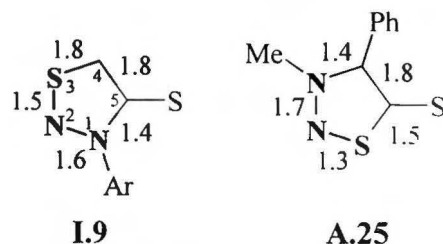
Długości wiązań [Å] i ich rzędy						
N1-N2	N2-S3	S3-C4	C4-C5	C5-N1	N1-Ar	C5-S6
1,339	1,624	1,653	1,393	1,383	1,144	1,689
<b>1.6</b>	<b>1.5</b>	<b>1.8</b>	<b>1.8</b>	<b>1.4</b>	<b>1.1</b>	<b>1.6</b>

Pierścień mezojonowy jest płaski, a maksymalne wychylenie atomów z płaszczyzny nie przekracza 2°. Pierścień arylowy jest skręcony względem pierścienia mezojonowego na co wskazuje kąt dwuścienny N2-N1-C7-C8, który wynosi 108.0°. Długie wiązanie N1-Ar dowodzi braku sprzężenia elektronów  $\pi$  obu pierścieni.

Obecność atomu siarki w pozycji 3 znacząco wpłynęła na rzędowość wiązań w pierścieniu. Wiązania N1-N2 i S3-C4 mają wyższe rzędy niż odpowiednie wiązania w innych trójheteroatomowych związkach A.23-A.26 (str. 12). Natomiast wiązanie N2-S3 ma rząd niższy o około 0.2 w porównaniu do swojego odpowiednika N2-N3 w tiadiazolach A.23-A.26, gdzie średni rząd wiązania wynosi 1.7. Wysoki rząd zachowuje, podobnie jak w innych związkach mezojonowych, wiązanie C4-C5 [porównaj ze związkami A.19-A.26, w których rzędy wiązań mieściły się w zakresie 1.7-1.9, (Tabela A.6 str. 12)].

<sup>5</sup> Analizę rentgenostrukturalną wykonano w zespole Z. Urbańczyk-Lipkowskiej

Zamiana sekwencji atomów z S1-N2-N3 w związku **A.25**<sup>6</sup> na N1-N2-S3 w omawianym tiadiazolu **I.9** (*Rys. obok*) powoduje znaczące zmiany rzędowości wiązań z udziałem atomów 1, 2, 3 przy niezmiennych rzędach wiązań C4-C5 i C5-X1.

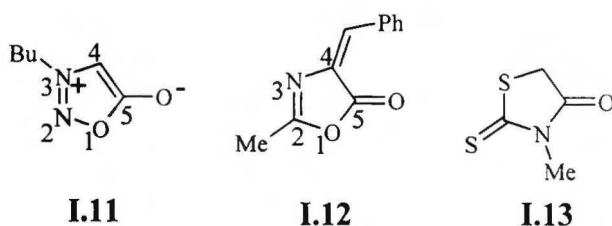


Wiązanie egzocykliczne C5-S6 ma długość charakterystyczną dla innych związków mezojonowych z atomem siarki w grupie egzocyklicznej - porównaj z **A.2**, **A.12**, **A.25**, **A.30**.

### Stałe sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$

W przypadku mezojonowych 1,2,3-oksa- i tiadiazoli dodatkowym parametrem opisującym strukturę jest stała sprzężenia przez jedno wiązanie  $^1J(\text{C4-C5})$ . Dane z widm INADEQUATE dla tych związków oraz dla sydnonu **I.11** zebrałam w *Tabeli I.4*.

Zamieszczono również wartości stałych sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  dla dwóch niemezojonowych związków, w których wiązanie C4-C5 sąsiaduje z takimi samymi heteroatomami jak w sydnonie **I.11** (związek **I.12**) oraz w tiadiazolu **I.7** (związek **I.13**) (*Rys. obok*).



*Tabela I.4* Stałe sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$ , pomiary w DMSO- $d_6$

Nr	I.1	I.2	I.3	I.4	I.5	I.6	I.7	I.8	I.9	I.10	I.11	I.12	I.13
$^1J(\text{C4-C5})$ [Hz]	69,4	69,5	72,2	79,2	64,6	68,7	78,4	82,2	64,0	68,8	69,2	89,0	49,0

Wartość stałej sprzężenia  $^1J(\text{C-C})$  zależy od charakteru s wiązania, od elektroujemności podstawników i orientacji wiązania względem niewiążącej pary elektronowej<sup>7</sup> (patrz również str.38). W przypadku związków mezojonowych wpływ elektroujemności podstawników wydaje się szczególnie istotny, gdyż wiązanie C4-C5 otaczają aż trzy heteroatomy. Ocena tego wpływu jest utrudniona dodatkowo zaburzeniami elektroujemności heteroatomów

<sup>6</sup> S. Auricchio, S. Bruckner, L. M. Giunchi, V. A. Kozinski, *Heterocycles* **14** (1980) 1757

<sup>7</sup> L. B. Krivdin, G. A. Kalabin, *Progress in NMR Spectr.* **21** (1989) 293

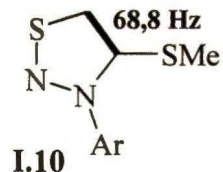
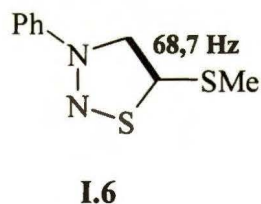
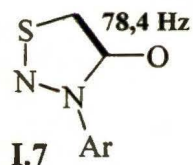
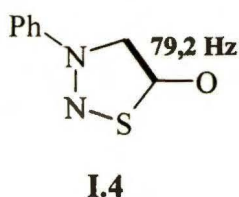
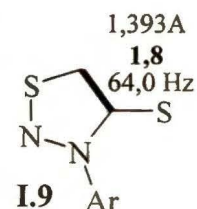
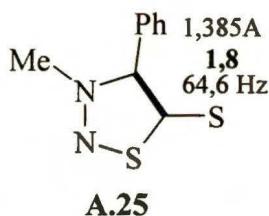


wynikającymi z rozdzielenia ładunków. Te komplikacje powodują, że ocena charakteru wiązania C4-C5 na podstawie stałej sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  jest bardzo ryzykowna, ale parametr ten może posłużyć do porównania związków między sobą.

Podobnie jak w omawianej wcześniej pracy Witanowskiego i współpracowników<sup>8</sup> (patrz str. 42) nie ma prostej zależności między rzędem wiązania C4-C5 a stałą sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$ . Porównanie uzyskanych wartości z rzędami wiązań obliczonymi *ab initio* MO<sup>1</sup> wskazują nawet, że relacja jest odwrotna od spodziewanej: im większa stała sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  tym obliczony rząd wiązania C4-C5 jest mniejszy. Jednak na podstawie otrzymanych wartości znaleźć można interesujące zależności:

- Wspominana wcześniej zmiana sekwencji atomów w pierścieniu z N1-N2-S3 na S1-N2-N3, jak w związkach **I.4**→**I.7**, **I.5**→**I.9**, **I.6**→**I.10**, nie zmienia praktycznie stałej sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$ .

Mogłam przypuszczać, że wpływ elektroujemności atomu siarki w pozycjach 1 i 3 na tę stałą jest taki sam. Z porównania struktur krystalograficznych tiadiazolu **I.9** i związku **A.25** zbliżonego bardzo budową do związku **I.5** (Rys. obok) wynika, że rząd wiązania C4-C5 jest w obu przypadkach taki sam. Zbliżone wartości stałych sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  w związkach **I.5** (**A.25**) i **I.9** w roztworze DMSO potwierdzają zbliżone



rzędy odpowiednich wiązań. Rozumowanie to można zastosować również dla związków **I.4** i **I.7** oraz **I.6** i **I.10** dla których nie znane są długości wiązań z pomiarów krystalograficznych. Podobne wartości stałych sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  w parach tych związków świadczą o zbliżonych rzędach wiązań C4-C5 w odpowiednich związkach.

- Zamiana atomu siarki w grupie egzocyklicznej (związki **I.2**, **I.5**, **I.9**) na atom tlenu (związki **I.4**, **I.7**) zwiększa stałą sprzężenia o 10 Hz

- Zamiana atomu siarki S1 w pierścieniu na atom tlenu (**I.5**→**I.2** i **I.4**→**I.11**) powoduje zwiększenie stałej sprzężenia o 4 Hz gdy grupą egzocykliczną jest siarka i o 10 Hz, gdy grupą egzocykliczną jest tlen.

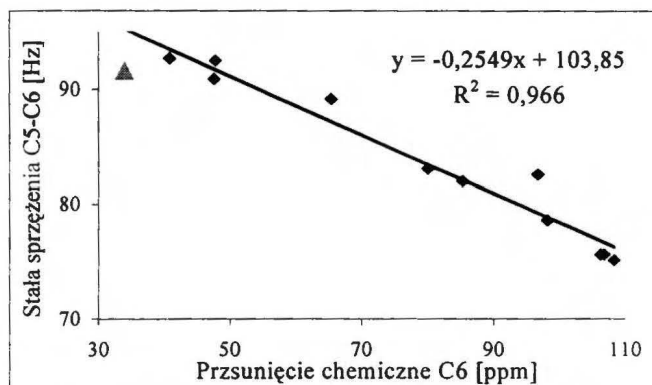
<sup>8</sup> M. Witanowski, Z. Biedrzycka, *Magn. Reson. Chem.* **32** (1994) 62

- Obecność atomów tlenu w cząsteczce zwiększa stałe sprzężenia  $^1J(C4-C5)$ . Porównanie wartości tych stałych dla związków **I.2** i **I.4** (te same heteroatomy przy wiązaniu C4-C5, ale zamienione pozycje 1 i 6) prowadzi do wniosku, że obecność atomu tlenu w grupie egzocyklicznej silniej wpływa na wartość stałej sprzężenia niż gdy znajduje się on w pierścieniu mezojonowym.

- Alkilowanie związków **I.2**, **I.5**, **I.7**, **I.9** w grupie egzocyklicznej zwiększa stałą sprzężenia o około 3-4 Hz. Zmiana ta może być wynikiem zarówno zmiany elektroujemności grupy egzocyklicznej, jak i zwiększenia rzędu wiązania C4-C5.

- Porównanie wartości  $^1J(C4-C5)$  dla związków mezojonowych z ich niemezojonowymi odpowiednikami (porównaj **I.11** z **I.12** i **I.4**, **I.7** z **I.13**) pokazuje różnice 20, 30 Hz, które wskazują, że wiązania C4-C5 mają rzędy wyższe od odpowiadających im rzędów w związkach modelowych.

Dla związku **I.1** zanotowałam również stałe sprzężenia  $^1J(C-C)$  w grupie egzocyklicznej. Wartość  $^1J(C5-C6) = 91.6$  Hz ( $\blacktriangle$ ) jest zgodna z otrzymaną w zespole Prof. Stefaniaka<sup>9</sup> liniową zależnością między przesunięciem chemicznym atomu C6 a stałą sprzężenia  $^1J(C5-C6)$  (*Rys obok*, patrz też str.42). Duża wartość stałej sprzężenia wskazuje na wysoki rząd wiązania C5-C6. Potwierdza to widmo  $^{13}C$  NMR wykonane w  $-10^\circ C$ , w którym obserwowałam dwa sygnały pochodzące od grup CN przy 114.3 i 115.9 ppm. Wysoka wartość stałej sprzężenia  $^1J(C6-CN) = 98.9$  Hz świadczy o sprzężeniu a więc i koplanarności struktury wokół atomu C6.<sup>10</sup>



<sup>9</sup> W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, (1994) 1467

<sup>10</sup> K. Kamińska-Trela, *Ann. Rep. NMR Spectr.* **30** (1995) 220

## Rezonans $^{17}\text{O}$ NMR

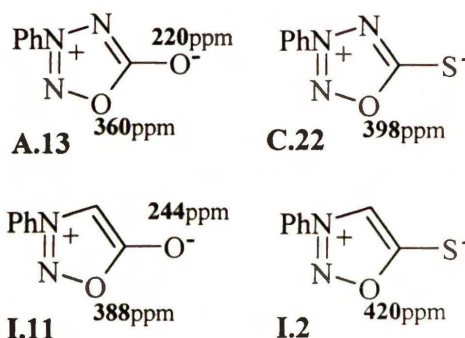
Dla związków **I.1**<sup>11</sup>, **I.2**, **I.4**, **I.7**, **I.9**, **I.11**<sup>11</sup> oraz **I.12**, **I.13** wykonałam pomiary rezonansu  $^{17}\text{O}$  NMR (Tabela I.5).

Tabela I.5 Przesunięcia chemiczne  $^{17}\text{O}$  NMR wybranych związków

Nr		<b>I.1</b> <sup>11</sup>	<b>I.2</b>	<b>I.4</b>	<b>I.7</b>	<b>I.11</b> <sup>11</sup>	<b>I.12</b>	<b>I.13</b>
$^{17}\text{O}$ NMR	O1	339 <sup>a,b</sup>	420 <sup>c,d</sup>			388 <sup>b,e</sup>	263 <sup>c,d</sup>	
[ppm]	O <sub>egzo</sub>			305 <sup>c,d</sup>	217 <sup>c,d</sup>	244 <sup>b,e</sup>	325 <sup>c,d</sup>	383 <sup>c,f</sup>

<sup>a</sup> CH<sub>3</sub>CN      <sup>b</sup> T = 80°C  
<sup>c</sup> CDCl<sub>3</sub>      <sup>d</sup> T = 50°C  
<sup>e</sup> C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>      <sup>f</sup> T = 30°C

Przesunięcia chemiczne  $^{17}\text{O}$  NMR atomów O1, ze względu na obecność atomu azotu w pozycji 2, są duże i porównywalne z przesunięciem chemicznym atomu tlenu w izoksazolu **C.56** (350 ppm).<sup>12</sup> Przesunięcia chemiczne oksadiazoli **I.2** i **I.11** są zbliżone do wartości uzyskanych dla odpowiednich oksatriazoli **C.22** i **A.13**<sup>13</sup> (Rys. obok).



Uwzględniając przykłady opisane w rozdziale C, zakres występowania sygnałów O1 w związkach mezojonowych z atomem azotu w pozycji 2 wynosi od około 340 do 420 ppm. Związki z atomem siarki w grupie egzocyklicznej mają większe przesunięcia chemiczne O1 niż ich analogi z atomem tlenu O6.

Przesunięcia chemiczne egzocyklicznych atomów tlenu zmieniają się w tym samym kierunku co w szeregu laktonów i laktamów<sup>14</sup>, tzn. w zależności od rodzaju heteroatomu w pozycji 1 (Rys. I.4). W omawianych związkach należy spodziewać się, że wiązania C5-O6 mają charakter zbliżony do podwójnego, podobnie jak w innych związkach mezojonowych z tlenową grupą egzocykliczną. Jednak obserwowane przesunięcia chemiczne są znacznie

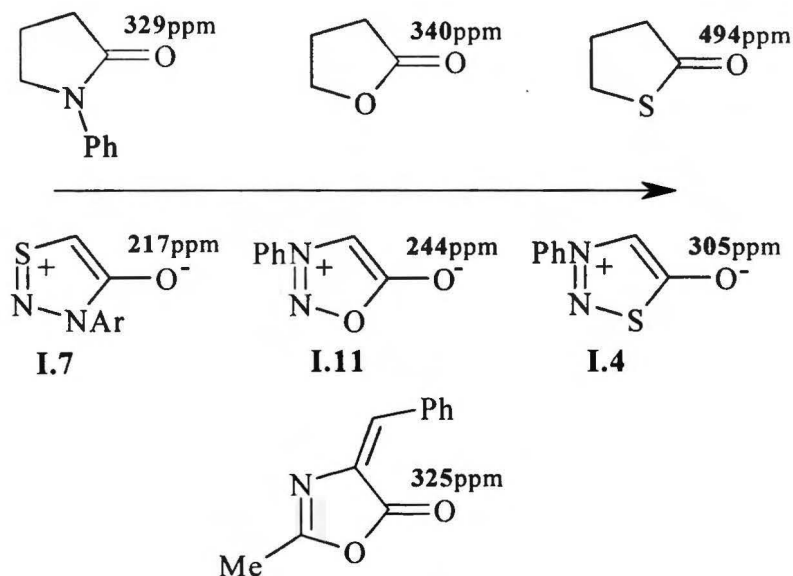
<sup>11</sup> H. Dahn, M.N. Ung-Troung, *Helv. Chim. Acta*, **71** (1988) 241

<sup>12</sup> S. Chimichi, R. Nosi, F. De Sio, *Org. Magn. Reson.* **22** (1984) 55

<sup>13</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Bull. Pol. Ac. Chem.* **39** (1991) 265

<sup>14</sup> D. W. Boykin, *Heterocycles* **29** (1989) 301, 307

mniejsze od wartości przewidywanych dla podwójnego wiązania C=O. Ten efekt wynika prawdopodobnie z lokalizacji ładunku ujemnego na atomie tlenu w grupie egzocyklicznej.



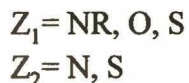
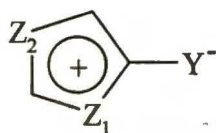
Rys. I.4 Przesunięcia chemiczne  $^{17}\text{O}$  NMR

Biorąc pod uwagę podwójny charakter wiązania C5-O6, różnice w przesunięciach chemicznych  $^{17}\text{O}$  NMR atomu O6 w poszczególnych związkach mezojonowych muszą wynikać z różnego rozkładu ładunku w pierścieniu mezojonowym. Im pierścień mezojonowy jest bardziej elektroujemny tym ładunek ujemny na atomie tlenu O6 powinien być mniejszy a przesunięcie chemiczne sygnału O6 większe.



# ZWIĄZKI ZAWIERAJĄCE DWA HETEROATOMY W PIERŚCIENIU

## J. Dwuheteroatomowe związki mezojonowe



Związkami „dwuheteroatomowymi” nazwałam umownie w pracy struktury mezojonowe zawierające w pozycji 1 i 3 atomy tlenu, azotu lub siarki (*Rys. obok*).

Jest to ważna grupa związków z punktu widzenia syntezy organicznej. Związki te ulegają licznym reakcjom, między innymi 1,3-dipolarnej cykloaddycji, stwarzając możliwość otrzymania wielu związków o strukturach heterocyklicznych.<sup>1</sup> Mimo to grupa dwuheteroatomowych związków mezojonowych jest najslabiej zbadana metodami NMR. Charakterystyka spektralna tych związków może okazać się niezwykle pomocna przy określaniu struktur nowych połączeń heterocyklicznych, gdy standardowe metody <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR są niewystarczające.

Większość mezojonowych związków dwuheteroatomowych łatwo ulega reakcjom cykloaddycji<sup>1</sup> co sugeruje ich niski stopień aromatyczności. W przeciwieństwie do nich, mezojonowe związki czteroheteroatomowe, które charakteryzują się wysokimi indeksami aromatyczności, nie ulegają reakcjom cykloaddycji.<sup>1</sup> Wobec tego celowe wydawało mi się obliczenie indeksów aromatyczności również dla dwuheteroatomowych związków mezojonowych (patrz str. 113).

Na podstawie znanych z literatury procedur syntetycznych otrzymałam szereg dwuheteroatomowych związków o różnych pierścieniach mezojonowych i grupach egzocyklicznych oraz odpowiednie niemezojonowe związki modelowe (*Rys. J.1*). Ich dane spektralne <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>N, <sup>17</sup>O NMR zamieściłam w *Tabelach J.1-J.6*.

Dla wszystkich opisanych w niniejszym rozdziale związków sygnały rezonansowe <sup>15</sup>N NMR przypisałam wykorzystując korelację <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HMQC. Eksperymenty optymalizowałam pod względem wartości stałych sprzężenia <sup>n</sup>J(N-H) z protonami grup CH<sub>3</sub>, Ph lub innych grup obecnych w cząsteczce. Wyjątek stanowi grupa związków **J.11-J.15**, gdzie ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność nie udało się zarejestrować wszystkich sygnałów. Przesunięcia

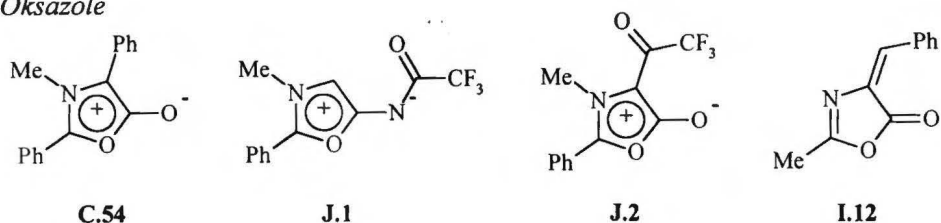
<sup>1</sup> C. G. Newton, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **38** (1982) 2965

chemiczne niektórych atomów azotu wyznaczyłam lub potwierdziłam korzystając z widm  $^{15}\text{N}$  CP/MAS NMR.<sup>2</sup>

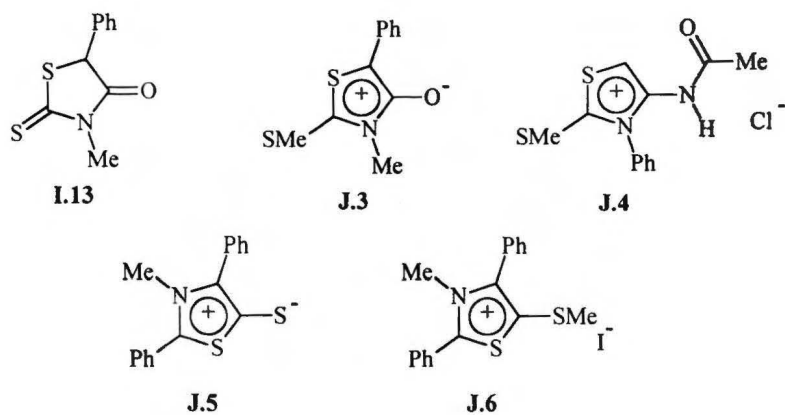
Omawiane struktury dwuheteroatomowe podzieliłam na trzy grupy:

- Oksazole
- Tiazole
- Diazole

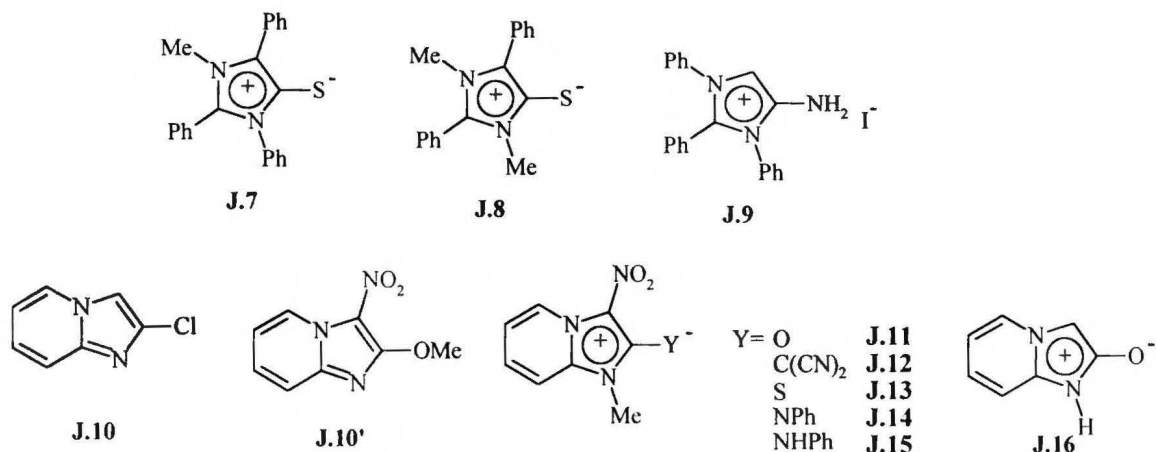
*Oksazole*



*Tiazole*



*Diazole*



Rys. J.1 Struktury mezojonowych i modelowych związków dwuheteroatomowych

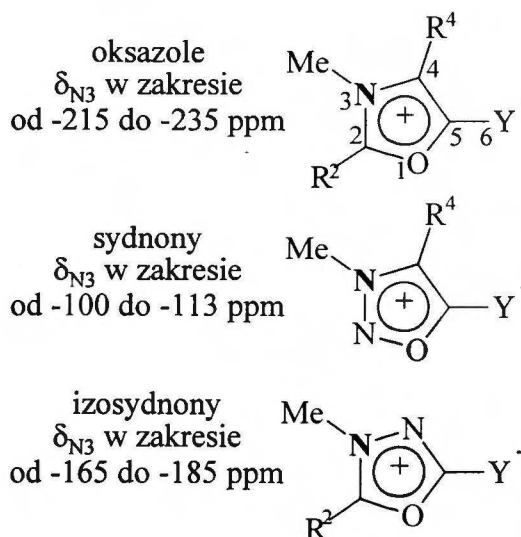
<sup>2</sup> pomiary wykonane przez B. Kamińskiego; J. Jazwiński, O. Staszewska, B. Kamiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, praca w przygotowaniu

## Mezozjonowe Oksazole

### Przesunięcia chemiczne $^{15}\text{N}$ NMR

Przesunięcia chemiczne jąder N3 (Tabela J.1) w związkach **C.54**, **J.1-J.2** mieszczą się w zakresie przewidzianym dla jąder azotu typu pirolowego tj. od -100 do -280 ppm.<sup>3,4,5</sup> Ze względu na podobną budowę pierścienia mezozjonowego, można je porównać z przesunięciami chemicznymi sydnonów **C.27-C.30** i izosydnonów **C.37-C.39**, które różnią się od omawianych oksazoli obecnością jednego atomu azotu w pozycji 2 lub 4 (Rys. obok). Jak wiadomo, każdy atom azotu przesuwa sygnał sąsiedniego jądra azotu o około 50 ppm w kierunku wyższych częstotliwości w porównaniu do analogicznego atomu azotu mającego w sąsiedztwie atom węgla.<sup>3,4,5</sup> Po uwzględnieniu tej reguły przesunięcia chemiczne oksazoli **C.54**, **J.1-J.2** (około -220 ppm) są bliższe przesunięciom chemicznym izosydnonów niż sydnonów. Nie jest więc obojętne czy dodatkowy atom azotu występuje w pozycji 2 czy 4; jego obecność w pozycji 2 silniej wpływa na położenie sygnału N3.

Sygnał jądra azotu N3 w modelowym związku **I.12** występuje w znacznie niższym polu niż odpowiednie sygnały w mezozjonowych oksazolach. Przesunięcie chemiczne (-141.5 ppm) jądra N3 jest zbliżone do przesunięcia chemicznego notowanego dla imin (około -150 ppm). Również długość wiązania C2-N3 (1,275 Å)<sup>6</sup> w związku **I.12** wskazuje na jego „iminowy” charakter (długość podwójnego wiązania w układzie  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-C}=\text{N-C}$ - wynosi 1,279Å).<sup>7</sup>



<sup>3</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, G. A. Webb, *Bull. Ac. Pol. Chem.* **21** (1973) 71

<sup>4</sup> M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, Z. Grabowski, G. A. Webb, *Bull. Ac. Pol. Chem.* **20** (1972) 917

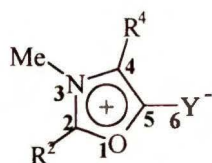
<sup>5</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, G. A. Webb, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **25** (1993) 56

<sup>6</sup> M. Souhassou, A. Aubry, G. Boussard, M. Marraud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 447

<sup>7</sup> *Handbook of Chemistry Mol. Physics*, ed. D. L. Linda, 72th edition, CRC Press, Boston (1992) 9



Tabela J.1 Wybrane przesunięcia chemiczne oksazoli  $^{13}\text{C}$ ,<sup>a</sup>  $^{15}\text{N}$ ,<sup>a</sup>  $^{17}\text{O}$ <sup>b</sup> NMR [ppm]



Przesunięcia chemiczne [ppm]

Nr	O1	N3	Y6	C2	C4	C5	inne
<b>C.54</b>	278 <sup>(8)</sup>	-214,6	191 <sup>e,(8)</sup>	143,0	97,3	160,4	
<b>J.1</b>	259	-204,1	-123,8 <sup>f</sup>	150,0	106,3	158,2	159,3 (C=O) 358 (C=O)
<b>J.2</b>	278 <sup>d</sup>	-235,1	261 <sup>d,e</sup>	154,1	97,3	158,0	164,9 (C(O)CF <sub>3</sub> ) 420 (C=O)
<b>I.12</b>	263	-141,5	325 <sup>e</sup>	166,5	132,7	167,1	129,6 (C4=CHPh)

<sup>a</sup> Pomiary w DMSO- $d_6$  o ile nie zaznaczono inaczej

<sup>b</sup> Pomiary w  $\text{CDCl}_3$ , 50°C

<sup>c</sup> Wszystkie pomiary w  $\text{CDCl}_3$

<sup>d</sup> Przypisania mogą być zamienione

<sup>e</sup>  $\delta^{17}\text{O}$  NMR, w odniesieniu do sygnału wody (0 ppm)

<sup>f</sup>  $\delta^{15}\text{N}$  NMR, w odniesieniu do sygnału nitrometanu (0 ppm)

#### Przesunięcia chemiczne $^{17}\text{O}$ NMR

Przesunięcia chemiczne  $^{17}\text{O}$  NMR atomu O1 w mezojonowych oksazolach **C.54**, **J.1-J.2** są zbliżone do siebie i do przesunięć chemicznych obserwowanych w izosydnonach **A.29**, **C.37-C.39**, **C.53** (porównaj str. 35-37). Porównując przesunięcia chemiczne O1 w związkach **C.54**, **J.1**, **J.2** z modelowymi oksazolami **I.12** i **C.55** widać, że wprowadzenie ładunku dodatniego do pierścienia ma mały wpływ na ten parametr. Również rodzaj grupy egzocyklicznej nie wpływa znacząco na wartości przesunięć chemicznych jąder O1, podobnie jak w sydnonach i izosydnonach.<sup>8</sup>

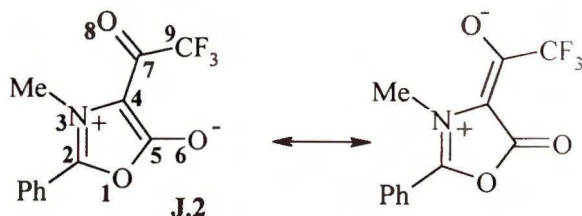
Przesunięcia chemiczne egzocyklicznego atomu tlenu są znacznie bardziej zróżnicowane. W związku **I.12**, gdzie wiązanie C5-O6 ma długość typową dla wiązania podwójnego (1,198Å),<sup>6</sup> przesunięcie chemiczne jądra O6 jest zbliżone do wartości notowanych dla estrów (360 ppm)<sup>8</sup> lub laktonów (340-350 ppm).<sup>9</sup> Z danych krystalograficznych wynika, że w połączeniach mezojonowych z egzocyklicznym atomem tlenu, wiązanie C5-O6 ma charakter podwójny. Jednak sygnały jąder tlenu leżą przy częstotliwościach niższych niż spodziewane dla wiązania podwójnego, prawdopodobnie z powodu lokalizacji ładunku ujemnego na tym

<sup>8</sup> H. Dahn, M.N. Ung-Troung, *Helv. Chim. Acta*, **71** (1988) 241

<sup>9</sup> D. W. Boykin, D. W. Sullins, E. J. Eisenbraun, *Heterocycles* **29** (1989) 301



atomie. Sygnał egzocyklicznego atomu tlenu w związku **J.2** ma większą wartość przesunięcia chemicznego niż w oksazolu **C.54** i innych związkach mezojonowych np. **C.27**, **C.37**, **C.54**. Różnica wynikać może z dwóch czynników: sprzężenia



wiązań w układzie O6-C5-C4-C7-O8 i rozmycia ładunku ujemnego w tej części cząsteczki (*Rys. obok*) oraz z obecności silnie elektronoakceptorowej grupy CF<sub>3</sub>. Na delokalizację elektronów π wskazują również długości wiązań C5-O6 1.23 Å i C7-O8 1.24 Å.<sup>10</sup>

Mezojonowe 1,3-oksazole **C.54**, **J.1**, **J.2** są związkami dość nietrwałymi i rozkładają się przy próbach protonowania lub alkilowania. Dlatego nie powiodło mi się otrzymanie trwałych pochodnych alkilowych lub soli tych związków. Łatwość z jaką mezojonowe oksazole ulegają hydrolizie sugeruje ich niski stopień aromatyczności.

#### Stałe sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$

Ważnym parametrem opisującym pierścień mezojonowy 1,3-oksazoli są stałe sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  (*Tabela J.2*). Osiągają one bardzo wysokie wartości, najwyższe z zaobserwowanych przeze mnie dla związków mezojonowych.

*Tabela J.2* Stałe sprzężenia  $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})^a$  [Hz]

	C4-C5	C2-C(Ph)	C4-C(Ph)		C4-C5	C2-C(Ph)	C4-C(Ph)
<b>C.54</b> <sup>b</sup>	99,1	79,4	70,5	<b>J.2</b>	93,8	75,5	86,2
<b>J.1</b>	81,5	<sup>c</sup>	-	<b>I.12</b>	69,5	-	82,9

<sup>a</sup> Pomiary w DMSO o ile nie zaznaczono inaczej

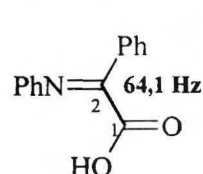
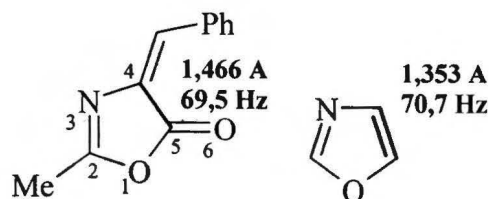
<sup>b</sup> Pomiary w CDCl<sub>3</sub>

<sup>c</sup> Nie wyznaczono z powodu niekorzystnego stosunku sygnału do szumu

Tak duże wartości mogłyby wskazywać na podwójny charakter wiązania C4-C5, jednak obecność trzech silnie elektroujemnych podstawników (licząc pierwsze atomy): O1, N3, O6 powoduje, że wnioskowanie o charakterze wiązania nie jest oczywiste. W przypadku modelowego związku **I.12** stała sprzężenia C4-C5 wynosi 69,5 Hz dla wiązania o długości 1,466 Å (rzęd 1.45).<sup>6</sup> Długość ta jest pośrednia między wiązaniem pojedynczym (1,507 Å)<sup>7</sup> a

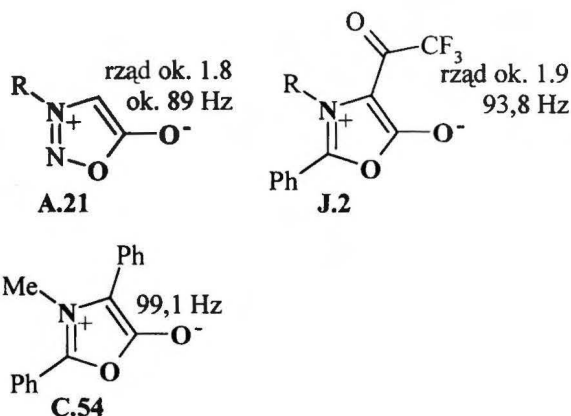
<sup>10</sup> G. V. Boyd, C. G. Davies, J. D. Donaldson, J. Silver, P. H. Wright, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1975) 1280

formalnie podwójnym jak np. w oksazolu (1,353 Å, rząd 2.0).<sup>11</sup> Wiązaniom o różnych długościach odpowiadają zbliżone wartości stałych sprzężenia (dla oksazolu  $^1J(C4-C5) = 70,7$  Hz).<sup>11</sup> Uwzględniając podobny wpływ podstawników w pozycjach 1 i 3 efekt ten musi wynikać z obecności dodatkowego, elektroujemnego heteroatomu jakim jest atom tlenu w pozycji 6 (Rys. obok).



Dużą wartość stałej sprzężenia  $^1J(C1-C2) = 64,1$  Hz obserwowałam, mimo formalnie pojedynczego wiązania, dla strukturalnie pokrewnego związku o tych samych heteroatomach sąsiadujących z wiązaniem C1-C2, co w przypadku oksazoli (Rys. obok).

Związek **C.54**, ze względu na podobieństwo otoczenia chemicznego, można porównać z sydnonem **A.21**, dla którego znana jest struktura krystalograficzna.<sup>12</sup> Wiązaniu C4-C5, którego rząd wynosi 1.8, odpowiada stała sprzężenia  $^1J(C4-C5)$  o wartości około 89 Hz (Rys. obok). Można przypuszczać, że w związku **C.54** rząd wiązania C4-C5 będzie większy. Zbliżone do podwójnego wiązanie C4-C5 występuje również w związku **J.2**,<sup>10</sup> któremu odpowiada stała sprzężenia o wartości  $^1J(C4-C5) = 93,8$  Hz.



### Indeksy aromatyczności

Zbliżony do podwójnego rząd wiązania C4-C5 w mezojonowych oksazolach **C.54** i **J.2** „koliduje” z aromatycznością tych związków. O niskiej aromatyczności może świadczyć również długie wiązanie C5-O1 i łatwość z jaką związki te hydrolizują (podczas hydrolizy zerwaniu ulega wiązanie C5-O1). Niską aromatyczność potwierdzają obliczone przeze mnie indeksy Birda<sup>13</sup>  $I_5$  i HOMA<sup>14</sup> dla związku **J.2**; wynoszą one odpowiednio 39,7 i 0,082.

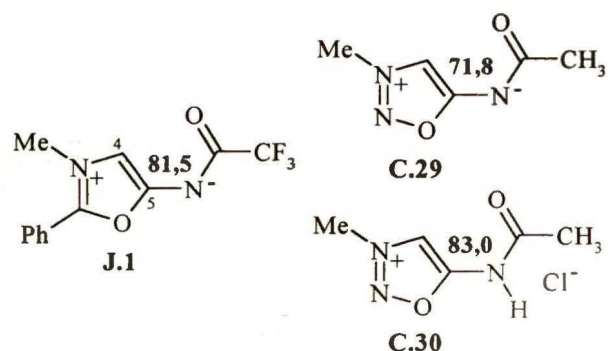
<sup>11</sup> M. Witanowski, Z. Biedrzycka, *Magn. Reson. Chem.* **32** (1994) 62

<sup>12</sup> T. J. King, P. N. Preston, J. S. Suffolk, K. Turnbull, *J. Chem. Soc. Perkin 2*, (1979), 1751

<sup>13</sup> C. W. Bird, *Tetrahedron* **41** (1985) 1409

Porównywalnie niskie indeksy aromatyczności uzyskałam dla modelowego związku **I.12**, odpowiednio: 35,7 i -0,393.

Wartość stałej sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5}) = 81,5$  Hz dla związku **J.1** porównać można z odpowiednią stałą sprzężenia dla *N*-acetylosydnoniminy **C.29** (71,8 Hz). Związki te różnią się od siebie obecnością



atomu azotu w pozycji 2 i zamianą grupy  $\text{CH}_3$  na  $\text{CF}_3$  (*Rys. obok*). Okazuje się, że wartość ta jest bliższa odpowiedniej stałej sprzężenia uzyskanej dla chlorowodoru *N*-acetylosydnoniminy **C.30** (83,0 Hz), gdzie wiązanie C4-C5 jest zbliżone do podwójnego (patrz str. 80). Różnica między wartościami stałych sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  w związkach **J.1** i **C.30** może wynikać zarówno ze zmiany charakteru *s* wiązania C4-C5 jak i innej elektroujemności podstawników (wpływ grupy  $\text{CF}_3$ ).

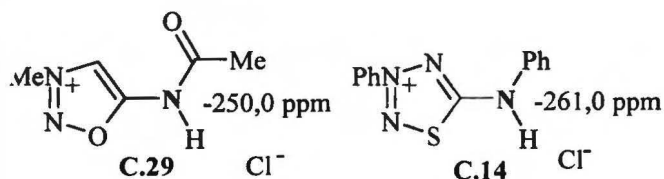
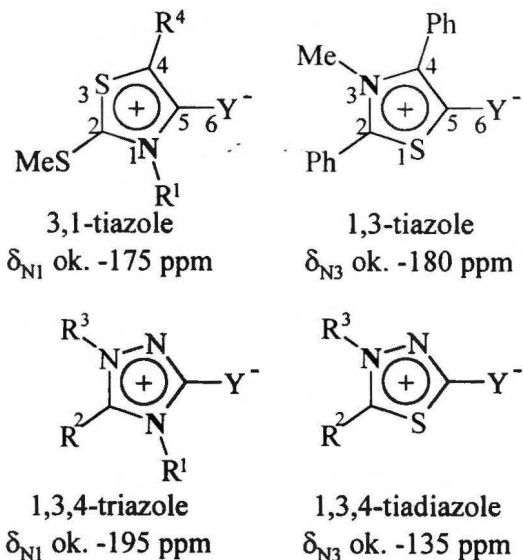
Zwracają uwagę wysokie wartości stałych sprzężenia  $^1J(\text{C2-C}_{\text{Ph}})$  i  $^1J(\text{C4-C}_{\text{Ph}})$  w związkach **C.54**, **J.2**, **I.12**. Na podstawie struktur krystalograficznych innych związków mezojonowych (str. 15) wiadomo, że wiązania C-C<sub>Ph</sub> mają zwykle rzędy nie przekraczające 1.2. Wysokie wartości stałych sprzężenia  $^1J(\text{C-C}_{\text{Ph}})$  wynikają zapewne z silnego wpływu elektroujemności podstawników.

<sup>14</sup> T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33** (1993) 70

## Mezojonowe Tiazole

### Przesunięcia chemiczne $^{15}\text{N}$ NMR

Przesunięcia chemiczne  $^{15}\text{N}$  NMR jąder N1 i N3 (Tabela J.3) w związkach J.3-J.6 mieszczą się w dość wąskim przedziale od -175 do -186 ppm. Pozycja w pierścieniu i rodzaj grupy egzocyklicznej nie mają dużego wpływu na ich wartości. Wartości przesunięć chemicznych jąder N1 różnią się nieznacznie od przesunięć chemicznych notowanych dla mezojonowych 1,3,4-triazoli C.44-C.49 (Rys. C.1, str. 27). Natomiast sygnały jąder N3 są przesunięte w górę pola w porównaniu do sygnałów 1,3,4-tiadiazoli C.40-C.43 ze względu na brak odsłaniającego wpływu atomu N4 (Rys. obok).



Przesunięcie chemiczne  $^{15}\text{N}$  NMR egzocyklicznej grupy azotowej w związku J.4 (Tabela J.3) jest typowe dla soli związków mezojonowych np. chlorowodoru *N*-acetylosydniminy C.29<sup>15</sup> czy tiatriazolu C.14<sup>16</sup> (Rys. obok).

### Przesunięcia chemiczne $^{17}\text{O}$ NMR

Dla związków I.13 i J.3 zarejestrowałam sygnały rezonansu  $^{17}\text{O}$  NMR (Tabela J.3). Przesunięcie chemiczne jądra O6 w związku I.13 (384 ppm) jest nieco większe niż obserwowane w laktamach (około 300 ppm).<sup>17</sup> Zmiana struktury związku spowodowana wprowadzeniem grupy metylowej na atomie siarki S8, powoduje przesunięcie sygnału atomu tlenu O6 o 175 ppm w górę pola, co może wiązać się zarówno z obecnością ładunku ujemnego na atomie tlenu jak i zmniejszeniem rzędowości wiązania C5-O6.

<sup>15</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, B. Kamiński, G. A. Webb, *Org. Magn. Reson.*, 13 (1980) 274



Tabela J.3 Wybrane przesunięcia chemiczne tiazoli  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ <sup>f</sup>,  $^{17}\text{O}$ <sup>b,e</sup> NMR [ppm]

**I.13, J.3, J.4**

**J.5, J.6**

Przesunięcia chemiczne [ppm]

Nr	N1	N3	Y6	C2	C4	C5	inne
<b>I.13<sup>c</sup></b>	-198,0		384	31,2	54,2	174,3	
<b>J.3<sup>c</sup></b>	-179,0 <sup>a</sup>		209	153,1	93,8	158,4	
<b>J.4<sup>a</sup></b>	-175,4		-258,1	179,2	113,4	141,5	172,2 (C=O) 10,76 (N-H)
<b>J.5<sup>c</sup></b>		-185,8	-	153,2	139,7	159,7	
<b>J.6<sup>a</sup></b>		-175,7 <sup>a</sup>	-	168,2	147,0	134,3	

<sup>a</sup> Pomiary w DMSO- $d_6$

<sup>b</sup> Pomiary w  $\text{CDCl}_3$ , 50°C

<sup>c</sup> Pomiary w  $\text{CDCl}_3$  o ile nie zaznaczono inaczej

<sup>d</sup> Przypisania mogą być zamienione

<sup>e</sup>  $\delta^{17}\text{O}$  NMR, w odniesieniu do sygnału wody (0 ppm)

<sup>f</sup>  $\delta^{15}\text{N}$  NMR, w odniesieniu do sygnału nitrometanu (0 ppm)

### Stałe sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$

Dla mezojonowych tiadiazoli **J.3-J.6** zmierzyłam stałe sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  (Tabela J.4). Uzyskane wartości są dość zróżnicowane, od 73.7 Hz dla tiazolu **J.5** z siarkową grupą egzocykliczną do 88.4 Hz dla związku **J.3** z tlenową grupą egzocykliczną.

Jak pokazano wcześniej na przykładzie mezojonowych oksazoli **C.54, J.1, J.2** wartości stałej sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  zależą w bardzo dużym stopniu od rodzaju heteroatomów w pozycjach 1, 3 i 6. Obecność atomu tlenu w grupie egzocyklicznej w związku **J.3** znacząco zwiększa wartość stałej sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$ . Podobny efekt notowany był dla mezojonowych tiadiazoli z tlenową grupą egzocykliczną **I.4** i **I.7** (patrz str. 89).

<sup>16</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Magn. Rezon. Chem.* **31** (1993) 447

<sup>17</sup> D. W. Boykin, D. W. Sullins, N. Pourahmady, E. J. Eisenbraun, *Heterocycles* **29** (1989) 307

Na wartość stałej sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  ma również wpływ protonowanie lub alkirowanie w grupie egzocyklicznej. Związek **J.4** występujący w postaci chlorowodoru charakteryzuje się dużą stałą sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5}) = 86,1$  Hz. Niewielki efekt zwiększenia stałej sprzężenia (o 3,3 Hz) obserwuje się również przy alkirowaniu tiazolu **J.5**. Różnice wartości  $^1J(\text{C4-C5})$  między wolnymi związkami, a ich solami, lub pochodnymi alkirowymi wynikają ze zwiększenia rzędu wiązania C4-C5 kosztem wiązania egzocyklicznego. Mogą być również wynikiem zmiany elektryczności grupy egzocyklicznej.

Tabela J.4 Stałe sprzężenia  $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})^a$  [Hz]

	C4-C5	C2-C(Ph)	C4-C(Ph)
<b>I.13</b> <sup>a</sup>	48,8		<sup>d</sup>
<b>J.3</b> <sup>a</sup>	88,4		66,0
<b>J.4</b> <sup>b</sup>	86,1		
<b>J.5</b> <sup>c</sup>	73,7	66,2	67,6
<b>J.6</b> <sup>c</sup>	77,0	63,5	65,7

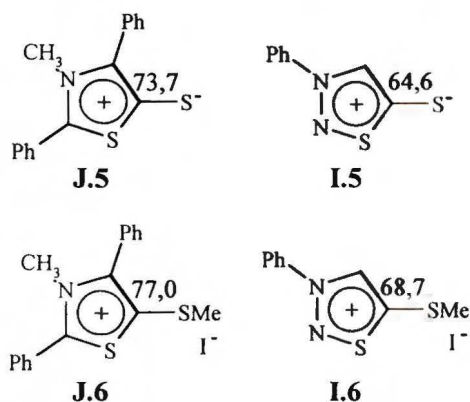
<sup>a</sup> Pomiary w  $\text{CDCl}_3$

<sup>b</sup> Pomiary w  $\text{CD}_3\text{OD}$

<sup>c</sup> Pomiary w  $\text{DMSO-d}_6$

<sup>d</sup> nie wyznaczono, sygnały nakładały się

Wpływ udziału charakteru *s* w wiązaniu C4-C5 ujawnia się przy porównaniu modelowego związku **I.13** z tiazolem **J.3**. Oba związki mają te same heteroatomy w pozycjach 1, 3 i 6, a ich stałe sprzężenia różnią się o 40 Hz. Należy podkreślić, że porównywanie podstawników w związkach modelowych i mezojonowych jest przybliżeniem, gdyż elektryczności podstawników w związkach mezojonowych są z pewnością zmienione na skutek rozdzielania ładunków pomiędzy pierścieniem a grupą egzocykliczną.



Związki **J.5** i **J.6** można porównać ze zbliżonymi do nich budową mezojonowymi tiadiazolami **I.5** i **I.6** (Rys. obok). Związki te mają parami ten sam układ heteroatomów sąsiadujących z wiązaniem C4-C5, zatem można przypuszczać, że wpływ elektryczności podstawników na stałą sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  będzie zbliżony. Na podstawie struktury krystalograficznej związku **A.25**, bardzo podobnego

budową do **I.5**, można spodziewać się, że rząd wiązania C4-C5 w związku **I.5**, będzie zbliżony do 1.8. Wiązaniu temu odpowiada stała sprzężenia  $^1J(C4-C5) = 64,6$  Hz. Stała sprzężenia w tiazolu **J.5** jest o 9 Hz większa, a ponieważ wpływ podstawników jest podobny, można spodziewać się, że inna wartość  $^1J(C4-C5)$  wynika z różnic w charakterach s wiązania C4-C5 w obu związkach i że w tiazolu **J.5** rząd wiązania jest większy niż 1.8. Metylowanie grupy egzocyklicznej w związkach **J.5** i **I.5** powoduje podobne zmiany stałej sprzężenia  $^1J(C4-C5)$ , o około 3-4 Hz.

### *Mezojonowe Diazole*

Mezojonowe diazole przedstawione w niniejszym rozdziale, ze względu na różnice w budowie podzieliłam na dwie grupy: imidazopirydyny (**J.10-J.16**) i 1,3-diazole (**J.7-J.9**).

#### *Przesunięcia chemiczne $^{15}N$ NMR mezojonowych imidazopirydyn*

Dla związków **J.11-J.16** bezpośrednia detekcja sygnałów  $^{15}N$  NMR była utrudniona ze względu na bardzo słabą ich rozpuszczalność w dostępnych rozpuszczalnikach organicznych. Część sygnałów zarejestrowałam i przypisałam za pomocą korelacji  $^1H-^{15}N$  HMQC (*Tabela J.5*). Sygnały  $^{15}N$  NMR atomów N1 w związkach **J.11**, **J.12**, **J.14** i **J.15** są sprzężone z protonami grupy metylowej i protonami pierścienia pirydynowego, natomiast sygnały  $^{15}N$  atomów N3 w związkach **J.12**, **J.14** i **J.15** korelują z sygnałami protonów pirydynowych. Sygnał N6 w związku **J.14** korelował z sygnałem protonu grupy fenylowej. Metodą korelacji nie można było uzyskać sygnałów grup nitrowych, grup CN oraz niektórych pozostałych.

Jedynymi sygnałami jakie obserwowałam w widmach  $^{14}N$  NMR mezojonowych imidazopirydyn **J.11-J.15** były sygnały grup nitrowych. Innych sygnałów nie udało się zarejestrować ze względu na bardzo złą rozpuszczalność związków w nielepkich rozpuszczalnikach (aceton, metanol, chloroform). Dla związku **J.14** udało się zarejestrować sygnały o przesunięciach chemicznych odpowiadających atomom N1 i N3 o szerokościach połówkowych odpowiednio około 1000 i 200 Hz, jednak dobrej jakości widmo uzyskałam dopiero po 12 godzinach akwizycji (140000 sumowań).

Pełny zestaw sygnałów  $^{15}N$  NMR dla związków **J.11-J.16** uzyskałam z widm CP/MAS NMR wykonanych przez B. Kamińskiego.<sup>2</sup>



Przesunięcia chemiczne N3 są typowe dla atomów azotu w imidazopirydynach.<sup>18</sup> Zmieniają się mniej niż 10 ppm w zależności od rodzaju grupy egzocyklicznej. Zakres zmian przesunięć N1 jest większy i wynosi 35 ppm, prawdopodobnie dlatego, że atom azotu N1 jest bliższy zmieniającej się grupie egzocyklicznej. Dopiero techniką CP/MAS <sup>15</sup>N NMR można było potwierdzić miejsce protonowania związku **J.14** ponieważ sygnału atomu N6 w chlorowodorku **J.15** nie udało się zarejestrować w roztworze. Sygnał atomu azotu N6 przesuwają się w górę pola o 113,4 ppm w wyniku protonowania tego atomu.

Tabela J.5 Wybrane przesunięcia chemiczne diazoli <sup>14</sup>N<sup>a</sup>, <sup>15</sup>N<sup>b</sup> NMR [ppm]  
(Przesunięcia chemiczne uzyskane z widm <sup>15</sup>N CP/MAS NMR)

	Przesunięcia chemiczne [ppm]			
	N1	N3	NO <sub>2</sub>	N6, inne
<b>J.7</b>	-182,7	-216,1	-	
<b>J.8</b>	-202,1	-218,7	-	
<b>J.9</b>	-203,3	-198,5		-339,7
<b>J.10</b>	-179,8	-145,8	-	
<b>J.10'</b>	-165,6	-187,2	-28,4	
<b>J.11</b>	-242,4 (-242,4)	* (-199,9)	-35 (-32,0)	
<b>J.12</b>	-247,1 (-247,8)	-190,7 (-193,3)	-37 (-31,6)	CN (-118,6),(-122,2)
<b>J.13</b>	* (-217,8)	* (-193,9)	-33 (-31,8)	
<b>J.14</b>	-251,1 (-251,7)	-195,2 (-199,5)	-31,9; (-40,1);	-169,1 (-162,8)
<b>J.15</b>	-245,9 (-245,4)	-192,8 (-190,1)	* (-33,7);	* (-276,2)
<b>J.16</b>	-244,5	-198,1	-32,6	

<sup>a</sup> Pomiary w CD<sub>3</sub>OD

<sup>b</sup> Pomiary w DMSO-d<sub>6</sub>, w odniesieniu do sygnału nitrometanu (0ppm)

\* Nie zmierzono z powodu zbyt małego stężenia

Związki **J.11-J.16**, ze względu na podobieństwo otoczenia chemicznego atomu N1, można porównać do mezojonowych 1,3,4-triazoli **C.44-C.49** (*Rys. C.1*, str. 27); przesunięcia chemiczne <sup>15</sup>N NMR atomu N1 różnią się od odpowiednich wartości w triazolach o około

<sup>18</sup> L. Stefaniak, M. Witanowski, G. A. Webb, *Ann. Rep. NMR Spectr.* **25** (1993) 270

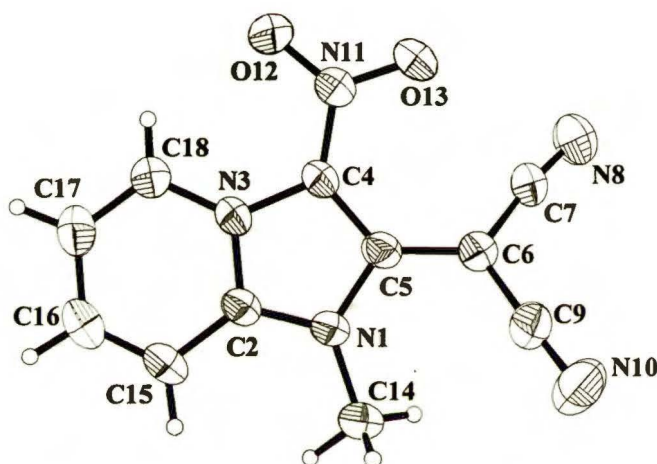


20 ppm. Ze względu na charakter atomu azotu N3 nie wydaje się celowe porównywanie jego przesunięć chemicznych z innymi grupami związków mezojonowych.

Duża zgodność przesunięć chemicznych  $^{15}\text{N}$  NMR w roztworze i w ciele stałym wskazuje na podobieństwo struktur w obu fazach.

#### Struktura krystalograficzna związku J.12

Dla związku J.12 ustalono strukturę metodą rentgenografii (Rys. J.2).<sup>19</sup> Wybrane długości wiązań oraz ich rzędy zebrałam w Tabeli J.6.



Rys. J.2 Struktura krystalograficzna związku J.12

Tabela J.6 Wybrane długości wiązań oraz ich rzędy dla związku J.12.

N1-C2	C2-N3	N3-C4	C4-C5	C5-N1	C5-C6	C6-C7	C6-C9	C7-N8	C9-N10
1,357	1,355	1,411	1,401	1,383	1,408	1,414	1,407	1,155	1,150
1.5	1.5	1.3	1.8	1.4	1.7	1.7	1.7	2.9	2.9

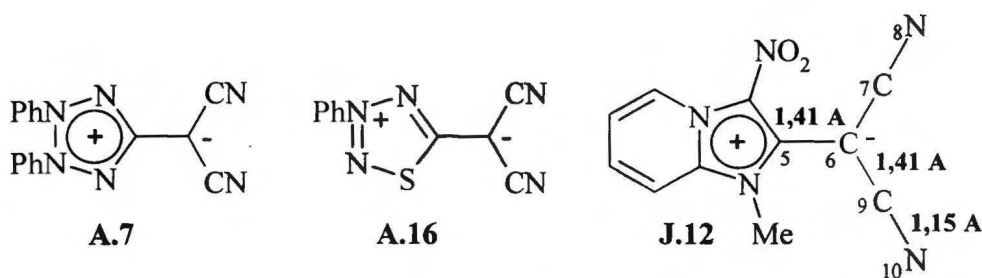
Pierścień heterocykliczny jest płaski, atom C6 leży w jego płaszczyźnie, natomiast grupy nitrowa i metylowa są wychylone z płaszczyzny odpowiednio o  $13^\circ$  i  $11^\circ$  (patrz str. 140). Grupa nitrowa jest nieznacznie skrzywiona względem płaszczyzny pierścienia, o czym świadczy kąt dwuścienny N3-C4-N11-O12 który wynosi  $173,3^\circ$ . Również grupa egzocykliczna nie leży w płaszczyźnie pierścienia; kąt dwuścienny N1-C5-C6-C7 wynosi  $153,5^\circ$ .

Trudno strukturę związku J.12 porównywać z innymi związkami mezojonowymi ze względu na znaczące różnice w budowie: wpływ pierścienia pirydynowego i grupy nitrowej.

<sup>19</sup> Analizę rentgenostrukturalną wykonano w zespole J. Lipkowskiego

Wiązania w pierścieniu są w dużym stopniu uśrednione, ich rzędy wahają się od 1.4 do 1.8, z wyjątkiem długiego wiązania N3-C4, którego rząd wynosi 1.3.

Ciekawe jest porównanie długości wiązań i kątów w grupie egzocyklicznej związku **J.12** z grupami C(CN)<sub>2</sub> występującymi w innych strukturach mezojonowych **A.7**<sup>20</sup> i **A.16**.<sup>21</sup> (Rys J.3). Długości wiązań egzocyklicznych C5-C6 są do siebie zbliżone i wynoszą około 1,41 Å, co wskazuje na rzędy około 1.7. Równie wysokie rzędy mają wiązania C6-C7 i C6-C9. Natomiast długości wiązań C≡N w związkach **A.7** i **J.12** wynoszą około 1.16 Å, a w związku **A.16** tylko 1.14 Å. Skrócone wiązania C6-C7 (C6-C9) i wydłużone wiązania C7-N8 (C9-N10) wskazują na możliwość sprzężenia tych wiązań w związkach **A.7** i **J.12** i delokalizację ładunku ujemnego w obrębie całej grupy egzocyklicznej.



Rys J.3 Związki mezojonowe z węglową (C(CN)<sub>2</sub>) grupą egzocykliczną

Indeks aromatyczności Birda I<sub>5</sub> dla pierścienia mezojonowego jest stosunkowo niski i wynosi 68,1. Na większą aromatyczność wskazuje indeks HOMA który wynosi 0,816. W przypadku związku **J.12** wyjątkowo duży jest wkład energetyczny (0,139) w porównaniu do geometrycznego (0,045). Indeks aromatyczności I<sub>6</sub> dla pierścienia pirydynowego jest mniejszy niż dla mezojonowego (65,5), natomiast indeks HOMA wskazuje na bardzo duży stopień aromatyczności (0,913). Jest to o tyle zaskakujące, że czynnik energetyczny EN jest w tym przypadku równy 0, zatem o wartości indeksu decyduje czynnik GEO, który powinien być skorelowany z indeksem I<sub>6</sub>.

<sup>20</sup> R. Luboradzki, W. Koźmiński, L. Stefaniak, *J. Cryst. and Spectr. Res.* 23 (1993) 133

<sup>21</sup> J. Jaźwiński, *J. Mol. Struct.* 344 (1995) 227

### Przesunięcia chemiczne $^{15}\text{N}$ NMR mezojonowych 1,3-diazoli

W pozostałych diazolah **J.7-J.9** przesunięcia chemiczne atomu N3 są do siebie zbliżone, po uwzględnieniu poprawki związanej z zamianą podstawnika fenylogowego na metylowy (-10 ppm). Położenie tego sygnału jest stosunkowo mało wrażliwe na zmiany w grupie egzocyklicznej podobnie jak w innych związkach mezojonowych. Również przesunięcia chemiczne  $^{15}\text{N}$  NMR atomów N1 wykazują dużą zgodność. Ze względu na zbliżone przesunięcia chemiczne sygnałów N1 i N3 w widmie  $^{14}\text{N}$  NMR uzyskałam bądź jeden szeroki wspólny sygnał jak w przypadku związku **J.8**, bądź dwa nakładające się na siebie sygnały o porównywalnych szerokościach połówkowych jak w przypadku związków **J.7** i **J.9**.

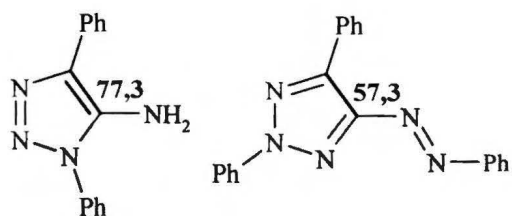
Przypisania sygnałów  $^{15}\text{N}$  NMR atomów N1 i N3 uzyskałam wykorzystując korelację  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMQC. Dla związków **J.8** i **J.9** przypisania były utrudnione ze względu na podobne otoczenia chemiczne obu jąder azotu. W związku **J.8** przypisałam najpierw sygnały grup metylowych wykorzystując korelację  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMQC, a następnie sygnały  $^{15}\text{N}$  NMR na podstawie sprzężenia z odpowiednimi grupami metylowymi. W związku **J.9** do przypisań sygnałów atomów N1 i N3 wykorzystałam fakt, że jedynie jądro N1 mogło sprzęgać się z protonami egzocyklicznej grupy  $\text{NH}_2$ .

Omawiane związki porównać można do mezojonowych 1,3,4-triazoli **C.44-C.49**. Przesunięcia chemiczne sygnałów N1 mieszczą się w tym samym zakresie co sygnały triazoli. Natomiast przesunięcia chemiczne  $^{15}\text{N}$  atomów N3 w diazolah **J.7-J.9** i triazolach **C.44-C.49** zgadzają się po uwzględnieniu wpływu atomu azotu w pozycji 4, który przesuwają sygnał sąsiedniego jądra azotu o 50 ppm w dół pola.<sup>3,4,5</sup>

### Stałe sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$

Dla związku **J.9** zmierzyłam stałą sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$ . Jej wartość (84.3 Hz) mieści się w pierwszej dziesiątce wartości uzyskanych dla związków mezojonowych. Tak duże stałe sprzężenia obserwowałam tylko dla związków mezojonowych zawierających atomy tlenu lub dla soli np. *N*-acetylosydnoiminy **C.30** (83,0 Hz). Można przypuszczać, że duża wartość stałej sprzężenia dla związku **J.9** wynika ze zwiększenia rzędu wiązania C4-C5 kosztem wiązania egzocyklicznego. Taki efekt obserwowano w strukturach krystalograficznych innych związków mezojonowych. Duża wartość stałej sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  może wynikać również z większej elektroujemności grupy egzocyklicznej  $\text{NH}_2$  niż w przypadku wolnych związków.

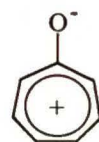
Zmierzyłam stałe sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  dla dwóch modelowych związków (*Rys. obok*), w których wiązanie C4-C5 jest formalnie podwójne lub pojedyncze. Stała sprzężenia  $^1J(\text{C4-C5})$  w związku **J.9** jest większa o odpowiednio 7 i 27 Hz od uzyskanych wartości dla związków modelowych.





## K. Aromatyczność związków mezojonowych – indeksy aromatyczności

Polarna struktura związków mezojonowych i obecność sześciu elektronów  $\pi$  w pierścieniu, sugeruje potrzebę opisu tych związków jako struktur aromatycznych, analogicznie do troponu (*Rys. obok*).<sup>1</sup> Rozważenia wymaga jednak zagadnienie, czy stabilizacja struktury mezojonowej wynika z aromatyzacji pierścienia przez wkład sześciu elektronów  $\pi$  (analogicznie jak w troponie), czy też jest wynikiem rezonansu pomiędzy dużą liczbą struktur betainowych, gdzie delokalizacja elektronów  $\pi$  nie jest konieczna.<sup>2</sup>



Sydnony, dotychczas najintensywniej badane związki mezojonowe, ulegają reakcjom podstawienia elektrofilowego charakterystycznym dla związków aromatycznych.<sup>2</sup> W widmach <sup>1</sup>H NMR obserwuje się singlet protonu H4 przy około 6,5 ppm, co również wskazuje na aromatyczność układu. Z drugiej jednak strony wysoka kwasowość protonu H4<sup>3</sup> oraz znacząca lokalizacja wiązań w strukturach krystalicznych<sup>20-22</sup> (patrz str. 12) są argumentem przeciwko aromatyczności sydnonów. Struktury elektronowe innych związków mezojonowych są różnorodne i zależą od rodzaju i układu atomów w pierścieniu. Wobec tego nie można definitywnie określić związków mezojonowych mianem struktur aromatycznych. W niniejszej pracy podejmuję próbę opisu zagadnienia aromatyczności związków mezojonowych przez obliczenie i porównanie indeksów aromatyczności Birda<sup>4</sup> I<sub>5</sub>, HOMA<sup>5</sup> i NICS<sup>6</sup> (definicje str. 16-21) dla tych struktur, dla których dostępne są dane krystalograficzne (*Tabele K.1, Rys. K.3*).

<sup>1</sup> C. A. Ramsden, *Compreh. Org. Chem.* (P. G. Sammes Ed.) Pergamon Press, 4 (1979) 1173

<sup>2</sup> M. Ohta, H. Kato, „*Nonbenzenoid Aromatics*” (J. P. Snyder Ed.) Academic Press, N. Y. (1969) 242

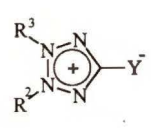
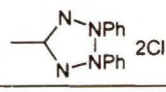
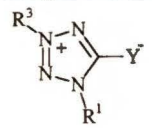
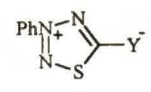
<sup>3</sup> P. Greco, *J. Heterocycl. Chem.* 7 (1970) 1433

<sup>4</sup> C. W. Bird, *Tetrahedron* 41 (1985) 1409

<sup>5</sup> T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33 (1993) 70

<sup>6</sup> P. v R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N.J.R. v E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6317

Tabela K.1 Indeksy aromatyczności związków mezojonowych

Nr	Y=	I <sub>5</sub> <sup>(a)</sup>	HOMA <sup>(b)</sup>	Lit. <sup>(c)</sup>			
				GEO	EN		
	A.1	-O	79 <sup>(e)</sup>	0,919	0,033	0,048	(7)
	A.2	-S	88 <sup>(e)</sup>	0,969	0,007	0,023	(8)
	A.3	-SMe / I	86	0,919	0,012	0,069	(9)
	A.4	-N-N-O	91	0,966	0,012	0,022	(10)
	A.5	-N-N-OMe / I	97	0,997	0,003	0,000	(11)
	A.6	-NH <sub>2</sub> / Cl	93	0,974	0,002	0,024	(11)
	A.7	-C(CN) <sub>2</sub>	89	0,968	0,011	0,022	(10)
	A.8	-C(CN)(CO <sub>2</sub> Et)	86	0,950	0,014	0,036	(10)
	A.9	-S-C(CN) <sub>2</sub>	94	0,991	0,005	0,004	(10)
	A.10		90	0,975	0,021	0,004	(11)
	A.11	O	79	0,940	0,054	0,006	(7)
	A.12	S	77 <sup>(e)</sup>	0,903	0,055	0,042	(12)
	A.15	CCNCO <sub>2</sub> Et	70	0,816 <sup>(d)</sup>	0,116	0,067	(13)
	A.16	C(CN) <sub>2</sub>	77	0,901 <sup>(d)</sup>	0,067	0,033	(13)
	A.17	C(COPh) <sub>2</sub>	65	0,758 <sup>(d)</sup>	0,153	0,089	(14)
	A.18	C(COMe)(CO <sub>2</sub> Et)	62	0,781 <sup>(d)</sup>	0,169	0,050	(14)
	C.9	O	58	0,678 <sup>(d)</sup>	0,181	0,140	(15)
	C.10	OEt / BF <sub>4</sub>	76	0,928 <sup>(d)</sup>	0,066	0,006	(15)
	C.13	NPh	58	0,643 <sup>(d)</sup>	0,183	0,174	(16)
	C.14	NHPh/Cl	71	0,822 <sup>(d)</sup>	0,100	0,078	(16)
	C.15	NMePh/I	71	0,840 <sup>(d)</sup>	0,102	0,058	(16)
	C.16	N(o-OMe)Ph	46	0,341	0,325	0,334	(17)
C.18	NMe(o-OMe)/I	71	0,832	0,102	0,066	(17)	

<sup>7</sup> T. J. King, P. N. Preston, J. S. Suffolk, K. Turnbull, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1979) 1751

<sup>8</sup> Y. Kushi, Q. Fernando, *J. Am. Chem. Soc.* (1970) 1965

<sup>9</sup> Herbstein, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1984) 1917

<sup>10</sup> R. Luboradzki, W. Koźmiński, L. Stefaniak, *J. Cryst. and Spectr. Res.* **23** (1993) 133

<sup>11</sup> R. Luboradzki, J. Lipkowski, W. Koźmiński, L. Stefaniak, *J. Chem. Cryst.* **25** (1995) 29

<sup>12</sup> A. Awadallah, P. Rademacher, R. Boese, *J. Prakt. Chem.* **337** (1995) 636

<sup>13</sup> J. Jąźwiński, L. Stefaniak, S. Ishikawa, M. Yamaguchi, J. Lipkowski, J. Słowikowska, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **344** (1995) 227

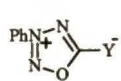
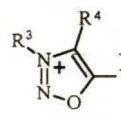
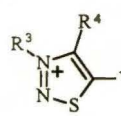
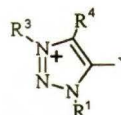
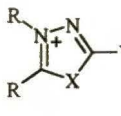
<sup>14</sup> J. Słowikowska, J. Jąźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **442** (1998) 175

<sup>15</sup> J. Jąźwiński, O. Staszewska, P. Staszewski, L. Stefaniak, J. W. Wiench, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **475** (1999) 181

<sup>16</sup> P. Staszewski, J. Lipkowski, J. Jąźwiński, O. Staszewska, L. Stefaniak, Z. Urbańczyk-Lipkowska, G. A. Webb, *J. Chem. Cryst.* **28** (1998) 227

<sup>17</sup> J. Jąźwiński, O. Staszewska, L. Stefaniak, P. Staszewski, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **477** (1999) 143



	Nr	Y =	I <sub>5</sub> <sup>(a)</sup>	HOMA <sup>(b)</sup>	GEO		Lit. <sup>(c)</sup>
					GEO	EN	
	<b>A.13</b>	Y = O	42 <sup>(e)</sup>	-0,042	0,641	0,400	(18)
	<b>A.14</b>	Y = NPh	50 <sup>(e)</sup>	0,153	0,487	0,360	(19)
	<b>A.19</b>	Y = O R <sup>3</sup> =p-BrPh, R <sup>4</sup> =H	50	0,014	0,364	0,623	(20)
	<b>A.20</b>	Y = O R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =Cl	42 <sup>(e)</sup>	0,136	0,478	0,386	(21)
	<b>A.21</b>	Y = O R <sup>3</sup> =m-NH <sub>2</sub> Ph, R <sup>4</sup> =H	45	0,332	0,414	0,255	(7)
	<b>A.22</b>	Y = O R <sup>4</sup> =H, R <sup>3</sup> =(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -sydnon	44	0,195	0,487	0,318	(22)
	<b>C30a</b>	Y = NHC(O)Me/ Pikrynian R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =H	52	0,630	0,282	0,088	
	<b>A.23</b>	Y = NPh R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =H	58	0,660	0,166	0,174	(23)
	<b>A.24</b>	Y = NCO <sub>2</sub> Me R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =H	66 <sup>(e)</sup>	0,839	0,095	0,066	(24)
	<b>A.25</b>	Y = S R <sup>3</sup> =Me, R <sup>4</sup> =Ph	64 <sup>(e)</sup>	0,806	0,091	0,103	(25)
	<b>A.26</b>	Y = S R <sup>3</sup> =R <sup>4</sup> =Me	80 <sup>(e)</sup>	0,940	0,017	0,043	(26)
	<b>A.27</b>	X = NPh Y = NPh R <sup>2</sup> =H, R <sup>3</sup> =Ph	62 <sup>(e)</sup>	0,608	0,236	0,156	(27)
	<b>A.28</b>	X = NPh Y = NHPH/Cl R <sup>2</sup> =H, R <sup>3</sup> =Ph	67	0,797	0,165	0,038	(27)
	<b>A.29</b>	X = O Y = O R <sup>2</sup> =R <sup>3</sup> =Ph	40 <sup>(e)</sup>	-0,257	0,511	0,747	(7)

<sup>18</sup> T. Ottersen, C. Christophersen, S. Treppendahl, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 45

<sup>19</sup> T. Ottersen, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 799

<sup>20</sup> H. Barnighausen, F. Jellinek, J. Hunnik, A. Vos, *Acta Cryst.* **16** (1963) 471

<sup>21</sup> W. E. Thiensen, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* (1967) 5977

<sup>22</sup> H. Hope, W. E. Thiensen, *Acta Cryst. B* **25** (1969) 1237

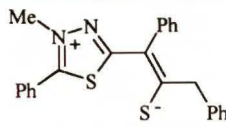
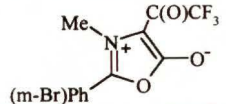
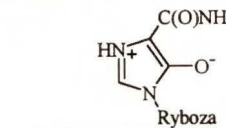
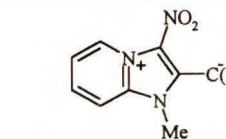
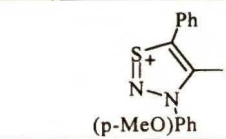
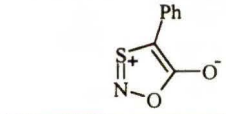
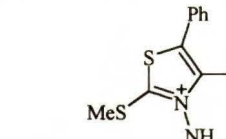
<sup>23</sup> V. A. Kozinskij, O. V. Zelenskaja, *J. Heterocycl. Chem.* **21** (1984) 1889

<sup>24</sup> S. Bruckner, G. Fronza, L. M. Giunchi, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2101

<sup>25</sup> S. Auricchio, S. Bruckner, L. M. Giunchi, V. A. Kozinski, *Heterocycles* **14** (1980) 1757

<sup>26</sup> K. Nielsen, *Acta Chem. Scand. A*, **29** (1975) 647

<sup>27</sup> J. R. Cannon, C. L. Raston, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 2237

Nr	$I_5^{(a)}$	HOMA <sup>(b)</sup>	Lit. <sup>(c)</sup>			
			GEO	EN		
	A.30	64 <sup>(e)</sup>	0,737	0,156	0,107	(28)
	A.31	40 <sup>(e)</sup>	0,082	0,688	0,231	(29)
	A.32	61 <sup>(e)</sup>	0,830	0,113	0,057	(30)
	J.12	68 (66)	0,816 (0,913)	0,045 (0,087)	0,139 (0,000)	(31)
	I.9	72	0,901	0,062	0,037	(32)
	A.33	47 <sup>(e)</sup>	0,041	0,483	0,476	(33)
	A.34	-1 <sup>(e)</sup>	-0,267	1,158	0,106	(34)

<sup>(a)</sup>  $I_5$  obliczyłam na podstawie wzoru Birda.<sup>4</sup>

<sup>(b)</sup> HOMA obliczyłam na podstawie wzoru Krygowskiego.<sup>5</sup>

<sup>(c)</sup> Odnośniki literaturowe odnoszą się do długości wiązań użytych do obliczeń

<sup>(d)</sup> Indeksy udostępnione przez J. Słowikowską.<sup>35</sup>

<sup>(e)</sup> Indeksy obliczone wcześniej przez Birda.<sup>4</sup>

<sup>28</sup> R. Moriarty, R. Mukherjee, J. L. Flippen, J. Karle, *Chem. Commun.* (1971) 1436

<sup>29</sup> G. V. Boyd, C. G. Davies, J. D. Donaldson, J. Silver, P. H. Wright, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1975) 1280

<sup>30</sup> H. Yoshioka, K. Nakatsu, M. Hayashi, K. Mizuno, *Tetrahedron Lett.* (1975) 4031

<sup>31</sup> J. Jaźwiński, O. Staszewska, B. Kamiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *praca w przygotowaniu*

<sup>32</sup> J. Jaźwiński, O. Staszewska, S. Araki, L. Stefaniak, G. A. Webb, *praca w przygotowaniu*

<sup>33</sup> G. D. Andreotti, *Gazz. Chim. Ital.* **102** (1972) 23

<sup>34</sup> S. Abrahamsson, A. Westerdahl, G. Isaksson, J. Sandstrom, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 442

<sup>35</sup> J. Słowikowska, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Materiały konferencyjne 17<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting*, Lisbona 1997



Indeksy  $I_5$  i HOMA (*Tabela K.1*) obliczyłam na podstawie wzorów opracowanych przez *Birda*<sup>4</sup> i Krygowskiego.<sup>5</sup> W przypadku tiatriazoli **A.15-A.18** oraz **C.9-C.15** indeksy HOMA obliczyła J. Słowikowska<sup>35</sup> wykorzystując opracowane przez siebie parametry dla odpowiednich wiązań, m.in. dla wiązania N-S. Niektóre indeksy  $I_5$  były obliczone wcześniej przez *Birda*.<sup>4</sup> Obliczając indeksy aromatyczności nie uwzględniałam błędów związanych z wyznaczeniem długości wiązań (niekiedy znaczących) z uwagi na jakościowy charakter porównań. Indeksy NICS obliczył na potrzeby tej pracy M. K. Cyrański.<sup>37</sup>

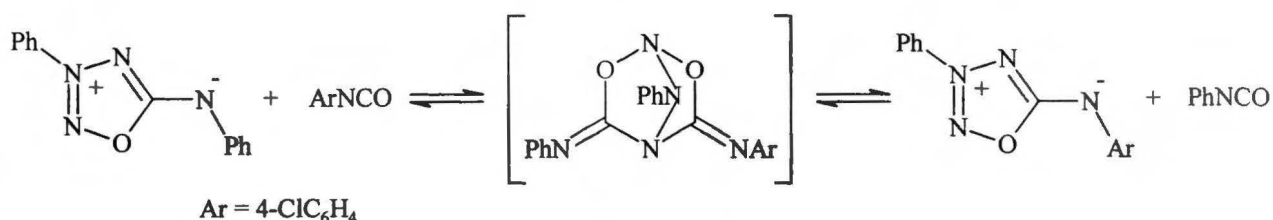
#### *Porównanie indeksów Birda $I_5$ i HOMA*

Indeksy  $I_5$  i HOMA obliczone dla związków mezojonowych mieszczą się w bardzo szerokim zakresie: od zera (a w przypadku związków **A.29** i **A.34** nawet liczb ujemnych) do blisko 100 dla tetrazoli typu B. Już sama rozpiętość wartości oddaje różnorodność aromatyczności omawianych związków.

Obserwacje poczynione przez *Birda*<sup>4</sup> na podstawie analizy indeksów  $I_5$  dla 19 struktur mezojonowych, zachowują swoje znaczenie również dla szerszej grupy. Wartości obu indeksów silnie zależą od liczby atomów azotu w cząsteczce. Najwyższe wartości zanotowałam dla tetrazoli, najniższe dla sydnonów i związków „dwuheteroatomowych”. Obecność atomów tlenu w cząsteczce (w pierścieniu mezojonowym i w grupie egzocyklicznej) znacząco obniża wartości indeksów w porównaniu do analogicznych związków zawierających atomy siarki lub azotu.

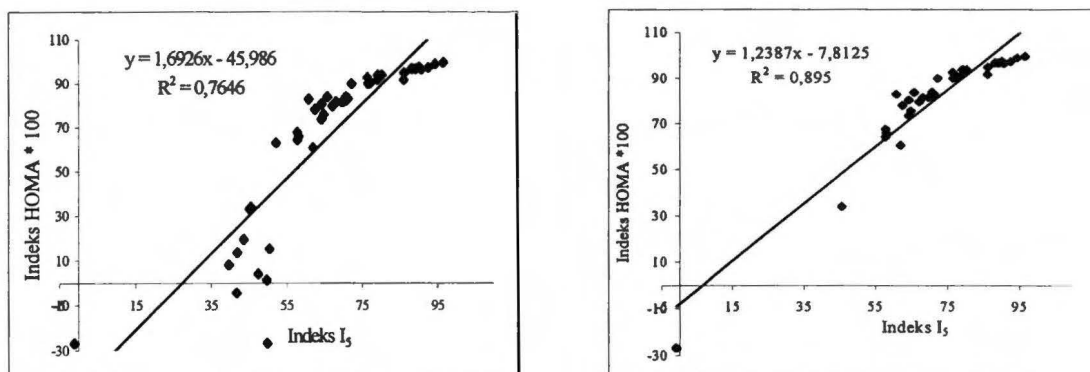
Powyższe obserwacje zgadzają się jakościowo z właściwościami związków mezojonowych. Otóż związki dla których indeksy aromatyczności są wysokie nie ulegają z reguły reakcjom cykloaadykcji (brak jest tego typu doniesień w literaturze) i są stosunkowo trwałe. Właśnie dla nich można było uzyskać odpowiednie do badań rentgenograficznych monokryształy. Dzięki „aromatyczności” związki te są prawdopodobnie lepiej stabilizowane i trwalsze. Dwuheteroatomowe związki mezojonowe charakteryzują się znacznie niższymi indeksami aromatyczności, co idzie w parze z ich skłonnością do wchodzenia w reakcje cykloaadykcji. Liczebność struktur krystalograficznych dla tej grupy jest znacznie mniejsza, prawdopodobnie nie z powodu mniejszego nimi zainteresowania, ale ze względu na ich nietrwałość. Niskie indeksy aromatyczności mogą więc świadczyć w tym przypadku o gorszej stabilizacji tych związków. Wartości indeksów aromatyczności

mogą być pomocne w przewidywaniu podatności związków mezojonowych na reakcje cykloaddycji. Dobrym przykładem jest mezojowy oksatriazol **A.14**, który mimo iż należy do grupy związków „czteroheteroatomowych”, nie poddającym się z reguły reakcjom cykloaddycji, ulega takiej reakcji z p-chlorofenyloizocyjanianem (*Schemat K.1*).<sup>36</sup> Związek **A.14** charakteryzuje się bardzo niskimi indeksami  $I_5$  i HOMA wynoszącymi odpowiednio 50 i 0,153.



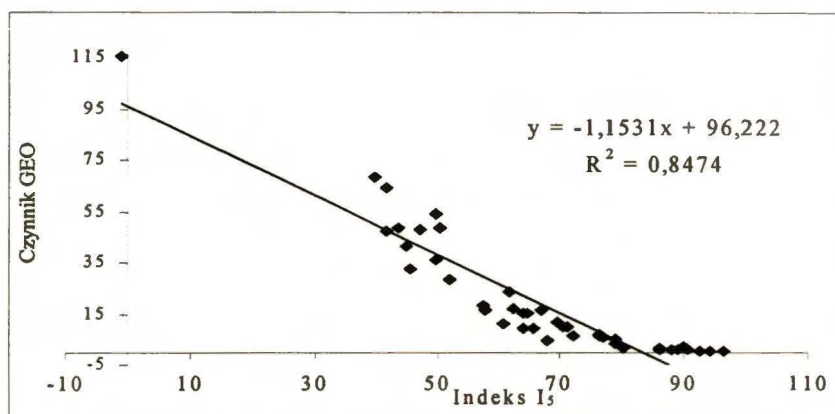
*Schemat K.1*

Wartości indeksu  $I_5$  są dość dobrze skorelowane z wartościami indeksu HOMA oraz z czynnikiem geometrycznym GEO (*Rys. K.1, K.2*). Usunięcie z korelacji HOMA- $I_5$  wartości obliczonych dla związków zawierających atomy tlenu w pierścieniu mezojonowym powoduje wzrost współczynnika  $R^2$  do wartości 0.9.



*Rys. K.1* Zależność indeksu HOMA vs.  $I_5$  dla wszystkich omawianych związków (wykres z lewej) i z wyłączeniem związków zawierających atomy tlenu (wykres z prawej).

<sup>36</sup> R. N. Hanley, W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1979) 732, 736



Rys. K.2 Zależność czynnika GEO vs. I<sub>5</sub>

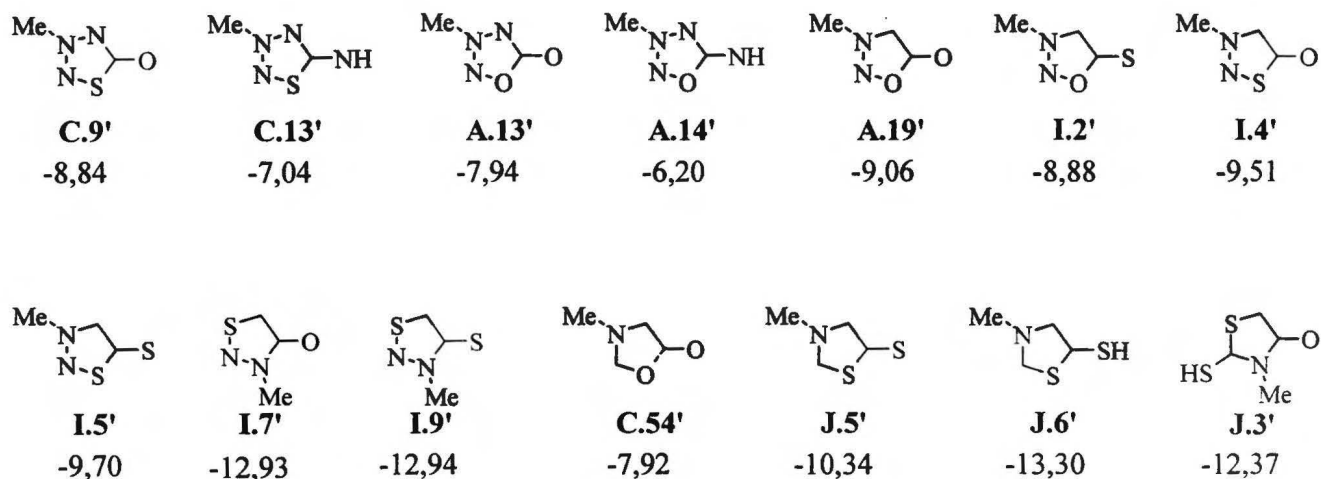
Analiza indeksów HOMA wnosi dużo informacji na temat specyfiki związków mezojonowych. W „zwykłych” związkach heterocyklicznych udział czynnika energetycznego EN w indeksie HOMA jest stosunkowo mały, zwykle przynajmniej dwukrotnie mniejszy od wkładu GEO. Dla związków mezojonowych wkład EN jest porównywalny z GEO, co prawdopodobnie, zgodnie z koncepcją Słowikowskiej,<sup>35</sup> związane jest z faktem rozdzielenia ładunków w cząsteczce. Protonowanie lub alkilowanie, które ma miejsce w grupie egzocyklicznej zmniejsza stopień rozdziału ładunków i alternację wiązań w pierścieniu mezojonowym. W wyniku tego oba indeksy I<sub>5</sub> i HOMA znacząco rosną, przy czym wkład energetyczny EN w porównaniu do geometrycznego GEO wyraźnie maleje.

Indeks HOMA lepiej oddaje również wpływ podstawników w pierścieniu mezojonowym. Dla sydnonów **A.19-A.22** indeks I<sub>5</sub> zmienia się w wąskim zakresie 42-50, podczas gdy indeks HOMA od 1 do 33, przy czym zmianie ulega głównie czynnik EN (Tabela K.1). W przypadku mezojonowych tiazoli **A.15-A.18** oba indeksy są „czułe” na zmiany w grupie egzocyklicznej (patrz str. 64).

#### Indeksy NICS

Indeksy NICS zostały obliczone dla 14 związków mezojonowych (Rys.K.3).<sup>37</sup> Obliczenia mają charakter wstępny i na obecnym etapie nie pozwalają na wyciąganie szczegółowych wniosków. Na ich podstawie można powiedzieć, że obliczone wartości

wskazują na aromatyczność związków mezojonowych porównywalną z aromatycznością np. pirolu (im większa wartość bezwzględna indeksu tym aromatyczność większa). Bardziej precyzyjna analiza wymaga jednak znacznie większej liczby danych. Umożliwiłyby to porównanie wartości indeksu NICS w poszczególnych grupach związków mezojonowych.



Rys. K.3 Indeksy NICS obliczone dla związków o strukturach zbliżonych do omawianych mezojonowych



## L. Część Eksperymentalna

### Rejestracja widm NMR

Widma  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$  NMR w roztworze wykonałam korzystając ze spektrometrów BRUKER AM 500 i BRUKER AVANCE 500. Niektóre pomiary  $^{15}\text{N}$  NMR wykonane były na spektrometrze VARIAN INOVA. Widma  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$  CP-MAS NMR wykonane zostały przez Dr Bohdana Kamińskiego z IChO PAN na spektrometrze BRUKER AVANCE 500. Typowe warunki pomiarów zestawione są w Tabeli L.1.

Tabela L.1 Typowe wartości parametrów i warunki pomiarów NMR w roztworze.

Jądro	SF [MHz]	PW	RD [s]	AQ [s]	NS	Użyte techniki
$^1\text{H}$	500,14	60°-90°	<1	6	16-128	COSY
$^{13}\text{C}$	125,76	40° - 90°	2	1,5	16-10000	GATEDEC, INADEQUATE, DEPT, GHMBC
$^{14}\text{N}$	36,14	90°	0	0,1	1000-10000	HAHNECHO
$^{15}\text{N}$	50,69	45°	7-10	1-2	100-3000	INEPT, INEPTLR, INEPTSW, INVGATE, GHMBC
$^{17}\text{O}$	67,80	90°	0	0,05	200000	HAHNECHO

SF - częstotliwość rezonansowa danego jądra dla aparatów BRUKER 500

PW - puls wzbudzający

RD - zwłoka relaksacyjna

AQ - czas akwizycji

NS - liczba zarejestrowanych sumowań

Użyte techniki:

COSY – widma korelacyjne  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$

GATEDEC - widma  $^{13}\text{C}$  sprzężone, z efektem NOE

INADEQUATE – technika służąca do pomiaru stałych sprzężenia  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$

DEPT - widma  $^{13}\text{C}$  odsprężone od protonów, z transferem polaryzacji

INEPT, INEPTSW - widma  $^{15}\text{N}$  NMR z wykorzystaniem transferu polaryzacji od protonów odpowiednio przez jedno i przez kilka wiązań

INEPTLR - widma  $^{15}\text{N}$  NMR z selektywnym transferem polaryzacji od wybranego protonu

GHMBC - dwuwymiarowe widma korelacji  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  oraz  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  z wykorzystaniem filtru wielokwantowego i techniki gradientowej

HAHNECHO – technika służąca do pomiarów szerokich sygnałów  $^{14}\text{N}$  oraz  $^{17}\text{O}$  NMR

INVGATE - odsprężone widma  $^{15}\text{N}$  NMR bez efektu NOE

Pomiary widm  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR wykonałam przy użyciu sondy DUAL lub TBI, w probówkach o średnicy 5 mm. Widma kalibrowałam względem sygnału TMS lub względem sygnału rozpuszczalnika. Stosowałam stężenia 0,1-0,3 mol/dm<sup>3</sup>, jedynie do pomiarów widm INADEQUATE używałam roztworów o dużych stężeniach, rzędu 1,5M. Do wszystkich pomiarów stosowałam rozpuszczalniki deuterowane. Pomiary wykonywałam standardowo w temperaturze 303 K. Widma temperaturowe wykonywałam w zakresie temperatur 248 - 313 K.

Pomiary widm  $^{15}\text{N}$  NMR wykonywałam dwiema metodami. W przypadku detekcji bezpośredniej używałam sondy dedykowanej  $^{15}\text{N}$  i probówek o średnicy 10 mm. Stosowałam stężenia rzędu 1,5 M. W przypadku widm rejestrowanych przy użyciu techniki gradientowej stosowałam sondę TBI i probówki o średnicy 5 mm oraz stężenia ok. 0,1 M. Widma  $^{15}\text{N}$  NMR kalibrowałam względem wzorca zewnętrznego (sygnał  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , 0 ppm). Widma rejestrowałam w temperaturze 303K. Jedyne w przypadku mezojonowych oksotriazoli **A.14**, **G.1-G.5**, ze względu na efekty dynamiczne, widma rejestrowałam w temperaturze 253 K.

Pomiary widm  $^{14}\text{N}$  i  $^{17}\text{O}$  NMR wykonane były przy użyciu szerokopasmowej sondy BB, w probówkach o średnicy 10 mm. W przypadku widm  $^{14}\text{N}$  NMR stosowałam stężenia 0,02 - 0,05 M; temperatura pomiaru wynosiła 303K, kalibracja na sygnał nitrometanu (0 ppm). W przypadku widm  $^{17}\text{O}$  NMR stosowałam stężenia ok. 1 M; temperatura pomiaru wynosiła 323 K. Widma kalibrowałam względem wzorca zewnętrznego (sygnał wody, 0 ppm).

## Badane związki

Mezojonowe triazazole C.9 - C.11<sup>1</sup>, C.13 - C.15<sup>2</sup>, C.16 - C.18<sup>3</sup>, C.19 - C.21<sup>4</sup> zostały otrzymane przez dr J. Jaźwińskiego wg procedur opisanych w zaznaczonych pracach.

Znaczną selektywnie izotopem <sup>15</sup>N N-acetylosydnoniminę C.29<sup>5</sup> oraz jej chlorowoderek C.30<sup>6</sup> dostałam od Prof. Stefaniaka.

Mezojonowe oksadiazole I.1,<sup>7</sup> I.2,<sup>8</sup> i tiadiazole I.4, I.5,<sup>8</sup> I.7,<sup>9</sup> I.9,<sup>10</sup> otrzymałam od Prof. S. Araki z Instytutu Technologii w Nagoya (Japonia).

Pozostałe związki badane w pracy zsyntezowałam zgodnie z opublikowanymi wcześniej procedurami:

- Oksatriazole A.14, G.1<sup>11</sup>
- Oksadiazol I.3<sup>8</sup>
- Tiadiazole I.6,<sup>8</sup> I.8, I.10<sup>10</sup>
- Oksazole I.12<sup>12</sup>, C.54<sup>13</sup>, J.1<sup>14</sup>, J.2<sup>15</sup>
- Tiazole I.13, J.3<sup>16</sup>, J.4<sup>17</sup>, J.5<sup>18</sup>, J.6<sup>19</sup>
- Diazole J.7<sup>18</sup>, J.8<sup>19</sup>, J.9<sup>20</sup>, J.10<sup>21</sup>, J.11 - J.14, J.16<sup>22</sup>

Mezojonowe oksatriazole G.2-G.5 otrzymałam modyfikując odpowiednio procedury opisane w literaturze.

<sup>1</sup> R. N. Hanley, W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1979) 732

<sup>2</sup> J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Magn. Reson. Chem* **31** (1993) 447

<sup>3</sup> J. Jaźwiński, *J. Mol. Struct.* **443** (1997) 27

<sup>4</sup> J. Jaźwiński, O. Staszewska, L. Stefaniak, P. Staszewski, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **477** (1999) 143

<sup>5</sup> H. U. Daeniker, J. Druey, *Helv. Chim. Acta*, **45** (1962) 2441

<sup>6</sup> H. U. Daeniker, J. Druey, *Helv. Chim. Acta*, **45** (1962) 2443

<sup>7</sup> S. Araki, J. Mizuya, Y. Butsugan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1985) 2439

<sup>8</sup> K. Masuda, J. Adachi, K. Nomura, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, (1979) 956

<sup>9</sup> G. F. Duffin, J. D. Kendall, *J. Chem. Soc.* (1956) 3189, 3194

<sup>10</sup> J. Adachi, H. Takahata, K. Nomura, K. Masuda, *Chem. Pharm. Bull.* **31** (1983) 1746

<sup>11</sup> R. N. Hanley, W. D. Ollis, C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1979) 736

<sup>12</sup> J. M. Roper, D. P. Bauer, *Synthesis*, **12** (1983) 1041

<sup>13</sup> H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr, F. C. Schaefer, *Chem. Ber.* **103** (1970) 2581

<sup>14</sup> D. Clerin, B. Meyer, J. P. Fleury, H. Fritz, *Tetrahedron* **32** (1976) 1055

<sup>15</sup> G. Singh, S. Singh, *Tetrahedron Lett.* (1964) 3789

<sup>16</sup> S. Abrahamsson, A. Westerdahl, G. Isaksson, J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 442

<sup>17</sup> K. Ichimura, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38** (1965) 707

<sup>18</sup> R. Huisgen, E. Funke, F. C. Schaefer, H. Gotthardt, E. Brunn, *Tetrahedron Lett.* **19** (1967) 1809

<sup>19</sup> T. Shiba, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **43** (1970) 3941

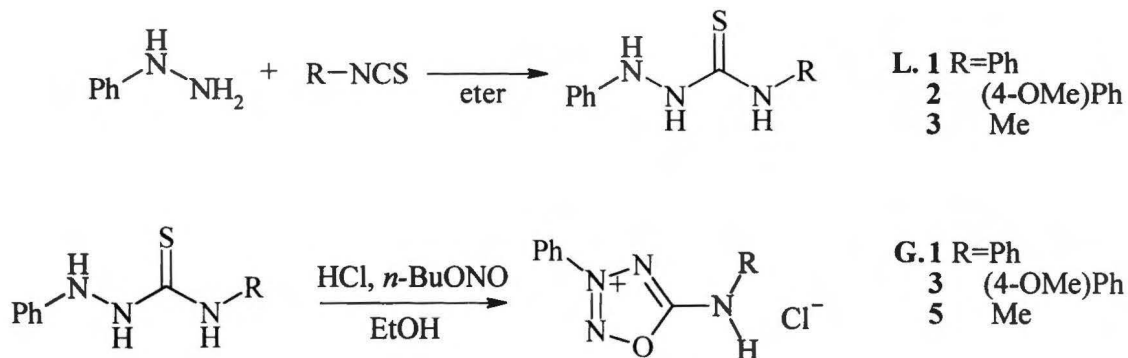
<sup>20</sup> A. Chinone, S. Sato, M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **44** (1971) 826

<sup>21</sup> R. Paolini, *J. Heterocycl. Chem.* **2** (1965) 53

<sup>22</sup> Ch. G. Newton, W. D. Ollis, D. E. Wright, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1984) 69

### Mezjonowe oksatriazole G.2-G.5

Zastosowałam procedurę stosowaną do syntezy 5-anilino-3-fenyl-1,2,3,4-oksatriazolo betainy A.14<sup>11</sup> (Rys. L.1). Do syntezy użyłam odpowiednich pochodnych tiosemikarbazydu L.1-L.3, otrzymanych z fenylhydrazyny i odpowiedniego izotiocyjanianu.<sup>23</sup>



Rys. L.1 Schemat syntezy chlorowodorków oksatriazoli

### Chlorowodorek 5-(4-metoksy)-anilino-3-fenyl-(1,2,3,4)oksatriazolio betainy G.3

Do zawiesiny 2,0 g tiosemikarbazydu L.2 w 80 ml etanolu dodałam 3 ml azotynu butylu (n-BuONO). Mieszaninę schłodzoną do temp. 0°C nasyciałam gazowym chlorowodorem, następnie przesączyłam i zatężyłam na wyparce obrotowej. Po dodaniu eteru wytrącił się żółty osad G.3, który przemyłam eterem i chloroformem, a następnie krystalizowałam z acetonu. Wydajność 30%. (Anal. C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>ClO<sub>2</sub>; Obl. C 55,18; H 4,30; N 18,39; Cl 11,64 Znal. 52,93; H 4,57; N 16,22 %), MS: 268 (M - HCl), t.t. 143-147°C.

Związek G.5 otrzymałam w analogiczny sposób z tiosemikarbazydu L.3; wydajność 20 %. (Anal. C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>ClO Obl. C 45,18; H 4,27; N 26,34 %; Znal. C 44,99; H 4,23; N 26,14%), MS: 176 (M - HCl), t.t. 170°C (rozkład).

<sup>23</sup> Busch, *Chem. Ber.* **42** (1909) 4599



*5-(4-metoksy)-anilino-3-fenylo-(1,2,3,4)oksatriazolio betaina G.2*

Chlorowodorek **G.3** rozpuściłam w wodzie destylowanej i dodałam Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ok. 3g). Wytrącił się czerwony osad, który wyekstrahowałam chlorkiem metylenu. Fazę organiczną osuszyłam węglanem sodu i odparowałam. Wydajność 70%, MS: 268, t.t. 110-113°C. Związek łatwo rozkłada się i był używany do pomiarów bez dodatkowego oczyszczania. Związek **G.4** otrzymałam w analogiczny sposób z chlorowodoru **G.5**. Wydajność 70%; MS: 176; związek łatwo rozkłada się i był używany do pomiarów bez dodatkowego oczyszczania.

*Chlorowodorek 1-metylo-4-nitroimidazopirydino-5-anilidu J.15*

Do zawiesiny 1g (0,0037 mol) **J.14** w 20 ml chloroformu wkraplałam stężony kwas solny do momentu zmiany zabarwienia z pomarańczowego na żółte. Roztwór odparowałam, otrzymując chlorowodorek 1-metylo-4-nitroimidazopirydino-5-anilidu **J.15**. MS 268, t.t. 215 °C (rozkład). Produkt używałam do pomiarów bez dodatkowego oczyszczania.

## Podsumowanie

W pracy przedstawiłam wyniki badań dotyczących struktury elektronowej pierścienia i charakteru wiązania egzocyklicznego w związkach mezojonowych typu A. Podstawowymi metodami zastosowanymi do opisu tej grupy związków był magnetyczny rezonans jądrowy i rentgenografia. Dane te zostały uzupełnione wynikami obliczeń *ab initio* MO i indeksami aromatyczności.

Obliczyłam rzędy wiązań dla 34 struktur mezojonowych, dla których dane krystalograficzne dostępne są w literaturze oraz dla 10 struktur opisanych w wynikach własnych. Dzięki takiemu podejściu mogłam porównać między sobą struktury o różnej budowie, tzn. o różnej liczbie i układzie heteroatomów w pierścieniu mezojonowym. Dla większości struktur typu A (tetrazoli, oksa- i tiatriazoli, oksa- i tiadiazoli) można zauważyć następujące prawidłowości:

-Wzrost liczby heteroatomów w pierścieniu mezojonowym powoduje zwiększenie stopnia uśrednienia rzędów wiązań, które zbliżają się do wartości 1.5.

-Obecność atomu tlenu w pierścieniu mezojonowym powoduje wydłużenie wiązań, w których ten atom uczestniczy. Rząd takich wiązań wynosi około 1. Obecność atomów siarki i azotu sprzyja uśrednieniu długości wiązań w pierścieniu mezojonowym.

-Wiązania egzocykliczne C5-Y mają charakter zbliżony do podwójnego.

-Protonowanie lub alkiłowanie, które zachodzi na atomie Y6 grupy egzocyklicznej, wydłuża wiązanie egzocykliczne C5-Y, skracając równocześnie wiązania N4-C5 (lub jego odpowiednik) i C5-X1. Długości pozostałych wiązań zwykle nie ulegają znaczącym zmianom.

-Grupy fenylowe połączone z pierścieniem mezojonowym leżą w płaszczyznach skreconych względem płaszczyzny pierścienia mezojonowego. Rzędy wiązań łączących oba typy pierścieni są zbliżone do 1, co sugeruje, że w ciele stałym nie zachodzi sprzężenie elektronów  $\pi$  między nimi.

Wykorzystując wartości przesunięć chemicznych  $^{15}\text{N}$  NMR dostępne w literaturze i zmierzone w niniejszej pracy wyznaczyłam charakterystyczne obszary występowania sygnałów azotowych. Sprawdziłam jaki wpływ na wartości przesunięć chemicznych  $^{15}\text{N}$  NMR mają zmiany heteroatomu w pierścieniu mezojonowym i w grupie egzocyklicznej. Najbardziej wrażliwe są sygnały N2 i N4, przy czym zamiana atomu tlenu na atom siarki w

grupie egzocyklicznej powoduje przesunięcie sygnałów N2 i N4 w dół pola, podczas gdy taka sama zamiana w pierścieniu powoduje przesunięcie sygnałów w przeciwnych kierunkach: N2 w górę pola, a N4 w dół pola. W wyniku reakcji protonowania lub alkilowania w azotowej grupie egzocyklicznej sygnał atomu N6 przesuwa się w górę pola o 50-100 ppm. Duża zmiana przesunięcia chemicznego potwierdza, że ładunek ujemny zlokalizowany jest w grupie egzocyklicznej; wniosek ten jest zgodny z obliczeniami *ab initio* MO. Na podstawie analizy szerokości połówkowych sygnałów  $^{14}\text{N}$  potwierdziłam lokalizację częściowego ładunku dodatniego na atomie N3 dla mezojonowych oksa- i tiadiazoli.

Przewidziana obliczeniami *ab initio* MO możliwość istnienia równowagi rotamerów *Z* i *E* związanych z zahamowaną rotacją wokół wiązania C5-N6 znalazła potwierdzenie w widmach  $^1\text{H}$  i  $^{15}\text{N}$  NMR. Dla mezojonowych oksatriazoli obserwowałam dwa zestawy sygnałów protonowych i azotowych pochodzące od rotamerów *Z* i *E*. Obliczone populacje rotamerów dla badanych oksatriazoli, a także dla mezojonowych tiatriazoli, okazały się jakościowo zgodne z danymi eksperymentalnymi.

Wyniki rezonansu  $^{17}\text{O}$  NMR, które otrzymałam dla mezojonowych oksa- i tiadiazoli oraz niektórych związków z grupy „dwicheteroatomowych” okazały się zgodne z wcześniejszymi badaniami. Sygnały atomu O6, mimo podwójnego charakteru wiązania C5-O6, są przesunięte w górę pola w stosunku do sygnałów w modelowych związkach, z podwójnym wiązaniem C=O. Prawdopodobnie jest to związane z lokalizacją ładunku ujemnego w grupie egzocyklicznej.

Korzystając ze związków znaczonego izotopem  $^{15}\text{N}$  zmierzyłam stałe sprzężenia  $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ ,  $^2\text{J}(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$ ,  $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ ,  $^2\text{J}(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$  dla wybranych związków mezojonowych. Obserwowane wartości  $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$  dla mezojonowych tiatriazoli z tlenową lub azotową grupą egzocykliczną odpowiadają podwójnemu wiązaniu. Stałe sprzężenia N2-N3 i N3-N4 mają wartości zbliżone do siebie i nie zmieniają się znacząco pod wpływem protonowania lub alkilowania na atomie N6 w grupie egzocyklicznej. Interpretacja stałych sprzężenia  $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$  jest trudna ze względu na małą liczbę danych i niejasne zależności między strukturą związku a wartościami tego parametru.

Dla *N*-acetylosydnoiminy i jej chlorowodoru zmierzyłam stałe sprzężenia  $^2\text{J}(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$  i na podstawie ich wartości określiłam konformacje grupy egzocyklicznej N-C(O)-CH<sub>3</sub> jako *Z* - *E*. Taką samą konformację przyjmuje pikrynian *N*-acetylosydnoiminy w cieple stałym.



Dla wybranych mezojonowych związków trój- i dwuheteroatomowych zmierzyłam stałe sprzężenia  $^1J(C4-C5)$ . Obserwowałam wartości w zakresie od 65 do 99 Hz w zależności od rodzaju heteroatomów w pierścieniu mezojonowym i w grupie egzocyklicznej. Największe wartości notowałam dla związków zawierających dwa atomy tlenu w pozycjach 1 i 6 oraz dla chlorowodorków. Związki mezojonowe są specyficzną grupą w porównaniu do innych związków heterocyklicznych gdyż wiązanie C4-C5 otaczają aż trzy heteroatomy o różnej elektroujemności. Analizę wartości  $^1J(C4-C5)$  utrudnia fakt rozdzielanie ładunków między pierścień i grupę egzocykliczną, które wpływa na elektroujemność podstawników w pozycjach 1, 3 i 6.

Duży zbiór danych krystalograficznych umożliwił obliczenie indeksów aromatyczności Birda  $I_5$  i HOMA. Wartości tych indeksów dobrze odłają różnorodność związków mezojonowych. Najmniejsze wartości notowałam dla związków „dwuheteroatomowych” lub zawierających dwa atomy tlenu w pozycjach 1 i 6. Największe indeksy aromatyczności osiągają tetrazole oraz chlorowodorki lub pochodne alkilowe triazoli. Interesujący jest związek wartości indeksów z podatnością związków mezojonowych na reakcje cykloaddycji i z ich trwałością. Małe wartości indeksów odpowiadają związkom podatnym na reakcje cykloaddycji i stosunkowo nietrwałym. Związki o dużych indeksach  $I_5$  i HOMA, czyli o dużej aromatyczności, są trwałe i w literaturze nie spotkałam doniesień na temat ich reakcji cykloaddycji. Zależność ta ma charakter jakościowy i potwierdzenie jej wymagałoby szczegółowych badań.



## Dodatek

Szczegółowe dane rentgenograficzne dla związków omawianych w wynikach własnych.

Struktury krystalograficzne mezojonowych tiatriazoli **C.9** i **C.10**, wyznaczone w zespole J. Lipkowskiego (IChF PAN)<sup>1</sup>

**Table** Crystal collection data for compounds **C.9** and **C.10**.

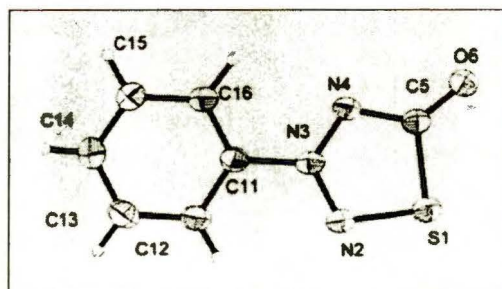
	<b>C.9</b>	<b>C.10</b>
Empirical formula	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> OS	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> OS
Formula weight	179.20	295.07
F(000)	736	1200
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	Pbca
Crystal system	monoclinic	orthorombic
Temperature [K]	293	293
Cell constants		
N <sub>refl</sub>	32	54
a [Å]	15.768	8.933
b [Å]	6.009	14.614
c [Å]	16.519	18.882
β [deg]	92.30	
Cell volume [Å <sup>3</sup> ]	1563.9	2465.0
Formula units/ units cell(Z)	8	8
D <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.522	1.590
μ [cm <sup>-1</sup> ]	3.29	2.805
Radiation, graphite monochromated	CuK <sub>α</sub>	CuK <sub>α</sub>
Scan mode	ω-2θ	ω-2θ
Scan range (θ) [deg]	3-78	3-78
Scan width (Δω)	1.6+0.14 tan(θ)	1.6+0.14 tan(θ)
min/max h,k,l	-20/14, -7/0, -20/14	0/11, 0/18, 0/21
Number of reflections		
measured	3180	2338
observed (I>2σ <sub>I</sub> )	2422	1349
used	2422	1349
<i>Structure solution</i>		
No of parameters varied	258	173
Weighting scheme a, b	0.0698, 0.212	0.0554, 0.8238
GOF	1.073	1.031
R	0.036	0.0444
R	0.1144	0.1305
Largest diff. peak and hole (Δρ) [e*Å <sup>-3</sup> ]	0.326, -0.318	0.265, -0.293

<sup>1</sup> J. Jaźwiński, O. Staszewska, P. Staszewski, L. Stefaniak, J. W. Wiench, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* 475 (1999) 181

Tabela Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku C.9.

	Molekuła 1	Molekuła 2		Molekuła 1	Molekuła 2
S1-N2	1.653(2)	1.654(2)	N2- S1- C5	92.0(1)	91.9(1)
S1-C5	1.800(2)	1.794(2)	S1- N2- N3	108.5(1)	108.5(1)
N2-N3	1.300(2)	1.295(2)	N2- N3- C11	119.2(2)	118.9(2)
N3-N4	1.332(2)	1.331(2)	N2- N3- N4	122.0(2)	122.0(2)
N3-C11	1.444(3)	1.447(3)	N4- N3- C11	118.8(2)	119.1(2)
N4-C5	1.363(3)	1.361(3)	N3- N4- C5	109.6(2)	109.6(2)
C5 -O6	1.224(3)	1.225(3)	S1- C5- N4	107.9(1)	108.0(1)
C11-C12	1.390(3)	1.389(3)	N4- C5- O6	126.2(2)	126.2(2)
C11-C16	1.390(3)	1.385(3)	S1- C5- O6	126.0(2)	125.9(2)
C12-C13	1.385(3)	1.382(4)	N3- C11- C16	119.1(2)	119.5(2)
C13-C14	1.387(3)	1.384(3)	N3- C11- C12	118.8(2)	118.2(2)
C14-C15	1.388(3)	1.389(3)	C12- C11- C16	122.1(2)	122.3(2)
C15-C16	1.388(3)	1.388(3)	C11- C12- C13	118.0(2)	118.2(2)
			C12- C13- C14	121.1(2)	120.9(2)
			C13- C14- C15	119.9(2)	119.9(2)
			C14- C15- C16	120.3(2)	120.4(2)
			C11- C16- C15	118.6(2)	118.4(2)

	Molekuła 1	Molekuła 2
N2-S1-C5-O6	178.5(2)	-177.9(2)
N2-S1-C5-N4	-1.4(2)	1.4(2)
C5-S1-N2-N3	1.2(1)	-1.0(2)
S1-N2-N3-N4	-0.9(2)	0.4(2)
S1-N2-N3-C11	179.6(1)	179.6(2)
N2-N3-C11-C12	-7.5(3)	3.7(3)
N2-N3-C11-C16	172.2(2)	-175.4(2)
N2-N3-N4-C5	-0.2(3)	0.7(3)
N4-N3-C11-C12	173.0(2)	-177.1(2)
N4-N3-C11-C16	-7.3(3)	3.7(3)
C11-N3-N4-C5	179.3(2)	-178.5(2)
N3-N4-C5- S1	1.1(2)	-1.3(2)
N3-N4-C5-O6	-178.8(2)	177.9(2)



**Tabela** Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku C.10.

S1-N2	1.627(3)	S1-C5-O6	121.1(3)
S1-C5	1.715(4)	S1-C5-N4	113.5(3)
N2-N3	1.297(5)	S1-N2-N3	108.4(2)
N3-N4	1.335(4)	N2-N3-N4	121.3(3)
N3-C11	1.440(4)	N2-N3-C11	119.5(3)
N4-C5	1.309(4)	N2-S1-C5	90.7(2)
O6-C7	1.476(5)	N3-C11-C16	119.3(3)
C5-O6	1.314(4)	N3-C11-C12	118.6(3)
C7-C8	1.491(5)	N3-N4-C5	106.1(2)
C11-C12	1.377(5)	N4-C5-O6	125.4(3)
C12-C13	1.401(5)	N4-N3-C11	119.2(2)
C13-C14	1.399(6)	O6-C7-C8	107.7(3)
C14-C15	1.380(5)	C5-O6-C7	116.6(3)
C15-C16	1.392(5)	C13-C12-C11	118.9(3)
C16-C11	1.388(6)	C14-C13-C12	119.0(3)
B1-F1	1.387(5)	C15-C14-C13	121.4(4)
B1-F2	1.366(5)	C15-C16-C11	119.1(3)
B1-F3	1.377(5)	C16-C11-C12	122.1(4)
B1-F4	1.370(6)	C16-C15-C14	119.5(3)
		F1-B1-F4	108.0(4)
		F1-B1-F3	109.6(3)
		F1-B1-F2	108.3(3)
		F2-B1-F3	111.1(3)
		F2-B1-F4	110.5(3)
		F3-B1-F4	109.4(3)
S1-N2-N3-C11	177.1(2)		
S1-N2-N3-N4	-3.1(4)		
S1-C5-O6-C7	-176.3(2)		
N2-N3-N4-C5	2.4(4)		
N2-N3-C11-C12	19.5(5)		
N2-S1-C5-O6	178.6(3)		
N2-N3-C11-C16	-159.8(3)		
N2-S1-C5-N4	-0.9(3)		
N3-N4-C5-O6	-180.0(3)		
N3-N4-C5-S1	-0.5(3)		
N4-N3-C11-C16	20.3(5)		
N4-C5-O6-C7	3.1(5)		
N4-N3-C11-C12	-160.4(3)		
C11-N3-N4-C5	-177.8(3)		
C5-O6-C7-C8	-178.1(3)		
C5-S1-N2-N3	2.0(3)		

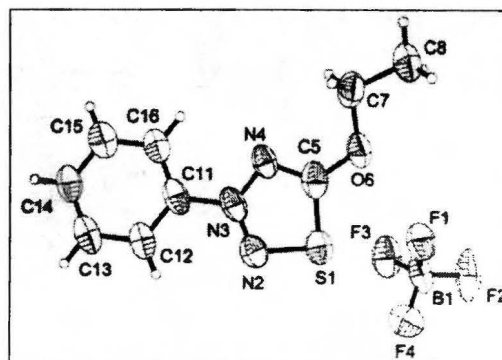
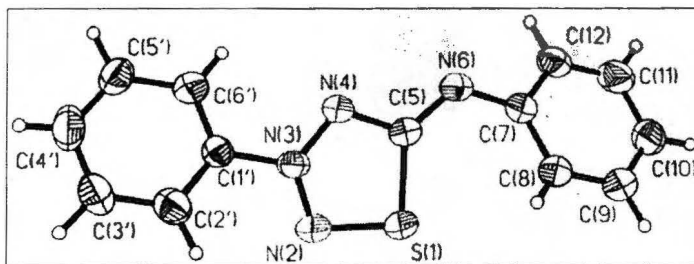


Tabela Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku C.13.<sup>2</sup>

S1 - N2	1,669 (2)	N2 - S1 - C5	92,2 (9)	S1 -N2 -N3 -N4	1,7 (0.2)
S1 - C5	1,786 (2)	S1 - N2 - N3	107,3 (1)	N4 -C5 -N6 -C7	-177,8 (0.2)
N2 - N3	1,301 (3)	N2 - N3 - C1'	118,6 (2)	N2 -S1 -C5 -N4	3,8 (0.1)
N3 - N4	1,317 (2)	N2 - N3 - N4	123,4 (2)	C5 -S1 -N2 -N3	-3,0 (0.1)
N3 - C1'	1,446 (2)	N4 - N3 - C1'	117,9 (2)	S1 -N2 -N3 -C1'	179,3 (0.1)
N4 - C5	1,380 (2)	N3 - N4 - C5	109,0 (2)	N2 -N3 -C1' -C2'	35,8 (0.3)
C5 - N6	1,283 (2)	S1 - C5 - N4	107,9 (1)	N2 -N3 -C1' -C6'	-143,3 (0.2)
N6 - C7	1,396 (2)	N4 - C5 - N6	120,8 (2)	N2 -S1 -C5 -N6	-172,6 (0.2)
C7 - C8	1,395 (3)	S1 - C5 - N6	131,2 (2)	C5 -N6 -C7 -C8	-34,0 (0.3)
C7 - C12	1,392 (3)	C5 - N6 - C7	122,3 (2)		
C8 - C9	1,391 (3)	N6 - C7 - C12	116,3 (2)		
C9 - C10	1,377 (3)	N6 - C7 - C8	125,4 (2)		
C10 - C11	1,388 (4)	C8 - C7 - C12	118,3 (2)		
C11 - C12	1,381 (3)	C7 - C8 - C9	120,5 (2)		
C1' - C2'	1,378 (3)	C8 - C9 - C10	120,6 (2)		
C1' - C6'	1,373 (3)	C9 - C10 - C11	119,3 (2)		
C2' - C3'	1,383 (3)	C10 - C11 - C12	120,3 (2)		
C3' - C4'	1,384 (4)	C7 - C12 - C11	121,0 (2)		
C4' - C5'	1,379 (4)	N3 - C1' - C6'	118,6 (2)		
C5' - C6'	1,392 (3)	N3 - C1' - C2'	118,5 (2)		
		C2' - C1' - C6'	122,9 (2)		
		C1' - C2' - C3'	118,3 (2)		
		C2' - C3' - C4'	120,2 (2)		
		C3' - C4' - C5'	120,3 (2)		
		C4' - C5' - C6'	120,3 (3)		
		C1' - C6' - C5'	118,0 (2)		

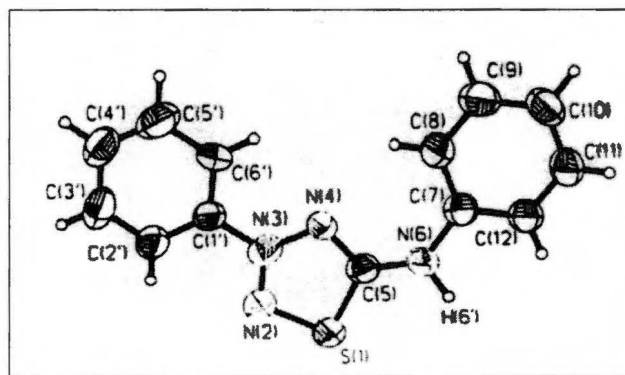


<sup>2</sup> P. Staszewski, J. Lipkowski, J. Jaźwiński, O. Staszewska, L. Stefaniak, Z. Urbańczyk-Lipkowska, G. A. Webb, *J. Chem. Crystal.* **28** (1998) 227



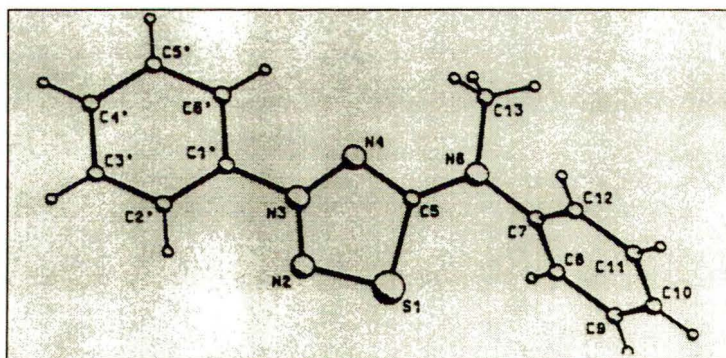
**Tabela** Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku C.14.<sup>2</sup>

S1 - N2	1,664 (5)	N2 - S1 - C5	90,3 (0.2)	S1 - C5 - N6 - C7	174,0 (0.4)
S1 - C5	1,725 (5)	S1 - N2 - N3	108,6 (0.4)	S1 - C5 - N6 - H6	-8,9 (3.9)
N2 - N3	1,296 (6)	N2 - N3 - C1'	119,1 (0.4)	N2 - N3 - C1' - C2'	-5,6 (0.7)
N3 - N4	1,360 (7)	N2 - N3 - N4	121,8 (0.4)	N2 - N3 - C1' - C6'	175,8 (0.5)
N3 - C1'	1,448 (7)	N4 - N3 - C1'	118,9 (0.4)	N4 - C5 - N6 - C7	-8,0 (0.9)
N4 - C5	1,338 (8)	N3 - N4 - C5	105,2 (0.4)	N4 - C5 - N6 - H6	169,1 (3.8)
C5 - N6	1,327 (8)	S1 - C5 - N4	114,0 (0.4)	C5 - N6 - C7 - C12	-176,9 (0.5)
N6 - C7	1,419 (7)	N4 - C5 - N6	123,9 (0.4)	C5 - N6 - C7 - C8	5,9 (0.9)
N6 - H6	0,923 (56)	S1 - C5 - N6	122,0 (0.4)		
C7 - C8	1,399 (8)	C5 - N6 - C7	130,2 (0.4)		
C7 - C12	1,399 (8)	C5 - N6 - H6	119,0 (3.3)		
C8 - C9	1,361 (9)	N6 - C7 - C12	116,8 (0.4)		
C9 - C10	1,383 (11)	N6 - C7 - C8	124,7 (0.5)		
C10 - C11	1,379 (9)	H6 - N6 - C7	110,7 (3.3)		
C11 - C12	1,353 (9)	C8 - C7 - C12	118,4 (0.5)		
C1' - C2'	1,394 (9)	C7 - C8 - C9	119,0 (0.6)		
C1' - C6'	1,349 (8)	C8 - C9 - C10	122,3 (0.6)		
C2' - C3'	1,394 (10)	C9 - C10 - C11	118,1 (0.7)		
C3' - C4'	1,383 (10)	C10 - C11 - C12	120,9 (0.6)		
C4' - C5'	1,349 (12)	C7 - C12 - C11	121,0 (0.5)		
C5' - C6'	1,401 (10)	N3 - C1' - C6'	119,2 (0.5)		
		N3 - C1' - C2'	117,5 (0.5)		
		C2' - C1' - C6'	123,2 (0.6)		
		C1' - C2' - C3'	116,1 (0.6)		
		C2' - C3' - C4'	122,0 (0.7)		
		C3' - C4' - C5'	119,0 (0.7)		
		C4' - C5' - C6'	121,3 (0.7)		
		C1' - C6' - C5'	118,3 (0.6)		



**Tabela Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku C.15.<sup>2</sup>**

S1 - N2	(10)	N2 - S1 - C5	(0.6)	S1 -N2 -N3 -N4	(1.2)
S1 - C5	(11)	S1 - N2 - N3	(0.8)	N2 -N3 -N4 -C5	(1.3)
N2 - N3	(13)	N2 - N3 - C1'	(0.9)	N2 -S1 -C5 -N4	(0.8)
N3 - N4	(12)	N2 - N3 - N4	(0.8)	N3 -N4 -C5 -S1	(1.0)
N3 - C1'	(14)	N4 - N3 - C1'	(0.9)	C5 -S1 -N2 -N3	(0.8)
N4 - C5	(16)	N3 - N4 - C5	(0.9)	S1 -N2 -N3 -C1'	(0.7)
C5 - N6	(16)	S1 - C5 - N4	(0.7)	N2 -N3 -C1'-C2'	(0.9)
N6 - C7	(16)	N4 - C5 - N6	(1.1)	S1 -C5 -N6 -C7	(1.6)
C7 - C8	(17)	S1 - C5 - N6	(0.9)	N2 -S1 -C5 -N6	(1.1)
C7 - C12	(19)	C5 - N6 - C7	(1.1)	C5 -N6 -C7 -C8	(1.3)
C8 - C9	(18)	N6 - C7 - C12	(1.2)	N6 -C7 -C8 -O13	(1.7)
C8 - O13	(18)	N6 - C7 - C8	(1.0)	C7 -C8 -O13 -C14	(1.3)
C9 - C10	(23)	C8 - C7 - C12	(1.1)		
C10 - C11	(23)	C7 - C8 - O13	(1.1)		
C11 - C12	(21)	C7 - C8 - C9	(1.1)		
O13 - C14	(23)	C9 - C8 - O13	(1.2)		
C1' - C2'	(13)	C8 - C9 - C10	(1.3)		
C1' - C6'	(14)	C9 - C10 - C11	(1.5)		
C2' - C3'	(16)	C10 - C11 - C12	(1.3)		
C3' - C4'	(16)	C7 - C12 - C11	(1.4)		
C4' - C5'	(17)	C8 - O13 - C14	(1.3)		
C5' - C6'	(18)	N3 - C1' - C6'	(0.9)		
		N3 - C1' - C2'	(0.9)		
		C2' - C1' - C6'	(0.8)		
		C1' - C2' - C3'	(1.0)		
		C2' - C3' - C4'	(1.0)		
		C3' - C4' - C5'	(1.1)		
		C4' - C5' - C6'	(1.1)		
		C1' - C6' - C5'	(1.1)		



Struktury krystalograficzne mezojonowych tiatriazoli C.16 i C.18, wyznaczone w zespole J. Lipkowskiego (IChF PAN)<sup>3</sup>

**Table** Full collection of crystal data for compounds C.16 and C.18.

Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> OS	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> OSI · 0.5 H <sub>2</sub> O
Formula weight	284.34	438.27
F(000)	592.0	1712.0
Space group	Pca2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Temperature [K]	293	293
Cell constants		
N <sub>refl</sub>	50	46
a [Å]	7.804(2)	10.753(1)
b [Å]	17.331(3)	16.548(2)
c [Å]	10.021(2)	20.246(3)
β [deg]		99.55(3)
Cell volume [Å <sup>3</sup> ]	1355.4(5)	3552.7(8)
Formula units/units cell (Z)	4	4
D <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.393	1.624
μ [cm <sup>-1</sup> ]	21.345	153.522
Radiation, graphite monochromated	CuK <sub>α</sub>	CuK <sub>α</sub>
Scan mode	ω-2θ	ω-2θ
Scan range (θ) [deg]	3 - 78	3 - 78
Scan width (Δω)	1.6 + 0.14 tan (θ)	1.6 + 0.14 tan (θ)
min/max h,k,l	-9/0, 0/21, -12/0	-13/10, 0/20, -25/0
Number of reflections		
measured	1277	6837
observed (I>2σ <sub>I</sub> )	1028	3684
used	1028	3684
<i>Structure solution</i>		
No of parameters varied	182	404
Weighting scheme a , b	0.0904, 0.0	0.1284, 0.0
GOF	1.132	1.029
R	0.0574	0.0582
R	0.1597	0.2047
Largest diff. peak and hole (Δρ) [e*Å <sup>3</sup> ]	0.511, -0.193	1.457, -1.058

<sup>3</sup> J. Jaźwiński, O. Staszewska, L. Stefaniak, P. Staszewski, G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* 477 (1999) 143

**Tabela Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku C.16.**

S1 - N2	1.651(10)	N2 - S1 - C5	91.3(0.6)	S1 - N2 - N3 - N4	0.4(1.2)
S1 - C5	1.848(11)	S1 - N2 - N3	109.7(0.8)	N2 - N3 - N4 - C5	-2.5(1.3)
N2 - N3	1.316(13)	N2 - N3 - C1'	119.3(0.9)	N2 - S1 - C5 - N4	-2.5(0.8)
N3 - N4	1.327(12)	N2 - N3 - N4	121.3(0.8)	N3 - N4 - C5 - S1	3.0(1.0)
N3 - C1'	1.415(14)	N4 - N3 - C1'	119.4(0.9)	C5 - S1 - N2 - N3	1.3(0.8)
N4 - C5	1.370(16)	N3 - N4 - C5	111.0(0.9)	S1 - N2 - N3 - C1'	179.3(0.7)
C5 - N6	1.262(16)	S1 - C5 - N4	106.6(0.7)	N2 - N3 - C1' - C2'	-159.2(0.9)
N6 - C7	1.378(16)	N4 - C5 - N6	126.2(1.1)	S1 - C5 - N6 - C7	4.2(1.6)
C7 - C8	1.428(17)	S1 - C5 - N6	127.1(0.9)	N2 - S1 - C5 - N6	173.6(1.1)
C7 - C12	1.395(19)	C5 - N6 - C7	119.6(1.1)	C5 - N6 - C7 - C8	-125.7(1.3)
C8 - C9	1.383(18)	N6 - C7 - C12	125.5(1.2)	N6 - C7 - C8 - O13	2.5(1.7)
C8 - O13	1.366(18)	N6 - C7 - C8	118.7(1.0)	C7 - C8 - O13 - C14	169.7(1.3)
C9 - C10	1.355(23)	C8 - C7 - C12	115.8(1.1)		
C10 - C11	1.373(23)	C7 - C8 - O13	114.8(1.1)		
C11 - C12	1.375(21)	C7 - C8 - C9	120.5(1.1)		
O13 - C14	1.398(23)	C9 - C8 - O13	124.7(1.2)		
C1' - C2'	1.400(13)	C8 - C9 - C10	121.2(1.3)		
C1' - C6'	1.370(14)	C9 - C10 - C11	120.0(1.5)		
C2' - C3'	1.374(16)	C10 - C11 - C12	120.0(1.3)		
C3' - C4'	1.389(16)	C7 - C12 - C11	122.5(1.4)		
C4' - C5'	1.369(17)	C8 - O13 - C14	118.6(1.3)		
C5' - C6'	1.380(18)	N3 - C1' - C6'	118.3(0.9)		
		N3 - C1' - C2'	119.6(0.9)		
		C2' - C1' - C6'	122.2(0.8)		
		C1' - C2' - C3'	117.0(1.0)		
		C2' - C3' - C4'	122.1(1.0)		
		C3' - C4' - C5'	118.8(1.1)		
		C4' - C5' - C6'	121.2(1.1)		
		C1' - C6' - C5'	118.7(1.1)		

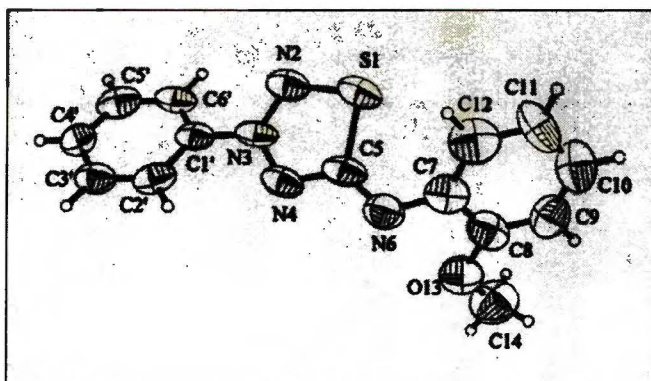
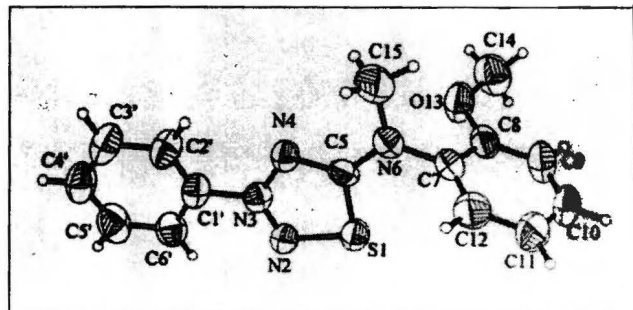




Tabela Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku C.18.

	Molecule A	Molecule B		Molecule A	Molecule B
S1 - N2	1.659(7)	1.649(8)	N2 - S1 - C5	89.7(0.4)	90.7(0.4)
S1 - C5	1.728(8)	1.716(8)	S1 - N2 - N3	108.8(0.6)	107.9(0.6)
N2 - N3	1.273(10)	1.292(10)	N2 - N3 - C1'	120.8(0.7)	119.2(0.7)
N3 - N4	1.345(10)	1.330(11)	N2 - N3 - N4	123.2(0.7)	123.0(0.7)
N3 - C1'	1.455(10)	1.460(10)	N4 - N3 - C1'	115.9(0.6)	117.6(0.6)
N4 - C5	1.344(10)	1.346(10)	N3 - N4 - C5	104.5(0.6)	105.1(0.6)
C5 - N6	1.320(11)	1.339(11)	S1 - C5 - N4	113.8(0.6)	113.2(0.6)
N6 - C15	1.490(13)	1.486(12)	N4 - C5 - N6	122.7(0.7)	121.9(0.7)
N6 - C7	1.434(11)	1.440(10)	S1 - C5 - N6	123.6(0.6)	124.7(0.6)
C7 - C8	1.366(12)	1.405(11)	C5 - N6 - C7	119.7(0.7)	120.3(0.7)
C7 - C12	1.402(15)	1.366(13)	C5 - N6 - C15	120.0(0.8)	120.7(0.7)
C8 - C9	1.393(13)	1.350(13)	C15 - N6 - C7	120.3(0.8)	119.0(0.7)
C8 - O13	1.344(12)	1.354(11)	N6 - C7 - C12	118.3(0.9)	119.4(0.8)
C9 - C10	1.392(15)	1.390(16)	N6 - C7 - C8	119.9(0.8)	118.4(0.7)
C10 - C11	1.397(16)	1.373(19)	C8 - C7 - C12	121.7(0.9)	122.1(0.8)
C11 - C12	1.371(15)	1.402(16)	C7 - C8 - O13	116.4(0.8)	115.7(0.7)
O13 - C14	1.423(13)	1.417(14)	C7 - C8 - C9	119.4(0.9)	118.4(0.8)
C1' - C2'	1.334(13)	1.363(13)	C9 - C8 - O13	124.2(0.8)	125.9(0.8)
C1' - C6'	1.411(14)	1.388(12)	C8 - C9 - C10	118.8(0.9)	120.3(1.0)
C2' - C3'	1.399(14)	1.373(14)	C9 - C10 - C11	121.9(1.0)	121.6(1.1)
C3' - C4'	1.381(17)	1.422(23)	C10 - C11 - C12	118.6(1.0)	118.7(1.2)
C4' - C5'	1.384(17)	1.3470(21)	C7 - C12 - C11	119.7(1.0)	118.9(0.9)
C5' - C6'	1.398(14)	1.391(13)	C8 - O13 - C14	119.4(0.8)	117.3(0.8)
			N3 - C1' - C6'	115.6(0.7)	117.3(0.7)
			N3 - C1' - C2'	120.5(0.8)	118.1(0.7)
			C2' - C1' - C6'	123.9(0.9)	124.6(0.9)
			C1' - C2' - C3'	118.9(1.0)	119.1(0.9)
			C2' - C3' - C4'	119.9(1.0)	117.9(1.0)
			C3' - C4' - C5'	120.2(1.1)	121.0(1.5)
			C4' - C5' - C6'	120.9(1.1)	122.2(1.1)
			C1' - C6' - C5'	116.2(0.9)	115.2(0.8)

	A	B
S1 - N2 - N3 - N4	-0.8(0.9)	2.0(1.0)
N2 - S1 - C5 - N4	-1.6(0.3)	-1.6(0.6)
N2 - N3 - N4 - C5	-0.3(1.0)	-3.1(1.0)
N3 - N4 - C5 - S1	1.3(0.8)	2.7(0.8)
C5 - S1 - N2 - N3	1.3(0.6)	-0.1(0.6)
S1 - N2 - N3 - C1'	-179.7(0.6)	177.5(0.6)
N2 - N3 - C1' - C2'	173.0(0.8)	-168.5(0.8)
S1 - C5 - N6 - C15	179.2(0.7)	171.5(0.7)
S1 - C5 - N6 - C7	-2.9(1.1)	-7.0(1.1)
N2 - S1 - C5 - N6	178.8(0.8)	-177.1(0.7)
C5 - N6 - C7 - C8	97.9(1.0)	98.7(1.0)
N6 - C7 - C8 - O13	-1.9(1.3)	-0.5(1.1)
C7 - C8 - O13 - C14	172.1(0.9)	171.9(0.9)



Struktura krystalograficzna pikrynianu *N*-acetylosydnoniminy **C.30b**, wyznaczona w zespole Z. Urbańczyk-Lipkowskiej (IChF PAN)<sup>4</sup>

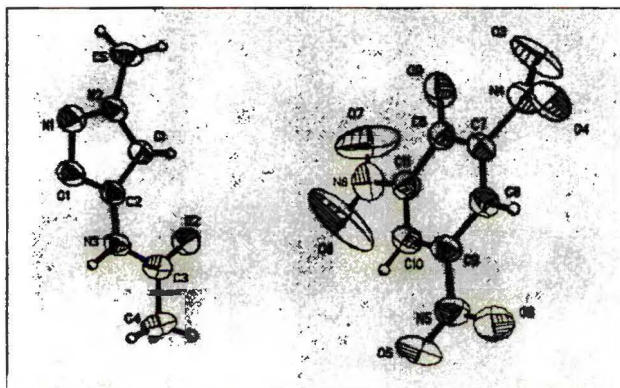
**Table** Crystal data and structure refinement for picrate of **C.30b**.

Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>9</sub>
Formula weight	370.25
Temperature (K)	293(2)
Wavelength (Å)	1.54178
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)
Unit cell dimensions	
a (Å)	9.500(2)
b (Å)	6.0990(10) deg.
c (Å)	13.759(3)
β (deg)	107.89(3)
Volume (Å <sup>3</sup> )	758.7(3)
Z	2
Density (calc.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.621
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.257
F(000)	380
Scan mode	ω - 2θ
Scan range θ (deg)	3.38 - 72.45
Index ranges	
min/max <i>h, k, l</i>	0 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 0 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflections collected	1528
Independent reflections	1443 [R(int) = 0.0742]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1439 / 1 / 249
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.117
Final R indices [I > 2σ <sub>I</sub> ]	R1 = 0.1025, wR2 = 0.2087
R indices (all data)	R1 = 0.1049, wR2 = 0.2140

<sup>4</sup> J. Jazwiński, O. Staszewska, S. Araki, L. Stefaniak, G. A. Webb, *praca w przygotowaniu*

**Tabela** Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku C.30b.

O1-N2	1.367(7)	O1-N2-N3	104.3(5)	O1-C5-N6-C7	-179.7(5)
O1-C5	1.337(7)	O1-C5-C4	107.7(5)	O1-N2-N3-C10	-179.9(5)
N2-N3	1.294(7)	O1-C5-N6	116.5(4)	O1-N2-N3-C4	0.6(6)
N3-C4	1.359(8)	N2-O1-C5	110.1(4)	N3-C4-C5-N6	-179.1(7)
N3-C10	1.457(7)	N2-N3-C4	113.8(5)	N3-C4-C5-O1	-0.2(6)
C4-C5	1.364(7)	N2-N3-C10	118.7(6)	N3-N2-O1-C5	-0.7(6)
C5-N6	1.342(8)	N3-C4-C5	104.1(5)	C4-C5-N6-C7	-0.8(11)
N6-C7	1.378(8)	C4-C5-N6	135.7(5)	C4-C5-O1-N2	0.5(6)
C7-C8	1.502(9)	C4-N3-C10	127.6(5)	C5-C4-N3-C10	-179.7(6)
C7-O9	1.208(7)	C5-N6-C7	121.8(5)	C5-C4-N3-N2	-0.3(6)
C11-O26	1.230(7)	N6-C7-C8	114.9(5)	N6-C5-O1-N2	179.7(5)
		N6-C7-O9	120.6(6)	C8-C7-N6-C5	175.6(6)
		C8-C7-O9	124.5(7)	O9-C7-N6-C5	-6.0(9)



Struktura krystalograficzna mezojonowego tiadiazolu I.9, wyznaczona w zespole Z. Urbańczyk-Lipkowskiej (IChO PAN).<sup>4</sup>

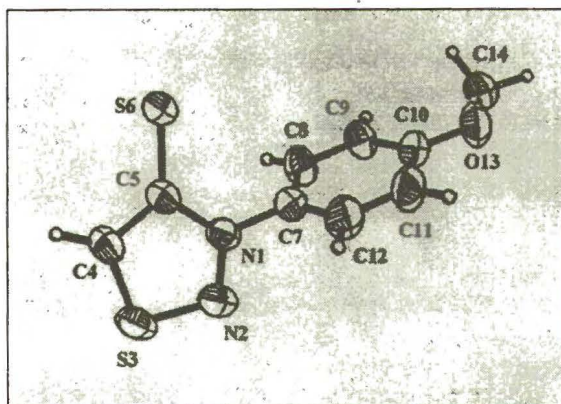
Table Crystal data and structure refinement for I.9

Empirical formula	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O
Formula weight	224.29
Temperature (K)	293(2)
Wavelength (Å)	1.54178
Crystal system	monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions:	
N <sub>refl</sub>	25
a (Å)	11.677(2)
b (Å)	8.1510(10)
c (Å)	11.638(2)
β (deg)	113.810(10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1013.4(3)
Z	4
Density (calculated) (Mg/m <sup>-3</sup> )	1.470
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	4.501
F(000)	464
Scan mode	ω-2θ
Scan range (deg)	4.14 - 72.81
Index ranges	-13<=h<=14, -10<=k<=0, -14<=l<=0
Reflections collected	1689
Independent reflections (R <sub>int</sub> =0.0413)	1611
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1611 / 0 / 129
GOF	1.188
Final R indices [I>2σ <sub>I</sub> ]	R1 = 0.0790, wR2 = 0.1802
R indices (all data)	R1 = 0.0817, wR2 = 0.1843
Extinction coefficient	0.070(5)
Largest diff. peak and hole	0.492 and -0.727 e.Å <sup>-3</sup>



Tabela Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku I.9.

N1 - N2	1.329(5)	N1 - C5 - S6	124.7(3)	N1 - C5 - C4 - S3	-0.1(4)
N1 - C7	1.444(5)	N1 - C5 - C4	107.2(3)	N2 - N1 - C5 - C4	0.5(5)
N1 - C5	1.383(5)	N1 - N2 - S3	108.3(3)	N2 - S3 - C4 - C5	-0.2(3)
N2 - S3	1.624(4)	N1 - C7 - C8	119.1(3)	S3 - N2 - N1 - C5	-0.6(4)
S3 - C4	1.653(4)	N1 - C7 - C12	119.2(4)	C4 - S3 - N2 - N1	0.5(3)
C4 - C5	1.393(5)	N2 - N1 - C5	118.1(3)	N2 - N1 - C5 - S6	178.6(3)
C5 - S6	1.689(4)	N2 - S3 - C4	95.5(2)	C7 - N1 - C5 - S6	-3.8(5)
C7 - C8	1.362(6)	N2 - N1 - C7	116.9(3)	S3 - N2 - N1 - C7	-178.5(3)
C7 - C12	1.381(5)	S3 - C4 - C5	110.8(3)	N2 - N1 - C7 - C8	108.0(5)
C8 - C9	1.396(5)	C4 - C5 - S6	128.0(3)	C9 - C10 - O13 - C14	-1.1(7)
C9 - C10	1.375(6)	C5 - N1 - C7	124.9(3)		
C10 - C11	1.379(7)	C7 - C8 - C9	119.9(4)		
C10 - O13	1.370(5)	C7 - C12 - C11	118.2(4)		
C11 - C12	1.384(6)	C8 - C9 - C10	119.0(4)		
O13 - C14	1.424(6)	C8 - C7 - C12	121.7(4)		
		C9 - C10 - C11	120.5(4)		
		C9 - C10 - O13	124.1(4)		
		C10 - C11 - C12	120.7(4)		
		C10 - O13 - C14	117.9(4)		
		C11 - C10 - O13	115.4(4)		



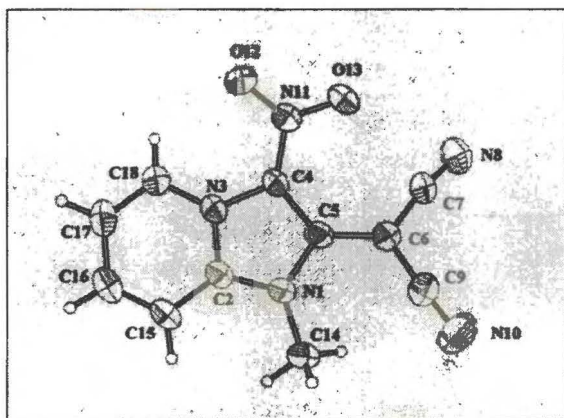
Struktury krystalograficzne mezojonowych tiatriazoli **J.12** wyznaczone w zespole J. Lipkowskiego (IChF PAN)<sup>4</sup>

**Table** Crystal data and structure refinement for **J.12**

Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	241.22
F(000)	496.0
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
Crystal system	monoclinic
Temperature [K]	293
Cell constants	
N <sub>refl</sub>	59
a [Å]	9.670
b [Å]	7.067
c [Å]	16.006
β [deg]	104.16
Cell volume [Å <sup>3</sup> ]	1060.6
Formula units/units cell (Z)	4
D <sub>calc</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.511
μ [cm <sup>-1</sup> ]	0.930
Radiation, graphite	
Monochromated	CuK <sub>α</sub>
Scan mode	ω-2θ
Scan range (θ) [deg]	3 - 78
Scan width (Δω)	1.6 + 0.14 tan θ
min/max h,k,l	-5/12, 0/8, -10/20
Number of reflections	
measured	2093
observed (I>2σ <sub>I</sub> )	1698
used	1698
<i>Structure solution</i>	
No of parameters varied	189
Weighting scheme <sup>2</sup> a , b	0.0679, 0.2629
GOF	1.036
R	0.0430
R	0.1407
Largest diff. peak and hole Δρ [e*Å <sup>3</sup> ]	0.180,-0.240

Tabela Długości wiązań (Å), kąty (deg) i wybrane kąty torsyjne (deg) zawierające atomy inne niż wodór dla związku J.12.

N1 - C2	1.357(3)	N1 - C2 - C15	129.8(0.2)	N1 - C2 - N3 - C4	-1.2(0.2)
N1 - C5	1.383(3)	N1 - C2 - N3	108.8(0.2)	N1 - C5 - C4 - N11	167.2(0.2)
N1 - C14	1.452(4)	N1 - C5 - C4	105.7(0.2)	N1 - C5 - C6 - C9	-26.3(0.4)
C2 - C15	1.387(3)	N1 - C5 - C6	122.8(0.2)	N1 - C5 - C6 - C7	153.5(0.2)
C2 - N3	1.355(3)	C2 - C15 - C16	117.6(0.3)	N3 - C4 - N11 - O12	173.3(0.2)
N3 - C4	1.411(3)	C2 - N1 - C14	121.4(0.2)	N3 - C4 - N11 - O13	-6.2(0.3)
N3 - C18	1.374(3)	C2 - N1 - C5	110.2(0.2)	C2 - N1 - C5 - C6	179.1(0.2)
C4 - C5	1.401(3)	C2 - N3 - C18	121.3(0.2)	C2 - N3 - C4 - C5	1.3(0.2)
C4 - N11	1.378(3)	C2 - N3 - C4	107.5(0.2)	C2 - N3 - C4 - N11	-167.8(0.2)
C5 - C6	1.408(3)	N3 - C18 - C17	117.9(0.2)	N3 - C4 - C5 - N1	0.9(0.2)
C6 - C7	1.414(3)	N3 - C2 - C15	121.4(0.2)	N3 - C4 - C5 - C6	179.7(0.2)
C6 - C9	1.407(4)	N3 - C4 - C5	107.8(0.2)	C4 - C5 - N1 - C2	-0.2(0.2)
C7 - N8	1.155(3)	N3 - C4 - N11	122.0(0.2)	C5 - N1 - C2 - N3	0.7(0.3)
C9 - N10	1.150(4)	C4 - C5 - C6	131.6(0.2)	C14 - N1 - C5 - C6	-12.2(0.4)
N11 - O12	1.239(2)	C4 - N11 - O12	117.8(0.2)	C14 - N1 - C2 - N3	-168.8(0.2)
N11 - O13	1.227(3)	C4 - N11 - O13	120.1(0.2)		
C15 - C16	1.364(4)	C4 - N3 - C18	131.2(0.2)		
C16 - C17	1.387(4)	C5 - C4 - N11	129.2(0.2)		
C17 - C18	1.368(4)	C5 - C6 - C7	124.1(0.2)		
		C5 - C6 - C9	121.9(0.2)		
		C5 - N1 - C14	127.4(0.2)		
		C6 - C7 - N8	173.2(0.3)		
		C6 - C9 - N10	177.0(0.3)		
		C7 - C6 - C9	114.0(0.2)		
		O12 - N11 - O13	122.1(0.2)		
		C15 - C16 - C17	120.8(0.3)		
		C16 - C17 - C18	121.1(0.3)		



B Org. 236/2000



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.236/2000



70000000015270