

INSTYTUT CHEMII ORGANICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

ZASTOSOWANIE NOWOCZESNYCH METOD FIZYKOCHEMICZNYCH
DO BADANIA STRUKTURY POCHODNYCH S=N

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.165/88



8000000098232

Praca doktorska wykonana przez

mgr Wandę SICIŃSKĄ

Promotor:

Prof.dr hab. Lech STEFANIAK



B. Dmg. 165/88

Składam wyrazy podziękowania memu Promotorowi

Panu Profesorowi Lechowi STEFANIAKOWI

za wskazanie tematu pracy, cenne dyskusje
i stałe zainteresowanie okazywane mi w czasie
wykonywania tej pracy.

Doktorowi Sławomirowi SZYMAŃSKIEMU
składam serdeczne podziękowanie za
cenne wskazówki udzielone mi podczas
przygotowywania pracy.

Wyniki niniejszej pracy zostały opublikowane w następujących czasopismach:

1. W.Sicińska, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb, *Org.Magn. Reson.*, 15,241(1981).
2. W.Sicińska, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb, *Bull.Acad. Pol.Scienc., Ser.Scienc.Chim.*, 32,201(1984).
3. W.Sicińska, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb, *J.Mol.Struct.*, 158,57(1987).
4. W.Sicińska, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb, *J.Mol.Struct.*, 160,179(1987).

Spis treści

str.

1.	Wprowadzenie i założenia pracy.	1
2.	Związki zawierające układ sprzężony $S^{IV}=N$ z płaską konfiguracją wiązań przy atomie siarki.	5
2.1.	N-sulfinyloaminy ($R-N=S=O$).	5
2.1.1.	Przegląd literatury.	5
2.1.1.a.	Konfiguracja przy wiązaniu $N=S$.	6
2.1.1.b.	Konformacja wokół wiązania $X-N$.	13
2.1.1.c.	Podsumowanie przeglądu literatury.	19
2.1.2.	Wyniki własne.	20
2.1.2.a.	Podsumowanie.	28
2.2.	Sulfurdiimidy ($R-N=S=N-R$).	29
2.2.1.	Przegląd literatury.	29
2.2.1.a.	Konfiguracja podstawników w ugrupowaniu $-N=S=N-$.	30
2.2.1.b.	Konformacja wokół wiązań $X-N$.	36
2.2.1.c.	Ogólna charakterystyka struktury elektronowej sulfurdiimidów.	38
2.2.1.d.	Podsumowanie przeglądu literatury.	39
2.2.2.	Wyniki własne.	40
2.2.2.a.	Charakterystyka spektroskopowa N,N' -diarylosul- furdiimidów w widmach rezonansu magnetycznego jąder azotu.	41
2.2.2.b.	Charakterystyka N,N' -diarylosulfurdiimidów w spektroskopii 1H i ^{13}C NMR.	44
2.2.2.c.	Charakterystyka N,N' -diarylosulfurdiimidów w widmach elektronowych: UV i luminescencyjnych.	64
2.2.2.d.	Charakterystyka N,N' -diarylosulfurdiimidów w widmach ramanowskich.	76

2.2.2.e.	Podsumowanie.	79
3.	Związki zawierające izolowany układ $S^{IV}=N$ lub $S^{VI}=N$ z tetraedryczną konfiguracją wiązań przy atomie siarki.	81
3.1.	Przegląd literatury.	81
3.1.1.	Pochodne sulfoimidu $H_2S=NH$.	81
3.1.2.	Pochodne sulfoksyimidu $H_2S(O)=NH$.	86
3.1.3.	Pochodne sulfonodiimidu $H_2S(=NH)_2$.	88
3.1.4.	Podsumowanie przeglądu literatury.	89
3.2.	Wyniki własne.	90
3.2.a.	Podsumowanie.	97
4.	Tioazotyny ($R-S-N=O$).	100
4.1.	Przegląd literatury.	100
4.2.	Wyniki własne.	103
4.2.a.	Podsumowanie.	107
5.	Część doświadczalna.	108
5.1.	Otrzymywanie badanych związków - schematy reakcji.	108
5.2.	Syntezy i analizy identyfikacyjne.	112
5.3.a.	Osuszanie rozpuszczalników.	131
5.3.b.	Osuszanie gazów.	131
5.4.	Pomiary ^{14}N , ^{15}N , 1H i ^{13}C NMR oraz UV, IR, R i luminescencji.	131
5.5.	Analiza numeryczna widm ^{14}N NMR oraz UV.	133
5.6.	Obliczenia kwantowomechaniczne.	134
6.	Podsumowanie.	135
7.	Bibliografia.	141

1. Wprowadzenie i założenia pracy.

Z chwilą wprowadzenia do chemii w latach 30-tych pojęcia konformacji¹ pojawił się problem opracowania nowych i udoskonalenia istniejących metod fizycznych przydatnych do ustalania przestrzennej struktury molekuli. Sformułowanie przez de Broglie'a w 1925r. falowej teorii elektronu, odkrycie w 1928 roku zjawiska Ramana, a w 1945 roku jądrowego rezonansu magnetycznego rozpoczęło rozwój instrumentalnych metod analizy strukturalnej. Obecnie dysponujemy szerokim wachlarzem technik służących do ustalania struktury zarówno w fazie gazowej, stałej i ciekłej. Warto podkreślić, że metody bezpośrednie jak dyfrakcja elektronowa, neutronowa, technika mikrofalowa i rentgenografia, służące do określania wzajemnego rozmieszczenia wszystkich atomów w cząsteczce, mogą być stosowane w fazie gazowej lub krystalicznej. Zarówno możliwość pominięcia oddziaływań międzycząsteczkowych w gazach, jak również fakt, że w kryształach związki występują na ogół w najstabilniejszych energetycznie formach stanowi ułatwienie badań prowadzonych w tych fazach.

Tymczasem, dla chemika organika prowadzącego zdecydowaną większość reakcji w fazie ciekłej, najważniejsze są zależności strukturalne występujące właśnie w cieczy. Trudności w śledzeniu w tej fazie położenia równowag konformacyjnych i konfiguracyjnych wynikają nie tylko z braku bezpośrednich metod pomiarowych, ale również z faktu, że oddziaływania z rozpuszczalnikiem mogą zmieniać znacznie populację konformerów i izomerów. Z wyżej wymienionych względów, niezwykle cenne w rozwiązywaniu problemów strukturalnych w fazie ciekłej może okazać się stosowanie kompleksowych badań spektroskopowych, tzn. nowoczesne zastosowanie do tego celu metod magne-

tycznego rezonansu jądrowego i spektroskopii optycznej.

Gwałtowny rozwój elektroniki i technik obliczeniowych, umożliwiających zastosowanie metody NMR do badania między innymi takich jąder jak ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{33}S , ^{17}O , ^{31}P , ^{29}Si uczynił jądrowy rezonans magnetyczny głównym narzędziem badania struktury molekuł. Od wczesnych lat 60-tych datuje się systematyczny rozwój badań strukturalnych, w których wykorzystuje się metodę magnetycznego rezonansu azotu. Należy pamiętać, że w związkach biologicznie aktywnych podstawowym pierwiastkiem występującym oprócz wodoru, węgla i tlenu jest azot. Znajomość położenia sygnałów w widmach azotowego rezonansu magnetycznego jest często dla biochemików nieodzowna w identyfikacji grup funkcyjnych. Stosując metodę ^{14}N NMR^{2,3,4,5} można wyciągnąć wnioski dotyczące struktury molekuł nie tylko z wartości stałych przesłania jąder azotu (σ_{N}) ale również z ich czasów relaksacji spinowej, wyznaczonych na podstawie szerokości sygnałów mierzonych w połowie wysokości ($\Delta\nu_{1/2}$). Na wielkość σ_{N} wpływa wiele czynników a do najważniejszych należy: gęstość elektronowa skupiona na atomie azotu, hydrydyzacja atomu azotu: i atomów bezpośrednio z nim związanych (o ile rzędowość wiązań jest większa niż 1) oraz usytuowanie wolnej pary elektronowej (o ile jest obecna). Z wyżej wymienionych względów jądrowy rezonans magnetyczny azotu znajduje szerokie zastosowanie w badaniach struktury nie tylko związków aktywnych biologicznie.

Przedmiotem niniejszej dysertacji doktorskiej było zastosowanie nowoczesnych metod fizykochemicznych do badania struktury pochodnych S=N. Na obiekty badań wybrano związki modelowe posiadające ugrupowanie S=N zarówno w układach skumulowanych:

N-sulfinyloaminy * ($\text{R}-\text{N}=\text{S}=\text{O}$)

N,N'-diarylosulfurdiimidy (Ar-N=S=N-Ar)

jak i izolowanych:

sulfoimidy - analogi ($\text{H}_2\text{S=NH}$)

sulfoksyimidy - analogi ($\text{H}_2\text{S(O)=NH}$)

sulfonodiimidy - analogi ($\text{H}_2\text{S(=NH)}_2$).

Wszystkie wymienione klasy związków charakteryzuje ten sam (płaski trygonalny) układ wiązań przy atomie azotu i różny przy atomie siarki: tetraedyczny w wiązaniach izolowanych i płaski trygonalny w skumulowanych. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w związkach zawierających izolowany fragment S=N zmienia się wartościowość atomu siarki z IV na VI przy przejściu od sulfoimidów do sulfoksyimidów i sulfonodiimidów.

Do niniejszej pracy doktorskiej włączono również tioazotyny (R-S-N=O) zawierające trygonalny układ wiązań przy atomie azotu, wiązanie S-N tylko formalnie pojedyncze i atom siarki dwuwartościowy. Pomimo znacznej nietrwałości pochodnych siarkoazotowych, dobór tak szerokiego wachlarza związków modelowych był nieodzowny, gdyż umożliwił systematyczne podejście do badania struktury tych połączeń.

Wydawało się, że zastosowanie jądrowego rezonansu magnetycznego azotu lub siarki dostarczy najwięcej informacji na temat budowy pochodnych SN. Ponieważ rezonans ^{33}S wciąż jest jeszcze (w porównaniu z ^{14}N i ^{15}N NMR) początkującą metodą, do swoich badań wybrałam przede wszystkim rezonans magnetyczny jąder azotu. Tam, gdzie to było konieczne stosowałam szeroki wachlarz metod jądrowego rezonansu magnetycznego i spektroskopii optycznej, prowadząc pomiary

* Nazewnictwo związków jest zgodne z zaleceniami PTCh⁶, oprócz pochodnych H-N=S=N-H , dla których zasady nomenklatury są dotąd nieustalone. Stosuję dla tej klasy związków zwyczajowe nazwy używane w Chemical Abstracts i czasopismach naukowych.

w różnych temperaturach (od +70°C do -180°C).

Wszystkie badane przeze mnie grupy związków z powodu ich znacznej reaktywności i aktywności biologicznej znajdują szerokie zastosowanie w syntezie chemicznej, medycynie i rolnictwie. Z wyżej wymienionych względów można znaleźć wiele publikacji poświęconych budowie tych pochodnych SN. Z uwagi jednak na to, że dotychczasowe badania prowadzone były w sposób niesystematyczny, wiele problemów strukturalnych nie zostało rozwiązanych. W swojej pracy doktorskiej skoncentrowałam się więc przede wszystkim na wyjaśnieniu zagadnień dotychczas niedostatecznie opracowanych w literaturze, a mianowicie na:

- 1 - ustaleniu budowy zatłoczonych przestrzennie molekuł sulfinyloamin, sulfurdiimidów i tioazotynów;
- 2 - oszacowaniu wpływu zawady przestrzennej podstawników na położenie równowagi konfiguracyjnej w sulfurdiimidach i konformacyjnej w tioazotynach;
- 3 - porównaniu struktury wiązań S=N;
- 4 - ustaleniu zakresów położenia sygnałów w widmach N NMR tych aktywnych biologicznie związków.

2. Związki zawierające układ sprzężony $S^{IV}=N$ z płaską konfiguracją wiązań przy atomie siarki.

2.1. N-sulfinyloaminy ($R-N=S=O$)*

2.1.1. Przegląd literatury

N-sulfinyloaminy* znane są od końca ubiegłego wieku^{7,8}, ale dopiero w ciągu ostatnich trzydziestu latach obserwuje się wzrost zainteresowania tymi związkami głównie z powodu ich znacznej reaktywności⁹. Liczne reakcje addycji N-sulfinyloamin do alkenów, ketenów, związków karbonylowych⁹ oraz addycja karbenu: CCl_2 do wiązania NS^{10} wskazują, że jest ono prawie całkowicie podwójne i kowalencyjne. Potwierdza to również udział N-sulfinyloamin (wyłącznie wiązania NS) w reakcjach Dielsa-Aldera⁹. Nie zaobserwowano do tej pory aby w reakcjach addycji lub cykloaddycji uczestniczyło wiązanie SO , co wskazuje, że jest ono w znacznym stopniu spolaryzowane w kierunku atomu tlenu. Budowę niektórych N-sulfinyloamin lub ich pochodnych ustalono w fazie stałej i gazowej stosując techniki bezpośrednio jak rentgenografię oraz spektroskopię mikrofalową (MW) i dyfrakcję elektronową (DE). Mniej wiarygodne wnioski strukturalne otrzymano badając N-sulfinyloaminy w fazie ciekłej za pomocą takich technik jak IR, 1H i ^{13}C NMR oraz pomiary momentów dipolowych. W rozważaniach budowy przestrzennej N-sulfinyloamin pojawiają się dwa zagadnienia:

1 - konfiguracji przy podwójnym wiązaniu $N=S$

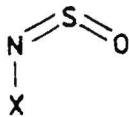
2 - konformacji wokół pojedynczego wiązania $X-N$, gdzie X oznacza atom w podstawniku bezpośrednio związany z atomem azotu.

* R- oznacza podstawnik alkilowy, aryłowy lub atom H.

2.1.1.a. Konfiguracja przy wiązaniu N=S.

Konfigurację przy wiązaniu podwójnym metodami bezpośrednimi można wyznaczyć jedynie w fazie stałej i gazowej.

Badania krystalograficzne N-sulfinyloamin datują się od 1977 roku. Pierwszymi przedstawicielami tej klasy związków, których strukturę ustalono rentgenograficznie, były pochodne: fenyloamina ($C_6H_5-NH-N=S=O$)¹¹ i fenylosulfonowa ($C_6H_5-SO_2-N=S=O$)¹². Wyznaczone dla obu cząsteczek parametry strukturalne (długość wiązań i kąty) dowodzą, że ugrupowanie $X-N=S=O$, gdzie w tym przypadku X oznacza heteroatomy, jest płaskie i znajduje się w konfiguracji cis. Atomy azotu i siarki (z sulfinyloaminowej grupy funkcyjnej) charakteryzuje trygonalny układ wiązań (rys. 1).

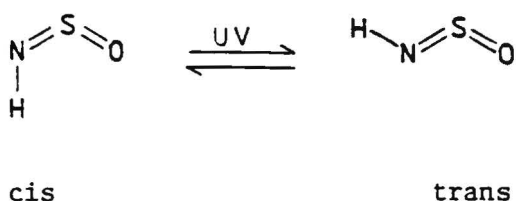


Rys. 1. Struktura krystalograficzna grupy sulfinyloaminowej.

Wykonane w 1979 roku¹³ pomiary rentgenowskie tiopochodnej a konkretnie 2,4-di-tert-butylo-6-metylo-N-tiosulfinyloaniliny wykazały, że podobnie jak w przypadku $X-N=S=O$ atomy układu $C-N=S=S$ leżą w jednej płaszczyźnie, przyjmując konfigurację cis.

W fazie gazowej do badania struktury N-sulfinyloamin stosowano głównie spektroskopię oscylacyjno-rotacyjną w obszarze mikrofalowym (MW) i podczerwieni (IR) oraz dyfrakcję elektronową (DE). Widma mikrofalowe macierzystej molekuly $H-N=S=O$ ¹⁴, jej pochodnej metylowej¹⁵ oraz fenylowej¹⁶ pozwoliły udowodnić, że w związkach tych ugrupowanie $X-N=S=O$ ($X=H,C$) jest płaskie i występuje również

w konfiguracji cis. Zarejestrowane w obszarze podczerwonym częstości drgań gazowego H-N=S=O ¹⁷ udało się odtworzyć za pomocą obliczeń pola siłowego jedynie przy założeniu powyższej struktury. Na podstawie analizy widm IR H-N=S=O (D-N=S=O , $\text{H}^{15}\text{N=S=O}$) zarejestrowanych w matrycach argonowych i azotowych ($T \sim 12^\circ\text{K}$) Tchir¹⁸ wykazał, że w fazie gazowej sulfinyloamina występuje wyłącznie w konfiguracji cis. Zastosowanie matryc argonowych i azotowych pozwoliło również śledzić reakcję izomeryzacji cząsteczki H-N=S=O , wywołanej działaniem promieniowania nadfioletowego¹⁹.



Ponieważ w powyższej reakcji nie stwierdzono obecności rodnika NSO^\bullet , którego to powstanie oznaczałoby rozerwanie wiązania NH przy przejściu od formy cis do trans, należy przypuszczać, że przemiana wywołana była albo rotacją wokół wiązania N=S albo inwersją na atomie azotu. Obliczenia bariery izomeryzacji H-N=S=O wykonane metoda CNDO/2-SCFMO²⁰ nie pozwoliły na dokonanie wyboru pomiędzy podanymi wyżej mechanizmami. Badania cząsteczek $\text{H}_3\text{C-N=S=O}$ w stanie gazowym za pomocą połączonych technik DE oraz IR (wraz z obliczeniami pola siłowego)²¹ potwierdziły strukturę zaproponowaną na podstawie pomiarów w obszarze mikrofalowym¹⁵. Obliczenia ab initio²² przeprowadzone dla płaskich molekuł H-N=S=O i $\text{H}_3\text{C-N=S=O}$ wykazały, że stabilniejsze o 10 kcal/mol są cząsteczki charakteryzujące się konfiguracją cis. Identyczną strukturę cis

powyższych molekuł zaproponowano także na podstawie porównania obliczonych²² i wyznaczonych eksperymentalnie z widm mikrofalowych i efektu Starka momentów dipolowych^{14,15}. Z aromatycznych N-sulfinyloamin w stanie gazowym²² zbadano jedynie $C_6H_5-N=S=O$. Na podstawie analizy widm IR oraz mikrofalowych niskiej zdolności rozdzielczej (LRMW) zaklasyfikowano związek do grupy symetrii C_s , a z porównania obliczonego i eksperymentalnie wyznaczonego momentu dipolowego zaproponowano konfigurację cis dla ugrupowania $X-N=S=O$ ($X=C_{sp^2}$).

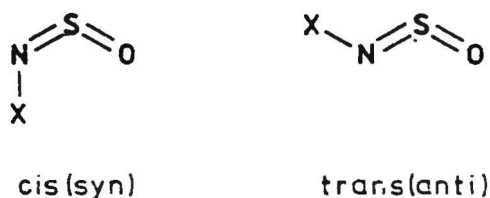
Reasumując powyższe badania strukturalne w fazach gazowej i stałej widać, że w N-sulfinyloaminach atomy układu $X-N=S=O$, gdzie X oznacza H, C lub heteroatom leżą w jednej płaszczyźnie a preferowaną konfiguracją podstawników przy wiązaniu N=S jest cis (syn).

W fazie ciekłej konfigurację N-sulfinyloamin badano wieloma metodami pośrednimi jak: protonowy i węglowy rezonans magnetyczny, spektroskopia oscylacyjno rotacyjna oraz pomiary momentów dipolowych.

Najwcześniejsze prace dotyczące struktury N-sulfinyloamin w wyżej wymienionej fazie polegały na badaniach momentów dipolowych i widm w podczerwieni. W 1966 roku Janneli²³ analizując momenty dipolowe pochodnych alkilowych i aromatycznych wyciągnął wniosek, że N-sulfinyloaminy występują w roztworze w równowadze izomerów cis \rightleftharpoons trans. W przypadku pochodnych alkilowych stosunek cis/trans oszacował na 1.7, a dla pochodnych aromatycznych na 1.0 + 1.2. Wysunął przypuszczenie, że oddziaływania elektrostatyczne stabilizują konfigurację cis. Dla zatłoczonej przestrzeni pochodnej mezytylowej zaproponował jako dominującą konfigurację trans. Parę lat później w 1972 roku²⁴ również na pod-

stawie pomiarów momentów dipolowych N-sulfinyloanilin o różnym stopniu zatłoczenia przestrzennego, wyciągnięto wniosek sprzeczny z poprzednim tzn, że aromatyczne N-sulfinyloaminy są jednorodne konfiguracyjnie i bez względu na wielkość podstawnika Ar charakteryzuje je struktura trans. Identyczną konfigurację (trans) zaproponowano w pracy ²⁵ dla N-sulfinyloaniliny i jej niezatłoczonych przestrzennie pochodnych. Do jeszcze innych wniosków, wyciągniętych także z analizy momentów dipolowych i widm PMR N-sulfinyloamin, doszedł Woerden ²⁶ proponując jako dominującą (w 95%) konfigurację cis dla Ar-N=S=O.

Jak widać z powyższego, na podstawie analizy zmierzonych momentów dipolowych, zaproponowano dla N-sulfinyloamin obie teoretycznie możliwe konfiguracje (rys. 2).



Rys. 2. Proponowane konfiguracje ugrupowania X-N=S=O w fazie ciekłej (X - oznacza atom w podstawniku bezpośrednio związany z atomem azotu).

Znacznie bardziej spójne wyniki otrzymano z badań N-sulfinyloamin, za pomocą spektroskopii oscylacyjno-rotacyjnej. Stosując tę metodę N-sulfinyloanilinę $C_6H_5-N=S=O$ zaklasyfikowano do grupy symetrii C_s ^{27,28,29}. Również z analizy widm IR pochodnych alkilowych (R=CH₃, C₂H₅) Glass ²⁷ wywnioskował, że podobnie jak w przypadku $C_6H_5-N=S=O$, atomy ugrupowania C-N=S=O leżą w jednej płaszczyźnie. Porównując widma IR ²⁶ N-arylosulfinyloamin - zarejestrowanych

w fazie stałej (pastylki z KBr) lub jako czyste ciecze z widmami odpowiednich związków w roztworach nie zaobserwowano żadnych znaczących różnic. Zarówno ilość pasm jak i stosunek ich względnych intensywności pozostawały bez zmian przy przejściu do rejestracji widm w rozpuszczalnikach. Świadczy to zdaniem Woerdena, że N-arylo-sulfinyloaminy są jednorodnie konfiguracyjnie lub równowaga izomerów jest znacznie przesunięta w kierunku jednej formy oraz, że tylko jeden i to ten sam izomer istnieje zarówno w fazie stałej jak i ciekłej. Podobnie podczas rejestracji widm IR N-sulfinylo-aniliny w obniżonych do -40°C temperaturach ²⁷, w zakresie częstości charakterystycznych dla ugrupowania C-N=S=O ($1325-1125\text{ cm}^{-1}$) nie zaobserwowano, poza wyostrzeniem się pasm, innych zmian w widmie.

Zatem przedstawione powyżej w fazie ciekłej badania strukturalne N-sulfinyloamin za pomocą spektroskopii oscylacyjno-rotacyjnej wskazują, że związki te są jednorodnie konfiguracyjnie, z planarnym ugrupowaniem C-N=S=O.

Zagadnieniem ilości izomerów, w jakich mogą w roztworach występować N-sulfinyloaminy zajmowano się stosując pomiary temperaturowe w protonowym ^{29,26,30} i węglowym ²⁹ rezonansie magnetycznym. W pracy ²⁹ zbadano pięć N-sulfinyloanilin Ar-N=S=O ($\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ oraz $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) w zakresie temperatur od $+40^{\circ}\text{C}$ do -60°C . Nie zauważono w widmach wraz ze zmianą temperatury znaczących zmian przesunięć chemicznych ($\Delta(\delta^1\text{H}) \leq 0.28\text{ ppm}$ w ¹H NMR a $\Delta(\delta^{13}\text{C}) \leq 0.80\text{ ppm}$ w ¹³C NMR) lub rozszczepienia sygnałów. Podobny brak przesunięć sygnałów ¹H NMR zaobserwowano podczas badań w obniżonych temperaturach do -85°C i -60°C dwóch innych

N-arylosulfinyloamin: $4\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{S}=\text{O}$ i $2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N}=\text{S}=\text{O}$ ²⁶.

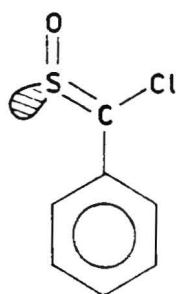
W temperaturze pokojowej w związkach: $2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N}=\text{S}=\text{O}$ i $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N}=\text{S}=\text{O}$ zaobserwowano równocześnie grup orto metylowych, co potwierdza jednorodność konfiguracyjną N-arylosulfinyloamin z dużym objętościowo podstawnikiem Ar. Grunwell³⁰ przedstawił wyniki badań ^1H NMR przeprowadzonych w obniżonych temperaturach dla dwu N-alkilosulfinyloamin różniących się znacznie zatłoczeniem przestrzennym tzn. dla $(\text{CH}_3)_3\text{C-N}=\text{S}=\text{O}$ i $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{-N}=\text{S}=\text{O}$. W zakresie temperatur od pokojowej do -100°C nie zaobserwowano rozszczepienia lub poszerzenia sygnałów grup CH_3 - w pochodnej tert-butylowej i protonów metylenowych w N-2,2-dimetylo-1-propylosulfinyloaminie. W zarejestrowanych w temperaturze pokojowej widmach PMR obu wyżej wymienionych alkilowych pochodnych sygnały protonów grupy $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ jak i metylenowej były singletami. Widać z powyższego, że wyniki badań strukturalnych N-sulfinyloamin przeprowadzonych za pomocą ^1H i ^{13}C NMR w temperaturach pokojowych i obniżonych są spójne. Wykazują, że zarówno w przypadku pochodnych aromatycznych jak i alifatycznych, różniących się znacznie zatłoczeniem przestrzennym N-sulfinyloaminy są jednorodne konfiguracyjnie.

Analizując przesunięcia chemiczne w widmach PMR N-sulfinyloaniliny i jej pochodnych podstawionych w pozycjach: orto, meta, para znacznie różniącymi się podstawnikami (CH_3 , chlorowce, CH_3O , NO_2) Woerden²⁶ zauważył, że:

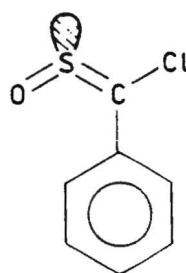
1 - obecność grupy $\text{-N}=\text{S}=\text{O}$ w $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{S}=\text{O}$ powoduje odsłanianie protonów orto ($\text{H}_{2,6}$) o około 0.5 ppm w porównaniu z benzenem. Natomiast wartość δ ($\text{H}_{3,4,5}$) po wprowadzeniu do C_6H_6 podstawnika sulfinyloaminowego pozostaje praktycznie bez zmian.

2 - obecność podstawnika metylowego w jednej z pozycji orto powoduje dalsze odsłanianie atomu wodoru, znajdującego się w drugiej pozycji orto. Wielkość przesunięcia chemicznego sygnałów H_{orto} zależy od własności elektronowych innych podstawników obecnych w pierścieniu. Waha się w granicach od 1 ppm w przypadku obecności w pozycjach 3-, 4-, 5- podstawników elektronoakceptowanych do 1,5 ppm dla podstawników elektronodonorowych.

Porównując zaobserwowane w N-arylosulfinyloaminach odsłanianie protonów orto z przesunięciami chemicznymi $H_{2,6}$ w izomerach cis i trans sulfinylowej pochodnej $C_6H_5C(Cl)=S=O$ Woerden zaproponował płaską budowę omawianych cząsteczek i konfigurację cis przy wiązaniu N=S. Reinterpretując widma 1H NMR pochodnych alkilowych³⁰ również ugrupowaniu $C_{sp^3}-N=S=O$ przypisał identyczną konfigurację (cis). Analiza zmierzonych i obliczonych momentów dipolowych N-sulfinyloanilin przy założeniu symetrii C_s molekuł potwierdziła powyższą strukturę ugrupowania C-N=S=O.



$$\delta(H_{2,3,4,5,6}) \sim 7.5$$



$$\delta(H_{2,5}) \sim 8.3$$

$$\delta(H_{3,4,6}) \sim 7.5$$

Rys. 3. Porównanie położenia sygnałów 1H NMR (w ppm) w izomerach cis i trans $C_6H_5C(Cl)=S=O$.

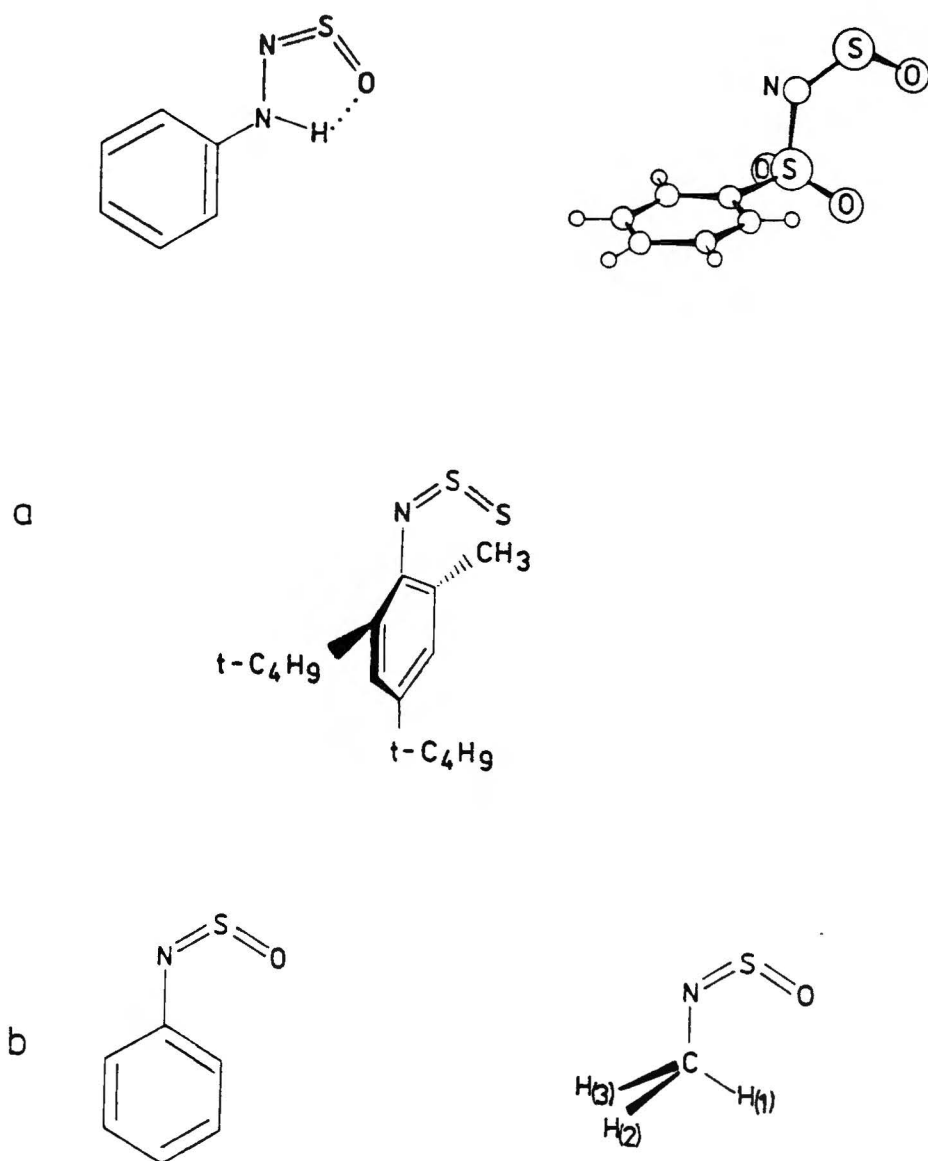
Meij²⁹ w widmach PMR N-arylosulfinyloamin także zauważył zwiększone odsłanianie H_{orto} , gdy w drugiej pozycji orto znajdowała się grupa metylowa. Analizując przesunięcia chemiczne węgla ($\delta^{13}\text{C}$) w Ar-N=S=O (gdzie $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) stwierdził, że podstawienie w N-sulfinyloanilinie atomów wodoru grupą CH_3 powodowało odsłanianie o około 10 ppm atomu węgla bezpośrednio związanego z podstawnikiem metylowym we wszystkich pochodnych oprócz mezytylowej. Z powyższego Meij wyciągnął wniosek, że $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N=S=O}$ ma inną strukturę niż pozostałe mierzone N-sulfinyloaniliny. Przez analogię do sulfurdiimidów (Ar-N=S=N-Ar), badanych wcześniej, zaproponował dla niezatłoczonych przestrzennie N-sulfinyloanilin płaską budowę cząsteczek z konfiguracją cis ugrupowania C-N=S=O .

Reasumując przedstawione w tym rozdziale wyniki badań strukturalnych warto podkreślić, że we wszystkich trzech stanach skupienia N-sulfinyloaminy są jednorodnie konfiguracyjnie bez względu na wielkość objętościową podstawnika. Ugrupowanie X-N=S=O , gdzie X oznacza w podstawniku atom bezpośrednio związany z atomem azotu, jest płaskie. W przypadku molekuł niezatłoczonych przestrzennie preferowaną konfiguracją układu X-N=S=O jest cis, co potwierdzają również obliczenia ab initio przeprowadzone dla H-N=S=O ^{22,31} i $\text{CH}_3\text{-N=S=O}$ ²². Struktura N-sulfinyloamin z dużym objętościowo podstawnikiem jest nieustalona.

2.1.1.b. Konformacja wokół wiązania X-N.

Zawada przestrzenna jaką stwarza podstawnik, jest jednym z czynników determinujących konformację N-sulfinyloamin wokół wią-

zania X-N, gdzie X - oznacza atom węgla lub heteroatom bezpośrednio związany z atomem azotu. Metodami bezpośrednimi w fazie stałej badano konformację pochodnych N-sulfinyloamin o różnym stopniu zatłoczenia przestrzennego, natomiast w fazie gazowej tylko cząsteczek z małymi objętościowo podstawnikami (CH_3 , C_6H_5). W cieczy, za pomocą metod pośrednich, próbowano wyznaczyć konformację przede wszystkim pochodnych arylowych. Ustaloną w kryształach rentgenograficznie i w fazie gazowej (DE, MW) strukturę N-sulfinyloamin i ich pochodnych przedstawia rysunek 4. Analizując budowę molekuł przedstawionych na rys. 4 widać, że w przypadku N-sulfinyloamin niezatłoczonych przestrzennie preferowaną konformacją jest płaska. W N-sulfinyloanilinie¹⁶ płaszczyzny pierścienia fenylowego i układu C-N=S=O są koplanarne. W cząsteczce $\text{CH}_3\text{-N=S=O}$ ^{21,15} (konformacja synperiplanarna) wiązanie C-H zwrócone w kierunku atomu tlenu leży w płaszczyźnie C-N=S=O. Porównanie struktury krystalograficznej N-sulfinyloamin wskazuje, że wzrost zawady przestrzennej podstawnika powoduje zmianę konformacji na nieplanarną, tzn. taką, w której żadne z wiązań atomu X zwrócone w kierunku atomu tlenu nie leży w płaszczyźnie X-N=S=O. W pochodnej fenylosulfonowej¹² atomy tlenu znajdują się w konformacji synklinalnej. W pochodnej tiosulfinylowej¹³ pierścień aromatyczny jest nachylony do płaszczyzny C=N=S=S pod kątem $68(3)^\circ$. Kryształy niezatłoczonej przestrzennie pochodnej fenyloaminowej¹¹ podobnie jak cząsteczki gazowej N-sulfinyloaniliny charakteryzuje konformacja płaska. W pierwszym związku ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-N=S=O}$) wiązanie wodorowe utworzone na skutek oddziaływań atomu tlenu z atomem wodoru grupy NH stabilizuje płaską strukturę całej molekuły a w drugim sprzężenie pierścienia fenylowego z elektronoakceptorowm



Rys. 4. Ustalona metodami bezpośrednimi
a) w kryształach (rentgenograficznie)
b) w fazie gazowej (DE, MW) struktura N-sulfinyloamin.

ugrupowaniem $-N=S=O$ ^{35,33,32,34}.

W ustalaniu konformacji N-sulfinyloamin w fazie ciekłej skupiono się przede wszystkim na pochodnych aryłowych. Stosując różnorodne metody badawcze jak jądrowy rezonans magnetyczny (1H i ^{13}C NMR), spektroskopię oscylacyjno-rotacyjną i pomiary momentów dipolowych otrzymano spójne wyniki jedynie w przypadku niezatłoczonych przestrzennie N-sulfinyloanilin, dla których zaproponowano konformację płaską, z aromatycznym pierścieniem leżącym w płaszczyźnie $C-N=S=O$ ^{25,26,27,28,29}. Analizując widma PMR N-arylosulfinyloamin ^{26,29} (gdzie $Ar=C_6H_5$, $2-CH_3C_6H_4$, $3-CH_3C_6H_4$, $4-CH_3C_6H_4$) oraz reinterpreterując N-alkilosulfinyloamin ²⁶ (gdzie $R=R^1CH_2$ i $R^2CH(CH_3)$) Woerden ²⁶ i Meij ²⁹ zaproponowali dla średnio zatłoczonych cząsteczek: $2-CH_3C_6H_4-N=S=O$, $CH_3(CH_2)_2CH(CH_3)-N=S=O$, $CH_3CH_2CH(CH_3)-N=S=O$ oraz $(CH_3)_3CCH-N=S=O$ struktury o płaskiej konformacji i konfiguracji cis (rys. 5 b,c).

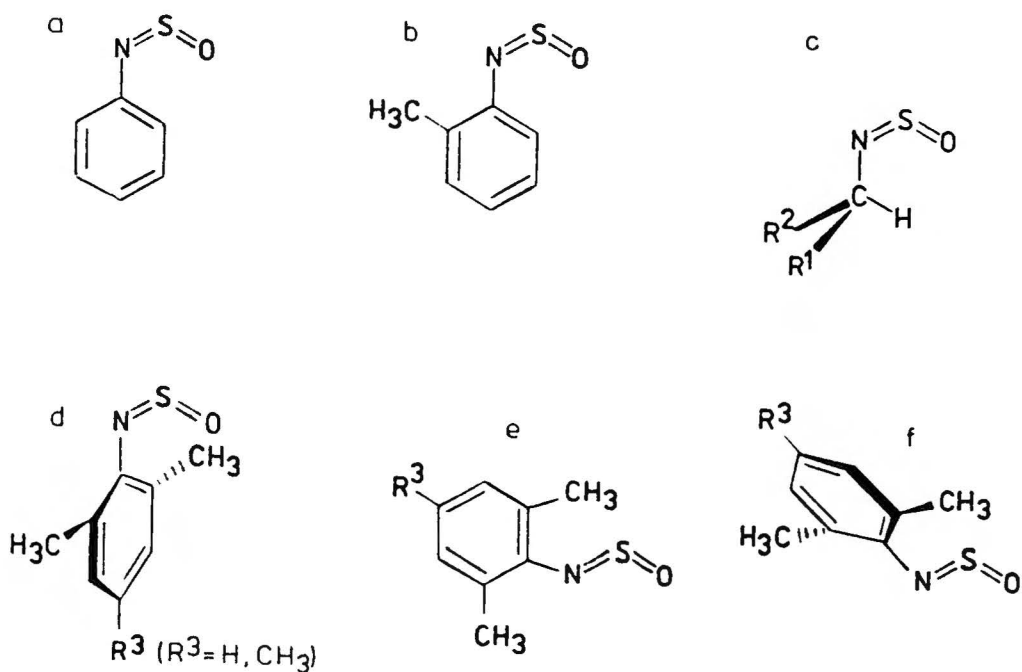
Wnioski swoje Woerden i Meij oparli przede wszystkim na podstawie zaobserwowania (patrz również str. 11):

- w przypadku $2-CH_3C_6H_4-N=S=O$

zwiększonego odsłaniania o około 0.5 ± 0.7 ppm atomu H_6 , gdy w drugiej pozycji orto znajdowała się grupa metylowa;

- w przypadku $R-N=S=O$

znacznego o około 1 ppm przesunięcia w kierunku pola o niższym natężeniu sygnałów protonów metinowych (znajdujących się przy C_α) w porównaniu z metylenowymi. Zdaniem Woerdena w płaskich strukturach (rys. 5 b,c) bliskość atomów $H_{2,6}$ (w $Ar-N=S=O$) i metinowego (w $R-N=S=O$) w stosunku do atomu tlenu jest przyczyną zwiększonego odsłaniania rozpatrywanych protonów.



Rys. 5. Proponowane w fazie ciekłej struktury N-sulfinyloamin o różnym stopniu zatłoczenia przestrzennego:
a) - płaska - cis, b) - płaska (antyperiplanarna) cis,
c) - synperiplanarna cis, d) - skrzyżowana cis, e) - płaska trans, f) - skrzyżowana trans.

Największe rozbieżności pomiędzy wynikami badań strukturalnych N-sulfinyloamin dotyczą związków zatłoczonych przestrzennie (rys. 5 d,e,f). Na podstawie analizy zmierzonych momentów dipolowych zaproponowano dla nich strukturę o konfiguracji trans i konformacji płaskiej²³ lub skrzyżowanej²⁴, z pierścieniem aromatycznym prawie prostopadłym do płaszczyzny C-N=S=O. Ze względów sterycznych zarówno konformacja płaska jak i skrzyżowana są dozwolone w molekułach o konfiguracji trans. Z obu tych konformacji uprzywilejowaną energetycznie powinna być płaska, gdyż stabilizowałoby ją sprzężenie elektronowe pomiędzy podstawnikiem arylowym a ugrupowaniem -N=S=O. Z tego względu prawdopodobnie w późniejszych ba-

daniach nie rozważano tej struktury, a tylko płaską trans lub skręconą cis.

Pomiary w nadfiolecie N-arylosulfinyloamin^{32,33} wykazały, że wzrostowi zatłoczenia przestrzennego podstawnika Ar towarzyszy hipsochromowe przesunięcie pasm ($\pi \rightarrow \pi^*$) oraz zmniejszanie się wartości ϵ_0 . W świetle powyższych wyników płaska struktura zatłoczonych przestrzennie N-sulfinyloanilin wydaje się być dyskusyjna. Meij²⁹ analizując w $C_6H_5-N=S=O$ wpływ, jaki wywiera na przesunięcia chemiczne węgla $C_{2,6}$ podstawienie odpowiednich atomów wodoru ($H_{2,6}$) jedną lub dwoma grupami metylowymi stwierdził, że 2,4,6- $(CH_3)_3C_6H_2-N=S=O$ ma inną budowę niż cząsteczki niezatłoczone przestrzennie. Zaproponował dla tego związku dwie struktury różniące się zarówno konformacją jak i konfiguracją: płaską trans (rys. 5 e) lub skręconą cis, z pierścieniem aromatycznym prostopadłym do płaszczyzny C-N=S=O (rys. 5 d). Na podstawie analizy widm 1H i ^{13}C NMR nie był w stanie rozróżnić tych dwu proponowanych przez siebie struktur, pozostawiając tym samym problem budowy zatłoczonych przestrzennie N-sulfinyloanilin otwarty.

Na zakończenie opisu badań konformacyjnych N-sulfinyloamin chciałam zwrócić uwagę na wielkości barier zahamowanej rotacji wokół wiązań C-N. Zaobserwowane w widmach UV^{32,33} sprzężenie elektronowe pomiędzy podstawnikami aryłowymi a grupą -N=S=O powinno obrót wokół powyższego wiązania spowolnić, co zasugerował Mirek³⁶. Do tej pory odnośną barierę rotacji wyznaczono z widm mikrofalowych jedynie dla $C_6H_5-N=S=O$ (2.3 kcal/mol) z pochodnych aromatycznych i dla $CH_3-N=S=O$ (0.333 kcal/mol) z pochodnych alifatycznych. Otrzymane wartości wskazują, że w niezatłoczonych przestrzennie N-sulfinyloaminach obrót wokół wiązania C-N w skali czasu NMR jest swobodny.

2.1.1.c. Podsumowanie przeglądu literatury.

Z przedstawionego przeglądu literaturowego dotyczącego struktury N-sulfinyloamin wynika, że we wszystkich trzech stanach skupienia związki te są jednorodne konfiguracyjnie, bez względu na wielkość objętościową podstawnika. Ugrupowanie X-N=S=O jest płaskie, gdzie X oznacza atom podstawnika bezpośrednio związany z atomem azotu.

Strukturę N-sulfinyloamin określa zarówno konformacja wokół wiązania X-N jak i konfiguracja przy wiązaniu N=S.

Badania przeprowadzone za pomocą metod bezpośrednich jak i pośrednich dowiodły, że w przypadku cząsteczek z małymi objętościowo podstawnikami, zarówno w kryształach, fazie gazowej i ciekłej N-sulfinyloaminy charakteryzuje ta sama budowa: płaska konformacja wokół wiązania X-N i konfiguracja cis przy N=S (rys. 5 a,c).

Zatłoczone przestrzennie N-sulfinyloaminy wciąż są niewystarczająco zbadane. Z pochodnych alkilowych próbowano ustalić budowę jedynie t-C₄H₉-N=S=O³⁰. Na podstawie analizy widm masowych zaproponowano strukturę o konfiguracji trans.

Pochodne arylowe badano jedynie w fazie ciekłej. Pomimo zastosowania wielu metod pomiarowych jak ¹H i ¹³C NMR, spektroskopia oscylacyjno-rotacyjna, pomiary momentów dipolowych nie udało się jednoznacznie określić budowy tych molekuł. Zaproponowano dwie alternatywne struktury różniące się zarówno konfiguracją jak i konformacją: płaską trans (rys. 5 e) lub skrzyśloną cis (rys. 5 d) z pierścieniem aromatycznym nachylnym do płaszczyzny C-N=S=O pod kątem około 90°.

Przez analogię do krystalograficznie ustalonej struktury tio-pochodnej: 2,4-di-tert-butylo-6-metylo-N-tiosulfinyloaminy można

przypuszczać, że w zatłoczonych przestrzennie N-arylosulfinyloaminach preferowaną strukturą będzie skręcona cis z podstawnikiem odchylonym od płaszczyzny C-N=S=O.

2.1.2. Wyniki własne

Podjęte przeze mnie badania N-sulfinyloamin miały na celu wyjaśnienie zagadnień strukturalnych dotychczas niedostatecznie opracowanych w literaturze. W szczególności skoncentrowałam się na ustaleniu budowy zatłoczonych przestrzennie pochodnych alkilowych i arylowych N-sulfinyloamin. Na obiekty badań wybrałam związki o stopniowo zwiększającej się zawadzie przestrzennej, co umożliwiło płynne śledzenie wpływu wielkości podstawnika na strukturę omawianych molekuł. Ponieważ położenia sygnałów w widmach NMR azotu zwykle podlegają regularnym zmianom^{2,5} w zależności od rozgałęzienia podstawnika alkilowego, bezpośrednio związanego z atomem azotu, wydawało się, że metoda ta będzie odpowiednia do ustalenia budowy N-sulfinyloamin w fazie ciekłej. Za punkt wyjścia w swoich rozważaniach strukturalnych przyjąłam ustaloną budowę małych objętościowo cząsteczek: $\text{CH}_3\text{-N=S=O}$ i $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=O}$ (rys. 5 c,a). Obie te pochodne charakteryzuje identyczna konfiguracja cis przy wiązaniu N=S i płaska (dla $\text{CH}_3\text{-N=S=O}$ synperiplanarna*) konformacja wokół wiązania C-N. Jako narzędzie badawcze służące do ustalenia budowy zatłoczonych przestrzennie N-sulfinyloamin zastosowałam porównanie obliczonych dla hipotetycznych struktur (różniących się konfigu-

* W przypadku pochodnych alkilowych za wyróżniony podstawnik determinujący nazewnictwo konformacji przyjmuję ten, którego wiązanie jest skierowane do atomu tlenu.

racją lub konformacją) zmian w wartościach σ_N z wyznaczonym doświadczalnie wpływem różnych podstawników na stałą przesłania-
nia atomu azotu.

2.1.2.a. Badanie struktury N-alkilo i N-arylosulfinyloamin.

W badaniach N-sulfinyloamin za pomocą NMR zastosowałam rezonans ^{14}N . Na użycie tej techniki pozwoliła stosunkowo mała szerokość połówkowa sygnałów ($\Delta\nu_{1/2}$) wynosząca kilkadziesiąt Hz w przypadku pochodnych alkilowych i około 200 Hz w arylowych. Parametry spektralne (σ_N , $\Delta\nu_{1/2}$) N-sulfinyloamin w widmach ^{14}N NMR przedstawia tablica 1.

TABLICA 1. Parametry spektralne N-sulfinyloamin w widmach ^{14}N NMR

Nr	Związek	Rozpuszczalnik	σ_N^a względem czys- tego NM w ppm (± 0.2) ^b	$\Delta\nu_{1/2}$ w Hz (± 1) ^{b,c}
1	2	3	4	5
1	$\text{CH}_3\text{-N=S=O}$	0.25 M w Et_2O	+54.8	43
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-N=S=O}$	1.9 M w Et_2O	+37.4	60
3	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-N=S=O}$	czysta ciecz	+25.2	77
		1.9 M w Et_2O	+26.6	53
4	$(\text{CH}_3)_3\text{C-N=S=O}^{d, f}$	czysta ciecz	+26.0	74
		2.0 M w Et_2O	+27.4	60
5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N=S=O}$	czysta ciecz	+39.0	80
		2.0 M w Et_2O	+41.3	60
6	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-N=S=O}$	czysta ciecz	+39.6	94
		1.9 M w Et_2O	+40.0	73
7	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-N=S=O}$	czysta ciecz	+41.7	93
		1.5 M w acetonie	+42.0	99

1	2	3	4	5
8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-N=S=O}$	czysta ciecz 1.8 M w Et_2O	+28.6 +29.2	107 74
9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=O}^{\text{e, f}}$	czysta ciecz 1.7 M w Et_2O 2.0 M w acetonie	+62.1 +63.5 +63.2	$322^{\pm 5}$ 128 146
10	$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$	2.0 M w Et_2O	+62.5	$200^{\pm 2}$
11	$3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$	2.0 M w Et_2O	+63.0	$196^{\pm 2}$
12	$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$	2.0 M w Et_2O	+66.7	$198^{\pm 2}$
13	$2,5\text{-(t-C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N=S=O}$	2.0 M w Et_2O	$+79.4^{\pm 3}$	$1130^{\pm 60}$

- a- Stała przesłaniania atomu azotu, zmierzona względem czystego nitrometanu (NM) użytego jako wzorca zewnętrznego. Dodatnia wartość σ_{N} oznacza, że sygnał badanego związku leży w polu o większej indukcji niż sygnał wzorca. Aby usunąć różnice podatności magnetycznej zarówno wzorzec zewnętrzny jak i badaną substancję umieszczono w koncentrycznie usytuowanych naczyniach kulistych.
- b- O ile nie podano inaczej.
- c- Szerokość sygnału mierzona w połowie wysokości.
- d- Otrzymana wcześniej ³⁷ za pomocą szerokopasmowej techniki ¹⁴N NMR stała przesłaniania przeliczona względem NM wynosi $29.2^{\pm 2}(\sigma_{\text{NM}}=361.2 - \delta_{\text{NH}_4^+(\text{aq})})$. Pierwotnie związek zmierzono jako czystą ciecz względem $\text{NH}_4^+(\text{aq})$.
- e- Otrzymana ³⁸ z pomiarów ¹⁵N NMR (związek zmierzono jako czystą ciecz, względem standardu zewnętrznego - 1 M roztworu 98% kwasu azotowego wzbogaconego izotopem ¹⁵N) wartość stałej przesłaniania przeliczona względem NM wynosi 63.8 ppm ($\sigma_{\text{NM}}=6.2 + \sigma_{\text{HNO}_3}$).
- f- Uzyskane przeze mnie wartości stałych przesłaniania dla $(\text{CH}_3)_3\text{C-N=S=O}$ i $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=O}$ są zgodne z otrzymanymi ostatnio ³⁹ również z pomiarów ¹⁴N NMR. Wartości σ_{N} przeliczone względem NM wynoszą odpowiednio 27.2 ppm ($\Delta\nu_{1/2}=98$ Hz) oraz 64.2 ppm ($\Delta\nu_{1/2}=457$ Hz). Pierwotne dane dotyczą czystych cieczy z użyciem ciekłego NH_3 jako wzorca. Użyto przelicznika: $\sigma_{\text{NM}} = 380.2 - \delta_{\text{NH}_3}$.

Stałe przesłaniania alkilowych N-sulfinyloamin leżą w zakresie 25-55 ppm, a aromatycznych w przedziale 62-79 ppm. Z analizy danych zawartych w tablicy 1 wynika że dla badanych N-sulfinyloamin różnice w przesłanianiu azotu wywołane zmianą stężenia lub rozpuszczalnika nie przekraczają 1 do 2 ppm, a więc są do zaniedbania. Świadczy to również o braku występowania specyficznych oddziaływań pomiędzy substancją rozpuszczoną a zastosowanymi rozpuszczalnikami. Otrzymane przez mnie wielkości stałych przesłaniania σ_N , zmierzone zmodyfikowaną techniką różnicowego nasycenia⁴⁰ są zgodne z nie-licznymi danymi literaturowymi uzyskanymi za pomocą ^{15}N NMR³⁸ i szerokokasmowej techniki ^{14}N NMR³⁷.

Najistotniejszych danych dotyczących wpływu zawady przestrzennej podstawnika na strukturę N-alkilosulfinyloamin dostarczyła mi analiza efektów β i γ dobrze znanych w rezonansie magnetycznym jąder azotu³. Jest ogólną prawidłowością, że zastąpienie atomu wodoru w podstawniku metylowym bezpośrednio przyłączonym do atomu azotu grupą metylową lub innymi prostymi podstawnikami alkilowymi powoduje odsłanianie jądra azotu o około kilkanaście ppm. Określa się to mianem pierwszego efektu β . Zastąpienie drugiego i trzeciego atomu wodoru grupą metylową powoduje dalsze odsłanianie jądra azotu; drugi i trzeci efekt β jest zwykle nieco słabszy niż pierwszy. Przechodząc zatem od podstawnika metylowego do tert-butyłowego należy spodziewać się odsłaniania jądra azotu o około 30 ppm. Z kolei zastąpienie grupami metylowymi lub innymi alkilami atomów wodoru przy węglu β w podstawniku etylowym wywołuje niewielki wzrost przesłaniania jądra azotu, nazwany efektem γ ³. Wartość pierwszego efektu γ wynosi kilka ppm a drugiego i trzeciego jest nieco mniejsza. Przechodząc więc od podstawnika etylowego do $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$



należy spodziewać się wzrostu przesłaniania atomu azotu o nie więcej niż 10 ppm.

Z porównania w tablicy 1 stałych przesłaniania σ_N w związkach 1, 2, 3 widać, że w przypadku tych N-alkilosulfinyloamin pierwszy i drugi efekt β jest dobrze widoczny i wynosi odpowiednio 17.4 ppm oraz 10.8 ppm. Wystąpienie typowych efektów β w obrębie tych niezatłoczonych lub średnio zatłoczonych przestrzennie pochodnych wskazuje, że dopóki chociaż jeden atom wodoru znajduje się przy atomie węgla bezpośrednio związanym z ugrupowaniem N=S=O, struktura N-alkilosulfinyloamin jest taka jak pochodnej metylowej (synperiplanarna cis). Przechodząc od związku 3 $(CH_3)_2CH-N=S=O$ do 4 $(CH_3)_3C-N=S=O$ zauważamy niewielki (o około 1 ppm) wzrost przesłaniania atomu azotu zamiast spodziewanego odsłaniania. Zaobserwowane po raz pierwszy * w spektrometrii N NMR zupełne "stłumienie" trzeciego efektu β wskazuje na drastyczną zmianę struktury N-alkilosulfinyloamin, w których metinowy atom wodoru znajdujący się przy C_α zostanie zastąpiony grupą metylową. Aby rozstrzygnąć czy w pochodnej tert-butylowej w porównaniu z izopropylową zmienia się konfiguracja przy wiązaniu N=S czy konformacja wokół C-N, dla hipotetycznych struktur $(CH_3)_3C-N=S=O$ różniących się przestrzenną budową wykonano obliczenia stałych przesłaniania σ_N półempiryczną metodą CNDO/S⁴¹. Ich celem było prześledzenie różnic w przesłanianiu atomu azotu spowodowanych zmianą konfiguracji z cis na trans lub konformacji z synperiplanarnej w skręconą. W obliczeniach użyto parametrów geometrycznych otrzymanych

* Do tej pory obecność efektów β ² stwierdzono między innymi w takich klasach związków jak aminy, amidy, związki nitrowe, izocyjaniany, izotiocyjaniany.

za pomocą DE dla modelowego układu $\text{CH}_3\text{-N=S=O}$ ²¹. Obliczenia wskazują na wzrost o około 25 ppm stałej przesłaniania azotu przy przejściu od konformacji synperiplanarnej * w skróconą i znaczne odsłanianie (o około 70 ppm) towarzyszące zmianie konfiguracji z cis na trans. Zatem porównanie eksperymentalnie wyznaczonych wartości σ_{N} z obliczonymi dla hipotetycznych struktur pozwala wyciągnąć wniosek, że zaobserwowany wzrost przesłaniania atomu azotu o około 1 ppm przy przejściu od $(\text{CH}_3)_2\text{CH-N=S=O}$ do $(\text{CH}_3)_3\text{C-N=S=O}$ zamiast spodziewanego odsłaniania został spowodowany zmianą konformacji (a nie konfiguracji) pochodnej tert-butylowej ** w porównaniu z izopropylową.

Jak wspomniałam wcześniej, wystąpienie efektu γ , spowodowanego zastąpieniem atomu wodoru znajdującego się przy C_β przez CH_3 lub inną prostą grupę alkilową, powinno wywołać wzrost wartości σ_{N} . Z analizy zawartych w tabelicy 1 stałych przesłaniania w związkach: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-N=S=O}$ (2), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N=S=O}$ (5), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{-N=S=O}$ (6), $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-N=S=O}$ (7) wynika, że w obrębie tych niezatłoczonych alkilowych pochodnych efekt γ występuje i przyjmuje swoją typową wartość. Przechodząc od $(\text{CH}_3)_2\text{CH-N=S=O}$ (3) do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-N=S=O}$ (8) obserwujemy również niewielki wzrost wartości σ_{N} (o około 3 ppm) wywołany efektem γ . Obserwacje te potwierdzają wyciągnięty uprzednio z analizy efektów β wniosek: jeżeli w N-alkilosulfinyloaminach znajduje się przy C_α przynajmniej jeden atom wodoru struktura tych związków jest taka jak pochodnej metylowej (synperiplanarna cis).

* Konformacja synperiplanarna pochodnej tert-butylowej oznacza, że wiązanie C-CH_3 koplanaarne z C-N=S=O jest skierowane do atomu tlenu.

** W świetle wyników obliczeń σ_{N} dla $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-N=S=O}$ najbardziej prawdopodobna jest konformacja skróconą, w której żadne z wiązań C-CH_3 skierowane do atomu tlenu nie leży w płaszczyźnie C-N=S=O .

Analizując zawarte w tablicy 1 dane na temat pochodnych arylo-
wych (związki 9, 10, 11) widać, że podstawnik metylowy znajdujący
się w pozycji 4- lub 3- nieznacznie zmienia przesłanianie atomu
azotu, natomiast obecność grupy CH_3 w pozycji 2- (związek 12) po-
woduje wzrost wartości σ_{N} o około 4 ppm. Jeszcze wyraźniejsze
przesunięcie sygnałów w stronę pola o większej indukcji wywołuje
wprowadzenie w pozycję 2- podstawnika tert-butyłowego (związek 13).
Widać z tego, że zaobserwowany kierunek zmiany σ_{N} przy przejściu
od niezatłoczonych do zatłoczonych przestrzennie N-sulfinyloanilin
jest taki sam jak dla pochodnych alkilowych. Przez analogię do
 R-N=S=O można było oczekiwać, że w przypadku Ar-N=S=O źródłem
zaobserwowanego wzrostu przesłaniania atomu azotu jest zmiana
konformacji molekuli z płaskiej w skręconą, z pierścieniem aro-
matycznym odchylonym od płaszczyzny C-N=S=O . Potwierdziły tę
hipotezę obliczenia stałych przesłaniania (σ_{N}) przeprowadzone
półempiryczną metodą CNDO/S dla N-sulfinyloaniliny ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=O}$)
oraz jej pochodnych podstawionych w pozycji 2- grupą metylową
lub tert-butyłową. W obliczeniach użyto standardowych parametrów
geometrycznych dla pierścienia fenyłowego⁴¹, a dla ugrupowania
 -N=S=O wykorzystano parametry²¹ zastosowane w przeprowadzonych
wcześniej obliczeniach pochodnych alkilowych. Obliczenia stałych
przesłaniania σ_{N} (wykonane dla hipotetycznych struktur N-arylo-
sulfinyloamin różniących się konfiguracją lub konformacją) wyka-
zały, że zmianie budowy N-sulfinyloanilin z płaskiej cis w skrę-
coną cis, z pierścieniem aromatycznym ustawionym prostopadle do
płaszczyzny C-N=S=O , powinien towarzyszyć wzrost przesłaniania
atomu azotu o około 11 ppm. Natomiast zmiana konfiguracji z cis
na trans, powinna wywołać znaczne, bo o około 75 ppm, odsłania-

nie jądra azotu. W świetle powyższych wyników obliczeń oraz zaobserwowanego wzrostu przesłaniania atomu azotu w $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$ (o około 4 ppm) i $2,5\text{-(t-C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-N=S=O}$ (o około 16 ppm) w porównaniu z niezatłoczonymi przestrzennie molekułami $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=O}$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$ i $3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$, przypisać należy N-arylosulfinyloaminom z podstawnikiem w pozycji 2- strukturę skręconą cis, z pierścieniem aromatycznym odchylonym od płaszczyzny C-N=S=O. Woerden²⁶ i Meij²⁹ na podstawie analizy widm ^1H i ^{13}C NMR zaproponowali dla $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$ strukturę o konfiguracji cis i płaskiej konformacji z grupą CH_3 skierowaną w stronę przeciwną do atomu tlenu (rys. 5b). Przedstawione przeze mnie wyniki badań strukturalnych zatłoczonych przestrzennie N-sulfinyloamin są spójne. Wykazują, że wzrost zawady przestrzennej zarówno w pochodnych alkilowych jak i arylowych ma wpływ jedynie na konformację wokół wiązania C-N. W obu grupach związków, zmianie konformacji molekuł z płaskiej na skręconą towarzyszy wzrost przesłaniania atomu azotu.

Na odstępstwa od płaskiej budowy zatłoczonych przestrzennie N-sulfinyloamin wskazywano już w 1957 roku^{33,32} analizując widma UV tych związków. Zaobserwowano, że podstawnik metylowy wprowadzony w pozycję 4- do N-sulfinyloaniliny przesuwają pasmo $\pi \rightarrow \pi^*$ bathochromowo o 8 nm, a wprowadzony w pozycję 2- tylko o 4 nm. Skrajnie duży podstawnik C_6H_5 wstawiony w te pozycje przesuwają pasma odpowiednio o 35 i 2 nm. Również wartości ϵ_{max} dla orto podstawionych pochodnych były mniejsze niż w przypadku związków podstawionych w pozycji para. Obserwacje powyższe wskazywały na obniżenie stopnia sprzężenia pomiędzy układem -N=S=O a pierścieniem aromatycznym. Oczywiście, analizując widma UV nie można było dokładniej określić struktury N-sulfinyloamin posiadających duży

objętościowo podstawnik aromatyczny.

Równoległe z moją publikacją⁴² ukazała się praca Iwasakiego⁴³ poświęcona badaniom rentgenostrukturalnym 2,4,6-(t-C₄H₉)₃C₆H₂-N=S=O. Wykazano w niej, że cząsteczka ta ma w przybliżeniu symetrię lustrzaną, a płaszczyzna symetrii przechodzi przez ugrupowanie N=S=O oraz atomy węgla C₁ i C₄. Udowodniona metodą bezpośrednią struktura tej zatłoczonej przestrzennie N-arylosulfinyloaminy jest identyczna (skręcona cis) jak zaproponowana przeze mnie dla tego typu molekuł znajdujących się w fazie ciekłej.

Również w późniejszych badaniach strukturalnych⁴⁴ przeprowadzonych w fazie gazowej dla serii N-arylosulfinyloamin (Ar=C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 2-CH₃C₆H₄, 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂), na podstawie analizy widm fotoelektronowych (PE) autorzy zaproponowali dla niezatłoczonych molekuł płaską budowę cis a dla pochodnej mezytylowej cis skręconą, w której pierścień aromatyczny jest prostopadły do płaskiego ugrupowania C-N=S=O.

Powyższe badania strukturalne wskazują, że bez względu na stan skupienia, zatłoczone przestrzennie N-arylosulfinyloaminy posiadają identyczną budowę, charakteryzującą się konfiguracją cis przy wiązaniu N=S i niepłaską konformacją wokół C-N, z pierścieniem aromatycznym odchylonym od płaszczyzny C-N=S=O.

2.1.2.a. Podsumowanie.

Na podstawie analizy zmierzonych i obliczonych wartości stałych przesłaniania atomu azotu (σ_N) w N-sulfinyloaminach różniących się znacznie wielkością podstawnika zaproponowano strukturę związków zatłoczonych przestrzennie.

Wykazano, że zarówno w pochodnych alifatycznych jak i aromatycznych wzrastająca zawada przestrzenna podstawnika prowadzi jedynie do zmiany konformacji (z płaskiej cis na skręconą) wokół wiązania C-N.

Dla zatłoczonych przestrzennie N-alkilosulfinyloamin reprezentowanych przez $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-N=S=O}$ zaproponowano strukturę skręconą cis, w której żadne z wiązań C-CH₃ skierowane do atomu tlenu nie leży w płaszczyźnie C-N=S=O.

W przypadku N-sulfinyloanilin wykazano, że obecność podstawnika alkilowego w pozycji orto powoduje odchylenie pierścienia aromatycznego o około 90° od płaszczyzny C-N=S=O.

Teoretyczne obliczenia wartości σ_N , przeprowadzone za pomocą metody CNDO/S ujawniły, że zmianie konformacji N-sulfinyloamin z płaskiej na skręconą towarzyszy wzrost przesłaniania atomu azotu, podczas gdy zmiana konfiguracji z cis na trans powoduje jego znaczne odsłanianie.

Wrażliwość stałej przesłaniania σ_N na budowę ugrupowania C-N=S=O czyni z azotowego rezonansu magnetycznego metodę bardzo użyteczną do śledzenia zmian struktury N-sulfinyloamin.

2.2. Sulfurdiimidy (R-N=S=N-R) *

2.2.1. Przegląd literatury.

Sulfurdiimidy są klasą związków intensywnie badanych ze względu na ich szerokie zastosowanie, znaczną reaktywność i interesujące własności fizykochemiczne⁹. Służą do syntezy układów hetero-

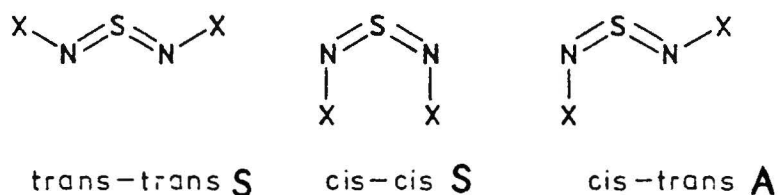
* R - oznacza podstawnik alkilowy, aryłowy lub atom H.

cyklicznych⁴⁵, otrzymywania kompleksów⁴⁶, barwników⁴⁷. Ulegają łatwo reakcjom addycji, cykloaddycji, utleniania - redukcji⁹. W reakcjach cykloaddycji może być zaangażowane nie tylko jedno, ale również dwa wiązania NS z układu $N=S=N$, co stanowi bezpośredni dowód na obecność podwójnych lub prawie podwójnych wiązań w sulfurdiimidowej grupie funkcyjnej.

Metodami bezpośrednimi (rentgenografia, dyfrakcja elektronowa) ustalono budowę niektórych pochodnych aromatycznych^{48,49} i alifatycznych^{50,51}. Wyznaczone parametry strukturalne (długość wiązań i kąty) potwierdzają oszacowany z reaktywności wysoki rząd wiązania $N=S$, bliski 2. Dowodzą, że ugrupowanie $C-N=S=N-C$ jest płaskie. Odchylenie wiązań $C-N$ od płaszczyzny $N=S=N$ nie wynosi więcej niż kilka stopni. Wartości kątów \hat{CNS} i \hat{NSN} ($\sim 120^\circ$) wskazują na płaski trygonalny układ wiązań zarówno przy atomie azotu jak i siarki. Strukturę przestrzenną sulfurdiimidów wyznacza konfiguracja przy dwóch wiązaniach $N=S$ i konformacja wokół obu wiązań $X-N$, gdzie X oznacza atom w podstawniku, bezpośrednio związany z atomem azotu.

2.2.1.a. Konfiguracja podstawników w ugrupowaniu $-N=S=N-$.

Ze względu na obecność w układzie $-N=S=N-$ dwóch wiązań podwójnych teoretycznie możemy spodziewać się, że sulfurdiimidy w zależności od rodzaju podstawnika lub stanu skupienia będą występować w jednej z trzech poniżej przedstawionych konfiguracji lub też będą istnieć w postaci równowagi pomiędzy tymi izomerami (rys. 6).



Rys. 6. Teoretyczne konfiguracje sulfurdiimidowej grupy funkcyjnej (S-symetryczne, A-asymetryczna). X oznacza atom w podstawniku bezpośrednio związany z atomem azotu.

Badania rentgenowskie sulfurdiimidów podstawionych symetrycznie grupami: 4-CH₃C₆H₄⁴⁸, 4-C₆H₅C₆H₄⁴⁹, oraz 4-CH₃C₆H₄-SO₂⁹ wykazały, że powyższe związki występują w identycznej konfiguracji cis-trans, bez względu na stopień zatłoczenia przestrzennego. Dla wszystkich pochodnych zaobserwowano, że kąt $\hat{\text{XNS}}$ w podstawniku trans jest mniejszy niż w cis odpowiednio o 13.3°, 15.0° i 8.6°. Nie ustalona jak dotąd jest struktura w fazie stałej acyklicznych pochodnych alkilowych. Warto zwrócić uwagę, że w kryształach kompleksu PtCl₂((t-C₄H₉-N=)₂S)(C₂H₄)⁵² cząsteczka N,N'-ditertbutylosulfurdiimidu znajduje się również w konfiguracji niesymetrycznej cis-trans.

W fazie gazowej metodami bezpośrednimi wyznaczono strukturę jedynie niezatłoczonych przestrzennie sulfurdiimidów: H-N=S=N-H i CH₃-N=S=N-CH₃. W widmach mikrofalowych macierzystego związku⁵³ zidentyfikowano dwa izomery: asymetryczny cis-trans i symetryczny cis-cis. W przypadku pochodnej metylowej badanej za pomocą dyfrakcji elektronowej⁵⁰ stwierdzono obecność tylko jednego izomeru cis-trans. Wykazano, że podobnie jak w kryształach, w omawianych wyżej pochodnych, kąt $\hat{\text{CNS}}$ w części transowej molekuly jest mniej-

szy niż w cisowej o około 8°.

W roztworach strukturę H-N=S=N-H ⁵⁴, pochodnych alkilowych ($\text{R}=\text{CH}_3$; C_2H_5 ; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$; $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$)^{55,56} i aryłowych⁵⁷ ($\text{Ar}=\text{4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{4-ClC}_6\text{H}_4$; $\text{4-IC}_6\text{H}_4$; $\text{4-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; $\text{3,5-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{3,5-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{2,4,6-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$) badano głównie za pomocą ^1H i ^{13}C NMR. W widmach PMR związku macierzystego (H-N=S=N-H) zarejestrowanych w obniżonych temperaturach (do -80°C) zaobserwowano sygnały pochodzące od izomeru symetrycznego (dominujący) i asymetrycznego. Na podstawie obliczeń ab initio przypisano formie symetrycznej strukturę cis-cis. Dla większości niezatłoczonych przestrzennie pochodnych alkilowych i aryłowych na podstawie widm wykonanych w niezbyt szerokim zakresie temperatur tzn. od pokojowej do -40°C ⁵⁵ lub $\sim -70^\circ\text{C}$ ^{56,57} zidentyfikowano w obniżonych temperaturach również dwa izomery: asymetryczny cis-trans (dominujący) i symetryczny, dla którego przez wzgląd na zawadę steryczną zaproponowano strukturę trans-trans a nie cis-cis^{55,56,57}. Dla wszystkich omawianych N,N'-diarylosulfurdiimidów w temperaturze około 0°C zaobserwowano koalescencję sygnałów pochodzących od izomeru asymetrycznego i symetrycznego; energię aktywacji przemiany konfiguracyjnej oszacowano na 11-12 kcal/mol. W widmach PMR tych związków zauważono, że sygnały pochodzące od izomeru symetrycznego leżą w polu o wyższym natężeniu niż należące do asymetrycznego. W przypadku pochodnych alkilowych wyznaczono temperaturę koalescencji sygnałów, obu izomerów (A i S) tylko dla $\text{CH}_3\text{-N=S=N-CH}_3$ (około -14°C). Analiza widm ^1H i ^{13}C NMR zarejestrowanych w obniżonych temperaturach (do -70°C) wykazała, że w przeciwieństwie do niezatłoczonych przestrzennie sulfurdiimidów, związki z dużą zawadą steryczną jak $(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-N=})_2\text{S}$ i $(\text{2,4,6-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N=})_2\text{S}$ są jednorodne

konfiguracyjnie. Pochodna tert-butyłowa^{55,56} przyjmuje strukturę asymetryczną cis-trans a mezytyłowa symetryczną. Kuyper⁵⁷ porównując zarejestrowane w temperaturze około -70°C widma części cisoidalnej izomerów asymetrycznych (cis-trans) następujących dwóch sulfurdiimidów: $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ i $(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ z widmami odpowiednich N-sulfinyloanilin Ar-N=S=O (zarejestrowanych w temperaturze około -20°C), zauważył, że przesunięcia chemiczne protonów znajdujących się w pozycji meta są prawie identyczne. Natomiast w przypadku symetrycznych, jednorodnych konfiguracyjnie związków $(2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N=})_2\text{S}$ i $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N=S=O}$ różnica pomiędzy odpowiednimi protonami w pozycji 3,5- wynosiła 0.17 ppm. Na tej podstawie wysunął przypuszczenie, że konfiguracje, w których występuje dimezytylosulfurdiimid i mezytylosulfinyloamina są inne. Opierając się na wynikach badań prowadzonych przez Woerdena²⁶, który głównie na podstawie pomiarów momentów dipolowych i analizy widm PMR, dla N-sulfinyloanilin niezatłoczonych przestrzennie zaproponował konfigurację cis, Kuyper⁵⁷ zasugerował dla symetrycznego izomeru $(2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N=})_2\text{S}$ strukturę trans-trans. Należy podkreślić, że wówczas konfiguracja N-sulfinyloanilin zatłoczonych przestrzennie nie była ustalona i można było znaleźć w literaturze wiele rozbieżnych wyników dotyczących tego zagadnienia. Wydaje się, że jedynym wiarygodnym wnioskiem, jaki z dotychczasowego ustalania struktury $(2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N=})_2\text{S}$ można wyciągnąć, jest proponowana odmiennosc konfiguracji dimezytylosulfurdiimidu i mezytylosulfinyloaminy.

Reasumując badania strukturalne, prowadzone w obniżonych temperaturach za pomocą ^1H i ^{13}C NMR warto podkreślić, że uprzywilejowaną w roztworach konfiguracją zarówno arylowych i alkilo-

wych pochodnych jest asymetryczna cis-trans. W obecności podstawników o dużej zawadzie przestrzennej sulfurdiimidy występują w jednej formie: asymetrycznej w przypadku pochodnych alkilowych i symetrycznej w przypadku pochodnych arylowych.

Badania w fazie ciekłej kompleksów sulfurdiimidów z metalami, przeprowadzone za pomocą ^1H i ^{13}C NMR wykazały, że w związkach tych w zależności od stopnia utlenienia metalu i obecności innych ligandów zarówno aryłowe jak i alkilowe sulfurdiimidy mogą występować w konfiguracji cis-trans lub trans-trans, bez względu na stopień zatłoczenia przestrzennego cząsteczki sulfurdiimidu ^{57,58}. Warto podkreślić, że nieznanym jest dotąd kompleks, w którym ligand sulfurdiimidowy znajdowałby się w konfiguracji cis-cis.

W fazie ciekłej strukturę diarylosulfurdiimidów próbowano ustalić również za pomocą spektroskopii oscylacyjnej. Najbardziej wiarygodne dane pochodzące z badań za pomocą spektroskopii IR i R przedstawił Meij ²⁹. Przypisania pasm macierzystej molekule diarylosulfurdiimidu dokonał porównując widma IR i R cząsteczek $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=})_2\text{S}$ i $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=O}$ z naturalną zawartością azotu oraz znaczonych izotopem ^{15}N . W identyfikacji pasm wykorzystał również widma $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N=})_2\text{S}$ zarejestrowane z zastosowaniem RR (rezonansowego efektu Ramana). Dla pozostałych Ar-N=S=N-Ar , gdzie Ar oznacza: $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$; $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, widma IR i R zinterpretował przez analogię do pochodnej fenylowej. Zaobserwował, że wszystkie pasma pochodzące od drgań leżących w płaszczyźnie są spolaryzowane w widmach R co wskazuje na symetrię C_s powyższych molekuł. Zaobserwowana płaskość układu C-N=S=N-C , bez względu na stopień zatłoczenia przestrzennego podstawnika jest najważniejszym strukturalnym wnioskiem jaki wyciągnięto dla

N,N'-diarylosulfurdiimidów z badań prowadzonych za pomocą spektroskopii oscylacyjnej.

Kończąc przegląd literatury na temat konfiguracji sulfurdiimidów, warto zwrócić uwagę na obliczenia stabilności poszczególnych izomerów oraz drogi przemiany konfiguracyjnej. Pomimo, że obliczenia wykonano jedynie dla najmniejszych pochodnych: H-N=S=N-H i $(\text{CH}_3\text{-N=})_2\text{S}$, wyniki otrzymane za pomocą metody CNDO/2²⁰ i ab initio^{59,60} znacznie różnią się od siebie. Zgodnie z obliczeniami CNDO/2²⁰ w przypadku H-N=S=N-H najstabilniejszym izomerem powinien być cis-trans, podczas gdy w przypadku $\text{CH}_3\text{-N=S=N-CH}_3$ trans-trans. Z kolei obliczenia ab initio preferują dla H-N=S=N-H formę cis-cis a dla pochodnej metylowej cis-trans^{59,60}. W obu wyżej wymienionych związkach różnica energetyczna pomiędzy izomerami cis-cis a cis-trans jest niewielka i wynosi dla H-N=S=N-H 0.4 a dla $\text{CH}_3\text{-N=S=N-CH}_3$ 1 kcal/mol. W obu związkach izomer symetryczny trans-trans ma wyższą energię niż cis-trans odpowiednio o 5.2 i 10.1 kcal/mol. Zgodnie z obliczeniami ab initio przemiana konfiguracyjna zachodzi na drodze pośredniej pomiędzy inwersją na atomie azotu a rotacją wokół wiązania N=S. Natomiast z obliczeń CNDO/2 wynika, że przemiana konfiguracyjna polega na inwersji na atomie azotu dla H-N=S=N-H oraz na rotacji wokół wiązania NS w przypadku $\text{CH}_3\text{-N=S=N-CH}_3$. Jak z tego widać rozbieżności występujące w wynikach obliczeń, dotyczących nawet najmniejszych molekuł sulfurdiimidów, nie pozwalają na wyciągnięcie żadnych strukturalnych wniosków dla większych molekuł należących do tej klasy związków.

2.2.1.b. Konformacja wokół wiązań X-N.

Określenie konformacji podstawników wokół wiązań X-N, gdzie X oznacza atom podstawnika bezpośrednio związany z jednym z atomów azotu uzupełnia charakterystykę strukturalną sulfurdiimidów.

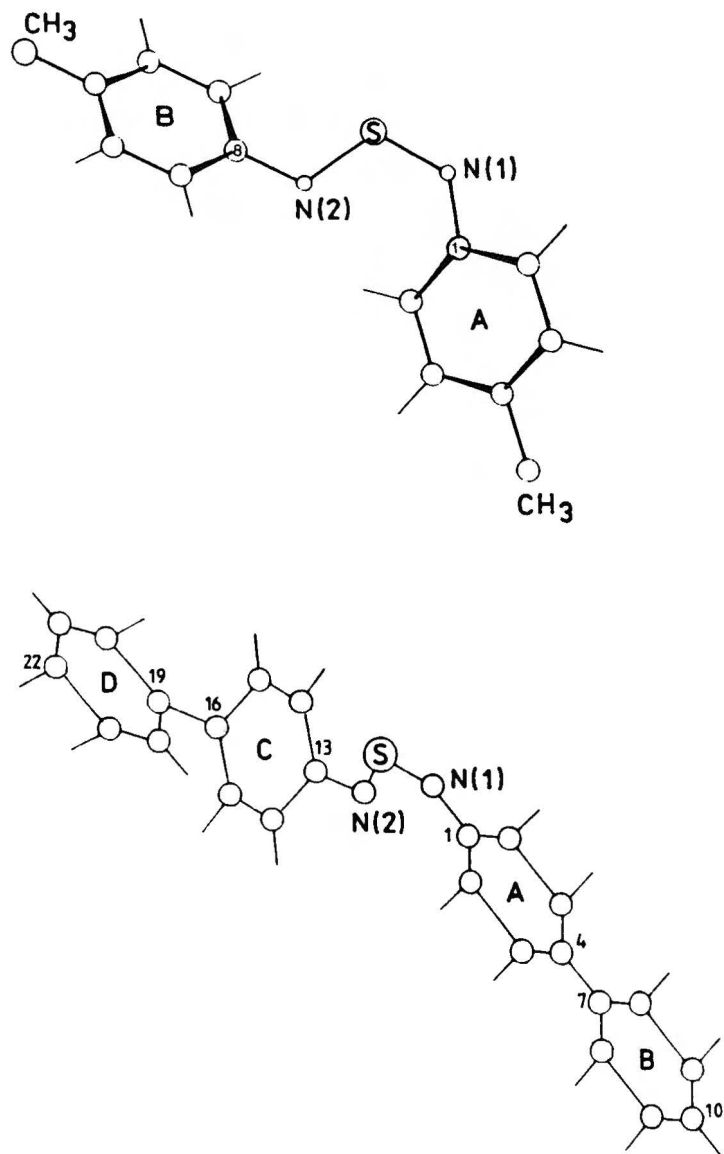
W fazie stałej i gazowej, metodami bezpośrednimi ustalono konformację jedynie pochodnych niezatłoczonych przestrzennie.

Rysunek 7 przedstawia strukturę krystalograficzną dwóch N,N'-diarylosulfurdiimidów, gdzie Ar oznacza 4-CH₃C₆H₄⁴⁸ i bifenyl⁴⁹. Widać z niego, że w obu związkach osie przechodzące wzdłuż pierścieni aromatycznych leżą w płaszczyźnie CN(1)SN(2)C, natomiast same płaszczyzny pierścieni są odchyłone od płaszczyzny CN(1)SN(2)C, od około 10° do 40°. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w tych związkach mniejszym kątem \hat{CNS} podstawnika trans towarzyszy większe odchylenie odpowiedniego pierścienia (trans) od płaszczyzny CN(1)SN(2)C.

W grupie N,N'-dialkilosulfurdiimidów metodami bezpośrednimi (DE) ustalono strukturę jedynie pochodnej dimetylowej⁵⁰. Udowodniono, że w fazie gazowej, związek ten charakteryzuje konfiguracja cis-trans i konformacja zbliżona do synperiplanarnej*. W każdej z grup metylowych jedno z wiązań C-H leży naprzeciw odpowiedniego wiązania N=S a kąt torsyjny pomiędzy płaszczyznami wyznaczonymi przez odpowiednie atomy HCN i NSN jest nie większy niż 26⁺⁶°.

Z dotychczasowych badań, o konformacji sulfurdiimidów w cieczach, można wyciągnąć wnioski jedynie na podstawie pomiarów UV, przeprowadzonych dla niezatłoczonych przestrzennie pochodnych aromatycznych. W przypadku Ar-N=S=N-Ar gdzie: Ar=C₆H₅^{61,62,63};

* Konformację nazywa się synperiplanarną⁶ gdy z dokładnością ⁺³⁰° kąt torsyjny wynosi 0°.



Rys. 7. Struktura krystalograficzna:

- a - $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{=N})_2\text{S}$: $\text{C}(8)\hat{\text{N}}(2)\text{S}=117.5^\circ$, $\text{C}(1)\hat{\text{N}}(1)\text{S}=130.8^\circ$;
 płaszczyzna pierścienia B(trans) jest skrzyżowana w stosunku do płaszczyzny $\text{C}(8)\text{N}(2)\text{S}\text{N}(1)\text{C}(1)$ o 39.9° a pierścienia A (cis) o 21.9° .
- b - $\text{N,N}'\text{-4-bifenylosulfurdiimidu}$: $\text{C}(13)\hat{\text{N}}(2)\text{S}=117^\circ$,
 $\text{C}(1)\hat{\text{N}}(1)\text{S}=132^\circ$; płaszczyzna pierścienia C (trans) jest nachylona do płaszczyzny $\text{C}(13)\text{N}(2)\text{S}\text{N}(1)\text{C}(1)$ pod kątem $29,5^\circ$ a pierścienia A (cis) pod kątem $11,1^\circ$. Płaszczyzny pierścieni B i D są nachylone do A i C pod kątem $37,1^\circ$ oraz $39,8^\circ$.

$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ⁶²; $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ ⁶⁴; $4\text{-N(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ⁶⁴; $3,5\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ⁶⁵
oraz pochodnych⁶⁶ typu: $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NSN-SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ i $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{NSNC}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ ⁶⁴
gdzie X między innymi oznacza H, CH₃, C₂H₅O, CF₃ zaobserwowano w
widmach UV oprócz pasm benzenoidowych dwa intensywne pasma leżące
w zakresie około 300 do 500 nm. Okazało się, że podstawniki elektro-
nodonorowe znajdujące się w pozycji para, przesuwają najniższe
energetycznie pasmo, bardziej batochromowo niż podstawniki elektro-
noakceptorowe stojące w tej samej pozycji. Taki kierunek zmian
 λ_{max} potwierdziły obliczenia teoretyczne widm wykonane metodą PPP
(Pariser - Parr - Pople) dla $(4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N=})_2\text{S}$, gdzie X = NO₂ i N(CH₃)₂⁶⁴.
Zatem zarówno obliczony jak i zaobserwowany wpływ podstawników na
 λ_{max} świadczy, że układ NSN sprzęga się z pierścieniem aromaty-
cznym, co sugeruje koplanarność pierścieni podstawników aromatycz-
nych i układu CN(1)SN(2)C.

2.2.1.c. Ogólna charakterystyka struktury elektronowej sulfurdiimidów.

Sulfurdiimidy (-N=S=N-) podobnie jak N-sulfinyloaminy (-N=S=O)
stanowią kątowe, skumulowane układy π elektronowe. Uważane są
za pochodne dwutlenku siarki^{9,67}, który charakteryzują następu-
jące parametry strukturalne⁶⁸: kąt $\text{O}\hat{\text{S}}\text{O}$ 119.54°, rząd wiązania
S=O równy 2.34. Ładunki skupione na atomie siarki i na każdym z
atomów tlenu wynoszą odpowiednio +0.36 i -0.18.

Kątową budowę sulfurdiimidowej grupy funkcyjnej oraz wysoki
rząd wiązania N=S (bliski 2) udowodniono za pomocą technik bezpo-
średnich.

Ugrupowanie -N=S=N- w diarylosulfurdiimidach w zależności od

rodzaju podstawnika może wykazywać własności elektronodonorowe jak i elektronoakceptorowe⁶⁴. W wyniku przeprowadzenia teoretycznych obliczeń przejść energetycznych w UV dla $X-C_6H_4-N=S=N-C_6H_4-X$ (gdzie X oznacza H, NMe_2 , NO_2) metodą PPP (Pariser - Parr - Pople) przyrównano ugrupowanie $-N=S=N-$ do anionu allilowego (4 elektrony na 3 centrach), w którym wysokiemu rzędowi wiązania towarzyszy duże rozseparowanie ładunku^{69,64}. Na obecność dodatniego ładunku skupionego na atomie siarki wskazuje łatwość, z jaką odczynniki nukleofilowe atakują właśnie ten atom z ugrupowania $-N=S=N-$.

Do tej pory kontrowersyjną w strukturze elektronowej sulfurdiimidowej grupy funkcyjnej pozostaje sprawa udziału orbitali d atomu siarki. Konsekwencją uwzględnienia ich jest obecność dwóch skumulowanych wiązań π o wspólnej płaszczyźnie węzłowej przechodzącej przez te trzy atomy. Na podkreślenie zasługuje fakt, że taki układ wiązań π jest odmienny niż np. w allenach czy karbodiimidach, w których to związkach płaszczyzny węzłowe obu wiązań π są do siebie prostopadłe. Poważną przesłanką wskazującą na obecność w ugrupowaniu $-N=S=N-$ dwóch wiązań π o tej samej płaszczyźnie węzłowej stanowią badania strukturalne kompleksów $Pt(P(C_6H_5)_3)_2L$ między innymi z allenami i fenylosulfurdiimidem jako ligandami⁷⁰.

2.2.1.d. Podsumowanie przeglądu literatury.

Z przedstawionego przeglądu literaturowego sulfurdiimidów na uwagę zasługują następujące wnioski dotyczące struktury elektronowej i przestrzennej:

a - Pochodne związku $H-N=S=N-H$ stanowią kątowe, skumulowane układy π elektronowe. Wysokiemu rzędowi wiązań NS towarzyszy

rozseparowanie ładunku, ze skupieniem ładunku dodatniego na atomie siarki.

- b - Konfiguracja omawianych związków zależy przede wszystkim od zawady przestrzennej i znacznie mniej od stanu skupienia.
- c - Uprzywilejowaną konfiguracją zarówno w fazie stałej, ciekłej i gazowej jest struktura cis-trans.
- d - W obecności podstawników sterycznie zatłoczonych sulfurdiimidy zarówno alkilowe jak i aryłowe stają się jednorodnie konfiguracyjnie i przyjmują w pochodnej t-butyłowej strukturę asymetryczną a w przypadku pochodnej mezytyłowej strukturę symetryczną. W tym ostatnim przypadku nie udało się rozstrzygnąć czy struktura ta jest cis-cis czy trans-trans.
- e - Konformacja wokół wiązań C-N była badana jedynie w związkach niezatłoczonych przestrzennie. Struktura zarówno pochodnych aromatycznych jak i alifatycznych nie odbiega znacznie od płaskiej, charakteryzującej się koplanarnością pierścienia aromatycznego lub jednego z wiązań C-H z płaszczyzną C-N=S=N-C.

2.2.2. Wyniki własne.

W roztworach sulfurdiimidy mogą występować w równowadze pomiędzy izomerem asymetrycznym: cis-trans (patrz rys. 6) a symetrycznym, którego konfiguracja nie jest dotychczas ustalona lub wiarogodnie określona.

Celem badań przedstawionych w niniejszym rozdziale jest:

- 1 - rozstrzygnięcie, czy konfiguracja obserwowanego w roztworach izomeru symetrycznego jest cis-cis czy trans-trans.

- 2 - sprawdzenie postulowanej jednorodności konfiguracyjnej zatłoczonych przestrzennie molekuł;
- 3 - oszacowanie wpływu podstawników różniących się znacznie stopniem zawady przestrzennej na strukturę sulfurdiimidów (zarówno konfigurację jak i konformację).

Z uwagi na zachodzący już w temperaturze pokojowej rozkład N,N'-dialkilosulfurdiimidów⁷¹ na związki modelowe wybrałam wyłącznie trwalsze pochodne diarylowe. Aby podczas stopniowego wprowadzania zawady przestrzennej podstawnika mieć możliwość śledzenia ewentualnych zmian w składzie mieszaniny izomerów, badałam podstawione N,N'-diarylosulfurdiimidy, w których Ar oznacza: C₆H₅, 4-CH₃C₆H₄, 2-CH₃C₆H₄ oraz 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂. Do wyznaczania struktury tych związków zastosowałam kilka metod jądrowego rezonansu magnetycznego (¹⁵N, ¹⁴N, ¹H, ¹³C) i spektroskopii optycznej (UV, R, luminescencja). Najwięcej danych dotyczących równowag występujących w arylosulfurdiimidach otrzymałam z pomiarów ¹H NMR i UV wykonanych w szerokim zakresie temperatur odpowiednio od +28°C do -110°C i od +70°C do -129°C. Ponieważ do ustalenia struktury N-sulfinyloamin (podobnie do sulfurdiimidów, analogów SO₂) z powodzeniem zastosowałam wcześniej pomiary ¹⁴N NMR, również w przypadku Ar-N=S=N-Ar badania strukturalne rozpoczęłam od wykorzystania właśnie tej techniki.

2.2.2.a. Charakterystyka spektroskopowa N,N'-diarylosulfurdiimidów w widmach rezonansu magnetycznego jąder azotu.

Tablica 2 przedstawia stałe przesłaniania jąder azotu wszystkich omawianych w tym rozdziale pochodnych. W przypadku

$(C_6H_5N=)_2S$ zamieszczono wyłącznie dane literaturowe. Z porównania stałych przesłania jądrowego azotu w difenylosulfurdiimidzie i w pozostałych pochodnych arylowych widać, że wynik otrzymany z pomiarów ^{15}N NMR dla molekuly $(C_6H_5N=)_2S$ odbiega znacznie od pozostałych. Jest to prawdopodobnie spowodowane rozkładem związku w DMSO, który to rozpuszczalnik niezwykle trudno jest osuszyć.

TABLICA 2. Stałe przesłania jądrowego azotu ^a w Ar-N=S=N-Ar

Nr	Ar	Rozpuszczalnik	Stała przesłania (ppm)
14	2-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₆	84.1 ^b
15	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₆	82.6 ± 3.8 ^c
16	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	C ₆ H ₆	83.2 ^b
17	C ₆ H ₅	Et ₂ O	85.2 ^d
17	C ₆ H ₅	DMSO	119.9 ^e

a - Stałe przesłania jądrowego azotu (^{14}N i ^{15}N) podano względem nitrometanu użytego jako wzorca zewnętrznego. Wzrostowi przesłania odpowiada większa wartość dodatnia inkrementu.

b - Dane z pomiarów ^{15}N NMR.

c - Dane z pomiarów ^{14}N NMR; $\Delta\nu_{1/2} = 1353.6 \pm 70.5$ Hz.

d - Wartość stałej przesłania zaczerpnięta z publikacji ⁷² (^{14}N NMR) i przeliczona względem nitrometanu zgodnie z odnośnikiem ⁴.

e - Wartość stałej przesłania zaczerpnięta z pracy ⁷³ (^{15}N NMR) i przeliczona względem nitrometanu zgodnie z odnośnikiem ⁴.

Analizując dane zawarte w tabelicy 2 warto podkreślić, że stałe

przesłaniań atomu azotu w Ar-N=S=N-Ar (σ_{N} wynosi około 83 ppm) znajdują się blisko zakresu σ_{N} dla Ar-N=S=O (62 do 80 ppm). W jądrowym rezonansie magnetycznym azotu, analogii występujących pomiędzy sulfinyloaminami i sulfurdiimidami jest znacznie więcej.

Np. przechodząc zarówno od $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=O}$ jak i $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=N-C}_6\text{H}_5$ do odpowiednich związków polifluorowanych⁷⁴ obserwuje się wzrost wartości σ_{N} . Ostatnio podano po raz pierwszy w literaturze⁷⁵ stałą przesłaniań atomu azotu w pochodnej alkiłowej. Jest nią

$\text{N,N}'\text{-di-tert-butylsulfurdiimid}$ ($\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-N=})_2\text{S}$, dla którego $\sigma_{\text{N}}(\text{NM})$ równa się 54.9 ppm. Zatem biorąc pod uwagę wielką szerokość skali σ_{N} wynoszącą około 1000 ppm można powiedzieć, że wartość ta jest bardzo zbliżona do stałej przesłaniań (σ_{N}) dla

$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-N=S=O}$ wynoszącej 27 ppm. Warto podkreślić, że sygnał ^{14}N NMR omawianego sulfurdiimidu ($\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-N=})_2\text{S}$ podobnie jak $\text{N-alkilosulfinyloamin}$ występuje w polu o mniejszej indukcji w porównaniu z sygnałami aryłowych pochodnych tych dwóch klas związków.

Również w spektroskopii ^{33}S NMR³⁹ zaobserwowano zbliżone wartości przesunięć chemicznych atomu siarki w omawianych grupach związków. Przytoczone dla $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=O}$, $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-N=S=O}$ oraz $((\text{CH}_3)_3\text{SiN=})_2\text{S}$ i $(\text{CH}_3)_3\text{C-N=S=N-Si}(\text{CH}_3)_3$ wartości δ_{S} względem Cs_2SO_4 wynoszą odpowiednio 261; 257; 299 i 272 ppm. Wydaje się, że przyczyna zbieżności σ_{N} i δ_{S} w sulfinyloaminach i sulfurdiimidach może leżeć w podobnej budowie elektronowej ugrupowania -NSO i -NSN - (patrz wstęp literaturowy). Oba te ugrupowania uważane są za analogi SO_2 . Układ wiązań przy atomie azotu i siarki jest identyczny (płaski, trygonalny) o czym świadczą kąty $\hat{\text{N}}\text{SO}$ i $\hat{\text{N}}\text{SN}$ wynoszące około 120° . W obu klasach związków wiązanie SN jest prawie podwójne, częściowo spolaryzowane z ładunkiem uje-

mnym skupionym na atomie azotu. Oba wiązania π posiadają płaszczyzny węzłowe przechodzące odpowiednio przez ugrupowania NSO i NSN.

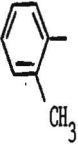
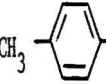
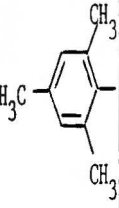
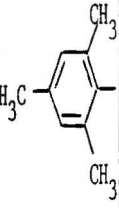
Odrzucając wartość $\delta_N = 119.9$ ppm otrzymaną dla $(C_6H_5-N=)_2S$, widać z analizy danych zawartych w tabelicy 2, że bez względu na stopień zatłoczenia przestrzennego aryłowego podstawnika stałe przesłaniania azotu w sulfurdiimidach są właściwie takie same. Wynikałoby stąd, że albo badane związki występują w postaci mieszaniny izomerów o podobnym składzie, przy czym obserwowany sygnał byłby uśredniony dynamicznie, bądź też, że parametr przesunięcia chemicznego jądra azotu jest w związkach tych mało wrażliwy na zmiany struktury. Jak wykażę później za pomocą 1H NMR i UV, zachodzi tu ta druga ewentualność. W przypadku N,N'-diarylosulfurdiimidów metoda ^{14}N i ^{15}N NMR okazała się nieprzydatna w badaniach strukturalnych.

2.2.2.b. Charakterystyka N,N'-diarylosulfurdiimidów w spektroskopii 1H i ^{13}C NMR.

Jak już wspomniałam, najistotniejszych danych dotyczących równowag konfiguracyjnych występujących w arylosulfurdiimidach dostarczyły mi ⁷⁶ pomiary 1H NMR wykonane w przedziale temperaturze od $+28^\circ C$ do $-110^\circ C$, a więc w znacznie szerszym zakresie niż w cytowanej pracy ⁵⁷.

W tabelicy 3 przedstawiłam przesunięcia chemiczne protonów N,N'-diarylosulfurdiimidów, zmierzone w skrajnych temperaturach. Z analizy danych zawartych w tej tabelicy widać, że we wszystkich przypadkach, łącznie z zatłoczoną przestrzennie pochodną mezyty-

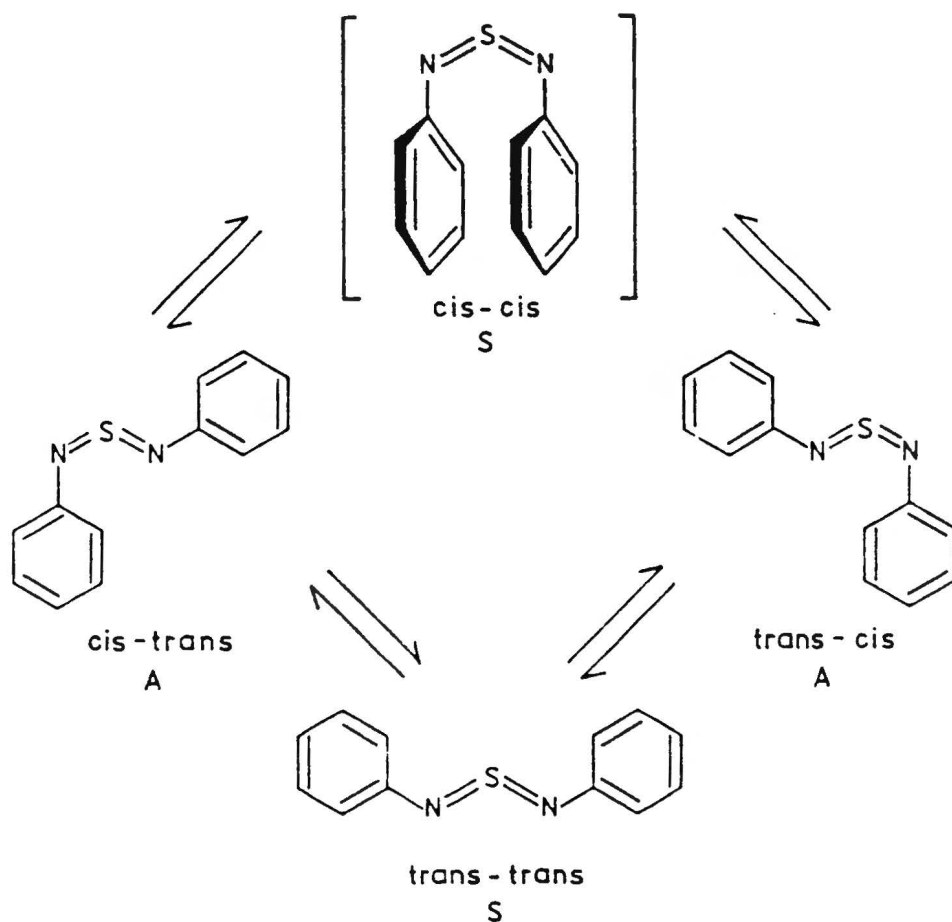
Tablica 3. Przesunięcia chemiczne w Ar-N=S=N-Ar^a (¹H NMR, względem TMS w CS₂/CH₂Cl₂).

Nr	Podstawnik	Populacja izomerów ^b	T (°C)	Protony aromatyczne						CH ₃	
				2,6-cis	2,6-trans	3,5-cis	3,5-trans	4-cis	4-trans	cis	trans
14		A(sym) 76%	28	7.38 - 7.20 (m.)		← 7.11 - 6.85 (m.) →				2.24	
		S(y) 24%	-110			← 7.63 - 6.60 (m. v. br.) →				2.37	2.23
15		A 88%	28	7.28		6.99				2.30	
		S 12%	-110	7.97	6.81	7.04	7.02			2.33	2.30
16		A 28%	28			6.51				2.10 para	
		S 72%	-110							1.93 orto	
16		A 15%				6.76 (br.)	6.67 (br.)			2.03 para	
		S 85%						6.36		(v.br.)	1.86 orto
										(v.br.)	

a Asymetryczny izomer oznaczono - A, symetryczny - S. Jako wzorca szerokości połowkowej sygnałów użyto CH₂Cl₂ w stosunku molowym do sulfurdiimidów wynoszącym 1.0 + 1.5

b Z integracji sygnałów w widmach zarejestrowanych w obniżonych temperaturach około -100°C wyznaczono stosunek molowy A:S. Odpowiednią populację izomerów dla temperatury pokojowej oszacowano z zależności $T_1 \lg K_1 = T_2 \lg K_2$ gdzie: T oznacza temperaturę w °K a K stałą równowagi przemiany konfiguracyjnej.

lową $\text{Ar} = 2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ w temperaturze -110°C zaobserwowano dobrze rozseparowane sygnały pochodzące od dwóch izomerów: asymetrycznego cis-trans (ct) i symetrycznego, który jak zostanie później wykazane posiada strukturę trans-trans (tt). W temperaturach pośrednich obserwowano najpierw wymrożenie równowagi dynamicznej $\text{ct} \rightleftharpoons \text{tc}$ a dopiero podczas dalszego ochładzania próbki spowolnienie procesu $\text{ct} \rightleftharpoons \text{tt}$. Zaproponowany schemat przemian zachodzących w arylo-sulfurdiimidach przedstawia rysunek 8.



Rys. 8. Proponowany schemat procesów izomeryzacji w cząsteczkach $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=N-C}_6\text{H}_5$.

Do temperatury -110°C w widmach protonowych nie zaobserwowałam

zmian wskazujących na zahamowanie rotacji pierścieni aromatycznych wokół wiązania C-N. Wyodrębnianie się w obniżonych temperaturach, sygnałów pochodzących od symetrycznego izomeru najwyraźniej mogłam zaobserwować:

w grupie 2-CH₃ gdy Ar = 2-CH₃C₆H₄
na atomach 2-H gdy Ar = 4-CH₃C₆H₄
na atomach 3-H gdy Ar = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂.

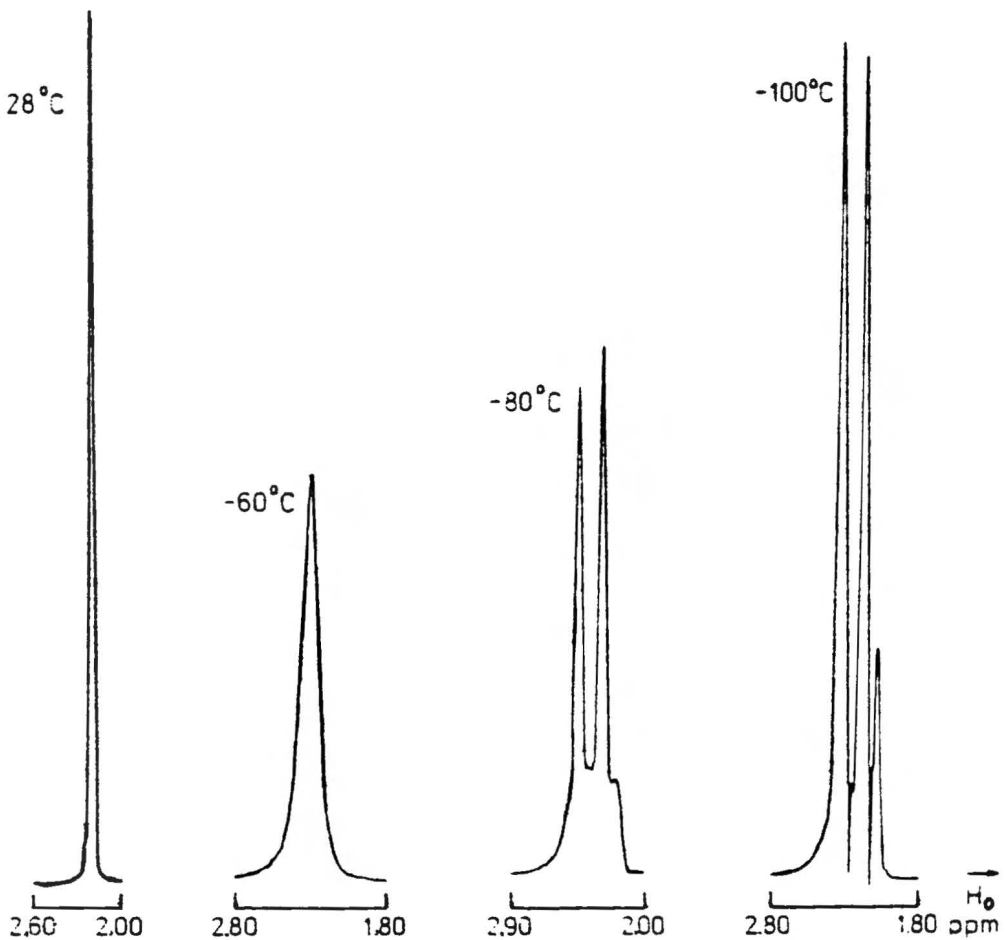
Przypisania sygnałów protonom alifatycznym i aromatycznym należącym do fragmentu cząsteczki o konfiguracji cis i trans izomeru asymetrycznego ct i fragmentów o konfiguracji trans izomeru symetrycznego tt dokonano na podstawie:

- 1 - analizy multipletowości i stosunków integralnych intensywności sygnałów;
- 2 - zaobserwowania faktu, że sygnały PMR protonów aromatycznych i podstawników metylowych znajdujących się w pozycji 2- tzn. orto, wraz z obniżeniem temperatury zaczynały poszerzać się wcześniej od pozostałych;
- 3 - porównania protonowych przesunięć chemicznych w arylosulfurdiimidach z odpowiednimi wartościami δ dla arylosulfinyloamin Ar-N=S=O (Ar: C₆H₅, 2-CH₃C₆H₄, 3-CH₃C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄), o których wiadomo, że występują wyłącznie w konfiguracji cis.

W przypadku Ar-N=S=O zaobserwowano, że sygnały pochodzące od orto H i orto CH₃ są silniej odsłaniane niż analogiczne sygnały pochodzące od meta i para H oraz meta i para CH₃. Na tej podstawie w arylosulfurdiimidach ze spowolnioną równowagą ct \rightleftharpoons tc sygnały 2-H i 2-CH₃ asymetrycznych izomerów ct znajdujące się w polu o najniższym natężeniu przypisano fragmentowi cząsteczki o konfiguracji cis a od-

powiednie sygnały leżące w silniejszym polu H_0 przypisano fragmentowi o konfiguracji trans.

Na podstawie powyższych przesłanek, omawianie pomiarów metodą 1H NMR rozpocznę od związku 14 $(2-CH_3C_6H_4N=)_2S$, dla którego to, część alifatyczną widm przedstawia dodatkowo rysunek 9.

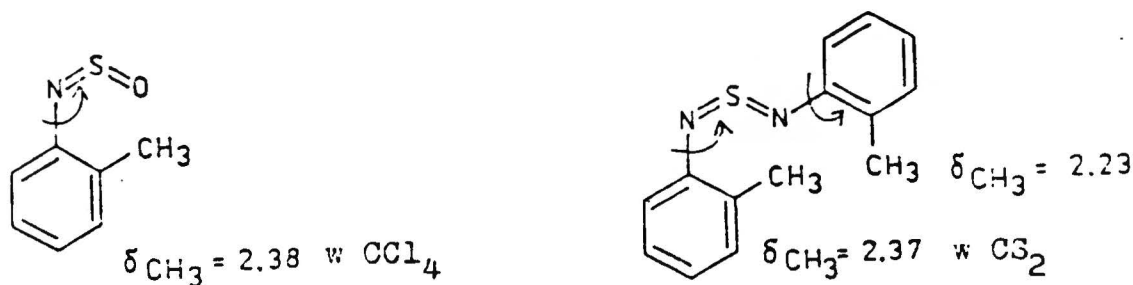


Rys. 9. Widma 1H NMR $(2-CH_3C_6H_4-N=)_2S$ zarejestrowane w różnych temperaturach (część alifatyczna, 100 MHz, CS_2 , $5 \times 10^{-1} M/l$).

Z rysunku 9 i analizy danych zwartych w tablicy 3 widać, że w temperaturze pokojowej sygnał grupy metylowej będący singletem, wy-

stępującym przy $\delta = 2.24$ ppm w temperaturze -110°C rozszczepia się na trzy sygnały. W temperaturach pośrednich: w -60°C obserwujemy znaczne poszerzenie pierwotnego sygnału 2- CH_3 , w -70°C szeroki sygnał zaczyna dzielić się na dwa a w -80°C w kierunku silnego pola H_0 wyłania się trzeci pik. Dwa sygnały o jednakowej intensywności znajdującej się przy $\delta = 2.37$ i 2.23 ppm przypisuje asymetrycznej formie ct a występujący przy $\delta = 2.13$ ppm, o niewielkiej intensywności singlet, izomerowi symetrycznemu.

Rozróżnienia pomiędzy sygnałami 2- CH_3 należącymi do fragmentu molekuly o konfiguracji cis lub trans asymetrycznego, izomeru ct dokonałam przez porównanie przesunięć chemicznych grupy metylowej w sulfurdiimidzie (ze spowolnionym procesem ct \rightleftharpoons tc) i w odpowiedniej N-sulfinyloanilinie. Zostało to zobrazowane rysunkiem 10.

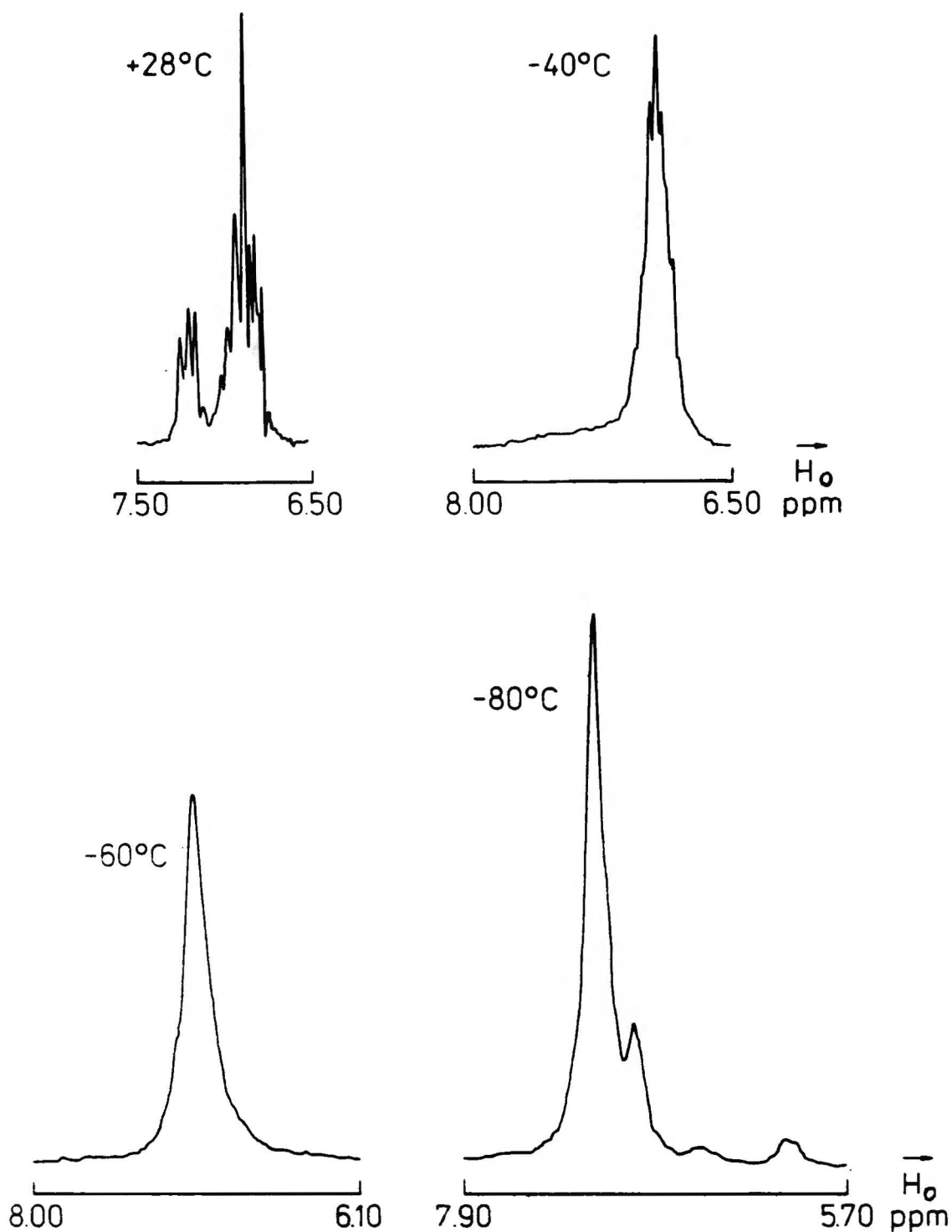


Rys. 10. Porównanie przesunięć chemicznych protonów podstawnika metylowego w 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$ i $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$.

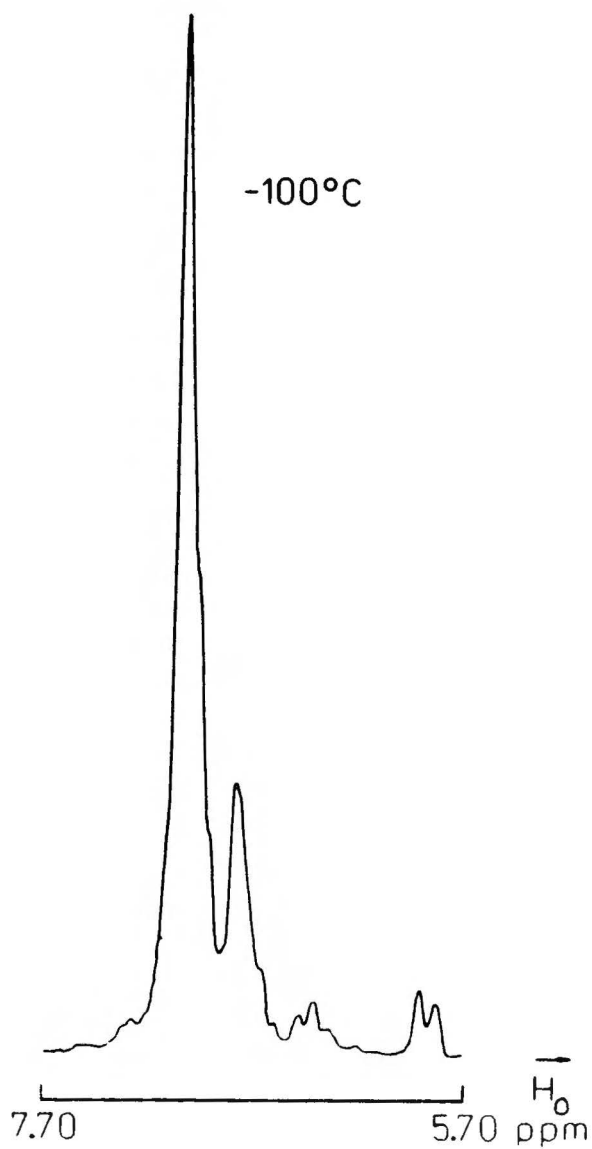
Zatem sygnał 2- CH_3 znajdujący się przy $\delta = 2.37$ przypisuje fragmentowi o konfiguracji cis z izomeru ct, a odpowiadający mu singlet ($\delta = 2.23$), występujący w polu o wyższym natężeniu fragmentowi o konfiguracji trans. Fakt, że po wymrożeniu w temperaturze około -90°C równowagi $A \rightleftharpoons S$ pomiędzy izomerem asymetrycznym

i symetrycznym, wyodrębniony trzeci sygnał pochodzący od grupy 2-CH₃ izomeru symetrycznego S, znajduje się w polu H₀ o wyższym natężeniu niż odpowiedni sygnał formy ct pochodzący zarówno od fragmentu o konfiguracji cis jak i trans wskazuje na to, że izomer symetryczny ma strukturę trans-trans tt a nie cis-cis cc.

Wyodrębnianie się, w obniżonych temperaturach sygnałów pochodzących od symetrycznego izomeru tt mniej wyraźnie niż w przypadku protonów grupy 2-CH₃ zaobserwowałam również na protonach aromatycznych. Rysunki 11 i 11a przedstawiają widma ¹H NMR części aromatycznej związku 14, zarejestrowane w różnych temperaturach: +28°C, -40°C, -60°C, -80°C i -100°C. W temperaturze pokojowej multiplet położony ~ 7.29 ppm przypisałam protonom 6-H. Wskazują na to dwie przesłanki: integralna intensywność sygnału oraz fakt, że wraz z obniżaniem temperatury właśnie ten sygnał zaczynał poszerzać się najwcześniej. W temperaturze -60°C zamiast dwu multipletów obserwujemy jeden szeroki sygnał, dla którego w -80°C zaczyna pojawiać się struktura subtelna, a oprócz tego, w kierunku silniejszego pola H₀ wyłaniają się 2 multiplety o δ ~ 6.0 i 6.5 ppm. Te dwa mało intensywne sygnały, analogicznie jak w przypadku protonów grupy 2-CH₃, przypisuję protonom należącym do izomeru symetrycznego tt. Widoczny w temperaturze -100°C mało intensywny dublet występujący przy δ = 5.92 ppm, ze względu na multipletowość i analogię do kierunku przesunięć chemicznych protonów z grupy 2-CH₃, przypisuję atomom 6-H z izomeru tt. Wskazuje na to również wartość stałej sprzężenia J=7.5 Hz, charakterystyczna dla oddziaływań poprzez 3 wiązania. Na strukturę trans-trans izomeru symetrycznego wskazuje również porównanie przesunięć chemicznych protonów znajdujących się w pozycji 2,6-(orto) z protonami w po-



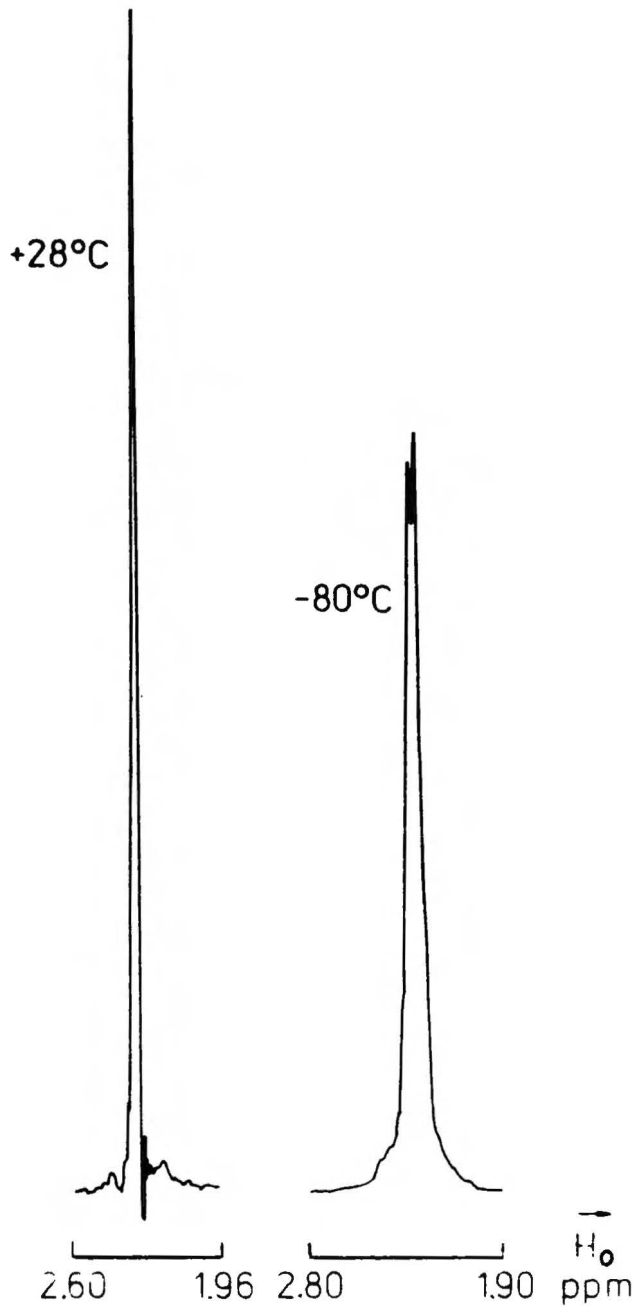
Rys. 11. Widma ^1H NMR $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ zarejestrowane w różnych temperaturach (część aromatyczna, 100 MHz, CS_2 , 5×10^{-1} M/l).



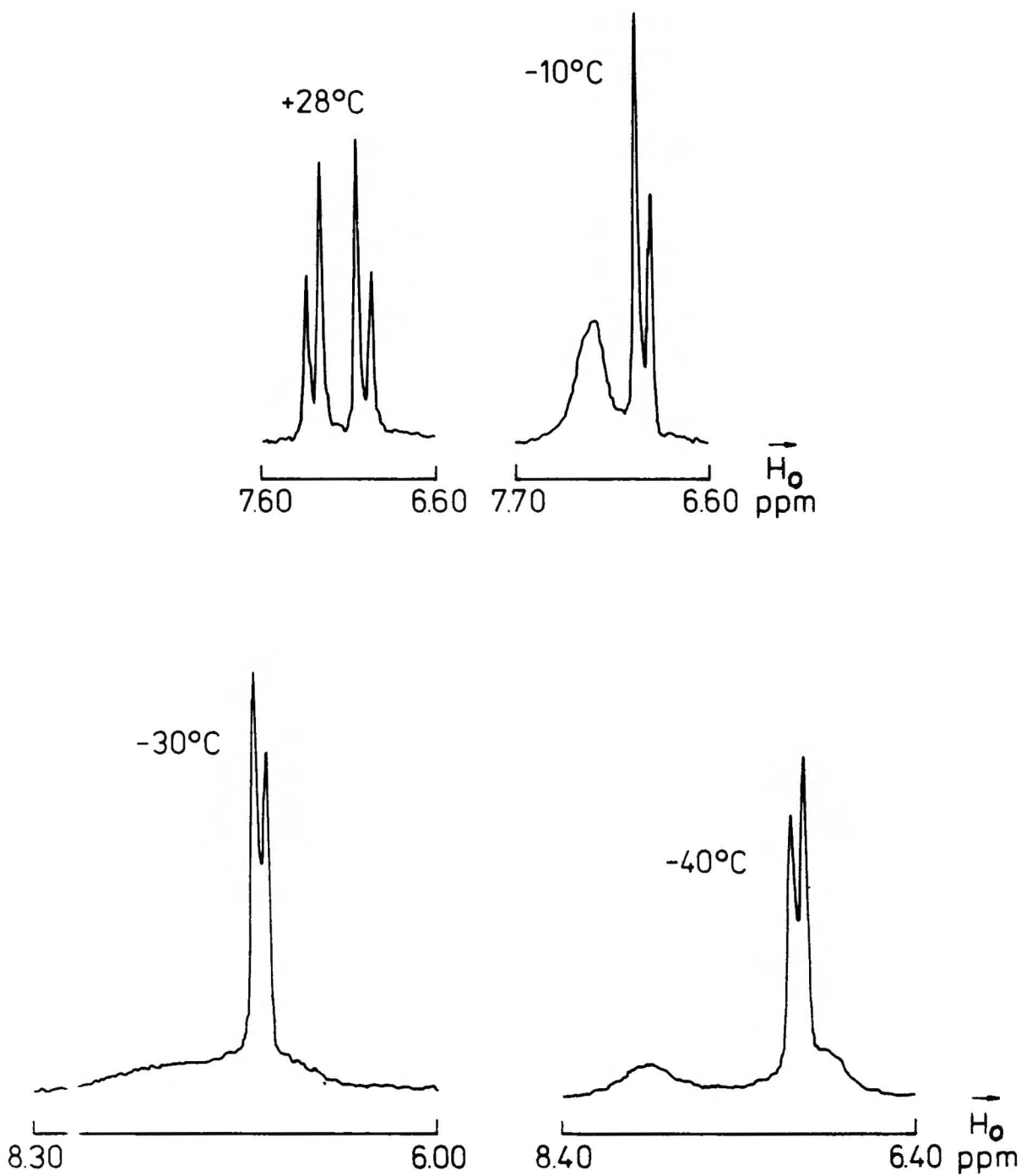
Rys. 11a. Widmo ^1H NMR $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ zarejestrowane w -100°C
(część aromatyczna, 100 MHz, CS_2 , 5×10^{-1} M/l).

zycjach 3,5-(meta) i 4-(para) w N-sulfinyloanilinach i $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$. W Ar-N=S=O , gdzie Ar oznacza: C_6H_5 , $2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ i $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ przesunięcia chemiczne protonów aromatycznych (w CCl_4) znajdujących się w pozycjach 2,6- wynoszą odpowiednio: 7.88, 8.36, ~ 7.76 i 7.82 ppm. Natomiast przesunięcia chemiczne protonów w pozycjach 3,5- i 4- leżą w zakresie 7.36 do 7.20 ppm. Jak już wspomniałam wcześniej, w N-sulfinyloaminach, o ustalonej (patrz rozdział 2.1.b) konfiguracji cis, protony orto są silnie odsłaniane w porównaniu z protonami meta i para. Fakt, że w izomerze symetrycznym, pochodnej $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ protony orto są silniej przesłaniane w porównaniu z protonami meta i para, wskazuje na konfigurację trans-trans a nie cis-cis izomeru symetrycznego.

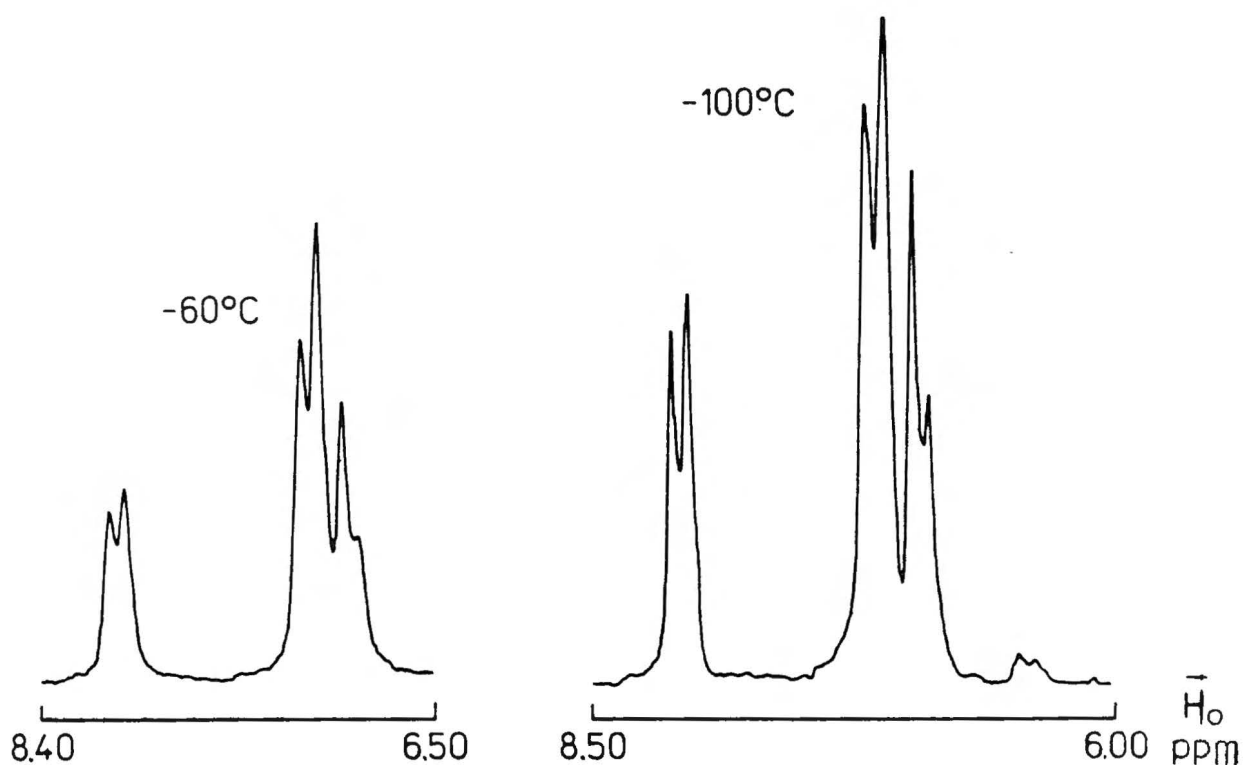
W przeciwieństwie do $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ w związku 15 tzn. $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ wraz z obniżaniem temperatury na podstawie analizy sygnałów PMR grupy 4-CH_3 można było zaobserwować jedynie wymrożenie równowagi pomiędzy formami cis-trans \rightleftharpoons trans-cis. Dobrze widoczne, w temperaturze -80°C rozszczepienie pierwotnego sygnału grupy metylowej (singlet, $\delta = 2.30$ ppm) na dwa sygnały o porównywalnych intensywnościach przedstawia rysunek 12. Przez analogię do związku 14 sygnały znajdujące się przy $\delta = 2.33$ i 2.30 ppm, a pochodzące od izomeru ct, przypisano grupom 4-CH_3 , należącym odpowiednio do fragmentu molekuly o konfiguracji cis i trans. W przypadku związku 15 znacznie więcej danych dostarczyło śledzenie w obniżonych temperaturach, zmian sygnałów protonów aromatycznych a w szczególności 2,6-H (patrz rys. 13 i 13a). W temperaturze pokojowej sygnały protonów aromatycznych dają w widmie PMR kwartet (układ spinowy AA'BB'), którego środek znajduje się przy $\delta = 7.14$ ppm. Przez analogię do związku 14 bardzo szybko po-



Rys. 12. Widmo ¹H NMR (4-CH₃C₆H₄-N=)₂S zarejestrowane w różnych temperaturach (część alifatyczna, 100 MHz, CS₂, 5x10⁻¹ M/l).



Rys. 13. Widma ^1H NMR $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ zarejestrowane w różnych temperaturach (część aromatyczna, 100 MHz, CS_2 , 5×10^{-1} M/l).



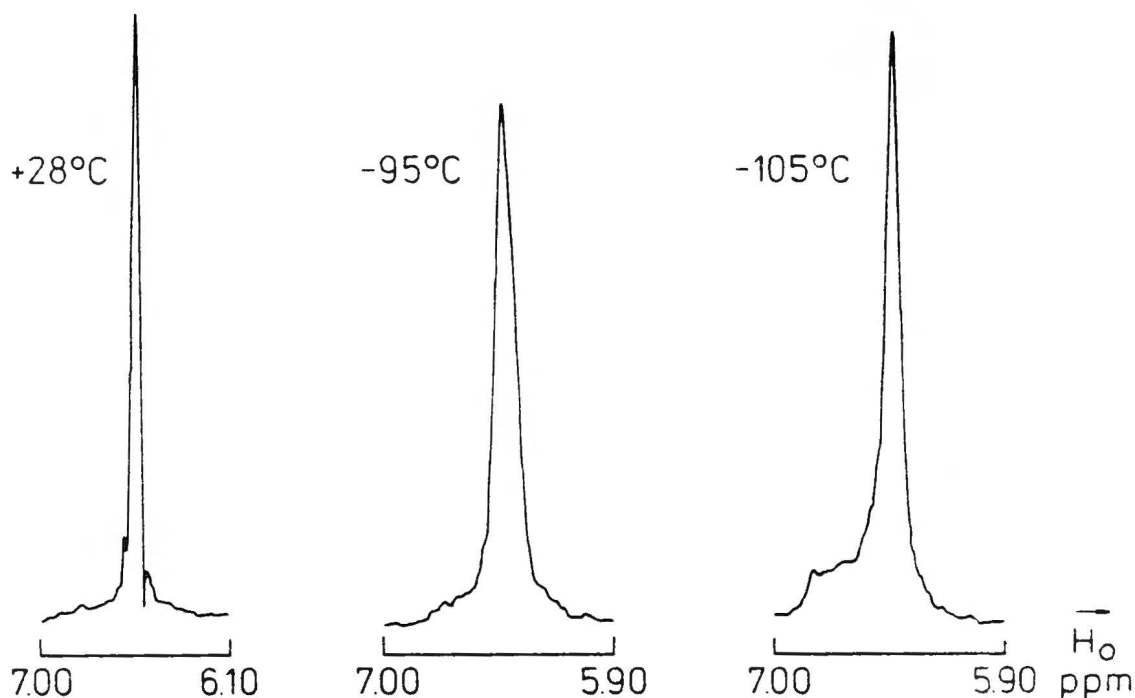
Rys. 13a. Widma ¹H NMR (4-CH₃C₆H₄-N=)₂S zarejestrowane w -60°C i -100°C (część aromatyczna, 100 MHz, CS₂, 5x10⁻¹ M/l).

szerzającą się parę sygnałów znajdującą się w słabszym polu H₀, przypisano protonom orto, a odpowiednie sygnały obecne w silniejszym polu H₀ protonom meta. Sygnały przypisane 2,6-H były już znacznie poszerzone w -10°C, a w -40°C z pierwotnej pary sygnałów (δ̃ = 7.28 ppm) wyodrębniły się dwa nowe, szerokie sygnały, występujące przy δ̃ ~ 7.9 i 6.9 ppm. W -50°C zaczęły wyostrzać się, a w -60°C uwidoczniła się ich struktura subtelna: zaobserwowałam dwie nowe pary sygnałów w zakresie 7.97 i 6.83 ppm. Warto zauważyć, że do temperatury -60°C para sygnałów pochodząca od protonów meta (δ̃ ~ 7.0 ppm) właściwie nie ulegała zmianom. Dopiero poniżej -70°C można było zauważyć niewielkie rozszczepienie (rzędu 0.02) ppm obu sygnałów należących do 3,5-H. Zaobserwowane powyższe zmiany w widmach

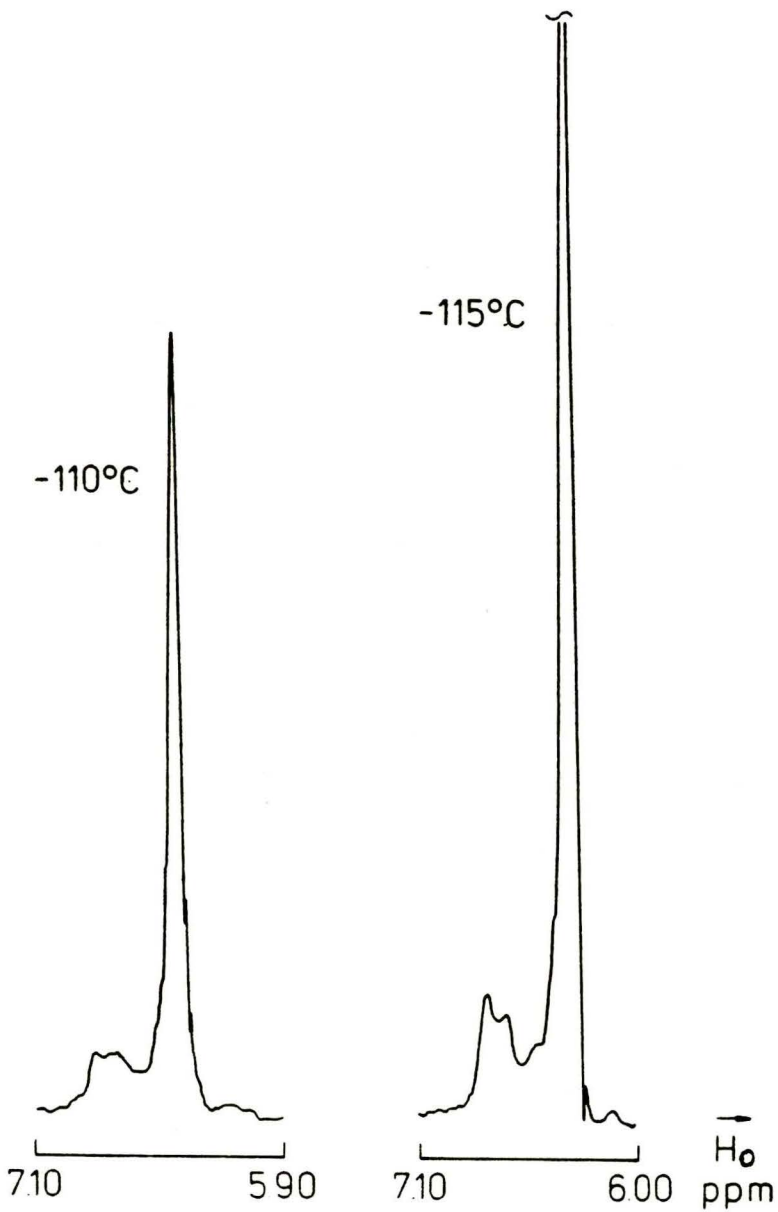
PMR (części aromatycznej) związku 15 świadczą o wymroźeniu równowagi cis-trans \rightleftharpoons trans-cis. Poniżej temperatury -70°C , można było śledzić spowolnienie przemiany konfiguracyjnej pomiędzy izomerem asymetrycznym i symetrycznym. Świadczy o tym wyodrębnienie się nowego, słabego sygnału ($\delta = 6.3$ ppm), w przybliżeniu dubletu, o stałej sprzężenia $J = 7.5$ Hz. Te nowe sygnały, przez analogię do związku 14, przypisuję symetrycznemu izomerowi trans-trans. W publikacji ⁵⁷, w której dla $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ wykonano pomiary w PMR, w zakresie od temperatury pokojowej do -70°C (w CDCl_3) i do -76°C (w C_7D_8), również zidentyfikowano izomer asymetryczny (dominujący) i symetryczny. Powtórzyłam pomiary związku 15 w CS_2 i w szerszym zakresie temperatur dla celów porównawczych z $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$.

Trzeci z badanych sulfurdiimidów $(2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-N=})_2\text{S}$ posiada cztery grupy metylowe w pozycji orto i dwie w para. W temperaturze pokojowej sygnały pochodzące od odpowiednich grup CH_3 są singletami znajdującymi się przy $\delta = 1.93$ dla $2,6\text{-CH}_3$ i przy $\delta = 2.10$ dla 4-CH_3 . W temperaturze poniżej -90°C , oba sygnały poszerzają się, ale nierównomiernie. W widmach zarejestrowanych w -110°C , po stronie słabego pola H_0 , można było zaobserwować przegięcie, z którego w niższych temperaturach prawdopodobnie wyłoniłby się sygnał grup metylowych, należących do drugiego, mniej stabilnego izomeru. Na podstawie analizy położenia sygnałów w widmach PMR związku 14 i 15, należy oczekiwać, że tym mniej uprzywilejowanym izomerem były w przypadku pochodnej mezytylowej asymetryczny cis-trans. Przede wszystkim niejednorodność konfiguracyjną związku 16 zaobserwowałam w widmach PMR zarejestrowanych w temperaturach poniżej -90°C , na sygnale (singlet) pochodzącym od 3,5-H- (patrz rys. 14 i 14a).

W -95°C jest już on znacznie poszerzony, a w -105°C po stronie słabszego pola H_0 wyraźnie wyodrębnia się nowy sygnał o niskiej intensywności, należący do mniej stabilnej struktury. Pojawienie się tego pikę świadczy o wymrożeniu w temperaturze około -105°C równowagi pomiędzy izomerem symetrycznym i asymetrycznym. Ponieważ sygnały 3,5-H (o niskiej intensywności) pochodzące od izomeru asymetrycznego, znajdują się w niższym polu H_0 niż należące do symetrycznego, przez analogię do związku 14 i 15, intensywny singlet należy przypisać izomerowi symetrycznemu o konfiguracji trans-trans. Powyższe przypisanie potwierdza zaobserwowane w -110°C i jeszcze wyraźniej w -115°C rozszczepianie się tego nowego sygnału o niskim



Rys. 14. Widma ^1H NMR $(2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{N}=\text{N})_2\text{S}$ zarejestrowane w różnych temperaturach (część aromatyczna, 100 MHz, CS_2 , 5×10^{-1} M/l).



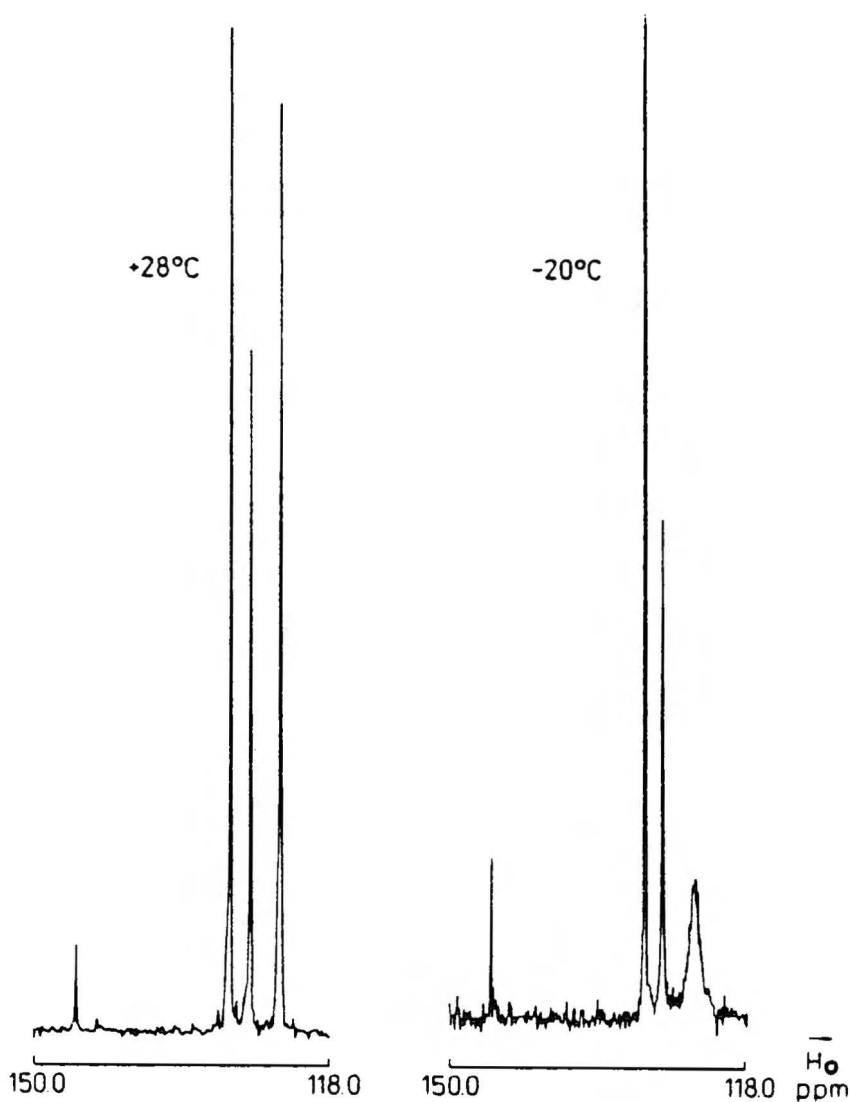
Rys. 14a. Widma ^1H NMR $(2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-\text{N}=\text{N})_2\text{S}$ zarejestrowane w różnych temperaturach (część aromatyczna, 100 MHz, CS_2 , 5×10^{-1} M/l).

natężeniu na dwa (występujące przy $\delta \sim 6.76$ i 6.67 ppm), w przybliżeniu o porównywalnych intensywnościach. Świadczy to o spowolnieniu przemiany pomiędzy formami asymetrycznymi $\text{cis-trans} \rightleftharpoons \text{trans-cis}$ i jest jeszcze jednym dowodem na to, że pojawiające się w polu o niskim natężeniu sygnały należą do izomeru asymetrycznego ct.

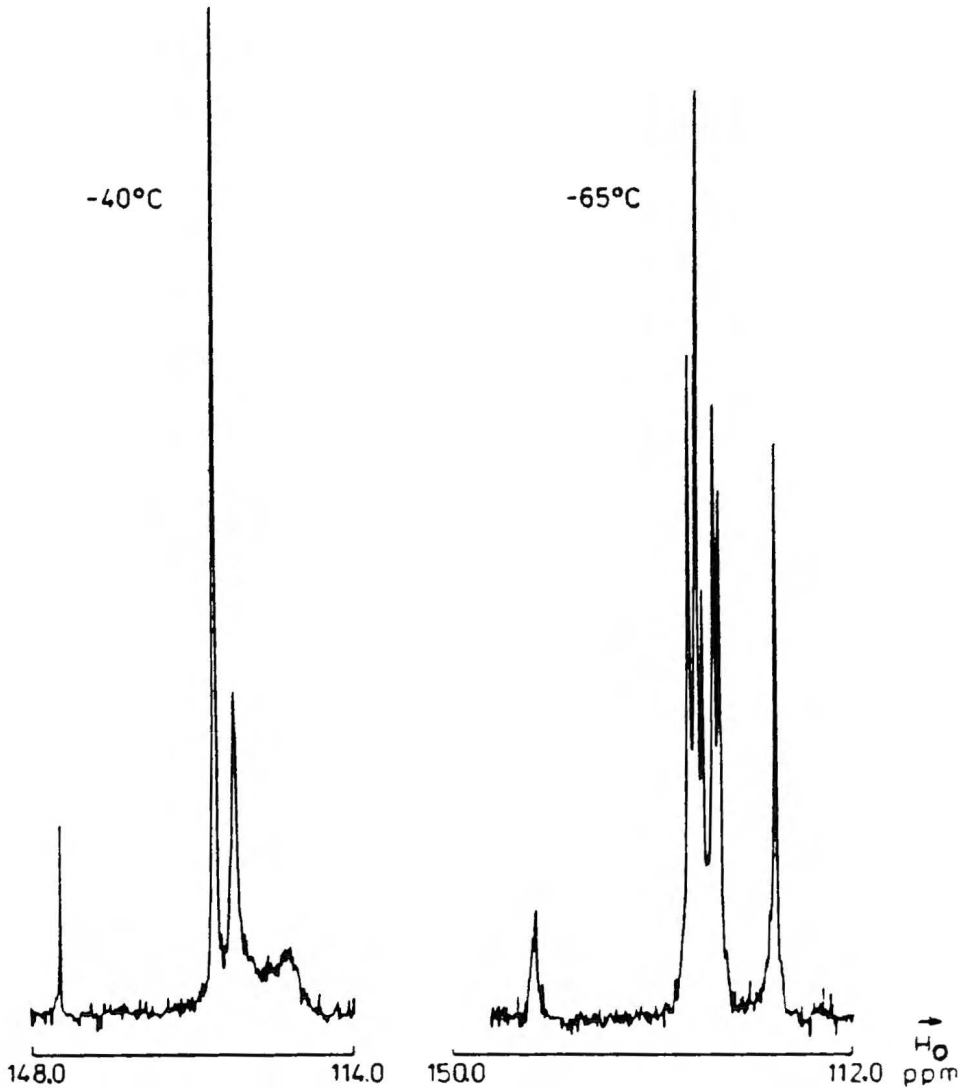
Na podstawie poprzednio⁵⁸ wykonanych dla tego związku pomiarów PMR, w zakresie temperatur od pokojowej do -70°C w CDCl_3 i do -72°C w C_7D_8 , stwierdzono obecność tylko jednego symetrycznego izomeru. Widać stąd, że badania temperaturowe w ^1H NMR są odpowiednią techniką służącą do śledzenia równowag konfiguracyjnych w $\text{N,N}'$ -diarylosulfurdiimidach pod warunkiem, że zostaną przeprowadzone w odpowiednio szerokim zakresie temperatur.

Ponieważ widmo PMR pochodnej fenylovej $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=N-C}_6\text{H}_5$ przedstawiało skomplikowany multiplet, równowagę konfiguracyjną w tym związku śledziłam za pomocą pomiarów w ^{13}C NMR, wykonanych w zakresie od $+28^\circ\text{C}$ do -65°C . W temperaturze pokojowej widoczne były cztery sygnały, które przypisałam analogicznie jak w publikacji⁷⁷. Przesunięcia chemiczne odpowiednich atomów węgla w CS_2 wynoszą dla $\text{C}_{2,6}$ 123.2, dla $\text{C}_{3,5}$ 128.6, dla C_4 126.5 oraz dla C_1 145.5 ppm. Zauważyłam, że wraz z obniżeniem temperatury (patrz rys. 15 i 15a) najszybciej ulegał poszerzeniu sygnał należący do $\text{C}_{2,6}$ ($\sim 0^\circ\text{C}$), następnie do C_4 ($\sim -40^\circ\text{C}$) i $\text{C}_{3,5}$ ($\sim -50^\circ\text{C}$), a dopiero w temperaturze -60°C sygnał należący do C_1 . Zatem wartość przesunięcia chemicznego atomu węgla w pozycji orto w metodzie ^{13}C NMR podobnie jak atomu H w PMR, okazała się być najbardziej czuła na przesunięcie równowagi konfiguracyjnej. W temperaturze -65°C zaobserwowałam wymrożenie przemiany $\text{ct} \rightleftharpoons \text{tc}$, szczególnie dobrze widoczne na rozseparowanych sygnałach $\text{C}_{2,6}$ (orto), należących do

fragmentu cząsteczki o konfiguracji cis i trans izomeru ct. Widmo w temperaturze -65°C wygląda w sposób następujący: dwa sygnały należące do atomów węgla $\text{C}_{2,6}$ przy $\delta = 120.0$ i 126.5 ppm, dwa sygnały należące do atomów węgla C_4 przy $\delta = 125.9$ i 127.7 ppm, dwa sy-



Rys. 15. Widma ^{13}C NMR $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=N-C}_6\text{H}_5$ zarejestrowane w różnych temperaturach (90 MHz, CS_2 , 7×10^{-1} M/l).



Rys. 15a. Widma ^{13}C NMR $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=N-C}_6\text{H}_5$ zarejestrowane w różnych temperaturach (90 MHz, CS_2 , 7×10^{-1} M/l).

nały należące do atomów węgla $\text{C}_{3,5}$ przy $\delta = 128.4$ i 129.2 ppm oraz znacznie poszerzony sygnał przy $\delta = 145.2$ ppm pochodzący od węgla C_1 bezpośrednio związanego z atomem azotu. Z uwagi na niedostępność pomiarów w temperaturach niższych niż -65°C , nie można było zaobserwować wymrożenia przejścia $\underline{ct} \rightleftharpoons \underline{tt}$. Pomimo tego, porównanie intensywności rozseparowanych w -65°C sygnałów ^{13}C NMR

pozwała przypuszczać, że niewyodrębnione sygnały pochodzące od izomeru symetrycznego są nadal uśrednione z sygnałami pierścienia należącego do części trans pochodnej asymetrycznej oraz, że dominującym izomerem w tym związku jest również izomer asymetryczny ct. Zostało to potwierdzone badaniami metodą UV, opisanymi w dalszej części pracy.

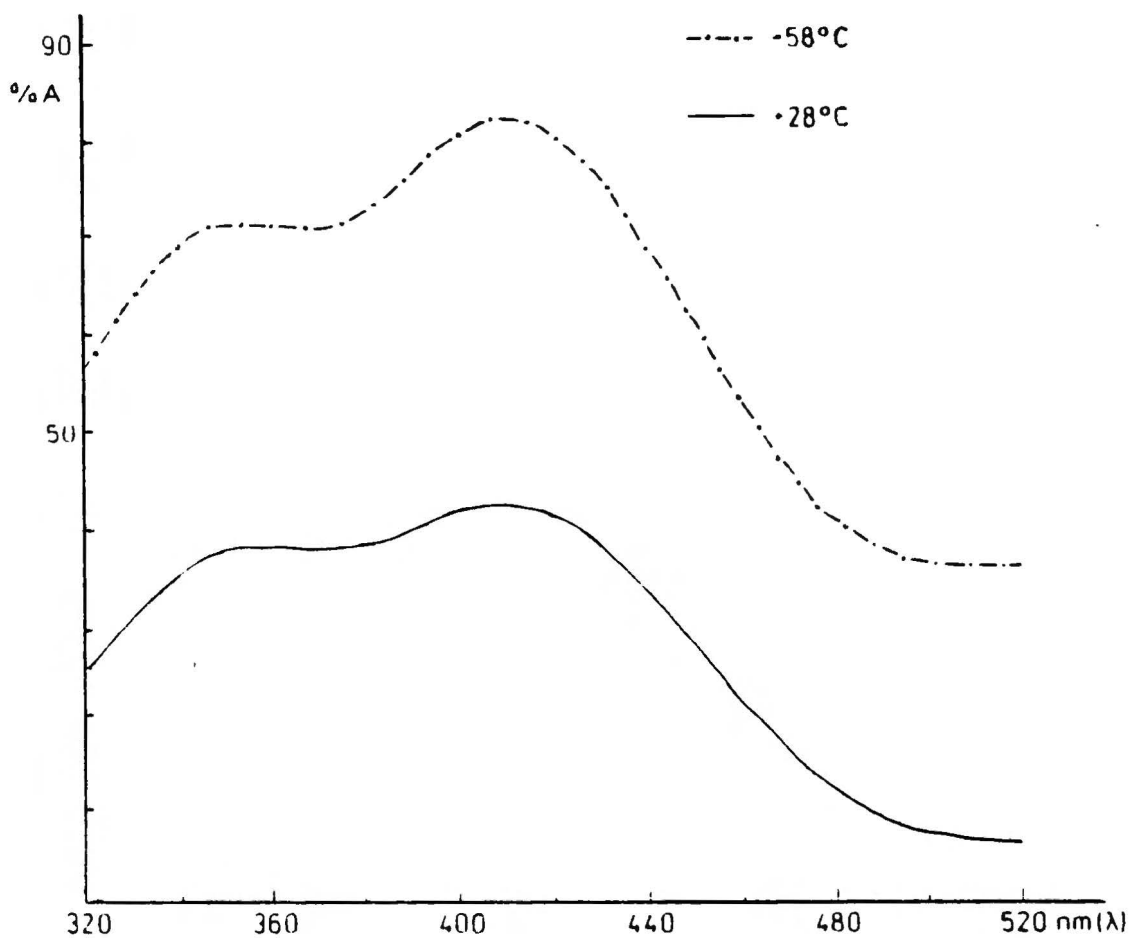
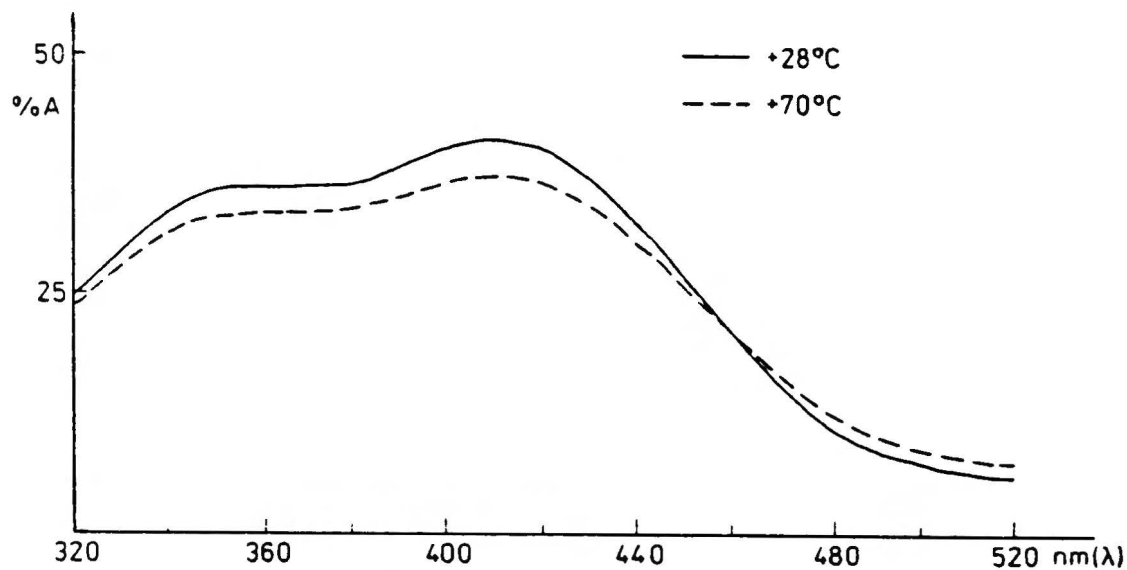
Na większą o $16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ stabilność izomeru asymetrycznego w N,N'-difenylosulfurdiimidzie wskazują również obliczenia przeprowadzone metodą CNDO/S. Przy założeniu planarnej struktury rozpatrywanego związku otrzymano następujące wartości całkowitej energii (wyrażone w jednostkach atomowych): -120.094912 i -120.068014 odpowiednio dla izomeru cis-trans i trans-trans.

Reasumując, przedstawione powyżej badania strukturalne diarylosulfurdiimidów za pomocą pomiarów ^1H i ^{13}C NMR przeprowadzonych w obniżonych temperaturach na podkreślenie zasługują następujące fakty:

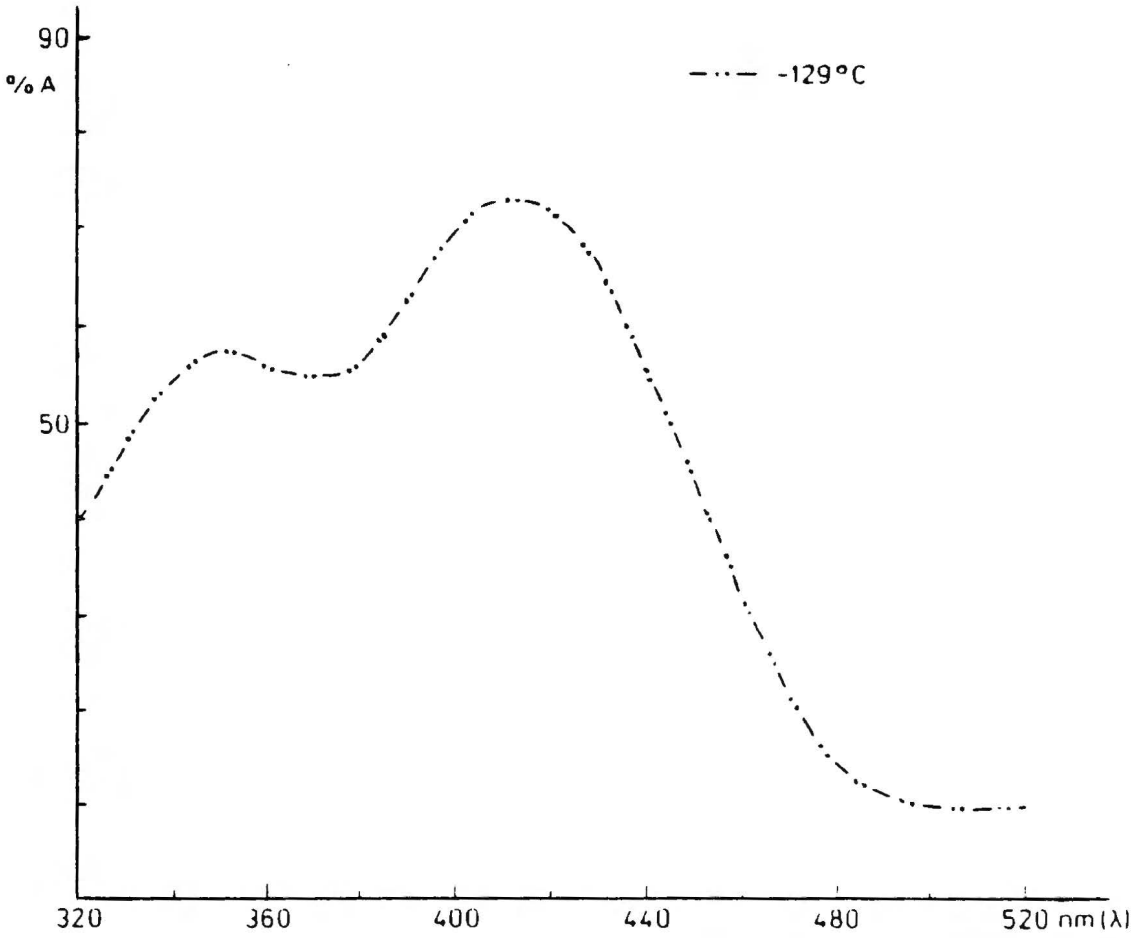
- 1 - udowodniono, że bez względu na stopień zatłoczenia przestrzennego omawiane związki nie są jednorodnie konfiguracyjnie;
- 2 - wykazano, że dominującym izomerem jest asymetryczny ct, a w miarę zwiększania zawady przestrzennej równowaga przesuwa się w stronę struktury symetrycznej tt. Procentowa zawartość (tablica 3) izomeru tt w $+28^\circ\text{C}$ wynosi 12% dla $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$, 24% dla $(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ a dla zatłoczonej przestrzennie pochodnej mezytylowej aż 72%;
- 3 - sygnały ^1H i ^{13}C NMR atomów lub grup metylowych znajdujących się w pozycji 2- (orto) są czułą sondą zmian populacji izomerów występujących w arylosulfurdiimidach.

2.2.2.c. Charakterystyka N,N'-diarylosulfurdiimidów w widmach elektronowych: UV i luminescencyjnych.

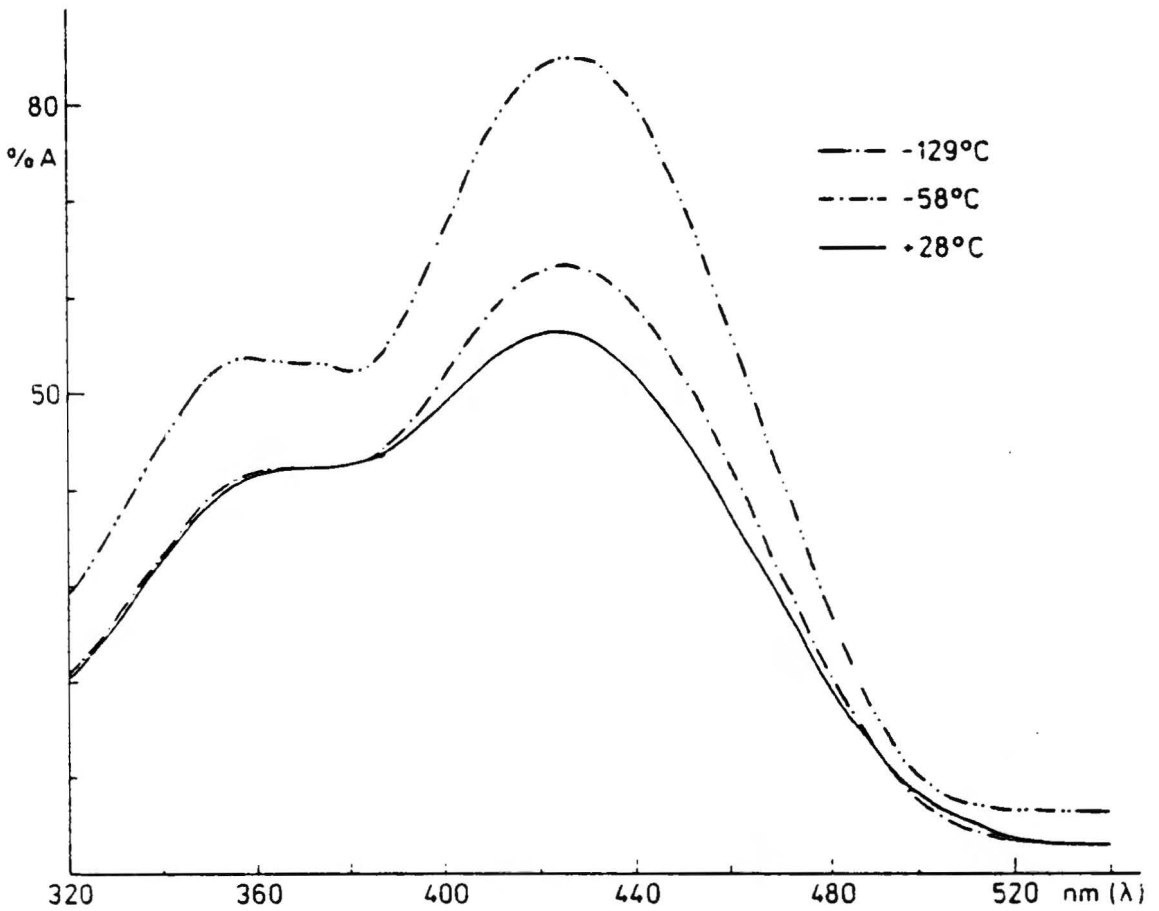
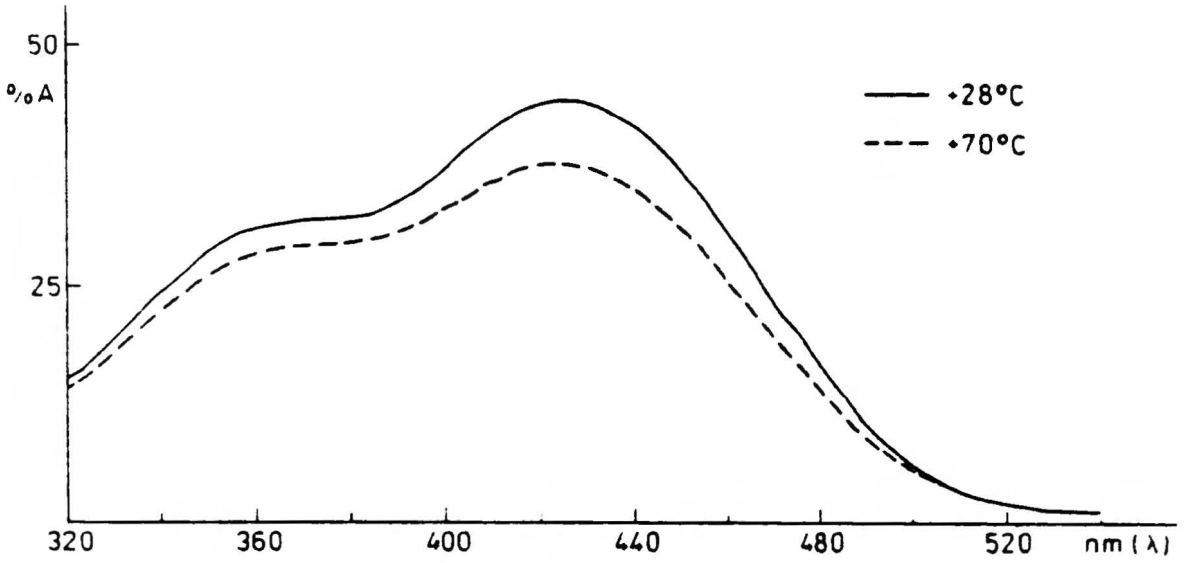
Oprócz wyżej przedstawionych technik ^1H i ^{13}C NMR, zastosowałam do śledzenia w roztworach równowag występujących pomiędzy izomerami sulfurdiimidów badania w nadfiolecie wykonane w szerokim zakresie temperatur: od $+70^\circ\text{C}$ do -129°C . Pomiarzy w UV pozwoliły również na oszacowanie wpływu stopniowo zwiększającej się zawady przestrzennej podstawników na konformację wokół wiązań C-N. Zakres długofalowy widm UV wszystkich omawianych N,N'-diarylosulfurdiimidów przedstawiają rysunki od numeru 16 do 19. Widać na nich dwa pasma absorpcji fragmentu N=S=N, znajdujące się w zakresie około 350 do 370 nm oraz około 410 do 430 nm. Ponieważ we wszystkich przypadkach, pasma te częściowo na siebie nakładają się (w związku 16 pasmo długofalowe uwiadcza się tylko jako przegięcie) oraz wykazują zależność stosunków integralnych intensywności od temperatury, istotnym było, dla śledzenia równowag konformacyjnych, dokładne wyznaczenie λ_{max} oraz wyznaczenie natężeń integralnych pasm w szerokim przedziale temperatur. W tym celu widma analizowano za pomocą nieliniowej, wieloparametrowej metody najmniejszych kwadratów, przy założeniu, że kontur pasma opisany jest za pomocą funkcji Gaussa. Wyniki powyższych obliczeń przedstawia tablica 4. Z analizy danych zawartych w niej widać, że dwa pasma absorpcji układu N=S=N znajdujące się w zakresie 350-368 nm oraz 423-444 nm należy przypisać odpowiednio izomerom: symetrycznemu i asymetrycznemu. Wskazują na to zmiany względnych integralnych intensywności tych pasm w zależności od temperatury. W przypadku pochodnych Ar-N=S=N-Ar gdzie Ar = C_6H_5 , 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$



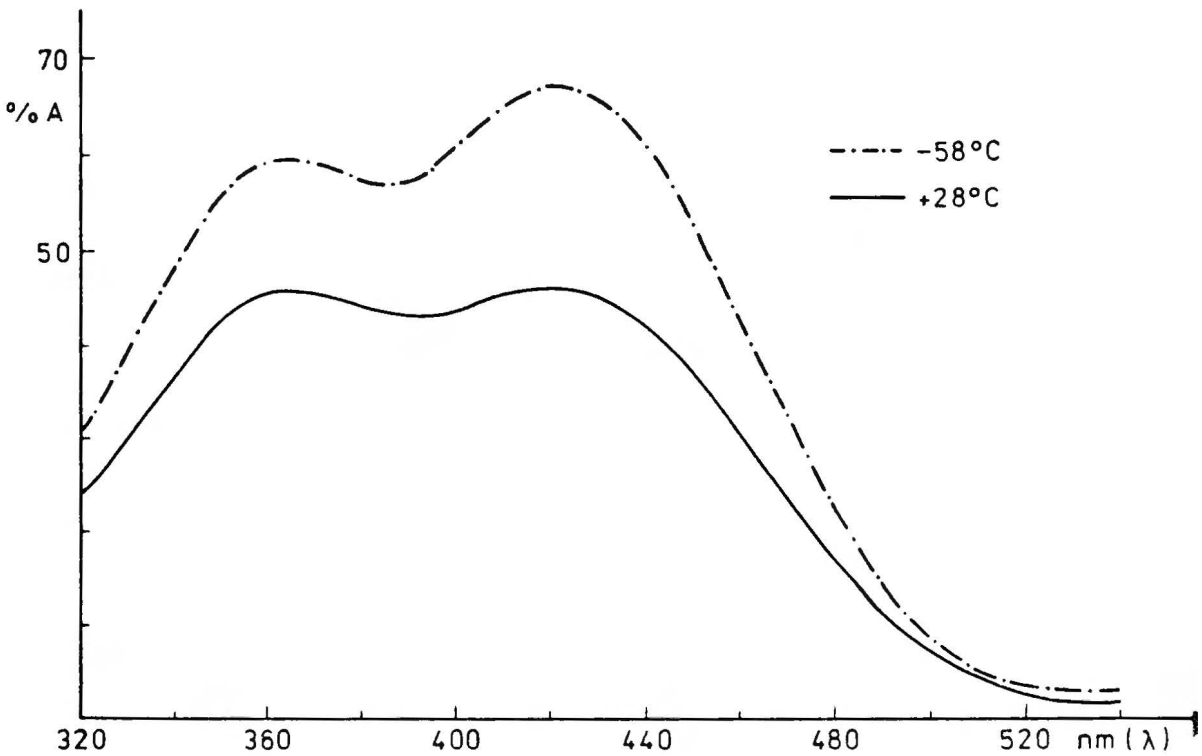
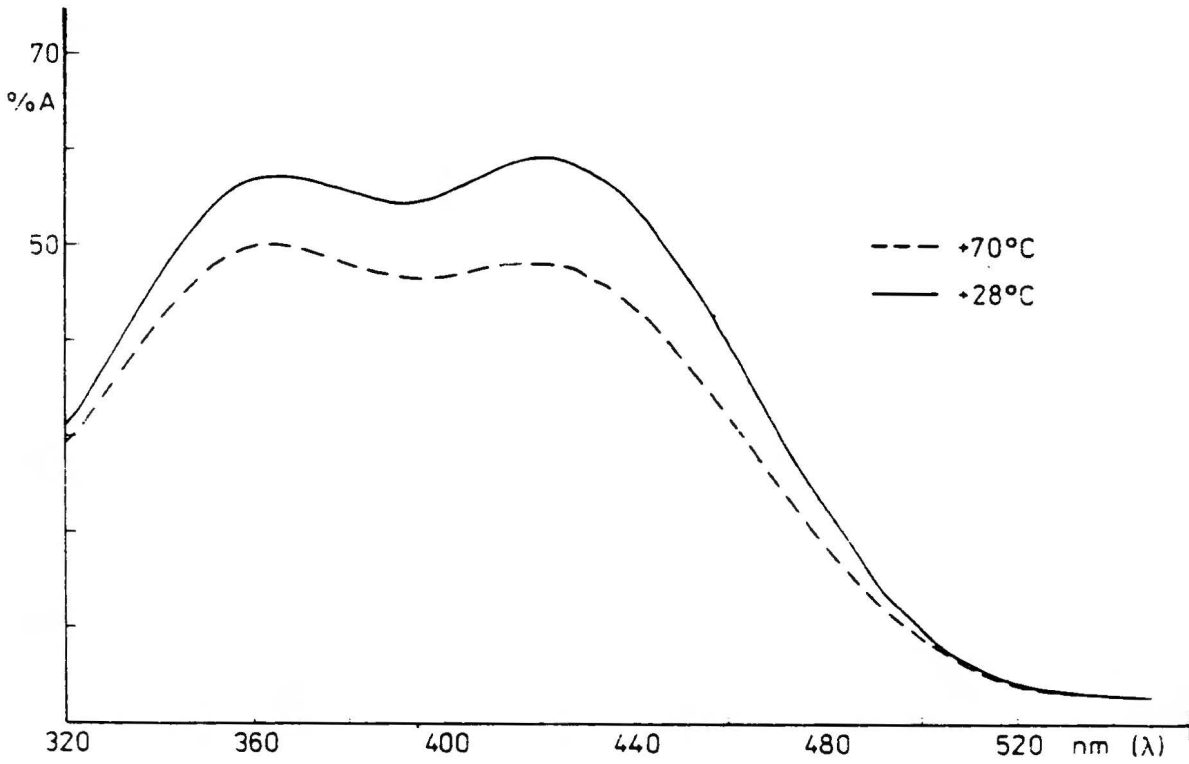
Rys. 16. Część długofalowa widm UV $C_6H_5-N=S=N-C_6H_5$ zarejestrowanych powyżej +28°C w n-heptanie a poniżej w 3-metylopentanie.



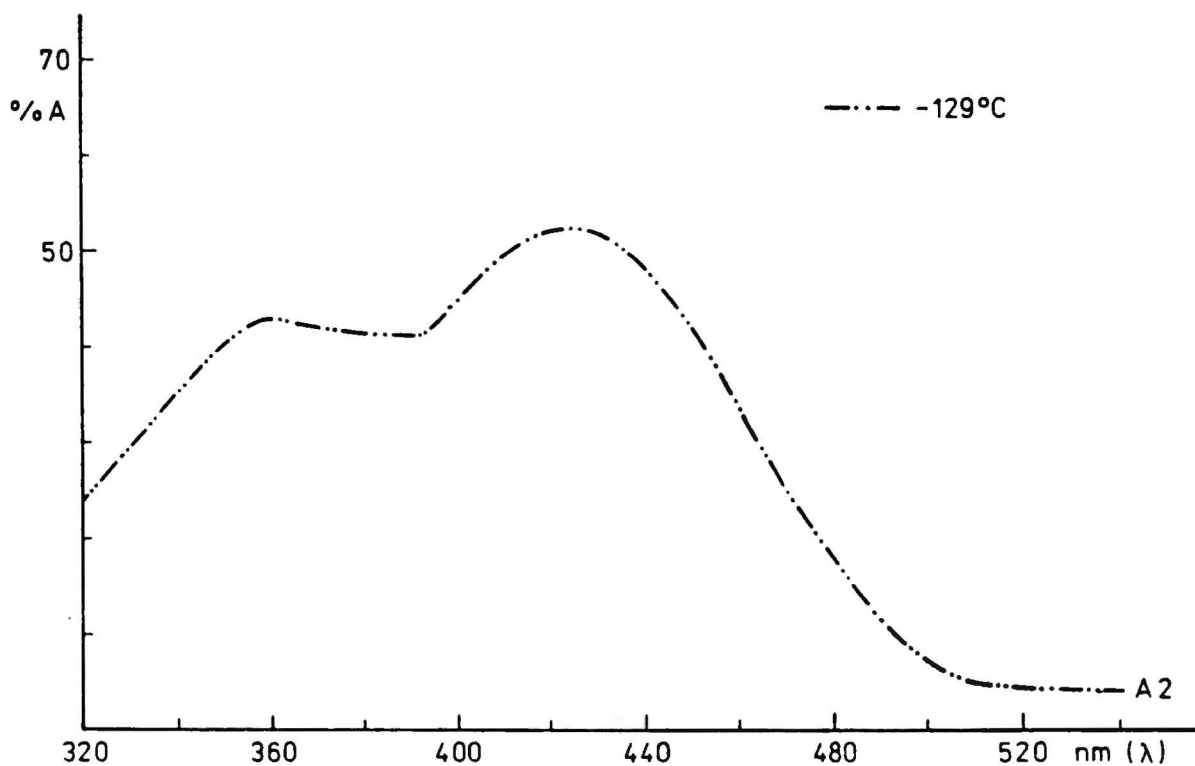
Rys. 16a. Część długofalowa widma UV $C_6H_5-N=S=N-C_6H_5$ zarejestrowanego w $-129^\circ C$ w 3-metylopentanie (Widmo zapisano dwukrotnie zmniejszone w porównaniu z poprzednimi)



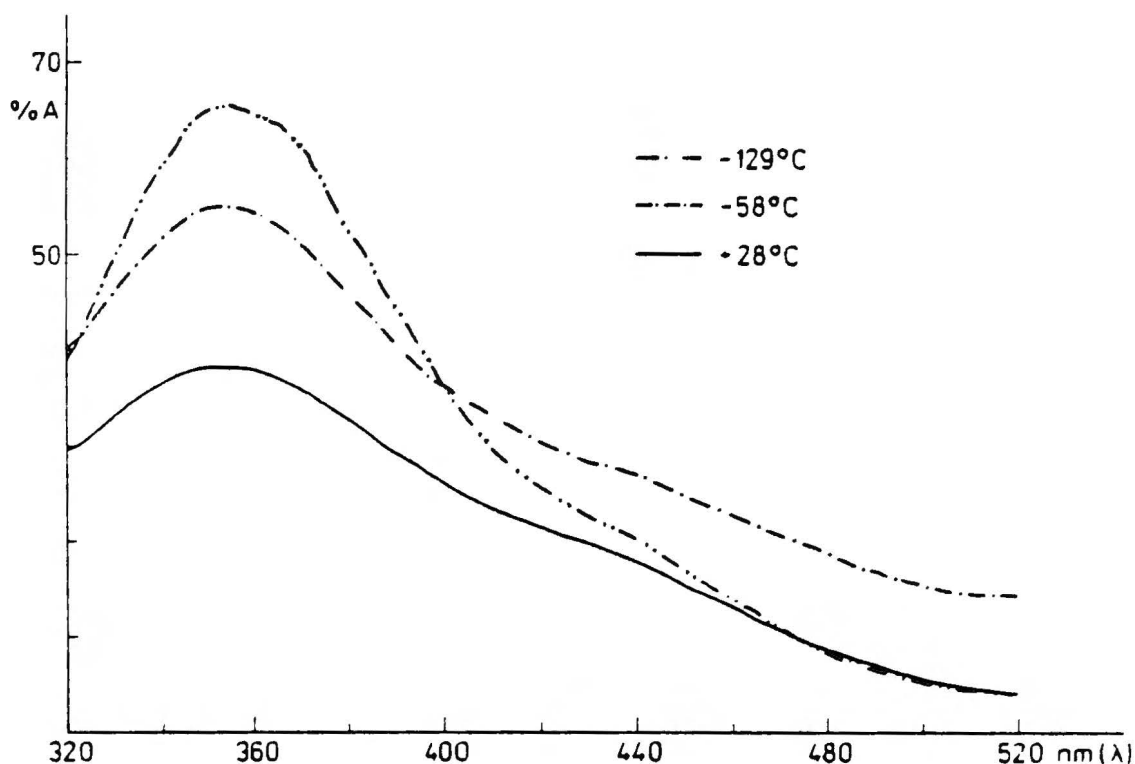
Rys. 17. Część długofalowa widm UV $(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=})_2\text{S}$ zarejestrowanych powyżej +28°C w n-heptanie a poniżej w 3-metylopentanie.



Rys. 18. Część długofalowa widm UV (2-CH₃C₆H₄-N=)₂S zarejestrowanych powyżej +28°C w n-heptanie a poniżej w 3-metylopentanie.



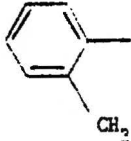
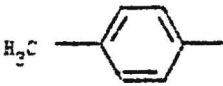
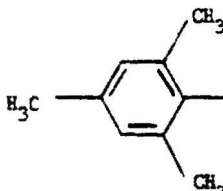

Rys. 18a. Część długofalowa widma UV (2-CH₃C₆H₄-N=)₂S zarejestrowanego w -129°C w 3-metylopentanie (widmo zapisano dwukrotnie zmniejszone w porównaniu z poprzednimi).



Rys. 19. Część długofalowa widm UV (2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂-N=)₂S zarejestrowanych w obniżonych temperaturach w 3-metylopentanie.

obserwuje się przy przejściu od temperatury +70°C do -129°C wzrost integralnych intensywności pasm długofalowych ($\lambda_{\max} > 420$ nm), przy jednoczesnym zmniejszeniu się integralnych natężeń pasm krótkofalowych ($350 < \lambda_{\max} < 368$ nm). Z pomiarów ¹H i ¹³C NMR przeprowadzonych dla tych pochodnych w obniżonych temperaturach wynika, że dominującym i stabilniejszym energetycznie jest izomer asymetryczny ct. Wobec powyższego, pasma występujące w zakresie powyżej 423 nm przypisałam izomerowi asymetrycznemu ct a odpowiednie pasma krótkofalowe symetrycznemu tt. W przypadku zatłoczonej przestrzenie pochodnej mezytylowej (Ar = 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂), zaobserwowałam wraz z obniżaniem się temperatury, przeciwny niż w wyżej omawianych

Tablica 4. Parametry spektralne widm UV N,N'-diarylosulfurdiimidów.

Nr	Ar	Rozpuszczalnik	Stężenie (M/l) × 10 ⁻⁴	T (°C)	ν^S (cm ⁻¹)	ν^A (cm ⁻¹)	$\frac{A_{int.}^A}{A_{int.}^S}$	λ_{max}^S (nm)	λ_{max}^A (nm)	$\frac{\epsilon_0^S}{\epsilon_0^A}$ (l/M cm)
14		n-heptan	0.84	70	27268 ± 40	3852 ± 79	0.411 ± 0.019	366.7 ± 0.6	437.0 ± 0.4	-
				28	27220 ± 44	3822 ± 86		367.4 ± 0.6	437.0 ± 0.4	22250 ± 216
		n-neksan	1.22	28	27312 ± 50	3930 ± 107	0.409 ± 0.024	366.1 ± 0.7	436.3 ± 0.5	28540 ± 353
				28	22921 ± 24	2095 ± 33		437.0 ± 0.4	5800 ± 146	
		3-metylopentan	0.67	28	27249 ± 39	3735 ± 74	0.457 ± 0.019	367.0 ± 0.5	436.8 ± 0.4	22920 ± 194
				-129	22895 ± 21	2135 ± 25		436.8 ± 0.4	5790 ± 130	
15		n-heptan	0.60	70	27128 ± 70	3722 ± 113	0.701 ± 0.040	368.6 ± 1.0	435.4 ± 0.5	-
				28	22969 ± 23	2219 ± 27		435.4 ± 0.5	67800 ± 962	
		n-heksan	1.40	28	27154 ± 74	3594 ± 118	0.828 ± 0.047	368.3 ± 1.0	435.5 ± 0.5	62430 ± 1265
				28	22984 ± 31	2189 ± 38		435.1 ± 0.6	10570 ± 423	
		3-metylopentan	0.61	28	27145 ± 75	3618 ± 121	0.753 ± 0.045	368.4 ± 1.0	435.4 ± 0.5	62760 ± 899
				-129	22967 ± 26	2191 ± 28		435.4 ± 0.5	11100 ± 304	
16		n-heksan	3.30	28	28542 ± 40	5297 ± 90	0.0437 ± 0.0028	350.4 ± 0.5	444.0 ± 0.5	2310 ± 62
				28	22523 ± 26	1801 ± 43		444.0 ± 0.5	755 ± 21	
		3-metylopentan	4.33	28	28330 ± 10	4943 ± 35	0.0564 ± 0.0029	353.0 ± 0.1	443.1 ± 0.5	2040 ± 4
				-129	22569 ± 24	1855 ± 48		443.1 ± 0.5	780 ± 23	
		3-metylopentan	-129	28	28092 ± 13	3765 ± 30	0.0488 ± 0.0020	356.0 ± 0.2	443.1 ± 0.6	-
				28	22570 ± 27	1503 ± 38		443.1 ± 0.6	-	
17		n-heptan	3.27	70	27759 ± 104	3996 ± 209	0.504 ± 0.055	360.2 ± 1.4	424.1 ± 0.7	-
				28	23582 ± 35	2194 ± 48		424.1 ± 0.7	-	
		n-heksan	2.38	28	27815 ± 102	3869 ± 210	0.534 ± 0.058	359.5 ± 1.3	422.8 ± 0.6	-
				28	23652 ± 36	2136 ± 47		422.8 ± 0.6	-	
		3-metylopentan	3.27	28	27848 ± 67	3842 ± 143	0.537 ± 0.040	359.1 ± 0.9	423.4 ± 0.5	-
				28	23618 ± 26	2166 ± 33		423.4 ± 0.5	-	
3-metylopentan	-129	28	27784 ± 86	3879 ± 178	0.492 ± 0.046	359.9 ± 1.1	423.4 ± 0.6	-		
		28	23616 ± 32	2121 ± 43		423.4 ± 0.6	-			
3-metylopentan	-129	28	28193 ± 76	3828 ± 197	0.667 ± 0.059	354.7 ± 1.0	420.3 ± 0.5	-		
		28	23790 ± 26	2034 ± 32		420.3 ± 0.5	-			

a Pasma w widmach UV analizowano za pomocą nieliniowej, wieloparametrowej metody najmniejszych kwadratów, przy założeniu modelu opisującego kontur pasma za pomocą funkcji Gaussa. Asymetryczny izomer oznaczono jako A, symetryczny jako S. Poniższe symbole oznaczają: ν - liczbę falową; ν - połowę szerokości konturu pasma opisanego znormalizowaną krzywą Gaussa na wysokości 1/e; $A_{int.}^A = A \cdot \sqrt{\pi}$ - integralną intensywność pasma; A - maksymalna intensywność pasma; $\epsilon_0 = A / x \cdot c \cdot d$ - molowy współczynnik ekstynkcji, gdzie c, d i x oznaczają: stężenie substancji w M/l, długość drogi promieniowania przechodzącej przez próbkę w cm, x - ułamek molowy izomeru, oszacowany dla Ar-N=S-N-Ar (oprócz pochodnej fenylowej) z integracji widm niskotemperaturowych w PMR.

b Wartości ϵ_0 nie oszacowano dla tego związku, ze względu na nie możliwość wyznaczenia stosunków molowych izomerów w widmie PMR.

pochodnych kierunek zmian stosunków integralnych intensywności pasma długofalowego do krótkofalowego. Przechodząc od temperatury $+28^{\circ}\text{C}$ do -129°C widać, że wartość $A_{\text{int}}^{\text{A}}/A_{\text{int}}^{\text{S}}$ maleje o około 13%, co świadczy o tym, że stabilniejszym energetycznie jest izomer reprezentowany przez pasmo krótkofalowe a zatem symetryczny tt. Pozostaje to w zgodzie z wnioskami uzyskanymi z pomiarów ^1H NMR przeprowadzonych dla tego związku w zbliżonym zakresie temperatur (od $+28^{\circ}\text{C}$ do -115°C) oraz w zgodzie z wynikami pomiarów temperaturowych wykonanych w nadfiolecie dla pozostałych niezatłoczonych przestrzennie pochodnych. Cytowane dotychczas w literaturze wyniki badań arylosulfurdiimidów (w UV) ograniczały się tylko do badań w temperaturze pokojowej, a z rozważanych przeze mnie pochodnych znane były widma w nadfiolecie tylko związku 15⁶² oraz 17^{61,62,63}. Zadnej interpretacji pasm występujących w zakresie powyżej 300 nm autorzy nie proponowali. Zatem przypisanie pasm znajdujących się w zakresie 350–368 nm oraz 423–444 nm odpowiednio izomerowi symetrycznemu tt i asymetrycznemu ct jest pierwszą próbą identyfikacji tych przejść elektronowych w oparciu o metody eksperymentalne. Również przedstawione w tabelicy 4 wartości ϵ_0 molowych współczynników ekstynkcji pasm pochodzących od izomeru asymetrycznego (ϵ_0^{A}) i symetrycznego (ϵ_0^{S}) są pierwszą w literaturze próbą dokładnego wyznaczenia ich na podstawie obliczeń metodą najmniejszych kwadratów. Molowe współczynniki ekstynkcji: ϵ_0^{A} i ϵ_0^{S} pasm reprezentujących fragment N=S=N obliczyłam, uwzględniając procentową zawartość izomerów, oszacowaną dla temperatury pokojowej z zależności $T_1 \lg K_1 = T_2 \lg K_2$ gdzie: T_1 i T_2 to temperatura w $^{\circ}\text{K}$ a K oznacza stosunek molowy izomerów (w temperaturze około -100°C odczytany bezpośrednio z integracji w widmach ^1H NMR).

Obliczenia wykazały, że we wszystkich pochodnych wartość ϵ_o^S jest 3 do 6 razy większa niż ϵ_o^A ($\epsilon_o^S > \epsilon_o^A$).

Porównanie wartości λ_{max}^S i λ_{max}^A oraz ϵ_o^S i ϵ_o^A w zidentyfikowanych w widmach UV izomerach symetrycznych (S) i asymetrycznych (A) pozwala na wyciągnięcie wniosków dotyczących konformacji podstawników wokół wiązań C-N. Analizując dane zawarte w tablicy 4 widać, że wprowadzenie grupy metylowej do pierścienia fenylowego w związku 14 (Ar = 2-CH₃C₆H₄) i 15 (Ar = 4-CH₃C₆H₄) powoduje w porównaniu ze związkiem 17 (Ar: C₆H₅) batochromowe przesunięcie o 7 i 9 nm pasm reprezentujących odpowiednie izomery symetryczne i przesunięcie o około 13 nm pasm reprezentujących izomery asymetryczne. Wystąpienie oczekiwanego dla struktury płaskiej (charakteryzującej się koplanarnością pierścieni aromatycznych i układu -N=S=N-), batochromowego przesunięcia pasm wskazuje, że konformacja w powyższych N,N'-diarylosulfurdiimidach jest płaska lub nieznacznie odbiega od struktury planarnej.

Na podstawie położenia pasm (λ_{max}) w związkach 14, 15 oraz 17, w heksanie, dla pochodnej mezytylowej należałoby oczekiwać wystąpienia w części długofalowej widma: przy około 382 i 461 nm dwóch przejść elektronowych. Obecność odpowiednich pasm przy 350.4 oraz 444.0 nm wskazuje, że w (2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂-N=)₂S konformacja izomeru symetrycznego jak i asymetrycznego odchodzi od planarnej.

Systematyczne zmniejszanie się wartości molowych współczynników ekstynkcji (ϵ_o^S i ϵ_o^A) potwierdza naruszenie koplanarności molekuł N,N'-diarylosulfurdiimidów przez podstawniki stanowiące dużą zawadę steryczną.

* Niekiedy ϵ_o nazywa się absorpcyjnością molową.

Aby upewnić się, że pomiędzy omawianymi arylosulfurdiimidami a użytymi do pomiarów w UV rozpuszczalnikami (n-heksan, n-heptan i 3-metylopentan) nie występują istotne oddziaływania, wykonałam badania stężeniowe. We wszystkich przypadkach po 10 i 100 krotnym rozcieńczeniu macierzystych roztworów o stężeniu rzędu 10^{-4} M/l w widmach UV nie zaobserwowałam istotnych zmian zarówno w położeniu λ_{\max} jak i stosunków integralnych intensywności pasm. Świadczy to o tym, że oddziaływania pomiędzy rozpuszczalnikami a badanymi związkami można zaniedbać. Warto nadmienić, że we wszystkich przypadkach w roztworach o stężeniu rzędu 10^{-5} M/l można było wyraźnie zaobserwować strukturę subtelną pasm benzenoidowych.

Reasumując badania arylosulfurdiimidów w nadfiolecie warto podkreślić, że:

- 1 - wykonanie pomiarów w szerokim zakresie temperatur (od $+70^{\circ}\text{C}$ do -129°C) pozwoliło po raz pierwszy na przypisanie pasm występujących w części długofalowej widm UV;
- 2 - oszacowano również po raz pierwszy wartość ϵ_{\circ} pasm pochodzących od układu N=S=N i należących do izomeru symetrycznego ($\epsilon_{\circ}^{\text{S}}$) oraz asymetrycznego ($\epsilon_{\circ}^{\text{A}}$). Stwierdzono, że izomer symetryczny absorbuje 2 do 6 razy silniej niż asymetryczny ($\epsilon_{\circ}^{\text{S}} > \epsilon_{\circ}^{\text{A}}$);
- 3 - wykazano, że wraz ze wzrostem zawady przestrzennej podstawników arylowych zmniejsza się sprzężenie pomiędzy układem N=S=N a Ar, co świadczy o odchyleniu od planarnej struktury molekuł zatłoczonych przestrzennie.

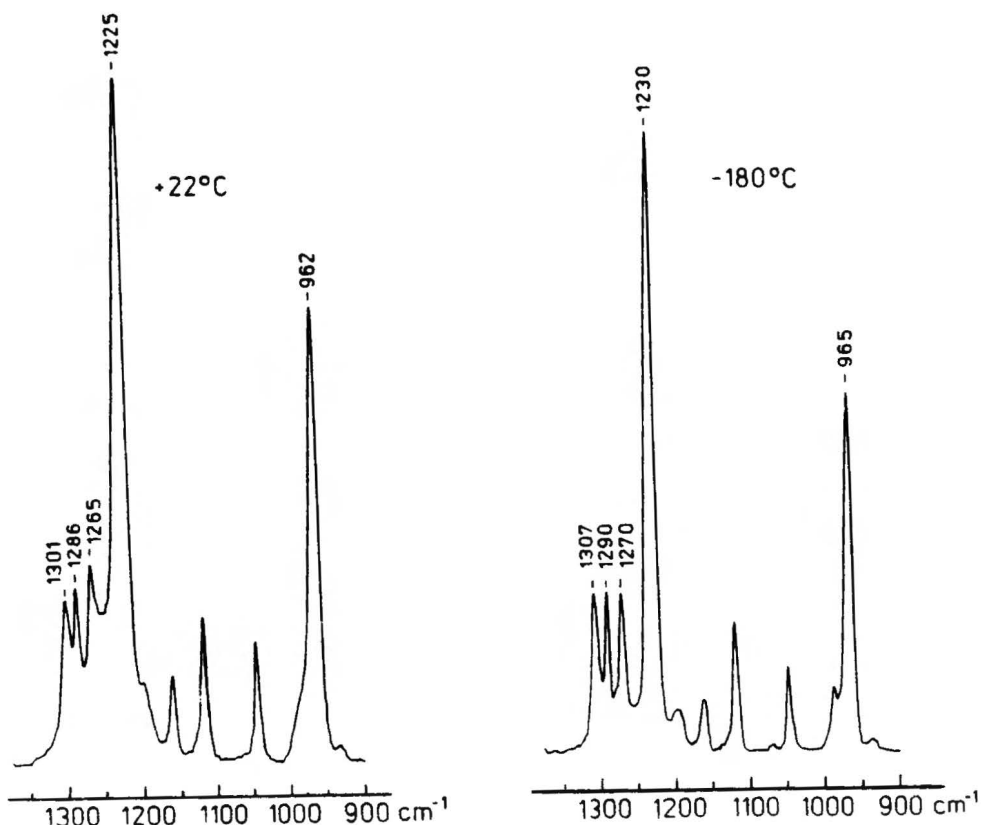
Ponieważ spektroskopia UV okazała się być czułą techniką do śledzenia równowag występujących w diarylosulfurdiimidach, natura-

lnym wydawało się sprawdzenie właściwości luminescencyjnych omawianych związków. Widma fluorescencji rejestrowano w temperaturze pokojowej. Pochodne para i orto toлилowe badano w roztworach heksanowych o stężeniu rzędu 10^{-5} M/l. Wzbudzono je w obrębie dwóch najniższych energetycznie pasm odpowiednio długością fali $\lambda_{exc.} = 366$ i 400 nm oraz $\lambda_{exc.} = 313, 365$ i 400 nm. W obu tych związkach nie zaobserwowano mierzalnej fluorescencji. Natomiast zarejestrowano widma fluorescencji pochodnej dimezytylowej w roztworze heksanowym o stężeniu o rząd wielkości większym (10^{-4} M/l) od poprzednich. Stężenia roztworów używanych do pomiarów luminescencji dobrano tak aby wielkości absorbancji (w UV) dla określonych $\lambda_{exc.}$ były porównywalne we wszystkich trzech badanych sulfurdiimidach. Podobnie jak pochodne para i orto toлилowe również mezytylowa była wzbudzana w obrębie dwóch najniższych energetycznie pasm, długością fali $\lambda_{exc.} = 313, 360$ i 400 nm. Zaobserwowano dla tego związku fluorescencję zależną od $\lambda_{exc.}$. Wzbudzając próbkę promieniowaniem o długości fali 313 nm obserwowano luminescencję z maksimum przy 380 nm. Dla $\lambda_{exc.} = 360$ nm zarejestrowano dwa pasma fluorescencji leżące około 412 i 433 nm; natomiast dla $\lambda_{exc.} = 400$ nm jedno pasmo około 436 nm. Nie można wykluczyć, że obserwowana zależność luminescencji od długości fali wzbudzającej jest związana ze śladowymi zanieczyszczeniami. Czystość używanych do pomiarów fluorescencji próbek sprawdzałam za pomocą takich technik jak: TLC, 1H NMR i UV. Dla celów badań luminescencji, powyższe kryteria oceny czystości związków mogą być niewystarczające, szczególnie w przypadku nietrwałych molekuł jaką niewątpliwie jest $(2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2=)_2S$. Intensywność mierzonej luminescencji pochodnej mezytylowej była taka mała, że nie udało się zareje-

stować odpowiednich widm wzbudzenia, które po porównaniu z widmami absorpcyjnymi stanowią najbardziej czułe kryterium jakościowego przypisania luminescencji. Dopiero identyczność tych dwóch widm tzn. wzbudzenia fluorescencji i absorpcji pozwala jednoznacznie stwierdzić, że emitowana luminescencja pochodzi od właściwego związku, a nie od zanieczyszczeń. Z wyżej wymienionych względów, po wykonaniu pilotujących widm fluorescencji zaprzestałam dalszych badań N,N'-diarylosulfurdiimidów za pomocą tej techniki.

2.2.2.d. Charakterystyka N,N'-diarylosulfurdiimidów w widmach ramanowskich.

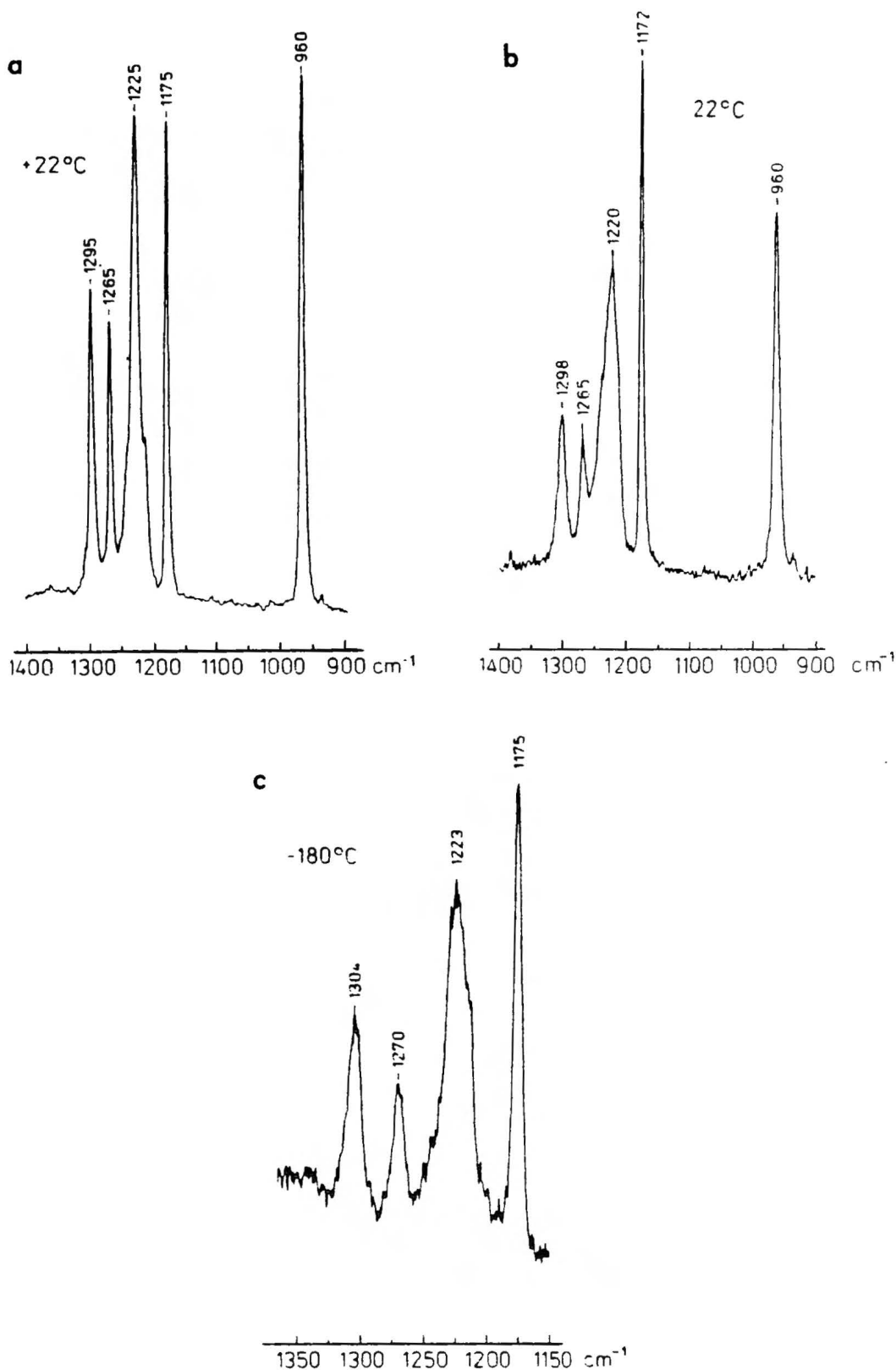
Podobnie do spektroskopii NMR azotu i luminescencji opisane poniżej badania ramanowskie Ar-N=S=N-Ar okazały się być mało użyteczną techniką do śledzenia równowag występujących w N,N'-diarylosulfurdiimidach. Rysunki 20 i 21 przedstawiają widma R pochodnej orto i para toliłowej zarejestrowane w temperaturze +22°C i -180°C. Widać z nich, że w zakresie charakterystycznym dla ugrupowania N=S=N, wraz z obniżaniem temperatury zmieniają się względne intensywności pasm. Świadczy to o występowaniu w zależności od temperatury zmian w populacji izomerów. W pozostałej części widm, które były rejestrowane w zakresie od 2000 do około 100 cm⁻¹ nie zaobserwowałam istotnych różnic w intensywnościach pasm ani w ich położeniu zarówno podczas zmiany rozpuszczalnika (czysta ciecz, benzen, CDCl₃) jak i temperatury. Interesującym jest porównanie widm ramanowskich pochodnej di-p-toliłowej zarejestrowanych w +22°C w postaci krystalicznej (rys. 21a) oraz w roztworze w CDCl₃ (rys. 21b). Z pomiarów rentgenowskich⁴⁸ wynika, że kryształy (4-CH₃C₆H₄-N=)₂S mają strukturę asymetryczną ct. Przeprowadzone



Rys. 20. Charakterystyczne dla ugrupowania $-N=S=N-$ pasma występujące w widmach R pochodnej di-orto-tolilowej, badanej w postaci czystej cieczy. Zaznaczonym częstościom (w cm^{-1}) odpowiadają pasma: 1301 i 1286 $\nu_A(\text{C-N})$; 1265 $\nu_A(\text{N=S})$; 1225 $\nu_S(\text{C-N})$; 962 $\nu_S(\text{N=S})$.

przez mnie badania temperaturowe tego związku za pomocą ^1H NMR (w CS_2) i UV (n-heptan, 3-metylopentan) wskazują, że w roztworach obecne są w temperaturze pokojowej 2 izomery: dominujący, asymetryczny ct i symetryczny tt (około 12%). Zatem rysunki 21 a i b odzwierciedlają różnicę w widmach R spowodowaną zmianą populacji izomerów (od 100% ct do około 90% ct).

Z uwagi na to, że w widmach ramanowskich nie znalazłam pasm, które mogłabym uznać za analityczne, tzn. dobrze rozseparowane i zmieniające swoje względne intensywności podczas obniżania tem-



Rys. 21. Charakterystyczne dla ugrupowania $-N=S=N-$ pasma występujące w widmach R pochodnej di-*p*-tolilowej: a) kryształy; b) 0.5 M roztwór w CDCl_3 ; c) zakrzepnięty 0.5 M roztwór w CDCl_3 . Zaznaczonym częstościom (w cm^{-1}) odpowiadają pasma: 1295 ν (C-N), 1265 ν (N=S), 1225 ν (C-N), 960 ν (N=S), 1175 δ^A (C-H). <http://Acin.org.pl>

peratury, zaprzestałam dalszych badań za pomocą tej metody. Jedy-
ny wniosek jaki mogłam wyciągnąć z badań ramanowskich polegał na
potwierdzeniu niejednorodności konfiguracyjnej N,N'-diarylosulfur-
diimidów.

2.2.2.e. Podsumowanie.

Podsumowując N,N'-diarylosulfurdiimidy przedstawione w niniej-
szym rozdziale chciałam podkreślić użycie różnorodnych technik NMR:
 ^{14}N , ^{15}N , ^1H , ^{13}C i spektroskopii optycznej: UV, R, luminescencji,
zastosowanych w badaniach strukturalnych tej klasy związków.

- 1 - Na podstawie ustalonej struktury N-arylosulfinyloamin Ar-N=S=O
(patrz rozdział 2.1.2) i analizy widm ^1H i ^{13}C NMR oraz UV za-
rejestrowanych w szerokim zakresie temperatur przypisałam po-
raz pierwszy symetrycznemu izomerowi N,N'-diarylosulfurdiimi-
dów strukturę trans-trans.
- 2 - Zrewidowałam pogląd, że zatłoczone przestrzennie N,N'-diarylo-
sulfurdiimidy są jednorodne konfiguracyjnie. Wykazałam, że
bez względu na wielkość objętościową podstawnika związku te
występują w postaci mieszaniny izomerów: asymetrycznego i
symetrycznego. Wraz ze wzrostem zawady przestrzennej podsta-
wnika arylowego równowaga konfiguracyjna przesuwana się w stro-
nę struktury symetrycznej. W przypadku pochodnej p-tolilowej
w temperaturze pokojowej procentowa zawartość izomeru symetry-
cznego wynosi 12%, dla o-tolilowej 24% a mezytylowej 72%.
- 3 - Stwierdziłam, że wraz ze wzrostem zawady sterycznej podsta-
wników arylowych zmniejsza się sprzężenie pomiędzy układem

N=S=N a Ar, co świadczy o odchodzeniu od planarnej struktury N,N'-diarylosulfurdiimidów zatłoczonych przestrzennie.

- 4 - Zidentyfikowałam po raz pierwszy w widmach UV pasma należące do układu N=S=N w izomerze symetrycznym jak i asymetrycznym. Dzięki wyznaczeniu populacji izomerów za pomocą ^1H NMR i analizie pasm w widmach UV za pomocą metody najmniejszych kwadratów obliczyłam wartości ϵ_0 pasm należących do układu N=S=N w izomerze symetrycznym (ϵ_0^S) i asymetrycznym (ϵ_0^A).

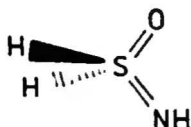
3. Związki zawierające izolowany układ $S^{IV}=N$ lub $S^{VI}=N$

z tetraedryczną konfiguracją wiązań przy atomie siarki.

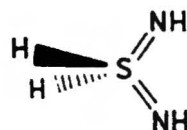
W rozdziale tym będą omówione pochodne z atomem siarki cztero-
wartościowym (sulfoimidy) i sześciowartościowym (sulfoksyimidy i
sulfonodiimidy). We wszystkich tych związkach układ wiązań przy
atomie azotu jest płaski, trygonalny a więc identyczny jak w
N-sulfinyloaminach i N,N'-diarylosulfurdiimidach.



sulfoimid



sulfoksyimid



sulfonodiimid

3.1. Przegląd literatury.

3.1.1. Pochodne sulfoimidu $H_2S=NH$

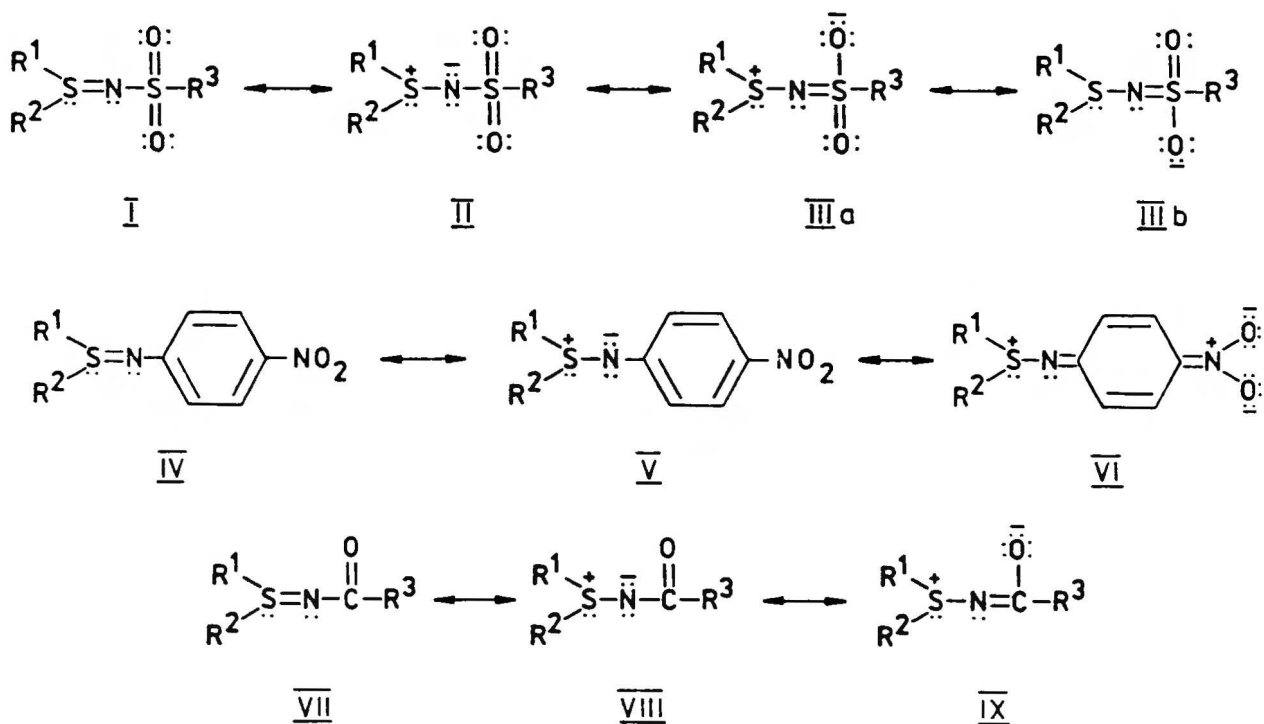
Z omawianych w niniejszej pracy siarkoazotowych połączeń z po-
dwójnym lub formalnie podwójnym wiązaniem $S=N$ najwięcej uwagi po-
święcono w literaturze sulfoimidom. Mają one bardzo duże zasto-
sowanie syntetyczne. Ich wielka reaktywność wynika z tego, że
mogą ulegać zarówno atakowi nukleofilowemu na atomie siarki jak
i elektrofilowemu na atomie azotu ⁷⁸. Ze względu na własności
przeciwnowotworowe ^{79,80}, immunologiczne ⁸¹ i grzybobójcze sul-
foimidy znajdują szerokie zastosowanie w medycynie oraz rolnictwie ⁸².

Trwałość pochodnych $H_2S=NH$ zależy w znacznym stopniu od podsta-
wnika znajdującego się przy atomie azotu. Najtrwalszymi a zarazem

najszerzej zbadanymi są pochodne N-sulfonowe i N-acylowe ⁸³.
 Badania krystalograficzne dotyczą głównie tej grupy związków ze względu na ich trwałość. Pomiar rentgenowski $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{N}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$ ⁸⁴ oraz N-tosylosulfoimidów podstawionych przy atomie siarki dwoma grupami metylowymi ⁸⁵, dwoma grupami fenylowymi ⁸⁶ oraz w sposób niesymetryczny grupami CH_3 i C_6H_5 ⁸⁷ ujawniły podobną strukturę wszystkich wymienionych związków. Wykazały, że długości wiązań $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ jak i NS^{VI} są krótsze od pojedynczego wiązania S-N i wynoszą odpowiednio 1.628 do 1,636 Å oraz 1.58 do 1.60 Å. Teoretyczne wartości ⁸⁸ długości wiązań S-N i S=N wynoszą odpowiednio 1.74 i 1.54 Å. Obecność nieco dłuższych wiązań $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$, o długościach wynoszących odpowiednio 1.659 Å i 1.673 Å stwierdzono w N-acylowych sulfoimidach: $\text{Me}_2\text{S}(\text{NCOC}_6\text{H}_5)$ ⁸⁹ i $\text{Et}_2\text{S}(\text{NCOCl}_2)$ ⁹⁰. Natomiast w pochodnych N-arylowych, gdzie $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-p$ i $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2-m$ ^{91,92} wiązania $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$ mają długość zbliżoną do odpowiedniej wartości w N-tosylosulfoimidach. Powyższe dane krystalograficzne wnoszą istotny wkład do ustalenia struktury wiązania $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$. Zwykle przedstawia się je dwoma granicznymi formami mezomerycznymi.



W przypadku pochodnych N-tosylowych, N-arylowych i N-acylowych należy rozważyć większą ilość struktur mezomerycznych (rys. 22). Porównanie długości wiązań $\text{S}^{\text{IV}}\text{N}$, NS^{VI} , $\text{S}^{\text{VI}}\text{C}_{\text{sp}^2}$, NC_{sp^2} , N-C(O) i C=O w tych pochodnych wskazuje na znaczny udział struktur IIIa, IIIb, VI oraz IX. Z wartości zmierzonych w N-tosylosulfoimidach kątów $\text{C}\overset{\text{IV}}{\text{S}}\text{C}$ i $\text{C}\overset{\text{VI}}{\text{S}}\text{N}$ (~ 99 do 106°) oraz $\text{S}^{\text{IV}}\overset{\text{VI}}{\text{N}}\text{S}$ (113.4 do 116.2°). Kalman ^{84,86} zaproponował dla atomu azotu hybrydyzację typu sp^2 a



Rys. 22. Struktury mezomeryczne N-tosylowych, N-arylowych i N-acylowych pochodnych sulfoimidów.

dla atomu siarki typu sp^3 . Odchylenie kątów wokół atomu N od idealnej płaskiej struktury trygonalnej (120°) wytłumaczył odpychaniem wiązania $S^{IV}N$ przez parę elektronową leżącą w płaszczyźnie wiązań σ . W pochodnych $N-C_6H_4-CH_3-p$ oraz $N-C_6H_4-CH_3-m$ kąty $\widehat{S^{IV}NC}_{sp^2}$, wynoszące około 116° wskazują w tych związkach również na płaski trygonalny układ wiązań przy atomie N. Wyznaczony w $F_2S(NCl)$ metodą dyfrakcji elektronowej (faza gazowa) kąt \widehat{SNCl} ($120.0(6)^\circ$) potwierdza obecność w sulfoimidach płaskiego trygonalnego układu wiązań przy atomie azotu⁹³. Zubin⁹⁴ obliczając półempiryczną metodą PRDDO (Partial Retention of Differential Diatomic Overlap) bariery wewnętrznej rotacji wokół wiązań podwójnych, w przypadku sulfoimidu $H_2S=NH$ założył tetraedyczne

rozmieszczenie podstawników przy atomie siarki i płaskie trygonalne przy atomie azotu. Zaproponowałam dla najtrwalszego konformera strukturę, w której ugrupowanie SNH oraz dwie wolne pary elektronowe należące do atomu siarki i azotu leżą w jednej płaszczyźnie a pary elektronowe znajdują się po tej samej stronie wiązania SN. Obrót o 90° wokół wiązania $S^{IV}N$ wymaga pokonania bariery energetycznej 16 kcal/mol a o 180° 8 kcal/mol. We wnioskach podkreślono, że odkształcenie w obrębie tetraedrycznego atomu siarki (wolną parę elektronową uznajemy za podstawnik) prowadzi do znacznego obniżenia bariery energetycznej obrotu wokół wiązania podwójnego. Powyższe wywody znalazły potwierdzenie eksperymentalne. Badania krystalograficzne wykazały, że układ wiązań przy atomie siarki odbiega od struktury idealnego tetraedru, a zatem należy spodziewać się mniejszych barier energetycznych związanych z częściowym obrotem wokół $S^{IV}N$. W rzeczywistości, w roztworach o temperaturze pokojowej nie znane są przypadki wystąpienia zahamowanej rotacji wokół wiązania $S^{IV}N$. Również w badaniach NMR przeprowadzonych w zakresie temperatur od pokojowej do -45°C w przypadku pochodnych $\text{Me}_2\text{S}(\text{N}-\text{SO}_2-\text{X})$ ⁹⁵ nie zaobserwowano rozszczepienia sygnałów metylowych, co świadczy o swobodnej rotacji wokół wiązania $S^{IV}N$ w badanym zakresie temperatur.

Wnioski dotyczące sposobu hybrydyzacji azotu można wyciągnąć nie tylko z pomiarów krystalograficznych i obliczeń ale również z badań spektroskopowych w nadfiolecie.

W widmach UV sulfoimidów typu $\text{Me}_2\text{S}(\text{NAr})$ ⁹⁶ zaobserwowano batochromowe przesunięcie najniższego energetycznie pasma, gdy w pozycję para do fenyłowego podstawnika wstawiano grupy: CH_3 , CH_3O , NO_2 , chlorowce. Przesunięcie λ_{max} było szczególnie duże

(kilkadziesiąt nm) w obecności silnie elektronoakceptorowej grupy nitrowej. Zaobserwowane w widmach UV zmiany wskazują na obecność sprzężenia pierścieni arylowych z układem $S^{IV}N$ a co za tym idzie: 1- na koplanarność ugrupowania $S^{IV}N$ i podstawników arylowych; 2- rząd wiązania znacznie większy od jedności; 3 - płaski trygonalny układ wiązań przy atomie azotu zapewniający wydajne sprzężenie.

Z przedstawionych dotychczas badań wynika, że wiązanie $S^{IV}N$ w sulfoimidach ma charakter pośredni pomiędzy pojedynczym (struktura w 100% dipolarna) a podwójnym (struktura w 100% kowalencyjna) i w zależności od podstawników przy atomie azotu i siarki budowę sulfoimidów można przedstawić dwoma lub większą ilością struktur mezomerycznych. Oprócz pomiarów krystalograficznych i spektroskopii w nadfiolecie wiele innych metod użyto aby oszacować udział struktury dipolarnej w omawianej klasie związków. Mixan⁹⁷ zastosował technikę ESCA (spektroskopia elektronowa do celów analizy chemicznej) do badania energii wybicia elektronów z orbitali $O(1s)$, $N(1s)$ i $S(2p)$ między innymi w sulfotlenku benzyłowometylowym i odpowiednim N-tosylosulfoimidge. Z korelacji pomiędzy ładunkiem elektronowym skupionym na atomie siarki a energią wybicia elektronu z orbitalu $S(2p)$ oszacował procentową zawartość struktury kowalencyjnej w sulfoimidge na 45% a w odpowiednim sulfotlenku na 60%. Porównanie momentów dipolowych⁸³ w N-tosylo, N-arylosulfoimidach i DMSO wskazuje również na większy udział w tym ostatnim związku struktury kowalencyjnej. Odsłanianie protonów grupy metylowej w S-metylo-S-p-tolilo-N-tosylosulfoimidge ($\delta = 2.81$ ppm) w porównaniu z odpowiednim sulfotlenkiem ($\delta = 2.69$ ppm) zdaniem Tsuyihary⁹⁸ sugeruje bardziej dipolarny charakter wiązania

S^{IV}_N niż S^{IV}_O .

Kończąc przegląd badań nad strukturą wiązania $S=N$ w sulfoimidach warto podkreślić, że wyciągnięte wnioski z badań rentgeno-strukturalnych i spektroskopowych są spójne. Wskazują, że N-tosylo-we i N-acylowe pochodne lepiej reprezentowane są strukturą dipola-rną niż kowalencyjną. W N-arylowych pochodnych udział formy dipo-larnej zmniejsza się.

3.1.2. Pochodne sulfoksyimidu $H_2S(O)=NH$

Sulfoksyimidy od chwili identyfikacji pierwszej pochodnej w 1950 roku ⁹⁹ są klasą związków równie intensywnie badanych co sulfoimidy. Ich wielka reaktywność, wynikająca głównie z nukleofilo-wego charakteru atomu azotu i kwasowego alkilowych protonów przy $C \alpha$ (w stosunku do atomu siarki), decydują o szerokim zasto-sowaniu omawianej klasy związków w syntezie chemicznej. Podobnie do sulfoimidów sulfoksyimidy wykazują działanie fizjologiczne i biologiczne. Stosowane są w medycynie jako leki przeciwmalaryczne ¹⁰⁰, przeciwhistaminowe, przeciwnowotworowe oraz uspokajające ¹⁰¹ a w rol-nictwie jako herbicydy ¹⁰² i środki grzybobójcze ⁸³.

Ze względu na szerokie zastosowanie omawianych związków budo-wa ugrupowania sulfoksyimidowego $=S(O)(N-)$ była badana wieloma metodami. Dla macierzystego S,S-dialkilosulfoksyimidu $(CH_3)_2S(O)(NH)$ ¹⁰³ strukturę wyznaczono w fazie gazowej za pomocą dyfrakcji elektronowej. Badania ujawniły tetraedryczne rozmieszcze-nie podstawników wokół atomu siarki. Największe, odkształcenie od idealnej struktury tetraedrycznej, powstające wskutek odpychania się atomów tlenu i azotu związanych z centralnym atomem "krótkimi" wią-zaniami, zaobserwowano na kącie \hat{OSN} . Długość wiązania S^{IV}_N

wynosi 1.52 Å a więc jest zbliżona do teoretycznej wartości (1.54 Å) obliczonej dla podwójnego wiązania S=N⁸⁸. Wiązanie S^{VI}O (1.44 Å) jest nieco dłuższe niż w odpowiednim dimetylowym sulfonie (1.425 Å). Wyznaczony kąt SNH (114.1°) jest bardzo zbliżony do kątów S^{IV}NC (~115°) zmierzonych w sulfoimidach zawierających płaski, trygonalny układ wiązań przy atomie azotu. Podobne parametry strukturalne otrzymano z pomiarów rentgenowskich N-ftalimidiosulfoksyimidów¹⁰¹.

Pomimo tego, że wyżej opisane bezpośrednie metody służące do określania struktury molekuł wskazują w sulfoksyimidach na rząd wiązania SN równy 2, nie można powiedzieć, że jest ono w pełni kowalencyjne. Świadczą o tym wyniki pomiarów spektroskopowych. Porównanie widm ¹H NMR sulfoksyimidów i sulfonów wykazało, że protony przy węglu związanym z atomem siarki są bardziej odsłaniane w pierwszej klasie związków¹⁰⁴. Z faktu tego wyciągnięto wniosek, że grupa sulfoksyimidowa jest bardziej elektroakceptorowa niż sulfonowa, a zatem na atomie siarki skupiony jest większy ładunek dodatni. Z kolei porównanie przesunięć chemicznych w widmach ¹³C NMR benzenu i (CH₃)₂S(O)(NC₆H₅) wykazało, że ugrupowanie (CH₃)₂S(O)N- ma własności średnio elektronodonorowe, co sugerowałoby obecność ujemnego ładunku na atomie azotu³⁵. Porównanie energii wybicia elektronów z orbitali N(1s) w S-benzylo-S-metylo-N-tosylosulfoimidzie i odpowiednim sulfoksyimidzie wykazało, że znacznie mniejszy ujemny ładunek jest skupiony na atomie azotu tego ostatniego związku⁹⁷. Zatem wiązanie SN w sulfoksyimidach jest znacznie mniej spolaryzowane niż w sulfoimidach. Świadczą o tym również wyniki badań w podczerwieni. Analiza widm IR^{105,106} obu tych klas związków wykazała, że w przypadku pochodnych

$H_2S(O)(NH)$ częstości drgań rozciągających wiązanie SN występują przy większej wartości liczb falowych. Sugeruje to wyższą w sulfoksyimidach rzędowość wiązań SN w porównaniu z sulfoimidami.

Podsumowując dotychczasowe wyniki badań strukturalnych warto podkreślić, że własności wiązania SN w ugrupowaniu $=S(O)N-$ lepiej odzwierciedla forma kowalencyjna niż dipolarna. Natomiast w wiązaniu SO jest znaczny udział struktury dipolarnej i jest ono w większym stopniu spolaryzowane niż odpowiednie wiązanie w sulfonach.

3.1.3. Pochodne sulfonodiimidu $H_2S(=NH)_2$.

Sulfonodiimidy są pochodnymi sulfoksyimidów, w których atom tlenu zastąpiono ugrupowaniem $=NH$. Pomimo porównywalnej z sulfoksyimidami reaktywności, wynikającej z obecności nukleofilowego i zasadowego centrum znajdującego się na atomie azotu oraz kwasowości protonów znajdujących się przy atomie węgla związanego z siarką, sulfonodiimidy są klasą związków znacznie mniej intensywnie przebadaną. Dotyczy to zarówno zastosowań w syntezie chemicznej jak i aktywności biologicznej¹⁰⁷. Największą uwagę skupiono na reakcjach, w których ulega podstawieniu proton iminowy. W 1967 roku na podstawie analizy widm Ramana N,N' -dimetylosulfonodiimid¹⁰⁸ zaklasyfikowano do grupy symetrii C_{2v} . Potwierdzono w ten sposób sulfonową budowę tej klasy związków, zaproponowaną wcześniej przez Appela¹⁰⁹. Dalsze badania strukturalne pochodnej S,S -dimetylowej, przeprowadzone za pomocą dyfrakcji elektronowej¹¹⁰, neutronowej¹¹¹ oraz rentgenografii¹¹² potwierdziły tetraedryczne rozmieszczenie podstawników wokół atomu siarki. Podobnie jak w przypadku sulfoksyimidów największe odkształ-

cenie od idealnej struktury tetraedrycznej zaobserwowano na kącie \hat{NSN} . Przypisuje się je odpychaniu par elektronowych atomów azotu związanych z centralnym atomem siarki wiązaniami podwójnymi. Teoretycznie obliczona⁸⁸ długość wiązania S=N wynosi 1,54 Å a wyznaczona dla $(CH_3)_2S(NH)_2$, za pomocą wyżej wymienionych technik około 1.53 Å. Oszacowany przez Oberhammera¹¹⁰, w fazie gazowej, kąt \hat{SNH} (114.1°) ma identyczną wartość jak odpowiedni kąt wyznaczony za pomocą tej samej techniki (DE) dla $(CH_3)_2S(O)(NH)$.

Powyższe dane, jak również zaobserwowana podobna fragmentacja w widmach masowych¹⁰⁷ oraz struktura subtelna zaobserwowana w widmach fotoelektronowych¹¹³ sulfonodiimidów i sulfoksyimidów, wskazują na zbliżoną strukturę ugrupowania $=S(NH)_2$ i $=S(O)(NH)$. Na podstawie obliczeń¹¹⁴ wykonanych metodą CNDO/2 zaproponowano dla S,S-dimetylosulfonodiimidu strukturę, w której wodory imidowe zajmują położenie cis w stosunku do układu NSN. Przeprowadzone w dwa lata później badania tego związku, w fazie stałej, za pomocą dyfrakcji neutronowej¹¹¹, wykazały, że w sieci krystalicznej molekuly $(CH_3)_2S(NH)_2$ utrzymywane są silnymi wiązaniami wodorowymi, a wodory iminowe położone są trans względem układu NSN. Każde ugrupowanie (NH) uczestniczy w dwu międzycząsteczkowych wiązeniach wodorowych zarówno poprzez atom azotu jak i wodoru. Widma ramanowskie omawianego związku¹⁰⁸, zarejestrowane w kryształach i roztworze chloroformowym wykazały, podobnie jak w przypadku $(CH_3)_2S(O)(NH)$, znaczne osłabienie wiązań wodorowych w $CHCl_3$.

3.1.4. Podsumowanie przeglądu literatury.

Podsumowując przedstawione w literaturze badania strukturalne związków zawierających układ wiązań S=N z tetraedrycznym atomem

siarki cztero i sześciowartościowym chciałam podkreślić, że:

- 1 - pochodne $H_2S(NH)$ uważane są za azotowe analogi sulfotlenków
- 2 - pochodne $H_2S(O)(NH)$ i $H_2S(NH)_2$ za azotowe analogi sulfonów
- 3 - relacje zachodzące pomiędzy pochodnymi iminowymi uwidaczniają takie same podstawowe zależności, jakie występują pomiędzy sulfonami a sulfotlenkami. Sulfoksyimidy i sulfonodiimidy w porównaniu z sulfoimidami wykazują większą odporność termiczną, mniejszą zasadowość, nie ulegają hydrolizie, posiadają krótsze i znacznie mniej spolaryzowane wiązanie S=N.

3.2. Wyniki własne.

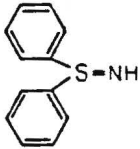
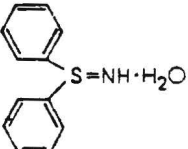
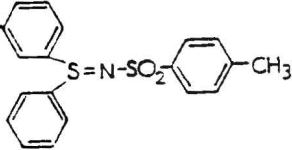
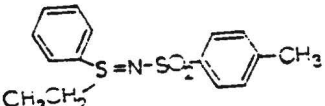
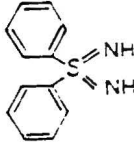
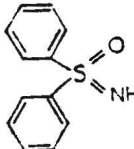
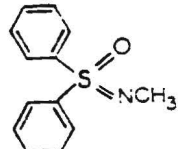
Celem badań przedstawionych w tym rozdziale była analiza struktury wiązania S=N w pochodnych sulfoimidu ($H_2S=NH$), sulfoksyimidu ($H_2S(O)=NH$) i sulfonodiimidu ($H_2S(=NH)_2$). Wydawało się, że zastosowanie jądrowego rezonansu azotu lub siarki będzie odpowiednią metodą pozwalającą porównać ugrupowanie $S^{IV}=N-$ i $S^{VI}=N$ w tych azotowych analogach sulfotlenków i sulfonów. Ponieważ ^{33}S NMR wciąż jest jeszcze w porównaniu z ^{15}N i ^{14}N NMR metodą początkującą, w badaniach tych klas związków zastosowałam rezonans magnetyczny jąder azotu. Nieliczne, przedstawione do tej pory pomiary stałych przesłaniania atomu azotu w rezonansie ^{14}N ⁷² i ^{15}N ⁷⁴ NMR dotyczyły przede wszystkim pochodnych fluorowych: $F_2S=NX$ (gdzie X oznacza: Cl, C(O)F, C_6F_5), $F_2S(O)=N-SO_2-F$, $F((C_2H_5)_2 N)S(O)=N-SO_2-F$. Otrzymane wartości σ_N , przeliczone względem nitrometanu, wahały się w granicach 230 do 270 ppm. Przystępując do badania siarkoazotowych połączeń zawierających

wiązania $S^{IV}N$ lub $S^{VI}N$ za pomocą NMR, jako związki modelowe wybrałam zarówno pochodne wolnych imin ($S=NH$), dotychczas nie badanych tą metodą, jak i związki N-podstawione. Warto nadmienić, że dla żadnego związku z klasy sulfonodiimidów nie wyznaczono wcześniej wartości σ_N . Aby ujednoczyć wpływy elektronowe podstawników, do porównania w rezonansie azotowym ugrupowań: $>S=NH$, $>S(O)NH$, $>S(=NH)_2$ na obiekty badań wybrałam związki w jednakowy sposób podstawione przy atomie siarki. Kierując się trwałością związków badałam względnie stabilne pochodne aryłowe:

- 1 - w przypadku pochodnych wolnych imin związki podstawione dwoma grupami fenyłowymi przy atomie siarki;
- 2 - w przypadku S-etylo-S-fenylosulfoimidu (związek 21) pochodną podstawioną przy atomie azotu grupą tosyłową.

Stałe przesłaniania jąder azotu (σ_N) w sulfoimidach, sulfoksyimidach i sulfonodiimidzie przedstawia tablica 5. Zamieszczono w niej wartości σ_N uzyskane tylko z pomiarów ^{15}N NMR. W przypadku omawianych klas związków, poszerzenie kwadrupolowe sygnałów rezonansowych ^{14}N NMR było tak znaczne (1.5 + 2.5 KHz), że dokładność wyznaczania wartości σ_N nie przekraczała 2 ppm. Niewątpliwie tak duża szerokość połówkowa sygnałów wskazuje na znaczną asymetrię w rozkładzie ładunku elektronowego wokół jądra azotu w omawianych cząsteczkach. Dla porównania przypomnę, że w widmach ^{14}N NMR N-sulfinyloamin badanych wcześniej, charakteryzujących się w miarę symetrycznym rozłożeniem ładunku elektronowego wartości $\Delta \nu_{1/2}$ wynosiła około 100 Hz, a dokładność wyznaczenia σ_N była rzędu 0.2 ppm. Z wyżej wymienionych względów σ_N w sulfoimidach, sulfoksyimidach i sulfonodiimidzie wyznaczyłam z widm

Tablica 5. Stałe przesłaniania jąder azotu ^a w sulfoimidach, sulfoksyimidach i sulfonodiimidach.

Nr	Związek ^b	σ_N w ppm względem NM
18		309.5
19		335.5
20		266.0
21		272.7
22		295.1
23		293.6
24		301.6

a - Wartości stałych przesłaniania otrzymano z pomiarów ¹⁵N NMR. σ_N zmierzono względem czystego nitrometanu (NM) użytego jako wzorca zewnętrznego. Dodatnia wartość σ_N oznacza, że sygnał badanego związku leży w polu o wyższym natężeniu niż wzorca.

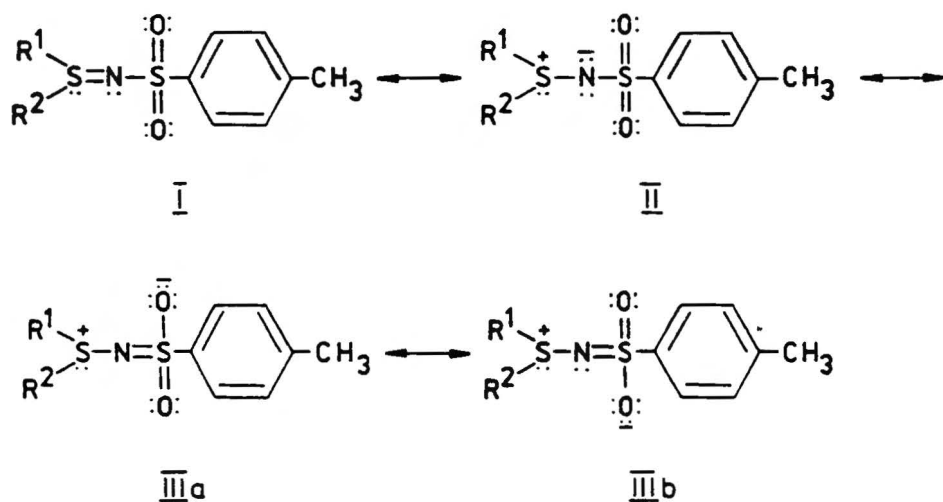
b - wszystkie związki zmierzono w CDCl₃ w roztworach o stężeniu: 1M dla związków 18, 20, 21, 22; 0.2M dla 19; 0.5 M dla 23 i 2M dla 24.

^{15}N NMR, w których szerokość sygnałów jest porównywalna z szerokością sygnałów w rezonansie ^1H NMR. Z analizy danych zawartych w tablicy 5 widać, że jądra azotu w omawianych trzech klasach związków charakteryzuje wysoka wartość stałej przesłaniania (266 do 335 ppm) znacznie bo o około 200 ppm przewyższająca σ_{N} w sulfinyloaminach i sulfurdiimidach. Dla sulfoimidów (pochodnych $\text{H}_2\text{S}=\text{NH}$), w których atom siarki podobnie jak w $\text{Ar}-\text{N}=\text{S}=\text{O}$ i $\text{Ar}-\text{N}=\text{S}=\text{N}-\text{Ar}$ jest czterowartościowy a układ wiązań przy atomie azotu identyczny (płaski trygonalny) spodziewałam się wystąpienia sygnałów w zakresie około 80 ppm czyli charakterystycznym dla sulfinyloamin i sulfurdiimidów. Warto podkreślić, że przechodząc od powyższych dwóch klas związków do sulfoimidów w obrębie fragmentu $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}$ zmienia się układ wiązań przy atomie siarki z płaskiego trygonalnego na tetraedryczny. Zaobserwowana różnica (około 200 ppm) w przesłanianiu jądra azotu pomiędzy pochodnymi $\text{H}_2\text{S}=\text{NH}$ a sulfinyloaminami i sulfurdiimidami jest na tyle duża w skali N NMR (wynoszącej około 1000 ppm), że może być używana do rozróżnienia wiązań $\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}_{\text{sp}}$, w związkach zawierających czterowartościowy atom siarki charakteryzujący się tetraedrycznym lub płaskim trygonalnym układem wiązań.

Z analizy stałych przesłaniania jądra azotu w pochodnych $\text{H}_2\text{S}=\text{NH}$ wynika, że podstawniki atomu N wywierają większy wpływ na wartość σ_{N} niż podstawniki znajdujące się przy atomie siarki. Zastąpienie w S,S-difenylo-N-tosylosulfoimidzie (związek 20) grupy C_6H_5 przez C_2H_5 zmienia wartość σ_{N} jedynie o 6.7 ppm. Natomiast przechodząc od $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}=\text{NH}$ (związek 18) do jego hydratu 19 i N-tosylowych pochodnych 20 i 21 obserwujemy w pierwszym przypadku wzrost wartości σ_{N} o 26 ppm a w drugim zmniejszenie o około 40 ppm. Zatem oddziaływanie elektronowe podstawnika tosyłowego na

przesunięcia chemiczne azotu ma kierunek przeciwny niż w przypadku molekuli wody hydratacyjnej. Wydaje się, że zwiększone przesłanianie atomu azotu przy przejściu od S,S-difenylosulfoimidu do jego hydratu (19) należy przypisać utworzeniu poprzez wolną parę elektronową atomu N wiązań wodorowych pomiędzy ugrupowaniem =NH a molekulami wody hydratacyjnej. Obecność powyższych oddziaływań, potwierdza zaobserwowane w $(C_6H_5)_2S=NH \cdot H_2O$ poszerzenie sygnału rezonansowego ^{15}N świadczące o wymianie protonu pomiędzy ugrupowaniem iminowym a H_2O . W pozostałych związkach nie zawierających wody hydratacyjnej, w widmach ^{15}N NMR zarejestrowanych w $CHCl_3$ nie zaobserwowano poszerzenia odpowiednich sygnałów. W publikacji z 1985 roku ¹¹⁵ przedstawiono badania nad wpływem rozpuszczalników na wartość σ_N między innymi w azotynach ($n-C_4H_9-O-N=O$ i $t-C_4H_9-O-N=O$). Azotyny, podobnie jak sulfoimidy są związkami zawierającymi trygonalny układ wiązań przy atomie azotu z wolną parą elektronową znajdującą się w płaszczyźnie wiązań σ . Zarówno pomiary przeprowadzone za pomocą ^{14}N NMR jak i obliczenia (INDO/S-SOS) stałych przesłaniania wykazały, że w przypadku rozpuszczalników (CH_3-OH , CF_3CH_2-OH), będącymi donorami wiązań wodorowych, utworzone z atomem azotu, poprzez jego wolną parę elektronową, wiązania wodorowe, powodują podobnie jak w przypadku badanego przez mnie hydratu S,S-difenylosulfoimidu, wzrost wartości σ_N . Jak już wspomniałam, zastąpienie atomu wodoru w ugrupowaniu >S=NH podstawnikiem tosylowym powoduje odsłanianie atomu azotu o około 40 ppm. W świetle wyników badań przedstawionych w literaturze, powyższą zmianę wartości σ_N można wytłumaczyć znacznym udziałem w budowie elektronicznej tego związku struktur mezomerycznych IIIa i IIIb. Przeniesienie ujemnego ładunku skupionego na atomie azotu na atom tlenu

ugrupowania sulfonowego, może być przyczyną odsłanianie jądra azotu.



Rys. 23. Struktury mezomeryczne N-tosylowych pochodnych sulfonidu.

Porównując stałe przesłaniania σ_N w $(C_6H_5)_2S=NH$ (309.5 ppm) z odpowiednimi wartościami w $C_6H_5)_2S(=NH)_2$ (295.1 ppm) i $(C_6H_5)_2S(O)NH$ (293.6 ppm) widzimy, że po przejściu od ugrupowania zawierającego atom siarki czterowartościowy ($S^{IV}=N-$) do układów z atomem siarki sześciowartościowym ($S^{VI}=N-$) jądro azotu ulega odsłanianiu o około 16 ppm. Jeżeli wziąć pod uwagę rozciągłość (około 1000 ppm) skali N NMR, powyższa zmiana σ_N wydaje się niewielka, ale tym nie mniej może mieć znaczenie diagnostyczne w obrębie tych trzech klas związków, o ile pochodne będą w jednakowy sposób podstawione przy atomie azotu i siarki.

Zaobserwowane prawie identyczne przesłanianie atomu azotu w sulfonodiimidzie (22) i sulfoksyimidzie (23), uważanych za azotowe analogi sulfonów, można wytłumaczyć zbliżoną strukturą elektronową wiązań $S^{VI}=N$ zaproponowaną na podstawie badań wykorzystują-

cych inne techniki jak: UV, PE, spektroskopia masowa (patrz rozdział 3.1).

Porównanie wartości σ_N w związkach 23 i 24 wskazuje, że w sulfoksyimidach występuje dobrze znany w jądrowym rezonansie magnetycznym azotu efekt α . Polega on na wzroście przesłaniania atomu azotu, gdy atom wodoru bezpośrednio związany z rozpatrywanym atomem N zostaje zastąpiony podstawnikiem metylowym. Obecność efektu α stwierdzono między innymi w azydkach, izotiocyjanianach, izocyjanianach, amidach.

Zwykle wielkość efektu α wynosi od kilku do kilkunastu ppm. Zatem obserwowany przy przejściu od S,S-difenylosulfoksyimidu do N-metylowej pochodnej, wzrost przesłaniania atomu azotu o 8 ppm, wskazuje, że w tej klasie związków efekt α osiąga swoją średnią wartość.

Z przedstawionej analizy wartości stałych przesłaniania atomu azotu w pochodnych zawierających układ $S_{(\text{tetraedr.})} = N_{sp^2}$, wynika, że bez względu na wartościowość atomu siarki jak i rodzaj podstawników zarówno atomu S i N zakres stałych σ_N (266-335 ppm) jest w skali N NMR na tyle wąski, że może być uważany za charakterystyczny dla ugrupowania $S_{(\text{tetraedr.})} = N_{sp^2}$.

Porównanie wartości σ_N w N-sulfinyloaminach ($-N=S=O$), N,N'-diarylosulfurdiimidach ($-N=S=N-$), sulfoimidach ($>S=N-$), sulfoksyimidach ($>S(O)=N-$) i sulfonodiimidach ($>S(=N-)_2$), czyli w obrębie związków posiadających atom azotu z płaską trygonalną konfiguracją wiązań połączony z atomem siarki wiązaniem formalnie podwójnym prowadzi do ogólnego wniosku, że zmianie układu wiązań przy atomie siarki z płaskiego trygonalnego na tetraedryczny towarzyszy wzrost przesłaniania atomu azotu o około 200 ppm, bez wzglę-

du na różnice wartościowości atomu S. W skali przesunięć chemicznych N NMR tak znaczna różnica ma znaczenie diagnostyczne. Może być wykorzystana do rozróżniania związków zawierających formalnie podwójne wiązanie $S=N_{sp^2}$, z atomem siarki o tetraedycznej lub płaskiej trygonalnej konfiguracji wiązań.

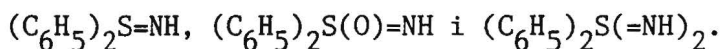
Równoległe z moją pracą¹¹⁶ ukazała się publikacja¹¹⁷ przedstawiająca zakres przesunięć chemicznych atomu siarki w widmach ^{33}S NMR N-tosylosulfoimidów, zarówno wolnych jak i podstawionych przy atomie azotu. Widma zostały zarejestrowane w roztworze chloroformowym, a położenia sygnałów podano względem CS_2 . W zastosowanej tu skali przesunięć chemicznych sygnałom znajdującym się w polu o niższym natężeniu odpowiada większa wartość δ . Dla sulfoimidów $R^1R^2S(NTs)$ w których R^1 i R^2 oznaczają podstawniki: CH_3 i $4-CH_3C_6H_4$; CH_3 i $C_6H_5CH_2$; CH_3 i $4-CH_3OC_6H_4$; C_6H_5 i $C_6H_5CH_2$; wartości δ^{CS_2} wynoszą odpowiednio (w ppm): 315 ± 5 ; 335 ± 5 ; 323 ± 5 i 320 ± 5 . Dla sulfoksyimidów zbadano trzy pochodne: S-p-tolilo-S-metylosulfoksyimid ($\delta^{CS_2} = 305 \pm 5$ ppm); S-fenylo-S-metylo-N-metylosulfoksyimid ($\delta^{CS_2} = 302 \pm 5$ ppm) oraz S-fenylo-N-metylo-N-tosylosulfoksyimid ($\delta^{CS_2} = 294 \pm 5$ ppm). Ze względu na to, że skala przesunięć chemicznych w ^{33}S NMR wynosi kilkaset ppm, stałe δ_S cztero i sześciowartościowego atomu siarki należącego do układów typu $S_{(tetraedr. = N_{sp^2})}$ znajdują się w bardzo zbliżonych zakresach, podobnie jak wartości σ_N tych związków.

3.2.a. Podsumowanie.

Podsumowując badania struktury wiązań $S=N_{sp^2}$, przeprowadzone za pomocą N NMR w związkach zawierających cztero i sześciowarto-

ściowy atom siarki o tetraedrycznej konfiguracji wiązań chciałabym podkreślić następujące wnioski:

- 1 - Omówione trzy klasy związków: sulfoimidy, sulfoksyimidy i sulfonodiimidy charakteryzuje wysoka wartość σ_N wynosząca około 300 ppm.
- 2 - Znaczne poszerzenie (1.5 KHz - 2.5 KHz) kwadropolowe sygnałów w tych siarkoazotowych połączeniach wskazuje na silne asymetryczne otoczenie elektronowe jądra azotu.
- 3 - Po raz pierwszy w N NMR zbadano pochodne wolnych imin:



Powyższy dobór związków modelowych jednakowo podstawionych przy atomie siarki umożliwił systematyczne porównanie w jądrowym rezonansie magnetycznym azotu sulfoimidowej, sulfoksyimidowej i sulfonodiimidowej grupy funkcyjnej. Wykazano, że

- przejściu od sulfoimidów zawierających wiązania $S_{(tetraedr.)}^{IV}=N_{sp^2}$ do sulfoksy i sulfonodiimidów zawierających wiązania $S_{(tetraedr.)}^{VI}=N_{sp^2}$, towarzyszy odsłanianie atomu azotu o około 16 ppm;
- wartości stałych przesłania σ_N w azotowych analogach sulfonów ($>S(O)=NH$ i $>S(=NH)_2$) są prawie identyczne, co można wytłumaczyć zblizoną strukturą elektronową wiązań $S_{(tetraedr.)}^{VI}=N_{sp^2}$, zaproponowaną na podstawie badań wykorzystujących inne techniki.

- 4 - Wykazano, że bez względu na rodzaj podstawników atomów azotu i siarki oraz stopień wartościowości tego ostatniego atomu zakres stałych przesłania σ_N w związkach zawierających wiązanie $S_{(tetraedr.)}=N_{sp^2}$ jest w skali przesunięć chemicznych N NMR (wynoszącej około 1000 ppm) na tyle wąski (266-335 ppm), że może być uważany za charakterystyczny.

5 - Porównanie wartości σ_N w N-sulfinyloaminach ($-N=S=O$), sulfur-diimidach ($-N=S=N-$), sulfoimidach (>S=N-), sulfoksyimidach (>S(O)=NH) i sulfonodiimidzie (>S(=NH)_2) wskazuje, że w układzie $S=N_{sp^2}$, w którym atom azotu charakteryzuje płaska trygonalna konfiguracja wiązań, gdy ulega zmianie układ podstawników przy atomie siarki z płaskiego trygonalnego na tetraedryczny obserwuje się wzrost przesłaniania jądra azotu o około 200 ppm. W skali przesunięć chemicznych N NMR tak duża różnica w położeniu sygnałów ma znaczenie diagnostyczne. Może być wykorzystana do rozróżnienia związków zawierających formalnie podwójne wiązanie siarka-azot w układzie $S_{(tryg.)}=N_{sp^2}$ i $S_{(tetraedr.)}=N_{sp^2}$.

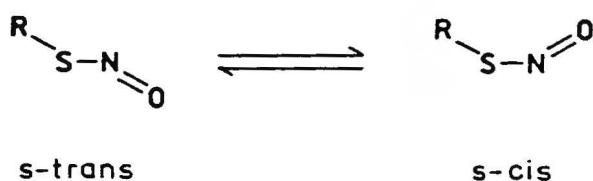
4. Tioazotyny (R-S-N=O).

4.1. Przegląd literatury.

W ostatnich latach tioazotyny, pomimo ich wielkiej nietrwa-
łości, znajdują coraz większe zastosowanie zarówno w syntezie che-
micznej^{118,119} jak i medycynie¹²⁰. Z wyżej wymienionych względów
w latach osiemdziesiątych wzrosła znacznie ilość publikacji, poświęconych
badaniom strukturalnym tej klasy związków.

W tioazotynach podobnie jak w azotynach¹²¹ można oczekiwać
występowania dwóch konformerów:

s-cis i s-trans mogących powstać w wyniku zahamowanej rotacji
wokół wiązania SN.



Pierwsze badania strukturalne tioazotynów przeprowadzone były w
fazie gazowej za pomocą spektroskopii IR^{122,123} dla prostych
molekuł R-S-N=O, w których R oznaczał: CH₃, C₂H₅, (CH₃)₂CH.
Zaobserwowana w widmach w podczerwieni obecność jednego pasma,
odpowiadającego drganiu rozciągającemu $\nu_{\text{N=O}}$, stanowiła podsta-
wę do postulowania, nawet w późniejszych publikacjach¹²⁴ (jeszcze
w 1983 roku), jednorodności konformacyjnej tioazotynów. Rozbieżno-
ści dotyczące struktury tioazotynów dotyczyły nawet tak prostej

molekuły jak $\text{CH}_3\text{-S-N=O}$ ^{125,126,122}. Pierwszego istotnego dowodu na występowanie R-S-N=O w równowadze konformacyjnej $s\text{-cis} \rightleftharpoons s\text{-trans}$ dostarczyły badania w podczerwieni macierzystego tioazotynu (H-S-N=O), otrzymanego fotolitycznie w matrycy argonowej¹²⁷. Przez analogię do H-O-N=O ¹²⁸ pasma $\nu_{\text{N=O}}$ 1597 cm^{-1} i 1571 cm^{-1} przypisano odpowiednio konformerom $s\text{-trans}$ i $s\text{-cis}$. Dopiero ostatnie badania (z roku 1984) przeprowadzone nad izomeryzacją molekuł H-S-N=O ¹²⁹ i $\text{CH}_3\text{-S-N=O}$ ¹³⁰, zachodzącą w matrycach argonowych (12°K) pod wpływem promieniowania UV, VIS lub IR oraz obliczenia ab initio^{131,129} dostarczyły wiarygodnych danych, dotyczących położenia równowag konformacyjnych, występujących w prostych tioazotynach jak również danych dotyczących trwałości poszczególnych rotamerów. Badania w matrycach argonowych wykazały, że analogicznie do H-O-N=O ¹²⁸ i $\text{CH}_3\text{-O-N=O}$ ¹³², w przypadku H-S-N=O ¹²⁹ bardziej stabilnym konformerem jest $s\text{-trans}$ a dla $\text{CH}_3\text{-S-N=O}$ $s\text{-cis}$ ¹³⁰. Z obliczeń ab initio wynika, że konformer $s\text{-trans}$ H-S-N=O ¹²⁹ ma niższą energię od rotameru $s\text{-cis}$ o 270 cm^{-1} (0.77 kcal/mol), a bariera izomeryzacji ($\text{trans} \rightarrow \text{cis}$) wynosi 3180 cm^{-1} (9.1 kcal/mol). Natomiast w przypadku $\text{CH}_3\text{-S-N=O}$ stabilniejszym konformerem jest $s\text{-cis}$, o około $1\text{-}2\text{ kcal/mol}$ ¹³¹ w porównaniu z $s\text{-trans}$. Potencjał termodynamiczny reakcji izomeryzacji metylotioazotynu $\Delta G^\circ(298^\circ\text{K})$ ($\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$) został oszacowany za pomocą badań w matrycy argonowej na $5.6 \pm 0.8\text{ kJ/mol}$ ($1.34 \pm 0.19\text{ kcal/mol}$), podczas gdy bariera powyższej reakcji izomeryzacji wciąż jest nieznana. Dla porównania podam, że w odpowiednich analogach tlenowych: H-O-N=O i $\text{CH}_3\text{-O-N=O}$ bariery izomeryzacji wynoszą odpowiednio $9.7 \pm 0.7\text{ kcal/mol}$ oraz 9.84 kcal/mol a konformer $s\text{-cis}$ $\text{CH}_3\text{-O-N=O}$ jest stabilniejszy od $s\text{-trans}$ o 2.94 kcal/mol .

Z przedstawionego porównania wynika, że równowagi konformacyj-

ne występujące w prostych tioazotynach i azotynach kształtują się podobnie. Warto także nadmienić, że analogicznie do azotynów^{128,132,133} zaobserwowane częstości drgań rozciągających $\nu_{N=O}$ w rotamerach s-trans H-S-N=O^{127,129} leżą przy wyższej liczbie falowej niż odpowiednie częstości zaobserwowane w konformerach s-cis powyższych molekuł.

Związek CH₃-S-N=O jest na tyle trwały w porównaniu z H-S-N=O, że możliwym byłoby, w przypadku metylotioazotynu śledzenie równowagi konformacyjnej w fazie ciekłej. Badania takie¹³⁴ przeprowadzono za pomocą pomiarów temperaturowych w PMR, rejestrując widma w zakresie od +25°C do -60°C (50% roztwór w CH₂Cl₂). Zaobserwowany w pokojowej temperaturze pojedynczy sygnał ($\delta = 2.85$ ppm), pochodzący od podstawnika metylowego, w -50°C podzielił się na dwa singlety o niejednakowej intensywności. Sygnał o mniejszym natężeniu zarejestrowano przy $\delta = 4.40$ ppm a o znacznie większym przy $\delta = 2.65$ ppm. Przez analogię do CH₃-O-N=O, autorzy powyższe sygnały przypisali odpowiednio konformerowi s-trans i s-cis. Wyznaczona z integracji widma w -60°C populacja rotameru s-trans wynosi 3%. Wartość ta jest zgodna z oszacowanym na 4%, na podstawie badań metodą matrycy argonowej, udziałem rotameru s-trans w populacji metylotioazotynu.

Reasumując przedstawione w literaturze badania strukturalne tioazotynów, chciałam jeszcze raz podkreślić istnienie analogii pomiędzy równowagami konformacyjnymi występującymi w małych molekułach tioazotynów i azotynów.

4.2. Wyniki własne.

Tioazotyny są jedynym przedstawicielem badanych przeze mnie połączeń siarkoazotowych z formalnie pojedynczym wiązaniem S-N. W cząsteczkach R-S-N=O podobnie jak w omawianych dotychczas związkach układ wiązań przy atomie azotu jest płaski trygonalny. Ponieważ uprzednio stwierdziłam przydatność metody NMR azotu do badań strukturalnych związków zawierających ugrupowanie S=N_{sp}, interesującym wydawało się sprawdzenie czy również w przypadku tioazotynów, związków zawierających tylko formalnie pojedyncze wiązanie SN, metoda ta okaże się skuteczna. Warto tu nadmienić, że w tlenowych analogach tioazotynów (R-O-N=O) technika ¹⁴N NMR ¹¹⁵ stanowiła dogodne narzędzie badania równowagi konformacyjnej.

Do tej pory nie dyskutowano w literaturze struktury zatłoczonych przestrzennie pochodnych R-S-N=O. Zaobserwowane analogie, dotyczące względnej stabilności rotamerów, występujące pomiędzy prostymi azotynami i tioazotynami pozwalają przypuszczać, że w przypadku bardziej zatłoczonych przestrzennie molekuł R-O-N=O i R-S-N=O równowagi konformacyjne będą kształtowały się podobnie. Na podstawie widm mikrofalowych ¹²¹ i temperaturowych badań w PMR ¹³⁵ stwierdzono, że w azotynach alkilowych wraz ze wzrostem zawady przestrzennej podstawnika zwiększa się udział formy s-trans, osiągając 100% w przypadku R oznaczającego t-C₄H₉. Analiza widm mikrofalowych niskiej zdolności rozdzielczej (LRMW) ¹²¹, zarejestrowanych w fazie gazowej, w temperaturze pokojowej i w -63°C wykazała, że pochodna t-C₄H₉-O-N=O jest jednorodna konformacyjnie i występuje w postaci rotameru s-trans. W przypadku niezatłoczonych i średnio zatłoczonych przestrzennie azotynów, zaobserwowano

konformery powstające w wyniku zahamowanej rotacji wokół nie tylko wiązania O-N= ale również -C-O i C-C.

Przez analogię do R-O-N=O oczekiwałam, że zatłoczone przestrzennie tiopochodne będą występować w postaci rotameru s-trans lub równowaga konformacyjna będzie znacznie przesunięta w kierunku tej formy. Wiadomo, że tioazotyny są związkami nietrwałymi, wrażliwymi na światło, temperaturę i utlenianie¹³⁶. W warunkach pomiarowych, którymi dysponowałam, tylko najtrwalsza pochodna alkilowa a mianowicie t-C₄H₉-S-N=O okazała się być wystarczająco stabilna do wykonania badań. Z tego względu nie mogłam zarejestrować widm ¹⁴N NMR dla serii tioazotynów o stopniowo zwiększającej się zawadzie przestrzennej. Oszacowanie wpływu wielkości podstawnika alkilowego na położenie równowagi konformacyjnej w tioazotynach mogłam oprzeć jedynie o pomiar własny¹³⁷ stałej przesłaniania σ_N w t-C₄H₉-S-N=O oraz wartość σ_N zaczerpniętą z literatury dla C₂H₅-S-N=O. Tablica 6 przedstawia parametry spektralne ¹⁴N NMR wybranych azotynów i tioazotynów. Z analizy danych zawartych w niej widać, że atom azotu w tioazotynach jest znacznie (o około 200 ppm) odsłaniany w porównaniu z azotynami. Porównanie dla t-C₄H₉-O-N=O i t-C₄H₉-S-N=O szerokości sygnałów w widmach ¹⁴N NMR, rejestrowanych tą samą techniką⁴⁰, świadczy o zbliżonym, symetrycznym rozkładzie ładunku elektronowego atomu azotu w obu tych molekułach. Dalsza analiza stałych przesłaniania σ_N zawartych w tablicy 6 wskazuje, że zastosowanie różnych rozpuszczalników obojętnych (heksan, CCl₄) jak i zmiana w R-O-N=O podstawnika alkilowego w obrębie grupy CH₃, C₂H₅ i n-C₄H₉ nie prowadzi do znacznych przesunięć położenia sygnałów ¹⁴N NMR. Oznacza to, że czynniki powyższe nie wpływają istotnie na zmianę położenia równowag

Tablica 6. Parametry spektralne w widmach ^{14}N NMR azotynów i tioazotynów.

Związek	Rozpuszczalnik	σ_{N} (ppm) ^a	$\Delta\nu_{1/2}$ (Hz)	Lit.
$\text{CH}_3\text{-O-N=O}$	czysta ciecz	-188 ± 10	265	2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-N=O}$	czysta ciecz	-190 ± 3	300	4
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-O-N=O}$	czysta ciecz	-189 ± 1^b	-	2
	0.5M w CCl_4	-189.76 ± 0.27	228.8 ± 5.4	115
	0.5M w CCl_4	-202.43 ± 0.10	188.9 ± 1.9	115
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-O-N=O}$	0.5M w $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$	-201.77 ± 0.12	122.9 ± 1.0	115
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-N=O}$	czysta ciecz	-412 ± 10	455	2
$\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-S-N=O}$	0.75M w $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$	-452.35 ± 0.47^c	116.7 ± 1.9	wynik własny

a - Stałe przesłania atomu azotu przeliczono względem nitrometanu (NM), o ile pierwotnie zostały zmierzone względem innego wzorca.

b - σ_{N} wyznaczona z pomiarów ^{15}N NMR.

c - Stała przesłania atomu azotu zmierzono względem czystego nitrometanu, użytego jako wzorca zewnętrzny. Ujemna wartość σ_{N} oznacza, że sygnał badanego związku leży w polu o niższym natężeniu niż sygnał wzorca. Aby usunąć różnice podatności magnetycznej, zarówno wzorzec jak i badana substancja, umieszczono w koncentrycznie usytuowanych naczyniach kulistych.

konformacyjnych występujących w R-O-N=O. Dopiero zmiana podstawnika n-C₄H₉ na t-C₄H₉ powoduje w odpowiednich azotynach przesunięcie w dół pola o około 12 ppm sygnału ¹⁴N NMR. W tym przypadku odsłanianie atomu azotu można tłumaczyć wyraźnym przesunięciem położenia równowagi konformacyjnej w stronę rotameru s-trans. Przy, jak się wydaje, dobrze uzasadnionym założeniu o braku istotnych wpływów podstawników alkilowych w obrębie R=CH₃, C₂H₅ i n-C₄H₉ na stałe przesłaniania w poszczególnych konformerach, powyższy wynik wskazuje również na to, że σ_N w rotamerach s-cis R-O-N=O mają wartość większą od odpowiednich stałych w konformerach s-trans o co najmniej 12 ppm.

Analogicznie jak w C₂H₅-O-N=O i t-C₄H₉-O-N=O zachowują się sygnały ¹⁴N NMR w odpowiednich tiopochodnych a odsłanianie atomu azotu przy przejściu od C₂H₅-S-N=O do t-C₄H₉-S-N=O jest nawet większe (rzędu 40 ppm). Tak duża różnica występująca pomiędzy wartościami σ_N w omawianych dwu tioazotynach wskazuje, że równowaga konformacyjna s-cis \rightleftharpoons s-trans ¹³⁰ przesuwa się znacznie w stronę formy s-trans, po zastąpieniu podstawnika etylowego t-butyłowym.

Metodą bezpośrednią, do tej pory udało się ustalić strukturę tylko jednego tioazotynu z dużym objętościowo podstawnikiem. Badania rentgenograficzne ¹²⁰ pochodnej penicylinowej O=N-SC(CH₃)₂CH(COOH)N(H)COCH₃ wykazały, że związek ten występuje w postaci konformeru s-trans. Zatem struktura w fazie stałej tej zatłoczonej przestrzennie pochodnej jest identyczna jak postulowana przeze mnie w fazie ciekłej, budowa t-C₄H₉-S-N=O. Powyższy wynik potwierdza słuszność przewidywań konformacji tioazotynów przez analogię do azotynów.

4.2.a. Podsumowanie.

Reasumując rozważania dotyczące struktury tioazotynów chcia-
łam zwrócić uwagę na następujące fakty:

- 1 - W porównaniu z R-O-N=O atom azotu w tiopochodnych jest odsła-
niany o około 200 ppm.
- 2 - W tioazotynach podobnie jak w przypadku azotynów, technika
 ^{14}N NMR okazała się być odpowiednią do śledzenia równowag
konformacyjnych charakteryzujących te klasy związków.
- 3 - Wzrost zawady przestrzennej podstawnika alkilowego powoduje
przesuwanie się równowagi konformacyjnej tioazotynów w stronę
formy s-trans.
- 4 - Stała przesłaniania σ_{N} w konformerze s-trans pochodnych
R-S-N=O ma mniejszą wartość niż odpowiednia stała w rotamerze
s-cis.

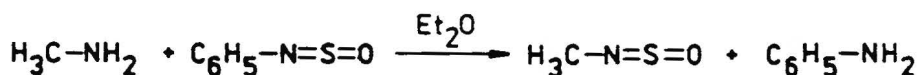
5. Część doświadczalna.

5.1. Otrzymywanie badanych związków - schematy reakcji.

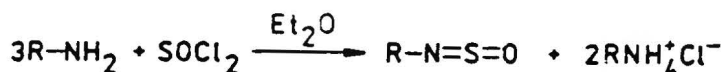
5.1.1. Otrzymywanie N-sulfinyloamin.

N-sulfinyloaminy otrzymałam następującymi metodami:

a) N-metylosulfinyloaminę $\text{CH}_3\text{-N=S=O}$, metodą transsulfinylacji polegającą na przenoszeniu grupy sulfinylowej z jednej aminy na drugą²⁷:

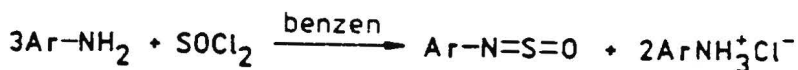


b) N-alkilosulfinyloaminy R-N=S=O (gdzie $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, (\text{CH}_3)_2\text{CH}, (\text{CH}_3)_3\text{C}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$) w wyniku reakcji²⁷ podstawiania atomu wodoru grupy aminowej grupą sulfinylową:



c) N-sulfinyloaminy aromatyczne Ar-N=S=O (gdzie $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5, 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, 2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2, 2,5\text{-t-(C}_4\text{H}_9)_2\text{C}_6\text{H}_3$) w wyniku reakcji¹³⁸ podstawienia atomów wodoru grupy aminowej grupą sulfinylową.

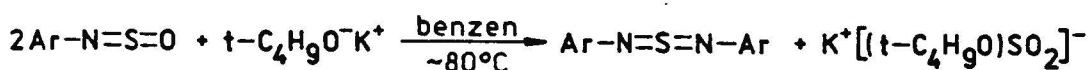
Reakcja zachodzi dwuetapowo według schematu:



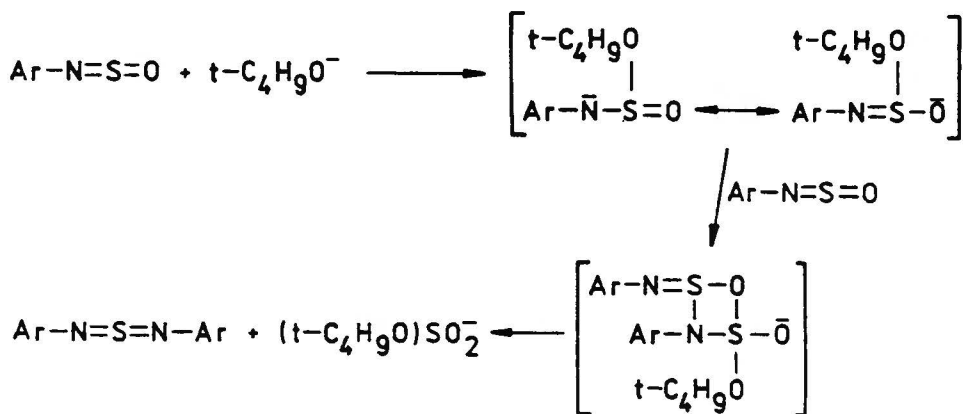
5.1.2. Otrzymywanie N,N'-diarylosulfurdiimidów.

Wszystkie Ar-N=S=N-Ar gdzie Ar = C₆H₅, 2-CH₃C₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂ zsyntetyzowałam z odpowiednich N-sulfinyloanilin zgodnie z poniższym schematem ⁶⁵:

reakcja sumaryczna:



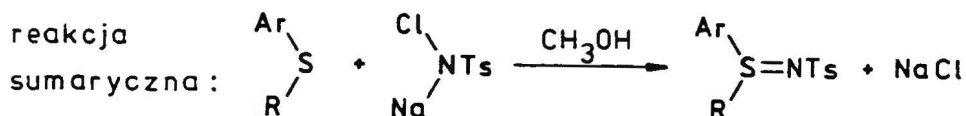
schemat:



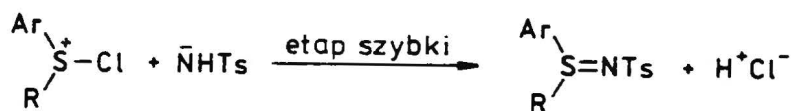
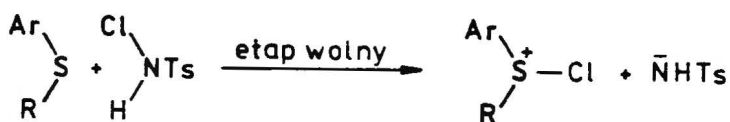
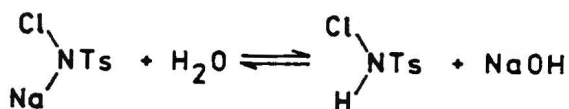
5.1.3. Otrzymywanie sulfoimidów.

Sulfoimidy $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{S}=\text{NR}^1 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$ gdzie R = C₆H₅ lub C₂H₅ a R¹=H lub Ts otrzymałam następującymi metodami:

a) S,S-difenylo-N-p-tolilosulfonylsulfoimid i S-etylo-S-fenylo-N-p-tolilosulfonylsulfoimid w wyniku reakcji odpowiedniego sulfidu z chloroaminą T ¹³⁹:

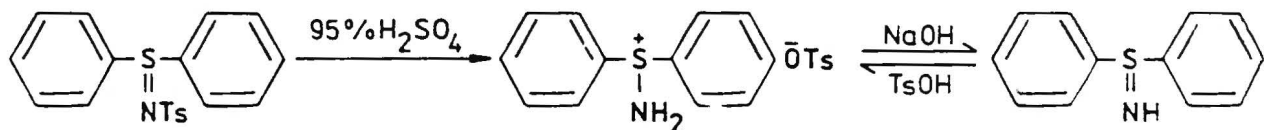


schemat:



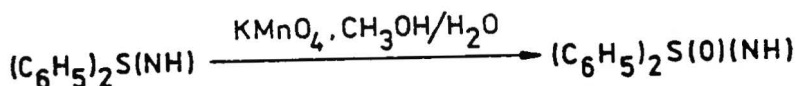
Reakcję z sulfidem difenylowym trzeba było katalizować kwasem octowym.

b) S,S-difenylosulfoimid otrzymałam w wyniku hydrolizy odpowiedniej N-tosylowej pochodnej¹⁰⁵ według poniższego schematu:

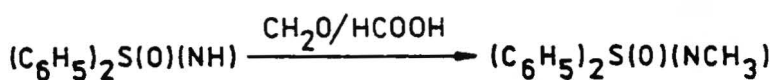


5.1.4. Otrzymywanie sulfoksyimidów.

a) S,S-difenylosulfoksyimid otrzymałam w wyniku utleniania odpowiedniego sulfoimidu za pomocą nadmanganianu potasu⁹⁷

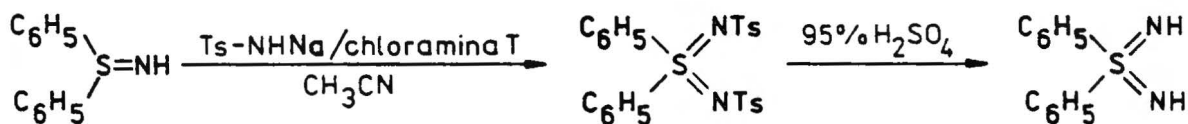


b) S,S-difenylo-N-metylosulfoksyimid otrzymałam w wyniku metylo-
wania odpowiedniego sulfoksyimidu ¹⁴⁰.



5.1.5. Otrzymywanie S,S-difenylosulfonodiimidu.

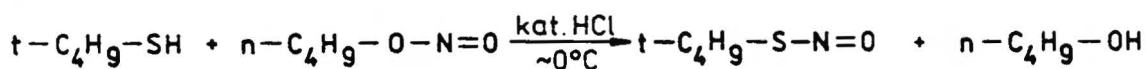
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}(\text{NH})_2$ zsyntetyzowałam z odpowiedniego sulfoimidu ¹⁴¹
według poniższego schematu:



5.1.6. Otrzymywanie tert-butylioazotynu.

$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-S-N=O}$ otrzymałam w wyniku reakcji tertbutyliolu
i n-butyloвого azotynu wobec kwasu solnego jako katalizatora ¹⁴².

reakcja sumaryczna:



5.2. Syntezy i analizy identyfikacyjne.

5.2.1. Syntezy i analizy identyfikacyjne N-sulfinyloamin.

A - Pochodne alkilowe $R-N=S=O$

B - Pochodne aromatyczne $Ar-N=S=O$

Ze względu na wrażliwość sulfinyloamin na tlen atmosferyczny i wilgoć, zarówno podczas syntezy, oczyszczania, jak i przygotowywania związków do pomiarów spektroskopowych, stosowałam dla wszystkich pochodnych $H-N=S=O$ atmosferę suchego gazu obojętnego (argonu lub azotu).

5.2.1.A. Syntezy i analizy identyfikacyjne N-alkilosulfinyloamin.

a) N-metylosulfinyloamina ($CH_3-N=S=O$).

Związek otrzymałam metodą opisaną w ²⁷, stosując jako rozpuszczalnik suchy eter etylowy zamiast toluenu.

Do oziębionego ($-35^{\circ}C$) roztworu sulfinyloaniliny (0.15 M) rozpuszczonej w 40 ml eteru etylowego dodałam 0.15 M metyloaminy.

Po zakończeniu wkraplania pozostawiłam mieszaninę reakcyjną w temperaturze: $-30^{\circ}C$ przez 2 godziny, $-20^{\circ}C$ przez 1 godzinę,

$-5^{\circ}C$ przez 24 godziny i $\sim -60^{\circ}C$ przez 48 godzin. Następnie

do schłodzonego (do $-60^{\circ}C$) wymrażalnika oddestylowałam

($16-18^{\circ}C / \sim 60$ mm Hg) z mieszaniny reakcyjnej metylosulfinyloaminę wraz z eterem etylowym. Otrzymałam w ten sposób około

0.25 M roztwór $CH_3-N=S=O$ w Et_2O . Ze względu na możliwość eksplozji ²⁷ destylacja czystej metylosulfinyloaminy możliwa jest w

systemie wysokopróżniowym w temperaturze $\sim -70^{\circ}C$ ¹⁴³.

Otrzymany związek zidentyfikowałam za pomocą widma PMR.

PMR w Et₂O δ (ppm) : 3.50 (s),

lit.PMR w CCl₄¹⁴⁴ δ (ppm) : 3.58 (s).

b) N-etylosulfinyloamina (C₂H₅-N=S=O)

Do silnie oziębionego (-70°C) roztworu etyloaminy (0.75 M) rozpuszczonej w kilkakrotnej objętości suchego eteru dietylowego dodałam powoli eterowy roztwór chlorku tionylu (0.25 M w 80 ml Et₂O). Po zakończeniu wkraplania SOCl₂, mieszaninę reakcyjną pozostawiłam jeszcze na około 3 godziny w temperaturze -70°C a następnie odstawiłam łaźnię chłodzącą. Gdy po około 1 godzinie mieszanina reakcyjna osiągnęła temperaturę pokojową, odsączyłam z niej osad chlorowodoru etyloaminy a filtrat zatężyłam pod nieznacznie zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymałam w ten sposób ~ 1.9 M roztwór N-etylosulfinyloaminy w Et₂O. Związek zidentyfikowałam za pomocą widma PMR.

PMR w Et₂O δ (ppm): 3.93(2H,q,J=8Hz,CH₂),

1.22(3H,t,J=8Hz,CH₃).

c) N-izopropylsulfinyloamina ((CH₃)₂CH-N=S=O).

Związek zsyntetyzowałam z 0.76 M izopropylaminy i 0.24 M chlorku tionylu w sposób analogiczny do otrzymywania etylosulfinyloaminy. Po odsączeniu osadu chlorowodoru izopropylaminy, eter dietylowy odparowałam pod normalnym ciśnieniem a surową N-izopropylsulfinyloaminę (prawie bezbarwna ciecz) destylowałam w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 70 mm Hg (14°C/50 mm Hg²⁶). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

Widmo PMR w CCl₄ δ (ppm): 4.93(1H,septet,J=6.8Hz,l-CH),

1.25(6H,d,J=6.8Hz,2-CH₃)

jest zgodne z podanym w publikacji ²⁶.

IR (czysta ciecz), ν (cm⁻¹) drgań charakterystycznych dla ugrupowania -N=S=O: 1240(s), 1130(s),

lit. IR ¹³⁸ dla R-N=S=O: ν_{as} (NSO) 1258-1245 cm⁻¹
 ν_s (NSO) 1136-1110 cm⁻¹

d) N-tert-butylosulfinyloamina ((CH₃)₃C-N=S=O).

Związek zsyntetyzowałam analogicznie do etylosulfinyloaminy z 0.48 M tert-butyloaminy i 0.16 M chlorku tionylu. Po odsączeniu mieszaniny reakcyjnej chlorowodoru tert-butyloaminy, eter dietylowy odparowałam z przesączu pod nieznacznie obniżonym ciśnieniem. N-tert-butylosulfinyloaminę (prawie bezbarwna ciecz) destylovałam w temperaturze 22°C przy ciśnieniu 13 mm Hg. Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

Widmo PMR w CCl₃ δ (ppm): 1.54(9H,s)

jest zgodne z podanym w publikacji ³⁰.

IR (czysta ciecz) ν (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania -N=S=O- w cm⁻¹: 1260(s), 1105(m).

e) N-propylosulfinyloamina (CH₃-(CH₂)₂-N=S=O).

Związek zsyntetyzowałam analogicznie do etylosulfinyloaminy z 0.36 M n-propyloaminy i 0.12 M chlorku tionylu. Po odsączeniu z mieszaniny reakcyjnej chlorowodoru propyloaminy, eter dietylowy odparowałam z przesączu pod nieznacznie obniżonym ciśnieniem. N-propylosulfinyloaminę (prawie bezbarwna ciecz) destylovałam w temperaturze 19°C przy ciśnieniu 20 mm Hg (104°C/760 mm Hg ¹⁴⁵). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR w CDCl_3 δ (ppm): 3.97(2H, t, J=6.3Hz, 1- CH_2)
1.95-1.52(2H, m, 2- CH_2),
1.01(3H, t, J=7.5Hz, 3- CH_3)

IR (czysta ciecz), ν_{max} (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania -N=S=O w cm^{-1} : 1255(s), 1115(s).

f) N-butylosulfinyloamina ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-N=S=O}$).

Związek zsyntetyzowałam z 0.5 M butyloaminy i 0.17 M chlorku tionylu a sposób analogiczny do otrzymywania etylosulfinyloaminy. Po odsączeniu osadu chlorowodoru butyloaminy, eter dietylowy odparowałam pod normalnym ciśnieniem a surową N-butylosulfinyloaminę (prawie bezbarwna ciecz) destylowałam w temperaturze 38°C przy ciśnieniu 20 mm Hg ($64^\circ\text{-}65^\circ\text{C}/100$ mm Hg¹⁴⁶). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR w CCl_4 δ (ppm): 3.96(2H, t, J=6.3Hz, 1- CH_2)
1.90-1.25(4H, m, 2- CH_2 i 3- CH_2),
0.87(3H, t, J=7.5Hz, 4- CH_3)

IR (czysta ciecz), ν (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania -N=S=O w cm^{-1} : 1250(s), 1125(s)

g) N-izobutylosulfinyloamina ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{-N=S=O}$).

Związek zsyntetyzowałam z 0.5 M izobutyloaminy i 0.17 M chlorku tionylu w sposób analogiczny do otrzymywania etylosulfinyloaminy. Po odsączeniu osadu chlorowodoru izobutyloaminy, eter dietylowy odparowałam pod normalnym ciśnieniem. N-izobutylosulfinyloamina (prawie bezbarwna ciecz) destylowała w temperaturze 118°C przy ciśnieniu 760 mm Hg ($116^\circ\text{C}/760$ mm Hg⁸). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR w CCl_4 δ (ppm): 3.80(2H, d, J=6.3Hz, CH_2)

1.97(1H, m, CH)

1.00(6H, d, J=7.5Hz, 3- CH_3)

IR (czysta ciecz), ν (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania

-N=S=O w cm^{-1} : 1265(s), 1115(s)

h) N-sec-butylosulfinyloamina ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-N=S=O}$).

Związek zsyntetyzowałam z 0.5 M sec-butyloaminy i 0.17 M chlorku tionylu w sposób analogiczny do otrzymywania etylosulfinyloaminy. Po odsączeniu osadu chlorowodoru sec-butyloaminy, eter dietylowy odparowałam pod normalnym ciśnieniem. N-sec-butylosulfinyloamina (prawie bezbarwna ciecz) destylowała w temperaturze 25°C przy ciśnieniu 55 mm Hg. Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

Widmo PMR w CCl_4 δ (ppm): 4.69(1H, m, CH)

1.57(2H, m, CH_2)

1.24(3H, d, J=6.8Hz, 1- CH_3)

0.90(3H, t, J=6.8Hz, 4- CH_3)

jest zgodne z podanym w publikacji³⁰.

IR (czysta ciecz), ν (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania

-N=S=O w cm^{-1} : 1250(s), 1140(m)

5.2.1.B. Syntezy i analizy identyfikacyjne N-sulfinyloanilin.

a) N-sulfinyloanilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S=O}$).

Do 1 M aniliny rozpuszczonej w pięciokrotnej objętości suchego benzenu dodałam powoli, mieszając i chłodząc roztwór chlorku tio-

nylu: 1.06 M rozpuszczonego w dwukrotnej objętości suchego benzenu. Po zakończeniu wkraplania SOCl_2 , mieszaninę reakcyjną grzałam pod chłodnicą zwrotną około 6 godzin aż do prawie całkowitego rozpuszczenia się chlorowodoru aniliny. nierozpuszczony osad odsączyłam pod zmniejszonym ciśnieniem. Z przesączu, nadmiar SOCl_2 i benzenu oddestylowałam pod normalnym ciśnieniem. N-sulfinyloanilinę (słomkowa ciecz) destylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 95°C przy ciśnieniu 20 mm Hg ($80^\circ\text{C}/12$ mm Hg ¹³⁸). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR w CCl_4 δ (ppm): 8.00-7.75(2H, m, 2-, 6-H)

7.47-7.25(3H, m, 3-, 4-, 5-H)

lit. PMR w CDCl_3 ²⁹ δ (ppm) : 7.70(2H, m, 2-6-H)

7.20(3H, m, 3-, 4-, 5-H)

Widmo IR (czysta ciecz), ν (int.) drgań charakterystycznych

ugrupowania >C=N=S=O w cm^{-1} : $\nu_{\text{C-N}}$ 1296(m), $\nu_{\text{N=S}}$ 1280(s),

$\nu_{\text{S=O}}$ 1155(s, poszerzone) jest zgodne

z podanym w publikacji ²⁹.

b) N-p-tolilosulfinyloamina ($4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$).

Związek zsyntetyzowałam z 0.2 M p-toluidyny i 0.27 M chlorku tionylu w sposób analogiczny do otrzymywania N-sulfinyloaminy.

N-p-tolilosulfinyloaminę (żółto-pomarańczowa ciecz) destylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 112°C - 114°C przy ciśnieniu 25 mm Hg ($55^\circ\text{C}/2$ mm Hg ¹⁴⁷).

Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR w CCl_4 δ (ppm): 7.82(2H, d, J=7.8 Hz, 2-, 6-H)

7.22(2H, d, J=7.8 Hz, 3-, 5-H)

2.31(3H, s, 4- CH_3)

lit. PMR w CDCl_3 ²⁹ δ (ppm): 7.68(2H,d,2-,6-H)
7.03(2H,d,3-,5-H)
2.32(3H,s,4- CH_3)

Widmo IR (czysta ciecz), ν (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania >C=N=S=O w cm^{-1} : $\nu_{\text{C-N}}$ 1300(s), $\nu_{\text{N=S}}$ 1284(s),
 $\nu_{\text{S=O}}$ 1156(s, poszerzone) jest zgodne z literaturowym²⁹.

c) N-m-tolilosulfinyloamina (3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$).

Związek zsyntetyzowałam z 0.3 M m-toluidyny i 0.36 M chlorku tionylu w sposób analogiczny do otrzymywania N-sulfinyloaniliny. N-m-tolilosulfinyloaminę (żółto-pomarańczowa ciecz) destylovałam pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 105°C przy ciśnieniu 30 mm Hg (58°C/2 mm Hg¹⁴⁷).

Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR w CCl_4 δ (ppm): 7.89-7.43(2H,m,2-,6-H)
7.43-6.79(2H,m,4-,5-H)
2.23(3H,s,3- CH_3)

IR (czysta ciecz, ν (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania >C=N=S=O w cm^{-1} : $\nu_{\text{C-N}}$ 1305(s), $\nu_{\text{N=S}}$ 1290(m), $\nu_{\text{S=O}}$ 1155(s)
lit. IR¹⁴⁷: (roztwór w CS_2), ν (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania >C=N=S=O w cm^{-1} : 1295(s), 1281(m), 1155(s).

d) N-o-tolilosulfinyloamina (2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-N=S=O}$).

Związek zsyntetyzowałam analogicznie do N-sulfinyloaniliny z 0.5 M o-toluidyny i 0.53 M chlorku tionylu. N-o-tolilosulfinyloaminę (żółto-pomarańczowa ciecz) destylovałam pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 90°C przy ciśnieniu

niu 8 mm Hg (105°C/16 mm Hg ²⁶). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR w CCL₄ δ (ppm): 8.48-8.25(1H,m,6-H)
7.40-7.20(3H,m,3-,4-,5-H)
2.38(3H,s,2-CH₃)

lit. PMR w CDCl₃ ²⁹ δ (ppm): 8.22(1H,m,6-H)
7.17(3H,m,3-,4-,5-H)
2.30(3H,s,2-CH₃).

Widmo IR (czysta ciecz), ν (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania >C=N=S=O w cm⁻¹: ν_{C-N} 1292(m), ν_{N=S} 1285(m), ν_{S=O} 1165(s) jest zgodne z literaturowym ²⁹.

e) N-2,5-ditert-butylosulfinyloanilina (2,5-(t-C₄H₉)₂C₆H₃-N=S=O).

Związek zsyntetyzowałam analogicznie do N-sulfinyloaniliny z 0.056 M odpowiedniej aminy i 0.060 M chlorku tionylu. N-2,5-ditert-butylosulfinyloanilinę (żółto-brązowa oleista ciecz) destylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 150°C przy ciśnieniu 12 mm Hg. Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR w CCl₄ δ (ppm): 8.60(1H,s,6-H)
7.33(2H,s,3-,4-H)
1.40(9H,s,2-tert-C₄H₉)
1.27(9H,s,5-tert-C₄H₉)

IR (czysta ciecz), częstotliwość w cm⁻¹ drgań charakterystycznych dla całej molekuly (intensywność):

ν_{>C-H} 3080(w) i 3030(w), ν_{CH₃} 2982(s)÷2870(s),

drżanie deformacyjne CH₃ w ugrupowaniu t-butylovym (dublet):

1400(m) i 1380(s), $\nu_{\text{Ar-N}}$ 1290(s), $\nu_{\text{N=S}}$ 1270(s), $\nu_{\text{S=O}}$ 1158(s), 900 (m, drganie deformacyjne niepełaskie $\geq\text{C-H}$ dla izolowanego atomu wodoru), 840 (m, drganie deformacyjne, niepełaskie $\geq\text{C-H}$ dla dwóch sąsiadujących ze sobą atomów wodoru).

f) N-mezytylosulfinyloamina (2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂-N=S=O).

Związek zsyntetyzowałam analogicznie do N-sulfinyloaniliny z 0.05 M mezytyloaminy i 0.056 M chlorku tionylu. N-mezytylosulfinyloaminę (pomarańczowa ciecz) destylovałam pod zmniejszonym ciśnieniem, zbierając frakcję wrzącą w temperaturze 120°C przy ciśnieniu 15 mm Hg (113°-114°C/8 mm Hg²⁶). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR w CDCl₃ δ (ppm): 6.94(2H, s, 3-, 5-H); 2.29(3H, s, 4-CH₃);
2.27(6H, s, 2-, 6-CH₃)

lit. PMR w CCl₄²⁶ δ (ppm): 6.82(2H, s, 3-, 5-H); 2.25(3H, s, 4-CH₃);
2.20(6H, s, 2-, 6-CH₃)

Widmo IR (czysta ciecz), ν (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania $\geq\text{C-N=S=O}$ w cm⁻¹: $\nu_{\text{Ar-N}}$ 1315(m), $\nu_{\text{N=S}}$ 1277(s),
 $\nu_{\text{S=O}}$ 1152(s)

jest zgodne z literaturowym²⁹.

5.2.2. Syntezy i analizy identyfikacyjne N,N-diarylosulfurdiimidów.

Ze względu na wrażliwość sulfurdiimidów na wilgoć⁷¹ zawartą w powietrzu, zarówno syntezy jak i przygotowanie próbek do pomiarów spektroskopowych wykonywałam w atmosferze suchego gazu obojętnego (argonu lub azotu).

a) N,N'-difenylosulfurdiimid (C₆H₅N=)₂S

21 g (0.15 M) $C_6H_5N=S=O$ rozpuściłam w 375 ml suchego benzenu. Dodałam porcjami do ciepłego roztworu 9.28 g (0.08 M) $t-C_4H_9O^-K^+$ a następnie ogrzewałam przez ~ 3 godziny w temperaturze wrzenia benzenu. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej odsączyłam sole nieorganiczne (produkty uboczne rozpadu $K^+ [(t-C_4H_9O)SO_2]^-$), przesącz zatężyłam do ~ 20 ml, a następnie dodałam do niego ~ 20 ml heksanu. Związek oczyściłam za pomocą chromatografii kolumnowej ¹⁴⁸ (kolumna z SiO_2), elując go roztworem benzenu w heksanie o stosunku objętościowym 1:1.

$(C_6H_5N=)_2S$ - pomarańczową ciecz, zidentyfikowałam za pomocą widm ¹³C NMR oraz UV.

Widmo ¹³C NMR (w CS_2) δ (ppm): 145.50(C_N); 128.61($C_{3,5}$);
126.53(C_4); 123.22($C_{2,6}$)

jest zgodne z literaturowym ⁷⁷.

UV (2.38×10^{-4} M/l w heksanie), $\lambda_{max}^{S(A)}$ izomeru symetrycznego (S) i asymetrycznego (A) wynosi odpowiednio 360 i 425 nm (położenia pasm odczytane bezpośrednio z widma). $\lambda_{max}^{S(A)}$ po analizie pasm metodą najmniejszych kwadratów wynosi odpowiednio 359.1 ± 0.9 nm oraz 423.4 ± 0.5 nm.

lit. UV (w heksanie) ⁶³ λ_{max} (nm): 355, 415

b) N,N'-di-p-tolilosulfurdiimid ($4-CH_3C_6H_4N=$)₂S.

9.4 g (0.06 M) $4-CH_3C_6H_4-N=S=O$ rozpuściłam w 155 ml suchego benzenu. Dodałam porcjami do ciepłego roztworu 3.9 g (0.03 M) $t-C_4H_9O^-K^+$, a następnie ogrzewałam przez ~ 3 godziny w temperaturze wrzenia benzenu. Po ochłodzeniu mieszaniny reakcyjnej, odsączyłam sole nieorganiczne (produkty uboczne rozpadu $K^+ [(t-C_4H_9O)SO_2]^-$),

przesącz zateżyłam do ~ 20 ml a następnie dodałam do niego ~ 20 ml heksanu. Związek oczyściłam tą pomocą chromatografii kolumnowej (kolumna z SiO₂) eluując roztworem benzenu w heksanie w stosunku objętościowym 1:1. Po odparowaniu rozpuszczalników z czystych frakcji zawierających (4-CH₃C₆H₄N=)₂S związek krystalizowałam z heksanu. Otrzymałam ciemnoczerwone kryształy, topiące się ostro w 46°C zgodnie z danymi literaturowymi: 48°C⁶⁵; 46-47°C¹⁴⁹.

Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR, IR R i UV.

PMR (w CS₂) δ (ppm): 7.28(4H,2-,6-H);

6.99(4H,3-,5-H);

2.30(6H,s,4-CH₃)

lit. PMR (w CDCl₃)⁵⁷ δ (ppm): 7.34(4H,2-,6-H);

7.11(4H,3-,5-H);

2.34(6H,s,4-CH₃)

Widmo IR (w nujolu) ν (int.) pasm charakterystycznych ugrupowania

NSN w cm⁻¹: ν_{as} (C-N) 1300(s), ν_{as} (N=S) 1270(v.s),

ν_s (C-N) 1230(s), ν_s (N=S) 963(m)

jest zgodne z literaturowym⁵⁷.

Widmo R(0.5 M w CDCl₃), ν (int.) pasm charakterystycznych ugrupowania

NSN w cm⁻¹: ν_{as} (C-N) 1298(m), ν_{as} (N=S) 1265(w)

ν_s (C-N) 1220 (s.v.br:), ν_s (N=S) 960(s)

jest zgodne z literaturowym²⁹.

UX (1.40x10⁻⁴ M/l w heksanie), $\lambda_{max}^{S(A)}$ izomeru symetrycznego (S)

i asymetrycznego (A) wynosi odpowiednio 375 i 425 nm (położenia

pasm odczytane bezpośrednio z widma) $\lambda_{max}^{S(A)}$ po analizie pasm

metodą najmniejszych kwadratów wynosi odpowiednio

368.3 \pm 1.5 nm ($\epsilon_o^S = 62\ 430\pm 1265$) i 435.1 \pm 0.6 nm ($\epsilon_o^A = 10\ 570\pm 423$)

lit. UV (w heksanie)⁶² λ_{max} (nm): 370,430.

c) N,N'-di-o-tolilosulfurdiimid (2-CH₃C₆H₄N=)₂S.

Związek zsyntetyzowałam analogicznie jak pochodną difenylową z 12.4 g (0.08 M) 2-CH₃C₆H₄-N=S=O i 6 g (0.05 M) t-C₄H₉O⁻K⁺ w 200 ml suchego benzenu. Oczyszczałam za pomocą chromatografii kolumnowej (kolumna z SiO₂), eluując sulfurdiimid roztworem benzenu w heksanie w stosunku objętościowym 1:1.

(2-CH₃C₆H₄N=)₂S (ciemnopomarańczowa ciecz) zidentyfikowałam za pomocą widm PMR, IR, R oraz UV.

PMR (w CS₂) δ (ppm): 7.38-7.20 (2H,m,6-H)

7.11-6.85 (6H,m,3-,4-,5-H)

2.24 (6H,s,2-CH₃)

IR (czysta ciecz), ν_{max} (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania NSN w cm⁻¹: ν_{as}(C-N) 1295(s) z przegięciem 1305;
ν_{as}(N=S) 1272(v.s.); ν_s(C-N) 1230(s);
ν_s(N=S) 966(m)

R (czysta ciecz), ν_{max} (int.) drgań charakterystycznych ugrupowania NSN w cm⁻¹: ν_{as}(C-N) pasmo rozszczepione 1301 i 1286(m);
ν_{as}(N=S) 1265(m), ν_s(C-N) 1230(v.s.)
ν_s(N=S) 965(s).

UV (1.22x10⁻⁴ M/l w heksanie), λ_{max}^{S(A)} izomeru symetrycznego (S) i asymetrycznego (A) wynosi odpowiednio 365 i 420 nm (położenia pasm odczytane bezpośrednio z widma). λ_{max}^{S(A)} po analizie pasm metodą najmniejszych kwadratów wynosi odpowiednio 366.1±0.7 nm (ε_o^S=28540±353) i 436.3±0.5 nm (ε_o^A=6950±216).

d) N,N'-dimezytylosulfurdiimid (2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂N=)₂S.

Związek zsyntetyzowałam analogicznie jak pochodną difenylową z

6.7 g (0.04 M) 2,4,6-(CH₃)₃C₆H₂-N=S=O i 3.3 g (0.03 M) t-C₄H₉O⁻K⁺ w 70 ml suchego benzenu. Oczyszczałam wstępnie na kolumnie z SiO₂, eluując sulfurdiiimid roztworem benzenu w heksanie o stosunku objętościowym 1:1. Końcowe oczyszczanie wykonałam za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) na płytkach z silikażelem typu GF₂₅₄. W układzie rozwijającym 5% octan etylu / benzen R_F=0.8. (2,4,6-(CH₃)₃C₆H₃N=)₂S, czerwono-pomarańczowy, gęsty olej trudno krystalizujący, zidentyfikowałam za pomocą widm PMR, IR i UV.

PMR (w CS₂) δ (ppm): 6.51(4H, s, 3-, 5-H)

2.10(6H, s, 4-CH₃)

1.93(12H, s, 2- i 6-CH₃)

lit. PMR (w CDCl₃)⁵⁷ δ (ppm): 6.66(4H, s, 3-, 5-H)

2.16(6H, s, 4-CH₃)

1.96(12H, s, 2- i 6-CH₃)

IR (w CHCl₃), ν_{max}(int.) drgań charakterystycznych ugrupowania

NSN w cm⁻¹: ν_{as}(C-N) 1311(m); ν_{as}(N=S) 1262(s);

ν_s(C-N) zasłonięte pasmami absorpcji rozpuszczalnika; ν_s(N=S) 985(v.w.).

lit. IR (w nujolu)²⁹, ν_{max}(int.) drgań charakterystycznych

ugrupowania NSN w cm⁻¹: ν_{as}(C-N) 1314(s); ν_{as}(N=S) 1252(s)

ν_s(C-N) 1228 (przebiecie) ν_s(N=S) 980(w).

UV (3.3x10⁻⁴ M/l w heksanie), λ_{max}^S izomeru symetrycznego wynosi

350 nm a izomer asymetryczny daje w widmie przebiecie występują-

ce przy ~ 420 nm (położenia λ_{max}^S i przebiecia odczytane bezpo-

średnio z widma). λ_{max}^{S(A)} po analizie pasm metodą najmniejszych

kwadratów wynosi odpowiednio 350.4[±]0.5 nm (ε_o^S=2310[±]62)

i 444.0[±]0.5 nm (ε_o^A=755[±]21).

5.2.3. Syntezy i analizy identyfikacyjne sulfoimidów.

a) S,S-difenylo-N-p-tolilosulfonylosulfoimid $(C_6H_5)_2S(NTs)$.

1.86 (0.01 M) sulfidu difenyłowego oraz 3.1 g (0.011 M) chloroaminy T rozpuściłam w 30 ml metanolu. Następnie powoli, w temperaturze pokojowej dodałam roztwór kwasu octowego (1 ml AcOH: 5 ml CH_3OH). Po zakończeniu wkraplania kwasu, utrzymywałam mieszaninę reakcyjną w temperaturze $50^\circ C$ przez około 3 godziny. Następnie wylałam ją do zimnego 5% wodnego roztworu NaOH. Wypadł szybko biały osad sulfoimidu. Po odsączeniu osadu i przemyciu wodą destylowaną związek krystalizowałam dwukrotnie z roztworu $CH_3OH/H_2O = 9:1$.

Otrzymałam kryształy $(C_6H_5)_2S(NTs)$ topiące się w temperaturze $108-110^\circ C$ a więc zgodnie z danymi literaturowymi ($111-112^\circ$ wg. ¹³⁹).

PMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 8.00-7.15(14H, m, >CH), 2.40(3H, s, 4- CH_3)

IR (w nujolu), ν_{\max} w cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2)$ 1300 (sygnał rozszczepiony),
 $\nu_s(SO_2)$ 1140, $\nu(?)$ 1090, $\nu(SN)$ 960

lit. IR (w KBr) ⁹⁸ ν_{\max} w cm^{-1} : $\nu_{as}(SO_2)$ 1280, $\nu_s(SO_2)$ 1135,
 $\nu(?)$ 1082; $\nu(SN)$ 950.

Wyznaczona analiza elementarna związku jest zgodna z obliczoną dla wzoru $C_{19}H_{17}NO_2S_2$.

b) S-etylo-S-fenylo-N-p-tolilosulfonylosulfoimid $(C_2H_5)(C_6H_5)S(NTs)$.

Do 1.38 g (0.01 M) sulfidu etylowo-fenyłowego rozpuszczonego w 20 ml metanolu wkropiłam w temperaturze pokojowej roztwór 0.011 M chloroaminy T rozpuszczonej w 20 ml CH_3OH . Po trzech godzinach ogrzewania ($50^\circ C$) mieszaniny reakcyjnej wylałam ją do zimnego 5% wodnego roztworu NaOH. Wypadł biały osad sulfoimidu, który po odsączeniu i przemyciu wodą destylowaną krystalizowałam dwukrotnie

z roztworu $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 5:1$. Otrzymałam kryształy topiące się w temperaturze $97-98^\circ\text{C}$ a więc zgodnie z danymi literaturowymi ($t_t=97-98^\circ\text{C}$)¹³⁹. Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR, IR i analizy elementarnej.

PMR (CDCl_3) δ (ppm): 8.00-7.12(9H, m, >CH); 3.06(2H, q, $J=7\text{Hz}$, CH_2)
2.4(3H, s, 4- CH_3) ; 1.24(3H, t, $J=7\text{Hz}$, CH_3)

IR (KBr), ν_{max} w cm^{-1} : $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ 1280 (sygnał rozszczepiony),
 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ 1140, ν (?) 1090, ν (SN) 975

Widmo IR jest zgodne z literaturowym⁹⁸.

Wyznaczona analiza elementarna związku jest taka jak obliczona dla wzoru $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_2$.

c) S,S-difenylosulfoimid- $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}(\text{NH})$.

12.5 g S,S-difenylo-N-tosylosulfoimidu (0.035 M) rozpuściłam szybko, w ciągu 10 min. (w temperaturze pokojowej) w 40 ml 95% kwasu siarkowego. Natychmiast po rozpuszczeniu się wyjściowego związku, roztwór wylałam na lód i zalkalizowałam zimnym wodnym roztworem NaOH (5%). Wypadła oleista zawiesina, którą pięciokrotnie ekstrahowałam chloroformem. Po odparowaniu CHCl_3 pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuściłam w 90 ml 3% H_2SO_4 . Roztwór odbarwiłam sącząc przez węgiel aktywny. Po zalkalizowaniu filtratu wypadł biały osad sulfoimidu, który po odsączeniu i przemyciu wodą destylowaną przekryształizowałam z roztworu benzen/heksan. Otrzymałam kryształy hydratu S,S-difenylosulfoimidu topiące się w temperaturze $66-68^\circ\text{C}$ (lit. $t_t = 71^\circ\text{C}$ ¹⁵⁰, 74°C ¹⁰⁵). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.80-7.30(10H, m, C_6H_5); 1.95(2H, s, NH i OH)

lit. PMR (CDCl_3)¹⁰⁵ δ (ppm): 7.70-7.20(10H, m, C_6H_5)

2.1(1.7H, s, NHiOH)

IR (w KBr), ν_{\max} w cm^{-1} : ν (OH) 3430, ν (NH) 3115

ν (SN) 935, δ (\geq CH) 755 i 690

Położenia pasm w widmie IR są zgodne z danymi literaturowymi¹⁰⁵.

Wodę krystalizacyjną usunęłam ogrzewając kryształy hydratów S,S-difenylosulfoimidu w temperaturze (40–60°C) pod zmniejszonym ciśnieniem ($\sim 10^{-2}$ mm Hg)¹⁵¹. Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR oraz temperatury topnienia.

$t_t = 56\text{--}58^\circ\text{C}$ (lit. $t_t = 58\text{--}60^\circ\text{C}$ ¹⁵¹).

PMR (CDCl_3) δ (ppm): 7.90–7.40(10H, m, C_6H_5); 3.00(1H, s, NH)

IR (w CCl_4): ν (SN) = 915 cm^{-1} .

Dane spektroskopowe PMR i IR są zgodne z literaturowymi¹⁵¹.

5.2.4. Syntezy i analizy identyfikacyjne sulfoksymidów.

a) S,S-difenylosulfoksymid (C_6H_5)₂S(O)(NH).

Do 6 g hydratu S,S-difenylosulfoimidu (0.03 M) rozpuszczonego w 450 ml metanolu dodałam wodny roztwór nadmanganianu potasu (15 g (0.1 M) KMnO_4 : 150 ml H_2O). Zawiesinę ogrzewałam pod chłodnicą zwrotną, silnie mieszając, przez 1 godzinę. Po odsączeniu tlenków manganu i odparowaniu rozpuszczalników, surowy osad S,S-difenylosulfoksymidu przekryształizowałam z benzenu. Otrzymałam białe kryształy topiące się ostro w temperaturze 100.5–101.5°C (lit. $t_t = 104^\circ\text{C}$ ¹⁰⁵). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR (CDCl_3) δ (ppm): 8.35–8.00(4H, m, 2, 6–H); 7.75–7.35(6H, m, 3, 4, 5–H);

3.15(1H, s, NH)

IR (KBr), ν_{\max} (cm^{-1}) pasm charakterystycznych dla ugrupowania = S(O)(NH): 3270, 1225, 1130, 1095, 980, 965

Dane spektroskopowe PMR i IR są zgodne z literaturowymi ^{105,152}.

b) S,S-difenylo-N-metylosulfoksyimid (C_6H_5)₂S(O)(NCH₃).

Związek zsyntetyzowałam w sposób analogiczny do otrzymywania S-fenylo-S-metylo-N-metylosulfoksyimidu ¹⁴⁰.

1 g (4.6 mM) sulfoksyimidu (C_6H_5)₂S(O)(NH) rozpuściłam w 7.2 ml 37% wodnego roztworu CH₂O i 36 ml 98% kwasu mrówkowego. Następnie ogrzewałam roztwór pod chłodnicą zwrotną (temp. ~ 140°C) przez 12 godzin. Po tym czasie, oziębioną mieszaninę reakcyjną zalkalizowałam stałym węglanem sodu i ekstrahowałam chloroformem. Po odparowaniu rozpuszczalnika surowy, oleisty produkt przekrystalizowałam z mieszaniny eter-pentan. Końcowe oczyszczanie N-metylosulfoksyimidu wykonałam za pomocą chromatografii cienkowarstwowej (TLC) na płytach z silikażelu typu GF₂₅₄. Zastosowałam układ rozwijający eter/pentan = 1:1 (R_f = 0.5) a do eluowania związku użyłam chloroform. Po ponownej krystalizacji otrzymałam biały S,S-difenylo-N-metylosulfoksyimid topiący się w temperaturze 84-86°C (lit. t_t = 88.5-89.5°C ¹⁵¹). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR (CDCl₃) δ (ppm): 8.30-7.90(4H,m,2,6-H); 7.80-7.40(6H,m,3,4,5-H);
2.90(3H,s,CH₃)

IR (w nujolu), ν_{max}(cm⁻¹): 1245, 1145

Dane spektroskopowe PMR i IR są zgodne z literaturowymi ^{151,153}.

5.2.5. Synteza i analiza identyfikacyjna S,S-difenylosulfonodiimidu
(C_6H_5)₂S(NH)₂.

Związek zsyntetyzowałam w dwuetapowej reakcji z (C_6H_5)₂S(NH) ¹⁴¹.

W pierwszym etapie otrzymałam $(C_6H_5)_2S(NH)(NTs)$ a następnie w wyniku hydrolizy za pomocą 95% kwasu siarkowego $(C_6H_5)_2S(NH)_2$.

a) Otrzymywanie $(C_6H_5)_2S(NH)(NTs)$.

Do 5.5 g (0.025 M) S,S-difenylosulfoimidu i 54.5 g (0.282 M) TsNHNa rozpuszczonych w temperaturze 40°C, w 600 ml bezwodnego acetonitrylu (świeżo przedestylowanego z nad P_2O_5) dodałam 12.4 g (0.044 M) chloroaminy T. Mieszaninę reakcyjną ogrzewałam ($\sim 40^\circ C$) pod chłodnicą zwrotną, silnie mieszając przez 23 godziny. Po zakończeniu reakcji odparowałam rozpuszczalnik, a do pozostałości (żółty olej) dodałam 300 ml, 10% wodnego roztworu NaOH. Wypadł biały osad.

Powyższą zawiesinę ekstrahowałam $CHCl_3$ (3x50 ml). Następnie chloroformowy ekstrakt przemyłam wodą destylowaną i wysuszyłam $MgSO_4$. Po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymałam żółty osad, który przekryształizowałam z metanolu. Otrzymałam w ten sposób białe kryształy $(C_6H_5)_2S(NH)(NTs)$ o $t_f = 152-153^\circ C$ (lit. $t_f = 153.0-153.5^\circ C$ ¹⁴¹). Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR ($CDCl_3$) δ (ppm): 8.23-7.03 (14H, m, $\geq C-H$); 2.98(1H, s, =NH);
2.26(3H, s, 4- CH_3)

IR (w nujolu), ν_{max} (cm^{-1}): 3270, 1285, 1145, 1090, 1060, 1020,
1000, 950.

Dane spektroskopowe PMR i IR są zgodne z literaturowymi ^{141,152}.

b) Otrzymywanie $(C_6H_5)_2S(NH)_2$.

2.5 g (0.007 M) monotosylowej pochodnej S,S-difenylosulfonodiimidu rozpuściłam w 12.5 ml 95% H_2SO_4 . Roztwór mieszałam przez 48 godzin w temperaturze 35°C. Następnie wylałam na lód i zalkalizowałam 50% wodnym roztworem NaOH (25 ml). Po ekstrakcji chloroformem (4x80 ml),

przepłukaniu ekstraktu wodą destylowaną i wysuszeniu siarczanem magnezu, CHCl_3 odparowałam pod zmniejszonym ciśnieniem. Stałą pozostałość przekryształizowałam z eteru etylowego, otrzymując w ten sposób białe kryształy $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}(\text{NH})_2$ o $t_c = 88-90^\circ\text{C}$ (lit. $t_c = 91-92^\circ\text{C}$ ¹⁴¹).

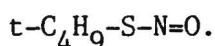
Związek zidentyfikowałam za pomocą widm PMR i IR.

PMR (CDCl_3) δ (ppm): 8.35-8.05(4H, m, 2; 6-H); 7.60-7.30(6H, m, 3; 4; 5-H);
2.60-2.20(2H, s, =NH).

IR (w nujolu), ν_{max} (cm^{-1}): 3160, 1130, 1095, 1065, 930.

Dane spektroskopowe PMR i IR są zgodne z literaturowymi ^{154,141}.

5.2.6. Synteza i analiza identyfikacyjna tert-butyłowego tioazotynu



Związek otrzymałam działając na $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{SH}$ n-butyłowym azotynem ¹⁴².

Ze względu na wrażliwość tioazotynów na utlenianie oraz światło, zarówno podczas syntezy jak i wykonywania pomiarów spektroskopowych utrzymywałam atmosferę gazu obojętnego oraz stosowałam wyłącznie oświetlenie czerwone.

Do 13.5 g (0.15 M) tert-butyliolu dodałam powoli, w temperaturze 0°C , 10.5 g (0.1 M) n-butyloazotynu, zawierającego kroplę kwasu solnego. Po zakończeniu wkraplania i dojściu mieszaniny reakcyjnej do temperatury pokojowej, wytrząsałam roztwór z wodą destylowaną (3x300 ml). Następnie tert-butylotioazotyn wyekstrahowałam heksanem i oczyściłam na kolumnie chromatograficznej, wypełnionej obojętnym Al_2O_3 (zawieszonym w n-heksanie). Do eluowania związku używałam również n-heksanu. Po zatężeniu frakcji (w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 90 mm Hg) zawierających $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-S-N=O}$, zwią-

zek (ciemnoczerwona ciecz) zidentyfikowałam za pomocą widma PMR.

PMR (w n-heksanie) δ (ppm): 1.85(s,t-C₄H₉).

lit. PMR ¹⁵⁵ (w CCl₄) δ (ppm): 1.85(s,t-C₄H₉).

5.3.a. Osuszanie rozpuszczalników.

Benzen destylowano znad P₂O₅ i przechowywano nad sodem. Eter dietylowy (eter) destylowano dwukrotnie: znad stężonego kwasu siarkowego i LiAlH₄. Przechowywano nad sodem. Dwusiarczek węgla suszono CaCl₂, destylowano i przechowywano nad sitami molekularnymi.

5.3.b. Osuszanie gazów.

Gazy obojętne: azot i argon osuszałam przepuszczając przez płuczki wypełnione pastylkami KOH i wyprażonym (do niebieskiego koloru) silikażelem.

5.4. Pomiary ¹⁴N, ¹⁵N, ¹H i ¹³C NMR oraz UV, IR, R i luminescencji.

Widma ¹⁴N NMR otrzymano za pomocą spektrometru Varian HA-60IL pracującego w systemie fali ciągłej, w którym stosuje się modulację pola o częstotliwości radiowej $\nu_o = 4.3345818$ MHz polem o częstotliwości akustycznej $\nu_m \cong 2$ KHz. Częstotliwość ν_m była kalibrowana przy każdym pomiarze. Widma zarejestrowane techniką różnicowego nasycenia, która polega zasadniczo na doborze odpowiedniego indeksu modulacji czyli stosunku mocy pola o częstotliwości ν_o do mocy pola modulującego. Indeks ten jest tak dobrany, aby pasma boczne tzn. sygnały leżące przy częstotliwości ($\nu_o - \nu_m$) i ($\nu_o + \nu_m$) były przesunięte

w fazie o 180°C względem pasma centralnego (tj. sygnału przy częstotliwości ν_0). Przy typowych czasach reakcji jąder ^{14}N , w technice różnicowego nasycenia pasmo centralne ulega znacznemu nasyceniu podczas gdy pasma boczne są praktycznie nieprzesycone. Efekt ten pozwala na rozróżnienie sygnałów rezonansowych jąder ^{14}N o zbliżonych przesunięciach chemicznych lecz różniących się czasami relaksacji. Parametry spektralne uzyskuje się tu, poddając widmo eksperymentalne odpowiedniej analizie numerycznej (patrz 5.5). Podczas rejestracji wszystkich widm ^{14}N NMR czysty nitrometan (NM) używany był jako wzorzec zewnętrzny. Aby usunąć różnice podatności magnetycznej, zarówno wzorzec jak i badana substancja umieszczone były w koncentrycznie usytuowanych naczyniach kulistych, o średnicach wynoszących odpowiednio 4 i 15 mm. Położenia sygnałów w widmie ^{14}N NMR wyrażają różnicę pomiędzy wartością stałej przesłaniania atomu azotu w badanej substancji i we wzorcu ($\sigma_{\text{subst.}} - \sigma_{\text{wz.}}$). Dodatnia wartość ($\sigma_{\text{subst.}} - \sigma_{\text{wz.}}$) oznacza, że mierzony sygnał występuje w polu o wyższym natężeniu niż sygnał wzorca (NM). Zatem położenia sygnałów w widmach ^{14}N NMR odpowiadają rzeczywistej wartości stałej przesłaniania atomu azotu względem NM, dla którego przyjęto arbitralnie wartość $\sigma_{\text{N}}(\text{NM})$ równą 0. Szczegółowy opis techniki, którą stosowałam do rejestracji widm ^{14}N NMR, zawierają publikacje 156,40,157.

Widma ^{15}N NMR (odsprzęgnięte od protonów) były rejestrowane impulsową techniką z zastosowaniem transformacji Fouriera (PFT), przy użyciu spektrometrów Varian XL-200 oraz Bruker WH 400.

Czysty nitrometan stosowany był jako wzorzec zewnętrzny.

Widma protonowego rezonansu magnetycznego (PMR) mierzyłam przy użyciu spektrometru 100 MHz firmy Jeol: JNM-4H-100. Podczas badań

temperaturowych widma rejestrowano co 10°C a w pobliżu temperatury koalescencji co 5°C.

Widma ^{13}C NMR (odsprzęgnięte od protonów) otrzymano, używając techniki PFT za pomocą spektrometru Bruker WH-90. Podczas badań temperaturowych widma rejestrowano w odstępach co 10°C. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowano TMS.

Widma UV rejestrowałam na spektrometrze Beckman Acta M VI. Stosowałam kuwety 0.1 do 1.0 cm oraz roztwory o stężeniach rzędu 10^{-4} - 10^{-6} M/l. Widma temperaturowe zapisałam, stosując przystawkę temperaturową firmy Beckman. W przypadku analizowania kształtu linii widm UV, dane zbierałam za pomocą kartografu Codimat (~ 200 punktów).

Widma IR zapisywałam, używając aparatu Beckman IR 4240. Badane związki rejestrowałam głównie w postaci czystej cieczy (filmy kapilarne) lub zawiesin w nujolu.

Widma Ramana otrzymałam, używając spektrometru Coderg PHO Raman stosując do wzbudzenia linię laserową He-Ne.

Widma luminescencji były rejestrowane na wielofunkcyjnym spektrofluorymetrze modułowym 158 . Jako źródło światła używano lampę ksenonowo-rtęciową HgXe-150 i ksenonową XBO-150. Stosowano fotopowielacze firmy EMI typ 9558 QB.

5.5. Analiza numeryczna widm ^{14}N NMR oraz UV.

Eksperymentalne widma ^{14}N NMR poddano komputerowej analizie kształtu widma 156,40 iteracyjną metodą najmniejszych kwadratów. W wyniku jej zastosowania otrzymuje się parametry spektralne jąder ^{14}N NMR (stałą przesłaniania σ_{N} , szerokość połówkowa

$\Delta \nu_{1/2}$ i intensywności sygnałów rezonansowych) oraz ich błędy standardowe. Obliczenia wykonano na komputerze ODRA-1204.

Parametry spektralne widm UV: λ_{\max} , w-półowa szerokości konturu pasma na wysokości $1/e$, A_{int} - integralna intensywność pasma, obliczono na komputerze Apple II E, za pomocą nieliniowej, wieloparametrowej metody najmniejszych kwadratów, przy założeniu modelu opisującego kontur pasma za pomocą funkcji Gaussa.

5.6. Obliczenia kwantowomechaniczne.

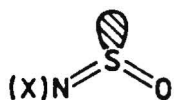
Obliczenia wartości stałych przesłaniania σ_N dla czterech N-sulfinyloamin ($R-N=S=O$ gdzie R: $t-C_4H_9$, C_6H_5 , $2-CH_3C_6H_4$, $2-t-C_4H_9C_6H_4$) przeprowadzono półempiryczną metodą CNDO/S przy użyciu systemu komputerowego CDC 7600 (Uniwersytetu w Londynie i Manchester), stosując zmodyfikowaną wersję QCPE 174. W obliczeniach tych uwzględniono standardową geometrię dla pierścienia fenylowego¹⁵⁹ i podstawników, a w przypadku fragmentu $-N=S=O$ parametry geometryczne otrzymane z pomiarów dyfrakcji elektronowej²¹ modelowego układu $CH_3N=S=O$.

Obliczenia energii (w jednostkach atomowych) izomerów cis-trans i trans-trans N,N'-difenylosulfurdiimidu przeprowadzono za pomocą metody CNDO/S, zakładając planarną strukturę molekuly.

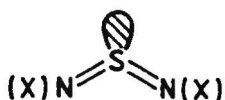
6. Podsumowanie.

W niniejszym rozdziale zestawione są najważniejsze wyniki badań strukturalnych związków zawierających atom azotu o płaskiej konfiguracji wiązań połączony bezpośrednio z atomem siarki wiązaniami następujących typów:

- formalnie podwójnym, skumulowanym (N-sulfinyloaminy, N,N'-diarylosulfurdiimidy);
- formalnie podwójnym, izolowanym (sulfoimidy, sulfoksyimidy, sulfonodiimidy);
- formalnie pojedynczym (tioazotyny).



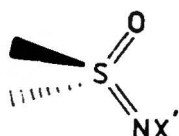
sulfinyloamina



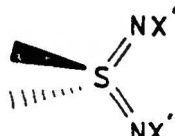
sulfurdiimid



sulfoimid



sulfoksyimid



sulfonodiimid

X, X' oznacza R, Ar lub H



tioazotyn

Zasługujące na podkreślenie wyniki omówione są według wymienionych klas związków.

1. N-sulfinyloaminy.

Po raz pierwszy zaproponowano strukturę zatłoczonych przestrzennie N-alkilosulfinyloamin, reprezentowanych przez pochodną tert-butyłową. Charakteryzuje ją konfiguracja cis przy wiązaniu N=S i konformacja skręcona, w której żadne z wiązań C-CH₃ skierowane do atomu tlenu nie leży w płaszczyźnie C-N=S=O.

Na podstawie obecności niezaburzonych efektów podstawnikowych β i γ (standardowo występujących w widmach N NMR) wykazano, że dopóki chociaż jeden atom wodoru znajduje się przy atomie C α struktura N-alkilosulfinyloamin jest taka jak pochodnej metylowej (synperiplanarna cis).

Zaobserwowane po raz pierwszy w spektroskopii N NMR zupełne "stłumienie" trzeciego efektu β przy przejściu od pochodnej izopropylowej do tert-butyłowej okazało się być przejawem raptownej zmiany struktury. Zmianie tej, spowodowanej zastąpieniem grupą CH₃ metinowego wodoru przy C α , odpowiada wzrost przesłaniania atomu azotu. Obliczenia stałych przesłaniania σ_N (metodą CNDO/S), wykonane dla hipotetycznych struktur N-sulfinyloamin (różniących się konfiguracją lub konformacją) wykazały, że za zaobserwowany wzrost przesłaniania atomu azotu odpowiedzialna jest zmiana konformacji wokół wiązania C-N z synperiplanarnej na skręconą, a nie konfiguracji (z cis na trans) przy formalnie podwójnym wiązaniu N=S.

Analiza danych eksperymentalnych i obliczenia stałych przesłaniania atomu azotu w N-arylosulfinyloaminach wykazały, że zastąpienie w C₆H₅-N=S=O atomu wodoru w pozycji orto przez grupę alkilową (CH₃, t-C₄H₉) powoduje zmianę struktury odpowiedniej sulfi-

nyloaminy z płaskiej cis w skrzyżowaną cis z pierścieniem aromatycznym ustawionym prostopadłe do płaszczyzny C-N=S=O.

Wrażliwość stałej przesłaniania σ_N na zmiany struktury N-sulfinyloamin czyni z jądrowego rezonansu magnetycznego azotu znacznie lepszą metodę śledzenia tych zmian, zachodzących pod wpływem stopniowo zwiększającej się zawady przestrzennej podstawników, niż stosowane dotychczas techniki ^1H i ^{13}C NMR, IR, R.

Obecność w widmach ^{14}N NMR N-alkilo- i N-arylosulfinyloamin wąskich sygnałów, dla których $\Delta\nu_{1/2}$ wynosi odpowiednio kilkadziesiąt i około 200 Hz wskazuje na dość symetryczny rozkład ładunku elektronowego wokół jądra azotu w tej klasie związków.

2. N,N'-diarylosulfurdiimidy.

Do badania struktury N,N'-diarylosulfurdiimidów różniących się znacznie stopniem zatłoczenia przestrzennego zastosowano kilka metod NMR (^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N) i spektroskopii optycznej (UV, luminescencja, R). Najistotniejszych danych dotyczących położenia równowag konfiguracyjnych występujących w tych związkach dostarczyły pomiary ^1H NMR i UV wykonane w szerokim zakresie temperatur, odpowiednio od $+28^\circ\text{C}$ do -110°C i od $+70^\circ\text{C}$ do -129°C .

Po raz pierwszy wykazano, że izomer symetryczny ma strukturę trans-trans.

Zrewidowano pogląd, że zatłoczone przestrzennie N,N'-diarylosulfurdiimidy są jednorodnie konfiguracyjnie.

Udowodniono, że dominującym izomerem jest asymetryczny (o konfiguracji cis-trans), a w miarę zwiększania się zawady przestrzennej podstawnika równowaga przesuwa się w stronę struktury syme-

trycznej trans-trans. Oszacowana procentowa zawartość izomeru tt w +28°C wynosi 12% dla (4-CH₃C₆H₄-N=)₂S, 24% dla (2-CH₃C₆H₄-N=)₂S a dla zatłoczonej przestrzennie pochodnej mezytylowej aż 72%.

Po raz pierwszy w długofalowej części widm UV zidentyfikowano pasma należące do izomeru symetrycznego (350-368 nm) i asymetrycznego (423-444 nm).

Analiza widm UV za pomocą nieliniowej, wieloparametrowej metody najmniejszych kwadratów (przy założeniu, że kontur pasm opisuje funkcja Gaussa) pozwoliła na dokładne wyznaczenie nie tylko λ_{\max} ale i integralnych natężeń pasm. Znajomość tych ostatnich parametrów i populacji izomerów (wyznaczonych z widm ¹H NMR) pozwoliła po raz pierwszy obliczyć wartości ϵ_o^S i ϵ_o^A pasm należących odpowiednio do formy symetrycznej i asymetrycznej. Stwierdzono, że izomer symetryczny absorbuje 3 do 6 razy silniej niż asymetryczny ($\epsilon_o^S > \epsilon_o^A$).

Porównanie wartości λ_{\max} i ϵ_o w N,N'-diarylosulfurdiimidach o różnym stopniu zatłoczenia przestrzennego ujawniło naruszenie koplanarności molekuł przez podstawniki stanowiące dużą zawadę steryczną.

3. Sulfoimidy, sulfoksyimidy i sulfonodiimidy.

Po raz pierwszy w sposób systematyczny, w pochodnych w jednokowy sposób podstawionych przy atomie azotu i siarki, porównano ugrupowanie sulfoimidowe (>S=N-), sulfoksyimidowe (>S(O)=N-) i sulfonodiimidowe (>S(=N-)_2) stosując metodę N NMR.

Wymienione trzy klasy związków charakteryzuje wysoka wartość σ_N (około 300 ppm) i asymetryczny rozkład ładunku elektronowego ato-

mà azotu.

Przejściu od sulfoimidów, posiadających czterowartościowy atom siarki ($S^{IV}=N-$), do układów sulfoksyimidowych i sulfonodiimidowych z sześciowartościowym atomem siarki ($S^{VI}=N-$) towarzyszy przesłanianie atomu azotu o około 16 ppm. W skali N NMR wynoszącej około 1000 ppm powyższa zmiana σ_N jest niewielka, ale może mieć znaczenie diagnostyczne w identyfikacji tych klas związków, o ile będą podstawione w jednakowy sposób przy atomie azotu i siarki.

Bez względu na rodzaj podstawników atomów N i S oraz wartościowość tego ostatniego zakres stałych przesłaniania σ_N w pochodnych zawierających ugrupowanie $S_{tetraedr.}=N_{sp}$, w skali przesunięć chemicznych N NMR jest na tyle wąski (około 266–335 ppm), że może być uważany za charakterystyczny.

Różnica w przesłanianiu atomu azotu w związkach zawierających ugrupowanie $S_{tetraedr.}=N_{sp}$, (sulfoimidy, sulfoksyimidy, sulfonodiimidy) oraz ugrupowanie $S_{tryg.}=N_{sp}$, (sulfinyloaminy, sulfurdiimidy) wynosi około 200 ppm bez względu na wartościowość atomu siarki z tetraedrycznym układem wiązań. Tak duża zmiana σ_N ma znaczenie diagnostyczne. Może służyć do rozróżniania pochodnych posiadających atom azotu (z płaską, trygonalną konfiguracją wiązań) połączony formalnie podwójnym wiązaniem z atomem siarki charakteryzującym się tetraedrycznym ($\sigma_N \sim 300$ ppm) lub płaskim trygonalnym rozmieszczeniem podstawników ($\sigma_N \sim$ kilkudziesięciu ppm).

4. Tioazotyny.

Po raz pierwszy zbadano wpływ podstawnika zatłoczonego przestrzennie na położenie istniejącej w tioazotynach równowagi s-cis \rightleftharpoons s-trans.

Wykazano, że przy przejściu od pochodnej etylowej do tert-butyłowej równowaga konformacyjna przesuwana się w stronę rotameru s-trans. Objawia się to w widmach NMR znacznym (rzędu 40 ppm) odsłanianiem atomu azotu.

Stała przesłaniania atomu azotu w konformerze s-trans ma wartość mniejszą niż w konformerze s-cis.

Atom azotu w tioazotynach charakteryzuje wysoka symetria w rozkładzie ładunku elektronowego wokół jądra.

W porównaniu z R-O-N=O atom azotu w tiopochodnych jest odsłaniany o około 200 ppm.

7. Bibliografia.

1. M.Hanack, "Conformation Theory", Academic Press, New York and London, 1965.
2. M.Witanowski, G.A.Webb (Eds.) "Nitrogen NMR", Plenum Press, London and New York, 1973.
3. M.Witanowski, L.Stefaniak, G.A.Webb in Annual Reports on NMR Spectroscopy, vol.7, ed. by G.A.Webb, Academic Press, London 1977.
4. M.Witanowski, L.Stefaniak, G.A.Webb, Annual Reports on NMR Spectroscopy, ed. by G.A.Webb, Academic Press, London, vol. 11B,1981.
5. M.Witanowski, L.Stefaniak, G.A.Webb, "Nitrogen NMR Spectroscopy" in Annual Reports on NMR Spectroscopy, vol.18, ed. by G.A. Webb, Academic Press Inc., London,1986.
6. Polskie Towarzystwo Chemiczne "Nomenklatura związków organicznych - część C", PWN,1979.
7. A.Michaelis, R.Herz, Ber., 23,3480(1890).
8. A.Michaelis, O.Storbeck, Ann.Chem., 274,187(1893).
9. R.Bussas, G.Kresze, H.Münsterer, A.Schwöbel, Sulfur Reports, 2,215(1983).
10. R.Beckert, R.Mayer, Z.Chem., 22,237(1982).
11. A.Gieren, B.Dederer, Angew.Chem., 89,190(1977).
12. G.Deleris, C.Courseille, J.Kowalski, J.Dunogues, J.Chem. Research (S),122(1979).
13. F.Iwasaki, Acta Cryst., B35,2099(1979).
14. W.H.Kirchhoff, J.Amer.Chem.Soc., 91,2437(1969).
15. V.M.Rao, J.T.Yardley, R.F.Curl, Jr., J.Chem.Phys., 42,284(1965).
16. W.Caminati, A.M.Mirri, G.Maccagnani, J.Mol.Spectrosc., 66,368

(1977).

17. M.Carlotti, G.Di Lonardo, G.Galloni, A.Trombetti, *J.Mol. Spectrosc.*, 84,155(1980).
18. P.O.Tchir, R.D.Spratley, *Can.J.Chem.*, 53,2311(1975).
19. P.O.Tchir, R.D.Spratley, *Can.J.Chem.*, 53,2331(1975).
20. J.R.Grunwell, W.C.Danison, Jr., *Tetrahedron*, 27,5315(1971).
21. B.Beagley, S.J.Chantrell, R.G.Kirby, D.G.Schmidling, *J.Mol. Struct.*, 25,319(1975).
22. B.Bak, H.Svanholt, C.Larsen, *J.Mol.Struct.*, 36,55(1977).
23. L.Jannelli, U.Lamanna, H.Lumbroso, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, 11, 3626(1966).
24. J.S.Bonham, C.L.Cheng, R.J.W.Le Fevre, G.L.D.Ritchie, *Aust. J.Chem.*, 26,421(1973).
25. Yu.P.Egorov, Yu.Ya.Borovikov, G.S.Fedyuk, E.S.Levchenko, *Zh.Obshch.Khim.*, 43,2470(1973).
26. H.F.van Woerden, S.H.Bijl-Vlieger, *Rec.Trav.Chim.Pays-Bas*, 93,85(1974).
27. W.K.Glass, A.D.E.Pullin, *Trans.Faraday Soc.*, 57,546(1961).
28. C.V.Stephenson, W.C.Coburn, Jr., W.S.Wilcox, *Spectrochim. Acta*, 17,933(1961).
29. R.Meij, A.Oskam, D.J.Stufkens, *J.Mol.Struct.*, 51,37(1979).
30. J.R.Grunwell, A.Kochan, *J.Org.Chem.*, 38,1610(1973).
31. P.Cassoux, A.Serafini, G.Fong, R.L.Kuczkowski, *Inorg.Chem.*, 17,1204(1978).
32. G.Leandri, A.Mangini, *Ric.Sci.*, 27,1920(1957).
33. G.Leandri, A.Mangini, *Spectrochim.Acta*, 5,421(1959).
34. G.Kresze, H.Smalla, *Chem.Ber.*, 92,1042(1959).
35. G.Kresze, M.Berger, P.K.Claus, W.Rieder, *Org.Magn.Reson.*, 8,170(1976).

36. J.Mirek, Z.Czerwicz, Zeszyty Naukowe UJ, Prace chem., 18, 183(1973).
37. D.A.Armitage, J.Mason, J.G.Vinter, Inorg.Chem., 17,776(1978).
38. I.Yavari, J.S.Staral, J.D.Roberts, Org.Magn.Reson., 12,340 (1979).
39. P.S.Belton, J.D.Woolins, Magn.Reson.Chem., 24,1080(1986).
40. M.Witanowski, L.Stefaniak, B.Kamieński, S.Biernat, G.A.Webb, J.Magn.Reson., 43,456(1981).
41. K.A.K.Ebraheem, G.A.Webb, Progress in NMR Spectroscopy, vol. 11, ed. by J.W.Emsley, J.Feeny and L.H.Sutcliffe, p.149. Pergamon Press, Oxford (1977).
42. W.Sicińska, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb, Org.Magn. Reson., 15,241(1981).
43. F.Iwasaki, Acta Cryst. B36,1700(1980).
44. J.N.Louwen, H.Van Dam, D.J.Stufkens, A.Oskam, J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom., 26,235(1982).
45. D.M.Goldish, B.W.Axon, H.W.Moore, Heterocycles, 20,187(1983).
46. K.Vrieze, G.van Koten, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 99,145(1980).
47. H.H.Hörhold, J.Beck, East-Ger.Pat. 75,151(1970), C.A.: 74, 14278m(1971).
48. G.Leandri, V.Busetti, G.Valle, M.Mammi, J.Chem.Soc.Chem. Commun., 6,413(1970).
49. V.Busetti, Acta Cryst., B38,665(1982).
50. J.Kuyper, P.H.Isselmann, F.C.Mijlhoff, A.Spelbos, G.Renes, J.Mol.Struct., 29,247(1975).
51. Von A.Gieren, F.Pertlik, Angew.Chem., 88,852(1976).
52. R.T.Kops, E.van Aken, H.Schenk, Acta Crystallogr., B29,913 (1973).

53. R.D.Suenram, F.J.Lovas, W.J.Stevens, *J.Mol.Spectrosc.*, 112, 482(1985).
54. M.Herbenhold, W.Jellen, W.Bühlmeyer, W.Ehrenreich, J.Reiner, *Z.Naturforsch.*, 40B,1229(1985).
55. J.R.Grunwell, Ch.F.Hoyng, J.A.Rieck, *Tetrahedron Lett.*, 26, 2421(1973)
56. J.Kuyper, K.Vrieze, *J.Organometal. Chem.*, 74,289(1974).
57. J.Kuyper, K.Vrieze, *J.Organometal.Chem.*, 86,127(1975).
58. R.Meij, J.Kuyper, D.J.Stufkens, K.Vrieze, *J.Organometal.Chem.*, 110,219(1976).
59. K.Raghavachari, R.C.Haddon, *J.Phys.Chem.*, 87,1308(1983).
60. S.Millefiori, A.Millefiori, G.Granozzi, *Inorg.Chim.Acta*, 90,105(1984).
61. R.Cramer, *J.Org.Chem.*, 26,3476(1961).
62. H.H. Hörhold, K.D.Flossmann, *Z.Chem.*, 7,345(1967).
63. G.Brands, A.Golloch, *Z.Naturforsch.*, 36B,551(1981).
64. J.Fabian, R.Mayer, S.Bleisch, *Phosphorus and Sulfur*, 7,61 (1979)
65. H.H.Hörhold, J.Beck, *J.Prakt.Chem.*, 311,621(1969).
66. A.E.Lutskii, Z.A.Shevchenko, L.A.Kochergina, E.S.Levchenko, B.N.Uzarov, I.I.Meñshova, Ya.G.Balón, *Zh.Obshch.Khim.*, 37, 2095(1967).
67. B.Solouki, H.Bock, O.Glemser, *Z.Naturforsch.*, 33B,284(1978).
68. L.Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, New York (1960).
69. J.Fabian, R.Mayer, *Phosphorus and Sulfur*, 3,179(1977).
70. R.Meij, D.J.Stufkens, K.Vrieze, E.Roosendaal, H.Schenk, *J.Organometal.Chem.*, 155,323(1978).

71. C.R.Johnson, *Comprehensive Org.Chem.*, 233(1979).
72. J.Mason, W.van Bronswijk, O.Glemser, *J.Phys.Chem.*, 82,463 (1978).
73. I.Yavari, R.E.Botto, J.D.Roberts, *J.Org.Chem.*, 43,2542(1978).
74. G.G.Furin, A.I.Rezvukhin, M.A.Fedotov, G.G.Yakobson, *J.Flour. Chem.*, 22,231(1983).
75. C.Habben, A.Meller, M.Noltemeyer, G.M.Sheldrick, *J.Organo-metal.Chem.*, 288,1(1985).
76. W.Sicińska, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb, *J.Mol.Struct.*, 158,57(1987).
77. G.Brands, A.Golloch, *Z,Naturforsch.*, 38B,326(1983).
78. T.L.Gilchrist, Ch.J.Moody, *Chemical Reviews*, 77,409(1977).
79. C.A. 100: 126898a (1984).
80. C.A. 102: 24186r (1985).
81. C.A. 95: 138621w (1981).
82. N.Furukawa, S.Oae, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*, 20,260(1981).
83. C.R.Johnson, *Comprehensive Org.Chem.*, 215(1979).
84. A.Kalman, *Acta Crystallogr.*, 23,501(1967).
85. A.F.Cameron, N.J.Hair, D.G.Morris, *J.Chem.Soc.Perkin 2*,1951 (1973).
86. A.Kálmán, B.Duffin, A.Kucsman, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 27,586(1971).
87. A.Kálmán, K.Sasvari, *Cryst.Struct.Commun.*, 1,243(1972).
88. M.Goehring, *Quart.Rev.Chem.Soc.*, 10,437(1956).
89. A.F.Cameron, F.D.Duncanson, D.G.Morris, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32,1998(1976).
90. A.Kálmán, K.Sasvari, A.Kucsman, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, 18,447(1971).

91. E.L.Eliel, J.Koskimies, A.T.McPhail, D.Swern, *J.Org.Chem.*, 41,2137(1976).
92. A.F.Cameron, A.A.Freer, A.Maltz, *Acta Crystallogr., Sect.B*, 37,1608(1981).
93. H.Oberhammer, R.C.Kumar, G.D.Knerr, J.M.Shreeve, *Inorg.Chem.*, 20,3871(1981).
94. A.S.Zubin, O.N.Charkin, *Zh.Org.Khim.*, 27,565(1982).
95. F.Ruff, A.Kucsman, I.Schuster, I.Kapovits, *Acta Chim.Acad. Sci.Hung.*, 58,85(1968).
96. P.Claus, W.Vycudilik, *Mh.Chem.*, 101,405(1970).
97. C.E.Mixan, J.B.Lambert, *J.Org.Chem.*, 38,1350(1973).
98. K.Tsujihara, N.Furukawa, S.Oae, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 43, 2153(1970).
99. H.R.Bentley, E.E.McDermott, J.Pace, J.K.Whitehead, T.Moran, *Nature (London)*, 165,735(1950).
100. J.Wieczorkowski, P.Jakobsen, S.Treppendahl, *Acta Chem.Scand.* B37,27(1983).
101. P.D.Kennewell, J.B.Taylor, *Chem.Soc.Rev.*, 9,477(1980).
102. P.D.Kennewell, J.B.Taylor, *Chem.Soc.Rev.*, 4,189(1975).
103. H.Oberhammer, W.Zeil, *Z.Naturforsch.*, 25A,845(1970).
104. S.Oae, K.Harada, K.Tsujihara, N.Furukawa, *Int.J.Sulfur Chem. Part A.* 2,49(1972).
105. T.Yoshimura, T.Omata, N.Furukawa, S.Oae, *J.Org.Chem.*, 41 1728(1976).
106. S.L.Huang, D.Swern, *Phosphorus and Sulfur*, 1,309(1976).
107. M.Haake, "The Chemistry of S,S-Diorgano-Sulfodiimides" in *Sulfur Chemistry*, ed. by A.Senning, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, vol. 1,187(1976).

108. R.G.Laughlin, W.Yellin, J.Amer.Chem.Soc., 89,2435(1967).
109. R.Appel, H.W.Fehlhaber, D.Hänssgen, R.Schöllhorn, Chem.Ber.,
99,3108(1966).
110. H.Oberhammer, W.Zeil, Z.Naturforsch., 24A,1612(1969).
111. E.Prince, Acta Crystallogr.Sect.B, 31,2536(1975).
112. N.C.Webb, R.A.Gloss, Tetrahedron Lett., 11,1043(1967).
113. Von B.Solouki, H.Bock, R.Appel, Angew.Chem., 84,944(1972).
114. C.Guimon, D.Gonbeau, G.Pfister-Guillouzo, J.Mol.Struct.,
16,271(1973).
115. M.Witanowski, J.Sitkowski, S.Biernat, B.Kamieński, B.T.Hamdi,
G.A.Webb, Magn.Reson.Chem., 23,748(1985).
116. W.Sicińska, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb, Bull.Acad.
Pol.Scienc., Ser.Scienc.Chim., 32,201(1984).
117. R. Annunziata, G.Barbarella, Org.Magn.Reson., 22,250(1984).
118. S.Oae, Y.H.Kim, D.Fukushima, K.Shinhama, J.Chem.Soc.Perkin
1,913(1978).
119. K.Yong Hae, J.Sun Ho, Tetrahedron Lett., 22,2371(1981).
120. L.Field, R.V.Dilts, R.Ravichandran, P.G.Lenherth, G.E.Carnahan,
J.Chem.Soc.Chem.Comm., 249(1978).
121. N.S.True, R.K.Bohn, J.Phys.Chem., 86,2327(1982).
122. R.J.Philippe, H.Moore, Spectrochimica Acta, 17,1004(1961).
123. R.J.Philippe, J.Mol.Spectrosc., 6,492(1961).
124. H.Niki, P.D.Maker, C.M.Savage, L.P.Breltenbach, J.Phys.
Chem., 87,7(1983).
125. R.J.Philippe, J.M.Ruth, J.Mol.Spectrosc., 11,331(1963).
126. D.M.Byler, H.Susi, J.Mol.Struct., 77,25(1981).
127. P.O.Tchir, R.D.Spratley, Can.J.Chem., 53,2318(1975).
128. R.T.Hall, G.C.Pimentel, J.Chem.Phys., 38,1889(1963).

129. R.P.Müller, M.Nonella, P.Russeger, J.R.Huber, Chem.Phys., 87,351(1984).
130. R.P.Müller, J.R.Huber, J.Phys.Chem., 88,1605(1984).
131. B.Bak, N.A.Kristiansen, H.Johansen, J.Mol.Struct., 100,453 (1983).
132. P.Fielder, T.-K.Ha, A.M.Dwivedi, Hs.H.Günthard, Spectrochimica Acta; 37A,337(1981).
133. P.N.Ghosh, Hs.H.Günthard, Spectrochimica Acta, 37A,1055(1981).
134. D.H.Christensen, N.Rastrup-Andersen, D.Jones, P.Klaboe, E.R.Lippincott, Spectrochimica Acta, 24A,1581(1968).
135. W.D.Phillips, Annals New York Academy of Sciences, 817(1958).
136. S.Oae, D.Fukushima, Y.H.Kim, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 11,407 (1977).
137. W.Sicińska, L.Stefaniak, M.Witanowski, G.A.Webb, J.Mol. Struc., 160,179(1987).
138. G.Kresze, A.Maschke, R.Albrecht, K.Bederke, H.P.Patzschke, H.Smalla, A.Trede, Angew.Chem., 74,135(1962).
139. K:Tsujiyama, N.Furukawa, K.Oae, S.Oae, Bull.Chem.Soc. Japan, 42,2631(1969).
140. T.R.Williams, A.Nudelman, R.E.Booms, D.J.Cram, J.Amer.Chem. Soc., 94,4684(1972).
141. N.Furukawa, K.Akutagawa, T.Yoshimura, T.Akasaka, S.Oae, Synthesis, 4,289(1979).
142. G.Kresze, J.Winkler, Chem.Ber., 96,1203(1963).
143. A.B.Burg, H.W.Woodrow, J.Amer.Chem.Soc., 76,219(1954).
144. R.Appel, J.Kohnke, Chem.Ber., 103,2152(1970).
145. D.Klamann, Ch.Sass, M.Zelenka, Chem.Ber., 92,1910(1959).
146. O.Wichterle, J.Rocek, Chem.Listy, 47,1768(1953).

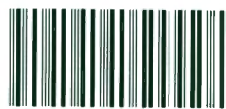
147. G.Kresze, A.Maschke, Chem.Ber., 94,450(1961).
148. I.Lengyel, G.Kresze, M.Berger, W.Kosbahn, H.Schäfer, Acta Chim.Acad.Sci.Hung., 96,275(1978).
149. R.Mayer, E.Oestreich, S.Bleisch, Z.Chem., 16,437(1976).
150. N.Furukawa, T.Omata, T.Yoshimura, T.Aida, S.Oae, Tetrahedron Lett., 16,1619(1972).
151. J.A.Franz, J.C.Martin, J.Amer.Chem.Soc., 97,283(1975).
152. N.Furukawa, K.Akutagawa, S.Oae, Phosphorus and Sulfur, 20,1(1984).
153. G.R.Chalkley, D.J.Snodin, G.Stevens, M.C.Whiting, J.Chem.Soc. Perkin 1,1580(1978).
154. N.Furukawa, T.Omata, S.Oae, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 591(1973).
155. S.Oae, K.Shinham, K.Fujimori, Y.H.Kim, Bull.Chem.Soc.Jpn., 53,775(1980).
156. M.Witanowski, L.Stefaniak, S.Szymański, H.Januszewski, J.Magn.Reson., 28,217(1977).
157. M.Witanowski, L.Stefaniak, S.Szymański, Z.Grabowski, G.A.Webb, J.Magn.Reson., 21,185(1976).
158. J.Jasny, J.Luminescence, 17,149(1978).
159. J.A.Pople, M.Gordon, J.Amer.Chem.Soc., 89,4253(1967).



B. Ong. 165/88

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.165/88



8000000098232