

ZENOBIĄ BIEDRZYCKĄ

WPŁYW PODSTAWNIKÓW
NA STAŁE SPRZĘŻENIA SPINOWO-SPINOWEGO
WĘGIEL-WĘGIEL PRZEZ POTRÓJNE WIĄZANIE
 $^1J_{C\equiv C}$
W POCHODNYCH ACETYLENU

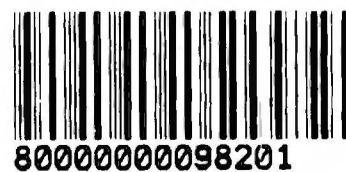
A. 16
K. C. 12

Praca doktorska
wykonana w latach 1981-86
w INSTYTUCIE CHEMII ORGANICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
pod kierunkiem
dr hab. KRYSZYNY KAMIŃSKIEJ-TRELI

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.162/87

Warszawa, styczeń 1987





B. Orig. 162/87

*Pani dr hab. Krystynie Kamieńskiej-Treli
składam serdeczne podziękowanie
za życzliwą opiekę, cenne wskazówki
i wszechstronną pomoc okazywaną mi
podczas wykonywania niniejszej pracy*

Wyniki niniejszej pracy zostały opublikowane
w następujących czasopismach:

1. Org.Magn.Reson., 22, 317 /1984/
2. J.Organomet.Chem., 314, 53 /1986/
3. Spectrochim.Acta. 42A, 1323 /1986/

SPIS TRESCI

	str.
1. WSTĘP	1
2. TEMAT I CEL PRACY	3
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA	6
3.1. Podstawy teorii zjawiska sprzężenia spinowo-spinowego za pośrednictwem elektronów	6
3.2. Obliczanie stałych sprzężenia węgiel-węgiel za pomocą metod kwantowo- -mechanicznych	10
3.3. Stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez jedno wiązanie $^1J_{CC}$	14
A. Wpływ hybrydyzacji	15
B. Wpływ podstawników	18
C. Wpływ geometrii układu	24
D. Równanie Egli i von Philipsborn'a	25
3.4. Stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez więcej niż jedno wiązanie $^2J_{CC}$, $^3J_{CC}$...	26
A. Geminalne stałe sprzężenia $^2J_{CC}$	26
B. Wicynalne stałe sprzężenia $^3J_{CC}$	28
3.5. Stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez potrójne wiązanie $^1J_{C\equiv C}$	30
3.6. Metodyka wyznaczania stałych sprzężenia węgiel-węgiel J_{CC}	38
3.7. Skale elektroujemności atomów oraz grup wieloatomowych	43
A. Elektroujemność atomów	43
B. Elektroujemność grup	49

4. WYNIKI I DYSKUSJA	54
4.1. Przedstawienie wyników	54
4.2. Analiza eksperymentalnych wartości stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$	66
A. Zakresy wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$ <i>w badanych grupach pochodnych acetylenu ...</i>	67
B. Zależność stałych $^1J_{C\equiv C}$ od elektroujem- ności podstawników $/E_X/$ przy wiązaniu $C\equiv C$..	69
C. Liniowa korelacja stałych $^1J_{C\equiv C}$ z ilo- czynem elektroujemności podstawników $/E_X E_Y/$	80
D. Oszacowanie całkowitego zakresu wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$	87
E. Stałe $^1J_{C\equiv C}$ a równanie Egli i von Philips- born'a	88
4.3. Obliczenia teoretyczne stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ metodą INDO FPT	91
A. Porównanie obliczonych wartości $^1J_{C\equiv C}$ z danymi eksperymentalnymi	100
B. Potwierdzenie zależności stałych $^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności podstawników $.E_X$	100
C. Dominujący udział oddziaływania kontakto- wego Fermiego $/FC/$	101
D. Oszacowanie sumy oddziaływań orbitalnych $/OD/$ i spinowo-dipolowych $/SD/$	102

4.4.	Struktura elektronowa wiązania $C\equiv C$ w świetle badań stałych sprzężenia spinowo-spinowego $^1J_{C\equiv C}$	104
4.5.	Zastosowanie stałych $^1J_{C\equiv C}$ do wyznaczania i weryfikacji elektroujemności	107
	A. Szacowanie elektroujemności atomów i grup wieloatomowych	107
	B. Ocena skal elektroujemności	111
4.6.	Pozostałe stałe sprzężenia J_{CC} oraz J_{CX} w badanych związkach	127
	A. Stałe sprzężenia J_{CC} w pochodnych fenyloacetyleny	127
	B. Stałe sprzężenia J_{CSe} oraz J_{CTe} w pochodnych fenyloacetyleny	132
	C. Stałe sprzężenia J_{CC} w pochodnych <i>t</i> -butyloacetyleny	135
	D. Stałe sprzężenia J_{CSi} , J_{CC} oraz J_{CSn} w pochodnych trialkilosililoacetyleny	137
	E. Stałe sprzężenia J_{CH} w metoksyacetylenie. oraz J_{CP} w /difenylofosfino/trietylo- sililoacetylenie	140
5.	CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA	142
5.1.	Pomiary NMR ^{13}C	142
5.2.	Analiza związków	143
5.3.	Obliczenia INDO FPT	143

5.4. Metody otrzymywania związków modelowych	144
A. Związki o naturalnej zawartości atomu węgla ^{13}C	144
B. Związki znaczone izotopem ^{13}C	149
5.5. Syntezy	151
A. Związki o naturalnej zawartości atomu węgla ^{13}C	151
B. Związki znaczone izotopem ^{13}C	166
5.6. Nazwy systematyczne badanych związków	171
6. STRESZCZENIE	174
7. LITERATURA CYTOWANA	181

1. WSTĘP

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego można scharakteryzować za pomocą następujących parametrów^{1-4/}:

- przesunięć chemicznych δ
- pośrednich stałych sprzężenia spinowo-spinowego J
- bezpośrednich stałych sprzężenia spinowo-spinowego D
- parametrów relaksacji.

Praca moja poświęcona jest pośrednim stałym sprzężenia spinowo-spinowego J.

Sprzężenie spinowo-spinowe jest wynikiem magnetycznego oddziaływania jąder między sobą. Oddziaływanie to może być przekazywane drogą bezpośrednią przez przestrzeń, miarą jego jest wtedy bezpośrednia stała sprzężenia $D^{3/}$, bądź za pośrednictwem elektronów wiązań łączących atomy i miarą jego jest wówczas pośrednia stała sprzężenia spinowo-spinowego $J^{3/}$.

Sprzężenia bezpośrednie D, można zaobserwować jedynie w widmach układów anizotropowych /ciekłe kryształy, ciała stałe/; badanie takich układów jest odrębną dziedziną spektroskopii NMR.

Pośrednie^{*} sprzężenia spinowo-spinowe J, są tym typem oddziaływania, z którym mamy do czynienia analizując "zwykle" widma NMR tj. widma cieczy izotropowych.

^{*} Przymiotnik "pośrednie" jest najczęściej opuszczany

Stałe sprzężenia J można usystematyzować według następujących kryteriów:

- 1/ w zależności od rodzaju atomów pomiędzy którymi następuje sprzężenie tj. J_{CH} , J_{CC} , J_{CF} , J_{CSi} , J_{NH} itd.
- 2/ w zależności od liczby wiązań $/n/$ łączących atomy uczestniczące w sprzężeniu, tj. stałe przez jedno wiązanie - 1J , dwa - 2J /geminalne/, trzy - 3J /wicylnalne/ itd.

Praca moja poświęcona jest pośrednim stałym sprzężenia spinowo-spinowego przez potrójne wiązanie węgiel-węgiel, $^1J_{C\equiv C}$.

Ponieważ, o ile mi wiadomo, jest to pierwsza praca doktorska w języku polskim poświęcona stałym sprzężenia węgiel-węgiel, w części literaturowej przedstawione zostały w skrócie podstawy teorii pośrednich stałych sprzężenia spinowo-spinowego jąder oraz ogólne dane o stałych sprzężenia węgiel-węgiel.

W niniejszej pracy używałam nazw zwyczajowych badanych związków wyprowadzając je od acetylenu /etynu/; nazwy systematyczne tych związków zostały zamieszczone na końcu rozdziału 5, na str.171.

2. TEMAT I CEL PRACY

Zainteresowanie stałymi sprzężeniami spinowo-spinowego węgiel-węgiel, J_{CC} , wynika z faktu, że są one źródłem cennych informacji o strukturze elektronowej wiązania chemicznego^{5-7/}. Stanowią one potencjalne, choć jeszcze stosunkowo mało wykorzystywane narzędzie badań budowy cząsteczek organicznych.

Pierwsze stałe J_{CC} wyznaczono na początku lat 60-tych^{8,9/}, ale liczba nowych publikacji poświęconych temu tematowi rosła powoli. Spowodowane to było przede wszystkim trudnościami eksperymentalnymi. Niska naturalna zawartość magnetycznie czynnego izotopu węgla ^{13}C /1,11%/ w połączeniu z 64 razy mniejszą czułością^{1/} na detekcję w porównaniu z jądrem 1H , powodowała, iż początkowo dla wyznaczenia stałych J_{CC} konieczne było stosowanie próbek znaczonych węglem ^{13}C ^{5/}. Obecnie dysponując wysokiej klasy aparatem pracującym metodą impulsową z transformacją Fourier'a /PFT^{*}/ można wyznaczać stałe sprzężenia węgiel-węgiel w związkach o naturalnej zawartości izotopu ^{13}C .

Najwięcej stałych sprzężenia wyznaczono do tej pory dla pojedynczych wiązań węgiel-węgiel^{7/}. Natomiast dane dotyczące stałych sprzężenia przez wiązania podwójne i potrójne są wciąż jeszcze nieliczne.

^{*} Pulse Fourier Transform

Na podstawie ogólnej teorii sprzężenia spinowo-spinowego można przewidywać, iż stałe J_{CC} będą zależały od:

- stopnia hybrydyzacji atomów węgla tworzących wiązanie,
- podstawników obecnych przy atomach węgla, pomiędzy którymi zachodzi sprzężenie,
- geometrii układu.

Większość publikacji^{6,7,10/} poświęcona była do tej pory zależności stałych J_{CC} od stopnia hybrydyzacji atomów węgla, natomiast wpływ podstawników analizowano w kilku zaledwie pracach.

Jeśli chodzi o stałe sprzężenia przez wiązanie $C\equiv C$, to do roku 1978 znane były tylko trzy wartości $^1J_{C\equiv C}$: w acetylenie, fenyloacetylenie i difenyloacetylenie. Wartości te wynosiły odpowiednio: 171.5Hz^{8/}, 175.9Hz^{11/}, 185.0Hz^{12/} i zakres 170 — 200Hz przyjmowano^{1,10,13/} jako typowy dla stałych sprzężenia przez potrójne wiązanie węgiel-węgiel.

Pierwsze prace^{14,15/}, z których wynikało, iż stałe $^1J_{C\equiv C}$ zależą silnie od rodzaju podstawników obecnych przy potrójnym wiązaniu pojawiły się pod koniec lat 70-tych. Zaobserwowano na przykład, że stała $^1J_{C\equiv C}$ w trietylosililoacetylenie wynosi 130.9Hz^{14/}, w bis/tributylostannylo/acetylenie 81.0Hz^{14/} i w /trimetylostannylo/etoksyacetylenie 151.6Hz^{15/}.

Celem mojej pracy było dokładne zbadanie wpływu podstawników na stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez po-

trójne wiązanie, ustalenie, jaki parametr podstawnika decyduje o zmianach wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ oraz oszacowanie całkowitego zakresu występowania stałych ${}^1J_{C\equiv C}$.

Badania moje były prowadzone zarówno na drodze eksperymentalnej, jak i za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych.

3. CZĘŚĆ LITERATUROWA

3.1. Podstawy teorii zjawiska sprzężenia spinowo-spinowego za pośrednictwem elektronów

Zjawisko sprzężenia spinowo-spinowego za pośrednictwem elektronów przejawia się w widmach NMR w postaci charakterystycznych rozszczepień sygnałów rezonansowych, niezależnych od natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Zostało ono po raz pierwszy zaobserwowane przez Gutowsky'ego i McCall'a^{16/} oraz przez Hahn'a i Maxwell'a^{17/} na początku lat 50-tych. Wtedy też sformułowano definicję pośredniej stałej sprzężenia spinowo-spinowego J_{AB} jako miary energii oddziaływania pomiędzy momentami magnetycznymi jąder^{3/}. Wyrażenie na energię E_{AB} tego oddziaływania, a ściślej odpowiedni hamiltonian dla pary jąder A i B ma postać^{18,19/}:

$$E_{AB} = h \cdot J_{AB} \cdot \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B \quad /1/$$

gdzie

h - stała Plancka

\vec{I}_A, \vec{I}_B - operatory spinu jąder A i B

J_{AB} - wielkość skalarna, wyrażona w jednostkach częstości Hz.

Teoretyczne wyjaśnienie charakteru stałych J_{AB} opracował Ramsey^{19/} w 1953 r. i podał metodę ich obliczania dla prostych cząsteczek.

Według teorii Ramsey'a^{3,18,19/} stałą sprzężenia można przedstawić jako sumę trzech udziałów, które odpowiadają trzem różnym, dotychczas nie rozdzielonym eksperymentalnie mechanizmom sprzężenia:

$$J_{AB} = OD + SD + FC \quad /2/$$

gdzie

- OD - człon orbitalny wynikający z oddziaływań pomiędzy momentami magnetycznymi jąder i ruchem orbitalnym elektronów /oznaczany również jako OB/
- SD - człon spinowo-dipolowy /dipolarny/ reprezentujący oddziaływanie typu dipol-dipol, w którym uczestniczy ruch wirujący elektronów i momenty magnetyczne jąder /oddziaływanie pomiędzy spinowymi momentami magnetycznymi jąder i elektronów/.
- FC - człon kontaktowy Fermiego wyrażający bezpośrednio /kontaktowe/ oddziaływanie pomiędzy jądrem i spinami elektronów w pozycji jądra /korelacja spinów elektronowych ze spinem jądra/. W oddziaływaniu tym mogą uczestniczyć tylko te elektrony, których gęstość w punkcie przestrzeni zajmowanym przez dane jądro jest różna od zera, a więc elektrony typu s.

Ramsey wykazał na podstawie obliczeń dla cząsteczki HD, że dominujący udział w stałej sprzężenia spinowo-spinowego ma człon kontaktowy Fermiego. W następnych latach teoria Ramsey'a była rozwijana i udoskonalana przez innych autorów. Opracowano metody umożliwiające obliczanie stałych

sprzężenia w różnych cząsteczkach organicznych. Prace poświęcone tej tematyce zebrane są w obszernej literaturze monograficznej^{3,18,19/}.

Na uwagę zasługują dwa równania wyprowadzone w ramach teorii orbitali molekularnych /MO/, które umożliwiają korelowanie stałych sprzężenia ze strukturą związku. Pierwsze równanie zostało podane przez McConnell^{18/} w 1956 r.:

$$J_{AB} = \frac{16}{9} \beta^2 h \gamma_A \gamma_B / \Delta E /^{-1} S_A^2 / O / S_B^2 / O / P_{S_A S_B}^2 \quad /3/$$

gdzie

β - magneton Bohr'a

γ_A, γ_B - współczynniki żyromagnetyczne jąder A i B

ΔE - tzw. średnia energia wzbudzenia elektronowego

$S_A / O /, S_B / O /$ - gęstość elektronów na walencyjnych orbitalach atomowych S_A i S_B w punktach przeszerzeni zajmowanych przez jądra A i B

$P_{S_A S_B}$ - element tzw. macierzy rzędów wiązań dla orbitali S_A i S_B .

Równanie to posłużyło między innymi do udokumentowania na drodze teoretycznej zależności stałych sprzężenia węgiel-węgiel od charakteru s zhybrydyzowanych orbitali atomowych tworzących wiązanie.

Dla ustalonej pary jąder np. C-C lub C-H można bowiem przyjąć szereg założeń upraszczających pozwalających zapisać wzór /3/ w prostszej postaci, w której stała J_{AB} zależy jedynie od charakteru s^{5/}:

$$J_{AB} = \text{const} \cdot s_A s_B \quad /4/$$

W połowie lat 60-tych Pople i Santry^{18/} zmodyfikowali podejście McConell'a tworząc podstawy metod obliczeniowych opracowywanych w następnych latach. Wyprowadzili oni następujące równanie na stałą sprzężenia^{18/}:

$$J_{AB} = \frac{16}{9} \beta^2 h \gamma_A \gamma_B s_A^2 / 0 / s_B^2 / 0 / \overline{\Pi} \quad /5/$$

gdzie

$\overline{\Pi}$ - oznacza polaryzowalność typu atom-atom

Należy jednak zwrócić uwagę, że wzór ten, podobnie jak wzór McConell'a /3/ wyraża w istocie jedynie udział oddziaływania kontaktowego Fermiego. Sumaryczną wielkość stałej sprzężenia spinowo-spinowego można przedstawić następująco^{6/}:

$$J_{AB} = a_{AB} J'_C + b_{AB} / J'_O + J'_D / \quad /6/$$

gdzie

$a_{AB} J'_C$, $b_{AB} J'_O$, $b_{AB} J'_D$ oznaczają odpowiednio udziały:

kontaktowy, orbitalny i dipolarny, przy czym wartości

a_{AB} i b_{AB} wyrażone są wzorami:

$$a_{AB} = s_A^2 / 0 / s_B^2 / 0 / \quad /6a/$$

$$b_{AB} = \left\langle r^{-3} \right\rangle_A \left\langle r^{-3} \right\rangle_B \quad /6b/$$

a jednocentrowa całka $\left\langle r^{-3} \right\rangle$ jest wartością oczekiwaną odwrotności sześciangu odległości elektronów walencyjnych p od danego jądra. Parametry a_{AB} i b_{AB} są stałe dla danego typu jąder, natomiast wartości J'_C , J'_O i J'_D zależą od struktury elektronowej cząsteczki.

Z przedstawionych powyżej wzorów wynika, że wielkości członów orbitalnego i dipolarnego zależą od gęstości elektronów walencyjnych p atomów A i B. Ważnym etapem w rozwoju teorii stałych sprzężenia spinowo-spinowego było wprowadzenie przez Pople'a i współprac.^{19/} w końcu lat 60-tych przybliżenia FPT-INDO /Finite Perturbation Theory - Intermediate Neglect of Differential Overlap/.

Należy też wspomnieć o pojęciu zredukowanej stałej sprzężenia spinowo-spinowego K_{AB} ^{19/}, która nie zależy od właściwości magnetycznych poszczególnych jąder:

$$K_{AB} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\gamma_A \gamma_B} J_{AB} \quad /7/$$

Umożliwia ona porównywanie sprzężeń spinowo-spinowych dla dowolnych par jąder.

3.2. Obliczanie stałych sprzężenia węgiel-węgiel za pomocą metod kwantowo-mechanicznych

Prace poświęcone obliczeniom stałych sprzężenia węgiel-węgiel omówione są dokładnie w literaturze monograficznej^{3,18,19}. Obliczenia stałych J_{CC} były prowadzone dla potwierdzenia, rozszerzenia bądź lepszego zrozumienia wyników doświadczalnych. Stosowano przede wszystkim metody półempiryczne takie jak FPT INDO bądź SCPT* INDO, a tylko dla najprostszych molekuł możliwe

* SCPT - Self-Consistent Perturbation Theory

było przeprowadzenie obliczeń ab initio. Przykładowe wyniki obliczeń^{18/} dla etanu, etylenu i acetylenu otrzymane za pomocą różnych metod zebrano w Tabeli 1:

Tabela 1. Obliczenia kwantowo-mechaniczne stałych $^1J_{CC}$ w/Hz/ dla etanu, etylenu i acetylenu^{18/}

Związek metoda	OD	SD	FC	Suma	$^1J_{CC}$ eksp.
CH_3-CH_3 ab initio	0.0	0.6	17.4	18.0	34,6
SCPT INDO	-2.9	0.7	35.6	33.4	
SOS INDO	-0.6	0.3	12.0	11.7	
$CH_2=CH_2$ ab initio	-4.8	3.7	69.2	68.1	67.6
SCPT INDO	-18.6	3.9	70.6	55.9	
SOS INDO	-3.8	0.9	29.8	26.9	
$HC\equiv CH$ ab initio	1.9	0.3	190.7	192.9	171.5
SCPT INDO	23.6	8.3	140.8	172.7	
SOS INDO	4.1	2.8	69.4	76.3	

Z przedstawionych danych wynika, że we wszystkich przypadkach w mechanizmie sprzężenia spinowo-spinowego dominuje człon kontaktowy Fermiego. Człony orbitalny i dipolarny są zanedbywalne w przypadku wiązań pojedynczych, natomiast ich udział rośnie dla wiązań podwójnych i potrójnych^{18,19/}.

Spośród wielu prac teoretycznych na bardziej szczegółowe omówienie zasługują: artykuł Maciel'a i współprac. z 1970 r.^{20/}, praca Blizzard'a i Santry'ego z 1971 r.^{21/}, oraz Khin'a i Webb'a z 1979 r.^{22/}. Maciel i współprac.^{20/} obliczyli stałe sprzężenia J_{CC} dla ponad 75 związków. Najważniejsze wyniki z ich pracy zostały przedstawione w Tabeli 2 /str. 13/.

Zgodność między obliczonymi i eksperymentalnymi wartościami $^1J_{CC}$ jest dość dobra mimo, iż autorzy w obliczeniach uwzględniali tylko człon kontaktowy Fermiego. Najlepszą zgodność obserwuje się dla wiązań pojedynczych $C_{sp^3}-C_{sp^3}$. Większe różnice występują, gdy przynajmniej jeden z atomów węgla ma charakter nienasycony.

Autorzy obliczyli także stałe sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ dla 10 związków acetylenowych. Stałe te zamieszczono w drugiej kolumnie Tabeli 2. Obliczone stałe $^1J_{C\equiv C}$ nie mogły być wówczas porównane z wartościami eksperymentalnymi ze względu na brak odpowiednich danych. Niemniej rezultat uzyskany dla difluoroacetyleny /273.6Hz/, choć pozostawiony przez autorów bez komentarza, może być dziś uważany za pierwszą wskazówkę występowania silnego wpływu podstawników na stałe $^1J_{C\equiv C}$.

W Tabeli 2 zamieszczono kilka eksperymentalnych wartości $^1J_{CC}$ pochodzących z późniejszych prac /m.in. z pracy niniejszej/ w celu ułatwienia porównania danych obliczonych z doświadczalnymi.

Tabela 2. Obliczone i eksperymentalne wartości

$^1J_{CC}$ /w Hz/^{20/}

Związek	$^1J_{CC}$ _{obl.}	$^1J_{CC}$ _{eksp.}	Związek	$^1J_{CC}$ _{obl.}	$^1J_{CC}$ _{eksp.}
	$^1J_{C_{sp}^3-C_{sp}^3}$			$^1J_{C_{sp}^2-C_{sp}}$	
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_3 & C/CH_3/3 \end{matrix}$	41.0	36.9	$\begin{matrix} \times & \times \\ \text{benzene ring} & -CN \end{matrix}$	90.6	80.3
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_3 & CH_2CN \end{matrix}$	40.7	33.0		$^1J_{C_{sp}-C_{sp}}$	
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_3 & C/CH_3/2NH_2 \end{matrix}$	45.6	37.1	$\begin{matrix} \times & \times \\ HC \equiv C & -C \equiv CH \end{matrix}$	147.5	154.9 ^{a/}
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_3 & CH_2OH \end{matrix}$	49.6	37.7	$\begin{matrix} \times & \times \\ C_6H_5 & C \equiv C-CN \end{matrix}$	148.7	155.8
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_3 & CH_2F \end{matrix}$	49.6	-		$^1J_{C_{sp} \equiv C_{sp}}$	
	$^1J_{C_{sp}^3-C_{sp}^2}$		$\begin{matrix} \times & \times \\ HC \equiv CH \end{matrix}$	163.6	171.5
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_3 & COCH_3 \end{matrix}$	65.3	40.1	$\begin{matrix} \times & \times \\ C_6H_5 & C \equiv CH \end{matrix}$	156.3	175.9
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_3 & CON/CH_3/2 \end{matrix}$	78.7	52.2	$\begin{matrix} \times & \times \\ C_6H_5 & C \equiv CCN \end{matrix}$	156.8	-
	$^1J_{C_{sp}^3-C_{sp}}$		$\begin{matrix} \times & \times \\ HC \equiv CCH_3 \end{matrix}$	161.3	175.0 ^{b/}
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_3 & C \equiv CH \end{matrix}$	77.5	67.4	$\begin{matrix} \times & \times \\ HC \equiv CCN \end{matrix}$	164.9	-
	$^1J_{C_{sp}^2-C_{sp}^2}$		$\begin{matrix} \times & \times \\ HC \equiv C-C \equiv CH \end{matrix}$	165.2	194.1 ^{a/}
$\begin{matrix} \text{benzene ring} \\ \times \end{matrix}$	76.1	57.0	$\begin{matrix} \times & \times \\ HC \equiv CN/CH_3/2 \end{matrix}$	178.5	-
$\begin{matrix} \text{benzene ring} \\ \times \\ NO_2 \end{matrix}$	78.9	55.4	$\begin{matrix} \times & \times \\ HC \equiv COCH_3 \end{matrix}$	188.2	216.5 ^{c/}
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_2 & =CH_2 \end{matrix}$	82.2	67.6	$\begin{matrix} \times & \times \\ HC \equiv CF \end{matrix}$	199.8	-
$\begin{matrix} \times & \times \\ CH_2 & =CHCN \end{matrix}$	81.1	70.6	$\begin{matrix} \times & \times \\ FC \equiv CF \end{matrix}$	273.6	-
$\begin{matrix} \times & \times \\ CHF & =CHF /cis/ \end{matrix}$	108.3	-			
$\begin{matrix} \times & \times \\ CHF & =CHF /trans/ \end{matrix}$	119.8	-			

a/ K.Kamieńska-Trela, Org. Magn.Res. 14,398/1980/
 b/ K.Kamieńska-Trela, J.Mol. Struct. 78,121 /1982/
 c/ niniejsza praca



Praca Blizzard'a i Santry'ego^{21/} z 1971 r. stanowi istotny krok w rozwoju metod obliczeniowych stałych sprzężenia, ponieważ autorzy uwzględniali w obliczeniach również człon orbitalny i spinowo-dipolowy. Poprawiło to w istotny sposób zgodność wyników teoretycznych z danymi eksperymentalnymi. Program Blizzard'a i Santry'ego^{21/} /bądź jego modyfikacje/ jest dziś ogólnie dostępny i stanowi podstawę większości prac dotyczących obliczeń stałych sprzężenia.

Program ten był podstawą obliczeń wykonanych przez Khin'a i Webb'a^{22/} dla ponad 70 różnie podstawionych pochodnych etanu /EtX/, etylenu /CH₂=CHX/ i związków aromatycznych oraz jednej tylko pochodnej acetylenu /di-fenyloacetylenu/. Zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi a wynikami obliczeń uzyskana przez tych autorów jest również zupełnie dobra.

Obliczenia stałych sprzężenia spinowo-spinowego przedstawicne w mojej pracy zostały wykonane także za pomocą programu Blizzard'a i Santry'ego^{21/}.

3.3. Stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez jedno wiązanie /¹J_{CC}/

Większość prac na temat stałych sprzężenia węgiel-węgiel, opublikowanych do tej pory, poświęcona jest stałym przez jedno wiązanie^{5-7,10/}, ¹J_{CC}. Według dotychczasowych danych literaturowych wartości tych stałych obejmują zakres od -20 do +200 Hz^{1,10,13/}.

Stałe sprzężenia przez dwa, trzy i więcej wiązań, ${}^nJ_{CC}$, są o rząd wielkości mniejsze^{7,10/}. Ustalono, iż stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez jedno wiązanie mają w olbrzymiej większości przypadków znak dodatni, jedynie stałe ${}^1J_{CC}$ pomiędzy mostkowymi atomami węgla w pochodnych bicyklobutanu są ujemne.

Jak już wspomniano w rozdziale 2, stałe sprzężenia węgiel-węgiel zależą od stopnia hybrydyzacji atomów węgla tworzących wiązanie, podstawników obecnych przy atomach węgla oraz geometrii układu.


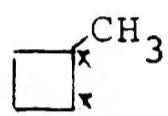
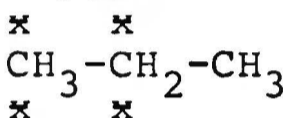
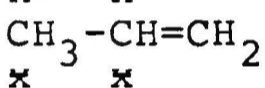
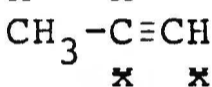
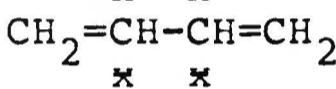
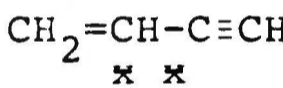
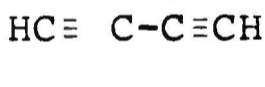
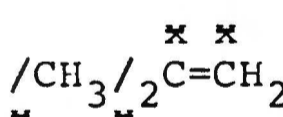
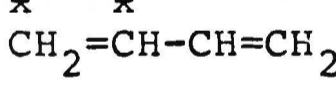

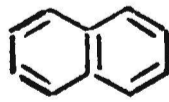
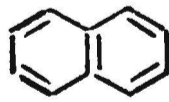
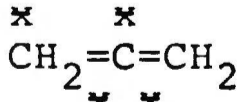
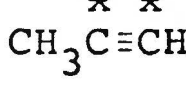
A. Wpływ hybrydyzacji

Zależność stałych sprzężenia węgiel-węgiel od stopnia hybrydyzacji atomów węgla tworzących wiązanie została zaobserwowana po raz pierwszy przez Lynden-Bell i Sheppard'a^{8/} oraz niezależnie przez Graham'a i Holloway'a^{9/}, którzy zmierzili stałe ${}^1J_{CC}$ w znaczonych węglu ${}^{13}C$ węglowodorach: etanie /34.6Hz/, etylenie /67.6Hz/ i acetylenie /171.5Hz/.

Były to pierwsze, wyznaczone eksperymentalnie stałe sprzężenia węgiel-węgiel.

W następnych latach wpływ hybrydyzacji na wartości stałych ${}^1J_{CC}$ był szeroko badany w różnego typu układach m.in. w małych, naprężonych pierścieniach i w układach aromatycznych ze skondensowanymi pierścieniami. W Tabeli 3 zamieszczono wybrane dane eksperymentalne obrazujące zależność stałych ${}^1J_{CC}$ od stopnia hybrydyzacji atomów węgla tworzących wiązanie.

Tabela 3. Wpływ hybrydyzacji na stałe sprzężenia węgiel-
-węgiel przez jedno wiązanie

Związek	$^1J_{CC}^{10}/$ /Hz/	Formalny charakter wiązania
wiązania pojedyncze		
	13.4	sp^3-sp^3
	28.9	" - "
	34.6	" - "
	41.9	sp^3-sp^2
	67.4	sp^3-sp
	53.7	sp^2-sp^2
	86.7	sp^2-sp
	153.4	$sp-sp$
wiązania wielokrotne		
	72.6	sp^2-sp^2
	68.6	" - "
	56.0	" - "
	60.3 /C1C2/	" - "
	55.9 /C1C9/	" - "
	98.7	sp^2-sp
	175.0	$sp-sp$

Ilościowe ujęcie zależności pomiędzy stałymi sprzężenia ${}^1J_{CC}$ a hybrydyzacją atomów węgla podali w 1963r. Frei i Bernstein^{23/} w formie empirycznego równania:

$${}^1J_{C_A C_B} = 575.5 \cdot s_A s_B - 3.44 \quad /8/$$

gdzie

s_A, s_B - charakter s zhybrydyzowanych orbitali węglowych, tworzących wiązanie

W następnych latach równanie Frei'a i Bernstein'a ulegało licznym modyfikacjom, które dotyczyły przede wszystkim sposobu obliczania charakteru s. Charakter ten był obliczany m.in. przy pomocy metod kwantowo-mechanicznych.

Zmodyfikowane równania tego typu zostały opracowane m.in. przez Maksić'a i współprac.^{24/}, Newton'a i współprac.^{25/}, C.Van Alsenoy'a i współprac.^{26/}. Równania podawane przez poszczególnych autorów różnią się głównie wartościami współczynników a i b, natomiast zachowana jest ogólna postać zależności: ${}^1J_{C_A C_B} = a s_A s_B + b$ /9/ Równania te wyprowadzona na podstawie danych dla pewnej liczby związków modelowych, służyły następnie z jednej strony - do określania charakteru wiązania pomiędzy atomami węgla, a z drugiej - do oszacowywania nieznanymi wartościami ${}^1J_{CC}$.

Należy jednak podkreślić, że żadne z opracowanych równań nie pozwala na poprawne oszacowanie wartości ${}^1J_{C\equiv C}$

w podstawionych układach acetylenowych. Co więcej, często nawet przewidywany kierunek zmian stałych sprzężenia jest błędny. Posługując się na przykład równaniem Maksic'a^{24/} dochodzi się do wniosku, że stała sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ w diacetylenie powinna być mniejsza od analogicznej stałej w acetylenie, podczas gdy w rzeczywistości $^1J_{C\equiv C}$ w HC≡C-C≡CH jest większa niż w HC≡CH /odpowiednio: 194.1Hz i 171.5Hz, Tabela 2 str.13/. Wartości $^1J_{C\equiv C}$ obliczone na podstawie równania podanego przez G.Van Alsenoy'a^{26/} dla acetyleny i fluoroacetyleny różnią się tylko nieznacznie od siebie /odpowiednio: 175.7Hz i 186.5Hz/. Tymczasem już z wcześniejszych danych Maciel'a i współprac.^{20/} /Tabela 2 str. 13/, które zostały w pełni potwierdzone w mojej pracy wynika, że stała $^1J_{FC\equiv CH}$ jest dużo większa niż $^1J_{HC\equiv CH}$.

B. Wpływ podstawników

Badaniom wpływu podstawników na stałe sprzężenia węgiel-węgiel poświęcono dotychczas znacznie mniej uwagi niż zależności $^1J_{CC}$ od hybrydyzacji atomów węgla. Badania dotyczyły głównie stałych $^1J_{CC}$ przez wiązanie pojedyncze C-C. Pierwsze dane pochodzą z pracy Litchman'a i Grant'a^{27/} z 1967 r., którzy wyznaczyli stałe $^1J_{C-C}$ w pochodnych t-butylowych $[/CH_3/3CX, X=CH_3, NH_2, OH, Cl, Br]$. W następnych latach badania w tym kierunku zostały rozszerzone^{5,7/} m.in. na pochodne etylowe $[C_2H_5X]$, cyklopropylowe $[\triangle -X]$ oraz izopropylowe $[/CH_3/2CHX]$.

Tabela 4. Wpływ podstawników na stałe sprzężenia
 $^1J_{C-C}$ /w Hz/ w związkach alifatycznych

CH_3CH_2X X=	$^1J_{C-C}^{5,7/}$	$/CH_3/3X$ X=	$^1J_{C-C}^{5,7/}$
CN	33.0	Li	28.4
SO ₃ H	33.4	CH ₃	33.7
COOH	34.8	H	35.0
CHO	35.4	COOH	35.3
NO ₂	35.7	CN	33.6
I	35.8	I	36.6
NH ₂	35.8	NH ₂	37.3
Br	36.0	NO ₂	37.6
Cl	36.1	Br	37.8
OH	37.7	Cl	38.0
$/CH_3/2CHX$ X=		NCO	38.5
Li	22.9	OH	39.6
NO ₂	36.3	OCH ₃	40.3
I	36.7	F	40.3
Br	37.1	CH ₃ -CHBr ₂	37.0
Cl	37.3	CH ₃ -CBr ₃	38.0
F	39.1		

W Tabeli 4 zostały podane wybrane wartości eksperymentalne $^1J_{CC}^{5,7/}$, które obrazują wpływ podstawników na stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez jedno wiązanie w układach alifatycznych. Najmniejsze stałe $^1J_{C-C}$ obserwowane są w pochodnych litowych /22.9 Hz w i-PrLi oraz 28.4Hz w t-BuLi/, największe zaś w pochodnych fluorowych /39.1 Hz w i-PrF i 40.3 Hz w t-BuF/.

Całkowity, obserwowany do tej pory zakres zmian wartości $^1J_{C_{sp^3}-C_{sp^3}}$ w związkach alifatycznych, powodowany przez podstawniki wynosi więc ok. 16 Hz. Wpływ podstawników na stałe sprzężenia $^1J_{CC}$ przez pojedyncze wiązanie analizowany był także w układach, w których jeden z atomów węgla ma charakter nienasycony. Badaniami zostały objęte pochodne acetylowe / $CH_3-C=O$ / oraz izopropylenowe / $CH_3-C=CH_2$ /. Odpowiednie dane przedstawione zostały w Tabeli 5.

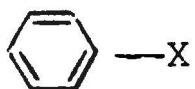
Tabela 5. Wpływ podstawników na stałe $^1J_{C-C}$ /w Hz/ w pochodnych acetylowych i izopropylenowych

$CH_3-C=O$ X X=	$^1J_{C-C}^{5/}$	$CH_3-C=CH_2$ X X=	$^1J_{C-C}^{5/}$
H	39.4	H	41.9
CH ₃	40.1	CH ₃	41.8
C ₆ H ₅	43.3	C ₆ H ₅	42.9
I	46.5	CONH ₂	43.8
N/CH ₃ / ₂	52.2	CN	44.9
Br	54.1	COOH	45.0
Cl	56.1	Cl	48.5
OH	56.7	OCOCH ₃	51.2
OC ₂ H ₅	58.8	OC ₂ H ₅	51.8
OCOCH ₃	60.0		

Zakres zmian stałych $^1J_{C-C}$ obserwowany dla pochodnych CH_3COX wynosi ok. 20 Hz /od 39.4 Hz dla $X=H$, do 60.0 Hz dla $X=OCOCH_3/$, a dla pochodnych $CH_3C/X/=CH_2$ ok. 10 Hz /od 41.9 Hz dla $X=H$ do 51.8 dla $X=OC_2H_5/$. Zakresy te byłyby prawdopodobnie większe, gdyby badania objęły podstawniki takie jak Li oraz F.

Wpływ podstawników na stałe sprzężenia $^1J_{CC}$ przez wiązanie etylenowe oraz w układach aromatycznych był analizowany w dwóch pracach.

Wray i współprac.^{28/} w artykule z 1980 r. podali wartości $^1J_{CC}$ dla 30 monopodstawionych pochodnych benzenu. Wybrane stałe sprzężenia zamieszczono w Tabeli 6.

Tabela 6. Wpływ podstawników na stałe sprzężenia $^1J_{C1C2}$ /w Hz/^{28/} w monopodstawionych pochodnych benzenu 

X	$^1J_{C1C2}$	X	$^1J_{C1C2}$
F	70.8	I	60.9
NO ₂	67.4	SH	60.1
OCH ₃	67.0	SeSePh	59.3
OH	65.6	CH ₃	57.0
Cl	65.2	H	56.0
Br	63.6	PPh ₂	55.0
NH ₂	61.1	SiH ₃	49.5

Zakres zmian ${}^1J_{C1C2}$ wynosił 21.3 Hz: od 49.5 Hz w $C_6H_5SiH_3$ do 70.8 Hz w C_6H_5F . Na marginesie należy zaznaczyć, że pozostałe stałe sprzężenia ${}^1J_{CC}$ w pierścieniu aromatycznym zmieniały się w znacznie mniejszym stopniu: ${}^1J_{C2C3}$ w zakresie 4.7 Hz, a ${}^1J_{C3C4}$ w zakresie 1.9 Hz.

Autorzy zaobserwowali zależność ${}^1J_{C1C2}$ od elektroujemności pierwszego atomu podstawnika:

$${}^1J_{C1C2} = 10,126 E_x + 32.373 \quad /10/$$

$$r = 0.943$$

gdzie: E_x - elektroujemność wg Huggins'a

r - współczynnik korelacji

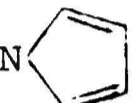
Ponieważ jednak uzyskany dla tej zależności współczynnik korelacji był bardzo niski, autorzy wprowadzili nowy parametr podstawnika ΔQ_x , który określili jako "zdolność podstawnika do przyciągania elektronów" i zdefiniowali na podstawie obliczeń INDO MO:

ΔQ_x = całkowita gęstość elektronowa grupy CH_3 w CH_3X minus całkowita gęstość elektronowa grupy CH_3 w CH_4 .

Dla prostoliniowej zależności ${}^1J_{C1C2}$ od ΔQ_x współczynnik korelacji wyniósł 0.974.

Badaniom wpływu podstawników na stałe sprzężenia węgiel-węgiel w monopodstawionych pochodnych etylenu poświęcona jest praca Kriwdina i współprac.^{29/} z 1984 r. Wybrane wartości ${}^1J_{C=C}$ podano w Tabeli 7.

Tabela 7. Wpływ podstawników na stałe sprzężenia $^1J_{C=C}$ /w Hz/ w monopodstawionych pochodnych etylenu $CH_2=CHX$

X	$^1J_{C=C}$	X	$^1J_{C=C}$
Ot-C ₄ H ₉	82.2	CH ₃	70.0
OCH ₃	78.6	TeCH=CH ₂	69.2
	77.5	CH=CH ₂	68.8
SeCH=CH ₂	72.0	Ge/C ₂ H ₅ / ₃	60.6
CN	70.6	Si/CH ₃ / ₃	59.4
C ₆ H ₅	70.0	Sn/n-C ₄ H ₉ / ₃	54.7

W badanej serii związków zakres zmian $^1J_{C=C}$ wynosił ok. 27 Hz; od 54.7 Hz w $CH_2=CH$ Sn/n-C₄H₉/₃ do 82.2 Hz w $CH_2=CH$ Ot-C₄H₉.

Autorzy zaobserwowali również liniowy wzrost wartości omawianej stałej sprzężenia ze wzrostem elektroujemności podstawnika:

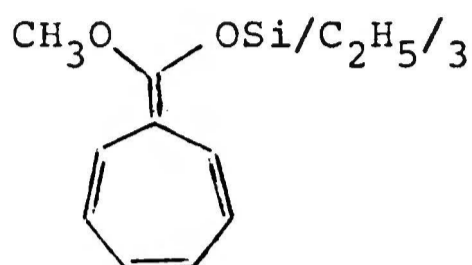
$$^1J_{C=C} = 14.4 E_x + 33.1 \quad /11/$$

$$r = 0.967$$

Jednak otrzymany współczynnik korelacji był dosyć niski. Autorzy nie podali, jaką skalę elektroujemności stosowali.

Powyższa praca nie wyczerpuje jeszcze zagadnienia wpływu podstawników na stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez

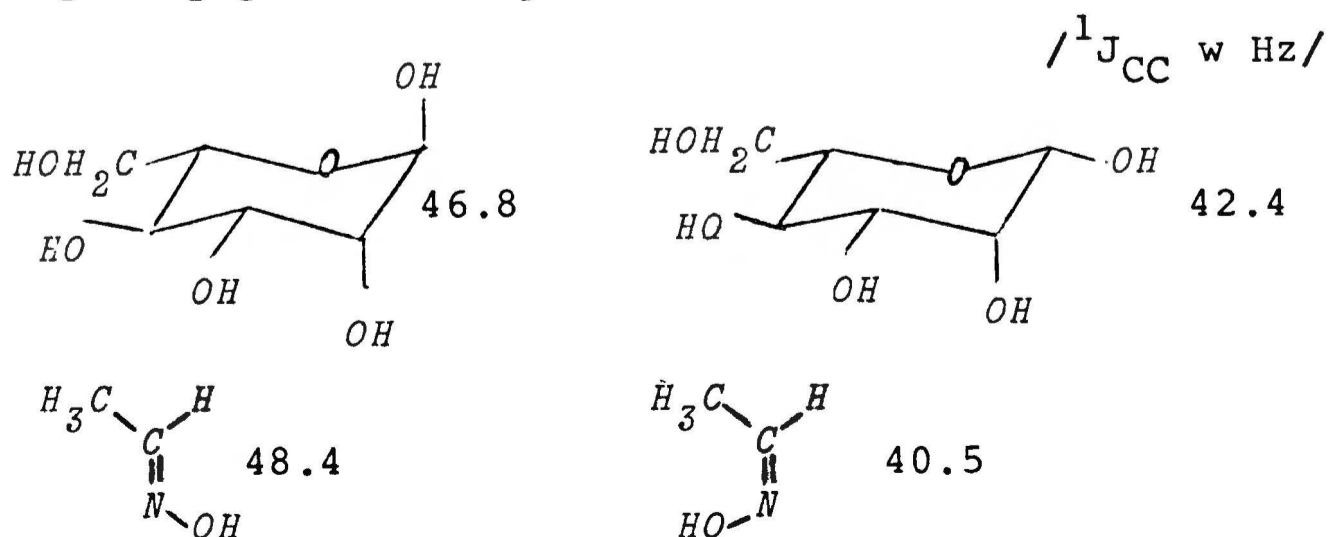
podwójne wiązanie, ponieważ każdy z pozostałych trzech atomów wodoru może być zastąpiony przez inną grupę. Największą wartość $^1J_{C=C}$ wynoszącą 104.5 Hz, zaobserwowano^{7/} dotychczas w związku:



Wpływ podstawników na stałe sprzężenia przez potrójne wiązanie $^1J_{C\equiv C}$ będzie omówiony osobno w rozdziale 3.5.

C. Wpływ geometrii układu

Najmniej zbadany jest dotychczas wpływ geometrii cząsteczki na stałe sprzężenia spinowo-spinowego węgiel-węgiel przez jedno wiązanie. Niemniej w literaturze^{7,10/} są podane przykłady zależności $^1J_{CC}$ od budowy stereochemicznej związku: położenia aksjalnego lub ekwatorialnego podstawnika, budowy egzo- lub endo-układu, izomerii cis i trans w oksymach oraz w pochodnych etylenu^{30/}. Wybrane przykłady podano niżej:



Jednak istniejący materiał doświadczalny jest zbyt mały, aby można było stosować stałe ${}^1J_{CC}$ w rutynowych badaniach stereochemicznych.

D. Równanie Egli i von Philipsborn'a

Przy omawianiu stałych ${}^1J_{CC}$ należy wspomnieć o zależności podanej przez Egli i von Philipsborn'a^{31/}. Zaobserwowali oni, że stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez jedno wiązanie można przedstawić jako iloczyn dwóch empirycznych inkrementów:

$${}^1J_{C_X C_Y} = I/C_X/ \cdot I/C_Y/ \quad /12/$$

gdzie

$I/C_X/$, $I/C_Y/$ - inkrementy

Inkrementy wyjściowe /podstawowe/, $I/C_A/$, uzyskuje się z danych eksperymentalnych dla związków symetrycznych:

$$I/C_A/ = \sqrt{{}^1J_{C_A C_A}} \quad /13/$$

Przykłady takich inkrementów podano w Tabeli 8.

Tabela 8. Inkrementy podstawowe obliczone z wartości ${}^1J_{CC}$ w związkach symetrycznych

Związek	${}^1J_{CC}$ eksp. ^{31/} Hz	Fragment związku	$I/C_A/$ Hz $\frac{1}{2}$
CH ₃ -CH ₃	34.6	-CH ₃	5.88
CH ₂ =CH ₂	67.6	=CH ₂	8.22
benzen	55.8	=CH/aromat/	7.47
CH≡CH	172.0	≡CH	13.11

Następne inkreментy $I/C_X/$, $I/C_Y/$ można obliczyć z danych eksperymentalnych dla związków niesymetrycznych dzieląc stałe sprzężenia przez odpowiedni inkrement podstawowy:

$$I/C_X/ = \frac{{}^1J_{C_A C_X}}{I/C_A/} \quad /14a/ \quad I/C_Y/ = \frac{{}^1J_{C_A C_Y}}{I/C_A/} \quad /14b/$$

Mnożenie uzyskanych w ten sposób inkrementów:

$I/C_X/ \times I/C_Y/$ zgodnie z równaniem /12/ umożliwia oszacowanie nieznanymi wartości ${}^1J_{CC}$. Równanie Egli i von Philipsborn'a zostało opracowane przede wszystkim dla związków alifatycznych. Dla układów acetylenowych, poza stałymi ${}^1J_{C \equiv C}$ w acetylenie i fenyloacetylenie, brak było wówczas danych doświadczalnych.


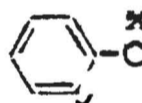
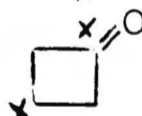
3.4. Stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez więcej niż jedno wiązanie ${}^2J_{CC}$, ${}^3J_{CC}$

A. Geminalne stałe sprzężenia ${}^2J_{CC}$

Jak już wspomniano /rozd. 3.3 str. 14/, stałe te są znacznie mniejsze niż stałe sprzężenia przez jedno wiązanie. Większość wyznaczonych stałych ${}^2J_{CC}$ ma wartości poniżej 5 Hz, natomiast najwyższe zaobserwowane dotychczas wartości ${}^2J_{CC}$ występują w układach zawierających wiązanie potrójne i węgiel karbonylowy /od 12 Hz do 20 Hz/ oraz w związkach z grupą nitrylową /do 33 Hz/^{5-7,10,32}.

Geminalne stałe sprzężenia węgiel-węgiel mogą być dodatnie lub ujemne, lecz znak został określony tylko w niewielu

przypadkach. Ogólnie można stwierdzić, że stałe ${}^2J_{CC}$ zależą od tych samych czynników co stałe przez jedno wiązanie, tj. od hybrydyzacji atomów węgla uczestniczących w sprzężeniu, obecności podstawników oraz budowy stereochemicznej układu. Dotychczas jednak, z uwagi na stosunkowo małą liczbę wyznaczonych stałych tego typu, wpływ poszczególnych czynników na wielkość ${}^2J_{CC}$ nie został dokładnie zbadany. Wartości ${}^2J_{CC}^{5,6,10/}$ w wybranych układach zostały podane w poniższym zestawieniu:

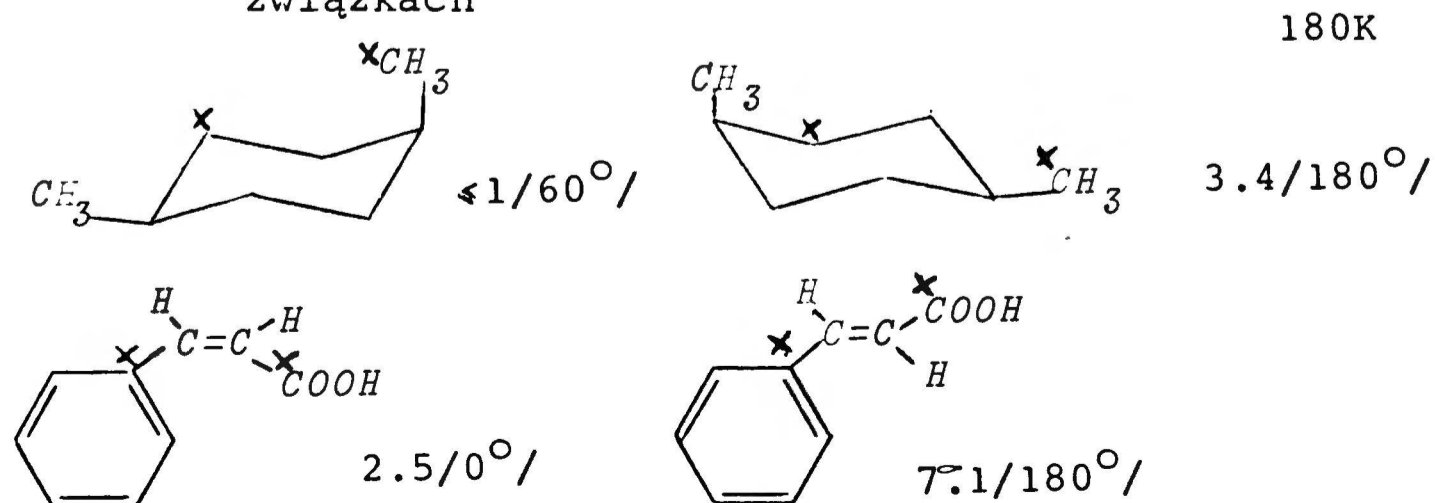
Układ	${}^2J_{CC}$ Hz	Układ	${}^2J_{CC}$ Hz
$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \times \quad \times \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	< 1 ~ 2		2.5
$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \times \quad \times \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	~ 2 < 2	 	3-4 9
$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	~ 33	$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	15-16
$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}-\text{C}=\text{C} \\ \times \quad \times \\ \text{C}-\text{CCl}=\text{C} \end{array}$	< 1 4.6	$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \times \quad \times \\ \text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$	-2.4 -2.8
$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{C} \\ \times \quad \times \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	~ 12 ~ 20	$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}-\text{Hg}-\text{C} \end{array}$	22.4
$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$	< 2.5		
$\begin{array}{c} \times \quad \times \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C} \end{array}$	~ 19		

B. Wicynalne stałe sprzężenia $^3J_{CC}$

Wartości tych stałych są dodatnie i zawierają się w zakresie od 0 Hz do 16 Hz^{10/}. W związkach alifatycznych stałe $^3J_{CC}$ są zwykle mniejsze niż 5Hz, natomiast stosunkowo duże wartości $^3J_{CC}$ znaleziono w butadienie/9.1Hz/, diacetylenie/15.9Hz/ oraz w benzenie/10.0Hz/^{6,7,10,32/}.

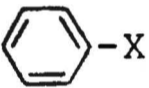
Wicynalne stałe sprzężenia węgiel-węgiel, podobnie jak geminalne, są ciągle jeszcze stosunkowo mało zbadane, ale wiadomo, że na ich wielkość wpływają parametry strukturalne: długości i kąty wiązań, kąt dwuścienny oraz elektroujemność i orientacja podstawników. Ponadto wpływ mają jeszcze oddziaływania niewiążące, a w przypadku związków pierścieniowych istnieje możliwość kilku dróg sprzężenia, przy czym wpływ poszczególnych czynników trudno jest rozdzielić. Stosunkowo duże zainteresowanie budzi zależność stałych wicynalnych od kąta dwuściennego, która została dowiedziona zarówno na drodze eksperymentalnej jak i teoretycznej^{6,7,10/}. Sprawdzone jednak, że nie istnieje jedna ogólna zależność typu krzywej Karplus'a dla różnych układów. Poniżej podano wartości $^3J_{CC}$ dla układów o różnych kątach dwuściennych:

Tabela 9. $^3J_{CC}$ ^{10/} /w Hz/ i kąty dwuścienne w wybranych związkach



Wpływ podstawników na wicynalne stałe sprzężenia węgiel-węgiel w związkach alifatycznych został zbada-
ny^{6,10/} na przykładzie serii 1-podstawionych n-butanów
i stwierdzono niewielki zakres zmian wartości $^3J_{CC}$
/Tabela 10/. Podobnie niewielkie zmiany zaobserwowano^{28/}
dla $^3J_{C1C4}$ w monopodstawionych pochodnych benzenu, nato-
miast stała $^3J_{C2C5}$ w tej samej serii związków wykazuje
większą wrażliwość na zmiany podstawnika. Odpowiednie
dane przedstawiono w Tabeli 10.

Tabela 10. $^3J_{CC}$ /w Hz/ w monopodstawionych pochodnych
n-butanu i benzenu

CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ X				
X	$^3J_{CC}$ 6,10/	X	$^3J_{C1C4}$ 28/	$^3J_{C2C5}$ 28/
COOH	3.6	SiH ₃	9.6	11.1
CN	4.7	CH ₃	9.6	9.0
OH	4.6	NH ₂	9.2	7.9
I	4.9	I	10.6	8.7
Br	5.2	Br	10.7	8.1
Cl	4.8	Cl	10.7	7.8
F	4.3	F	10.5	6.7
zakres zmian:				
	1.6		1.5	4.4

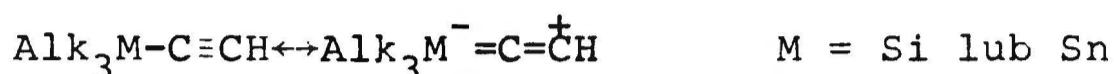
3.5. Stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez potrójne wiązanie $^1J_{C\equiv C}$

W poniższym rozdziale podane zostały wszystkie, wyznaczone eksperymentalnie stałe sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$, opublikowane w literaturze przed rozpoczęciem mojej pracy bądź w trakcie jej wykonywania. Przy przedstawianiu danych przyjęty został układ chronologiczny, ponieważ pozwala on na przedstawienie rozwoju badań nad stałymi $^1J_{C\equiv C}$ i hipotez wysuwanych dla wytłumaczenia obserwowanych zależności.

Dwie pierwsze stałe $^1J_{C\equiv C}$, w acetylenie $/171.5\text{Hz}/^{8,9/}$ i fenyloacetylenie $/175.9\text{Hz}/^{11/}$ wyznaczono w latach 1962-63, w początkach rozwoju tematyki stałych sprzężenia węgiel-węgiel. Następna stała $^1J_{C\equiv C}$, w difenyloacetylenie $/185.0\text{Hz}/^{12/}$ została wyznaczona dopiero 12 lat później. Do roku 1978 znane były tylko te trzy stałe sprzężenia, zaś zakres 170-185,200 Hz przyjmowano^{1,10,13,28/} jako charakterystyczny dla stałych $^1J_{C\equiv C}$. Pierwsze wskazówki, że stałe sprzężenia przez potrójne wiązanie mogą znacznie wykraczać poza pierwotnie przyjęty zakres pochodzą z pracy Kamieńskiej-Treli z 1978 r.^{14/}, w której podano stałe $^1J_{C\equiv C}$ w sililc- i stannylo pochodnych acetyleny:

	$^1J_{C\equiv C}$ Hz		$^1J_{C\equiv C}$ Hz
$\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$	130.9	$\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiEt}_3$	101.4
$/n\text{-Bu}/_3\text{SnC}\equiv\text{CH}$	122.0	$/n\text{-Bu}/_3\text{SnC}\equiv\text{CSn}/n\text{-Bu}/_3$	81.0

Drastyczne obniżenie wartości $^1J_{C\equiv C}$ w porównaniu z acetylenem zostało wytłumaczone delokalizacją π -elektronów potrójnego wiązania w kierunku atomów Si oraz Sn /oddziaływanie $P_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ /:

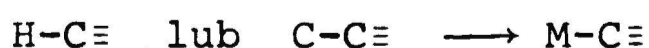


W 1979 r. Wrackmeyer i współprac. opublikowali dwie prace^{15,33/}, w których zostały wyznaczone stałe $^1J_{C\equiv C}$ w sześciu pochodnych acetyleny. Stałe te zestawione są poniżej:

	$^1J_{C\equiv C}$ Hz		$^1J_{C\equiv C}$ Hz
t-BuC≡CH	168.7 ^{15/}	Me ₃ SnC≡COEt	151.6 ^{15/}
Me ₃ SnC≡CMe	127.6 ^{15/}	t-BuC≡C-C≡Ct-Bu	188.3 ^{33/}
Me ₃ SnC≡CSiMe ₃	112.0 ^{*15/}	Me ₃ SnC≡C-C≡CSnMe ₃	134.5 ^{33/}

* Błędna wartość, prawidłowy wynik /94.0 Hz/ otrzymano w niniejszej pracy.

W drugiej z prac^{33/} autorzy podali nowe, dosyć niejasne tłumaczenie znacznego zmniejszania się wartości $^1J_{C\equiv C}$ w układach acetylenowych przy zastępowaniu wodoru lub alkilu przez grupy silylowe oraz stannyłowe. Wyszunęli przypuszczenie, że przyczyną jest zmiana charakteru sąsiadującego wiązania pojedynczego:



Zwiększona polarność wiązania M-C≡ powoduje według autorów^{33/}, że elektrony tego wiązania stają się podobne do

wolnej pary elektronów i dają ujemny wkład do stałej $^1J_{C\equiv C}$, co obniża jej wartość. W 1980 r. zostały opublikowane^{34/} wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$ w diacetylenie i jego disililowej pochodnej, podano je poniżej:

	$^1J_{C\equiv C}$ Hz		$^1J_{C\equiv C}$ Hz
HC≡C-C≡CH	194.1	Et ₃ SiC≡C-C≡CSiEt ₃	146.4

Wartości $^1J_{C\equiv C}$ w związkach diacetylenowych okazały się wyższe niż analogiczne stałe w acetylenie /171.5 Hz/ i trietylosililoacetylenie /130.9 Hz/. Było to sprzeczne z ogólnie przyjętym modelem efektów Π -elektronowych w układach ze sprzężonymi wiązaniami wielokrotnymi /sprzężenie wiązań C≡C powoduje zmniejszenie ich rzędowości, co z kolei powinno obniżać wartość $^1J_{C\equiv C}$ /. Wysłunięto wobec tego hipotezę, że obserwowane zmiany $^1J_{C\equiv C}$ mogą wynikać raczej z przekształceń w σ -elektronowej strukturze wiązania C≡C.

Artykuły omówione dotychczas zostały opublikowane przed rozpoczęciem mojej pracy doktorskiej; następne publikacje poświęcone stałym $^1J_{C\equiv C}$ ukazały się już w trakcie jej wykonywania.

W 1981 r. Sebald i Wrackmeyer^{35/} opublikowali nowe wartości $^1J_{C\equiv C}$ w pochodnych acetyleny XC≡CY i zajęli się szerzej problemem wpływu podstawników na omawiane stałe sprzężenia. Wyznaczone przez nich wartości $^1J_{C\equiv C}$ podano poniżej:

	$^1J_{C\equiv C}$ Hz		$^1J_{C\equiv C}$ Hz
$C_5F_{11}C\equiv CH$	188.5	$EtOC\equiv CMe$	224.3
$C_6H_5C\equiv CCH_2C\equiv CH$	177.2	$Me_2Si/C\equiv CMe/2$	138.0
$CH_2=CMeC\equiv CH$	174.0	$Et_3Sn C\equiv CH$	121.0
$p-MeOC_6H_4C\equiv CH$	176.0	$Et_2Sn/C\equiv CH/2$	125.0
$m-MeOC_6H_4C\equiv CH$	177.0	$Me_3Pb C\equiv CMe$	120.0
$Et_2NC\equiv CMe$	204.0	$Et_3PbC\equiv CH$	113.0
$C_6H_5P/C\equiv CH/2$	154.3		

Porównując wartości $^1J_{C\equiv C}$ w związkach: $Et_2NC\equiv CMe$ i $C_6H_5P/C\equiv CH/2$ autorzy doszli do wniosku, że obserwowana różnica jest większa niż oczekiwana na podstawie porównania elektroujemności atomów N i P, wobec czego odrzucili prosty wpływ elektroujemności na stałe $^1J_{C\equiv C}$. Natomiast za przyczynę dużych zmian wartości $^1J_{C\equiv C}$ uznali zmiany energii orbitali σ wiązań C-X, C-Y oraz $C\equiv C$ zachodzące pod wpływem podstawników X i Y. W omawianej pracy^{35/} podstawniki zostały podzielone na dwie grupy. Do pierwszej zaliczono te, które podwyższają stałe sprzężenia w porównaniu z wartością $^1J_{C\equiv C}$ w acetylenie, a więc: $CH_2=CMe-$, Ph, $PhC\equiv CCH_2-$, $t-BuC\equiv C-$, $C_5F_{11}-$, Et_2N- , EtO.

Do drugiej grupy zaliczono podstawniki typu Alk_3Si- , Alk_3Sn- , Alk_3Pb , które powodują znaczne obniżenie $^1J_{C\equiv C}$ w porównaniu z wartością w acetylenie.

W pierwszym przypadku wzrost wartości $^1J_{C\equiv C}$ odzwierciedla zdolności podstawników do polaryzacji wią-

zań σ . W drugim przypadku autorzy uznali, że para elektronów wiązania $M-C\equiv$ / $M=Si, Sn, Pb$ / ma inny charakter niż w wiązaniu $C-C\equiv$. W silnie polarnym wiązaniu $M-C\equiv$ upodabnia się ona do wolnej pary elektronowej ze zwiększonym udziałem elektronów s , co w konsekwencji obniża wartość ${}^1J_{C\equiv C}$. W ramach tej koncepcji autorzy doszukują się analogii pomiędzy następującymi stałymi sprzężenia:

${}^1J_{C\equiv C}$ w $RC\equiv CH$ i ${}^1J_{N\equiv C}$ w $R-C\equiv N$ /duże wartości J /

oraz

${}^1J_{C\equiv C}$ w $Alk_3SiC\equiv CH$ i ${}^1J_{N\equiv C}$ w $\theta C\equiv N$ /obniżenie wartości J /

Jednak argumentacja autorów omawianej pracy^{35/} jest bardzo zawiła i nieprzekonywująca. Odnosi się ponadto wrażenie, że związki do badań zostały wybrane w sposób dość przypadkowy.

W 1982 r. ukazała się praca Kamieńskiej-Treli^{36/} dotycząca zależności pomiędzy stałymi sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ a stałymi siłowymi drgań rozciągających potrójnego wiązania. W ramach tej pracy wyznaczono nowe stałe sprzężenia przez potrójne wiązanie dla pochodnych: alkilowych, silylowych, stannylowych i germylowych. Wyznaczone wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ podano poniżej:

	$^1J_{C\equiv C}$ Hz		$^1J_{C\equiv C}$ Hz
MeC≡CH	175.0	C ₆ H ₁₃ C≡CSiMe ₃	134.1
Et ₃ SiC≡CH	131.8 [*]	EtC≡CGeMe ₃	134.7
t-BuC≡CMe	174.0	EtC≡CSiEt ₃	133.5
t-BuC≡CEt	170.7	i-PrC≡CSiEt ₃	131.3
MeC≡CSiMe ₃	136.7	t-BuC≡CGeMe ₃	131.5
MeC≡CGeMe ₃	137.3	t-BuC≡CSiEt ₃	130.4
MeC≡CSiEt ₃	136.0	t-BuC≡CSnEt ₃	120.5

* W próbce o naturalnej zawartości ¹³C, wartość podana na str. 30 została wyznaczona dla związku znaczonego

Wpływ podstawników na wartość stałej $^1J_{C\equiv C}$ nie był w tej pracy dyskutowany.

W tym samym też roku Sebald i Wrackmeyer^{37,38/} kontynuując badania związków metaloorganicznych wyznaczyli następane wartości $^1J_{C\equiv C}$ w pochodnych rtęciowych i stan-nylowych. Przedstawiono je w poniższym zestawieniu:

	$^1J_{C\equiv C}$ Hz		$^1J_{C\equiv C}$ Hz
Hg/C≡CC ₆ H ₅ / ₂	158.7	/i-Pr/ ₃ SnC≡CH	119.8
MeHgC≡CH	125.7	/i-Pr/ ₂ Sn/C≡CH/ ₂	125.3
t-BuCH ₂ HgC≡CH	120.3	i-PrSn/C≡CH/ ₃	127.7
Me ₃ SiCH ₂ HgC≡CH	122.5		
CH ₂ =CHHgC≡CH	127.0		

Wpływem podstawników na stałe sprzężenia węgiel-węgiel przez potrójne wiązanie zajmował się także Kalabin i współ-

prac.^{39/}. W swojej pracy z 1983 r. podali oni wartości $^1J_{C\equiv C}$ dla 12 monopodstawionych pochodnych acetylenu:

	$^1J_{C\equiv C}$ Hz		$^1J_{C\equiv C}$ Hz
n-BuC≡CH	171	BrCH ₂ C≡CH	179.2
C ₆ H ₁₃ C≡CH	171.2	i-PrCOC≡CH	179
HOCH ₂ C≡CH	169.3	HOCC≡CH	177.9
HO/CH ₂ / ₅ C≡CH	165.5	Cl ₃ SiC≡CH	146.0
C ₆ H ₅ OCH ₂ C≡CH	173.1	Et ₃ GeC≡CH	129.8
ClCH ₂ C≡CH	178.6	Cl ₃ GeC≡CH	150.6

Autorzy zaznaczyli na wstępie, że nieliczne dostępne w literaturze wartości $^1J_{C\equiv C}$ w monopodstawionych acetylenach pozwalają przypuszczać, że istotny wpływ na te stałe ma elektroujemność podstawników. Natomiast do swoich badań wybrali podstawniki, które wniosły niewiele nowych informacji: przede wszystkim podstawniki alkilowe z grupą funkcyjną oddzieloną od wiązania C≡C oraz podstawniki typu >Si >Ge . Autorzy omawianej pracy^{39/} podkreślili, że wyznaczone wartości $^1J_{C\equiv C}$ trudno jest powiązać z parametrami charakteryzującymi podstawniki typu σ_I czy σ_R ^{40/}. Zaobserwowali natomiast, że istnieje liniowa korelacja pomiędzy stałymi sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ a $^1J_{CH}$ oraz $^1J_{C\equiv C}$ i $^2J_{C=CH}$. Z danych literaturowych wiadomo zaś, że duży wpływ na stałe $^1J_{CH}$ ma elektroujemność podstawników. To pozwoliło autorom niejako pośrednio stwierdzić, że wobec tego na wielkość $^1J_{C\equiv C}$ w istotny sposób wpływa także elektroujemność podstawników.

W 1984 r. ukazał się artykuł^{41/} zawierający pierwsze wyniki i wnioski otrzymane w ramach niniejszej pracy, dotyczące wpływu podstawników na stałe $^1J_{C\equiv C}$. W 1985 r. opublikowano^{42/} jeszcze dwie wartości $^1J_{C\equiv C}$:

	$^1J_{C\equiv C}$ Hz		$^1J_{C\equiv C}$ Hz
$Et_3GeC\equiv CH$	132.5 [*]	$Et_3GeC\equiv C-C\equiv CGeEt_3$	146.8

^{*}Wartość bardziej dokładna niż wyznaczona przez Kalabina

Jak wynika z przedstawionego przeglądu literaturowego, silny wpływ podstawników na wielkość $^1J_{C\equiv C}$ wzbudzał duże zainteresowanie chemików bezpośrednio po jego zaobserwowaniu, ale nie był on ani oczywisty ani łatwy do wyjaśnienia.

Należy też podkreślić, że w żadnej z prac opublikowanych w literaturze przez innych autorów nie został podany sposób przewidywania nieznanymi wartościami $^1J_{C\equiv C}$.

3.6. Metodyka wyznaczania stałych sprzężenia węgiel-węgiel J_{CC}

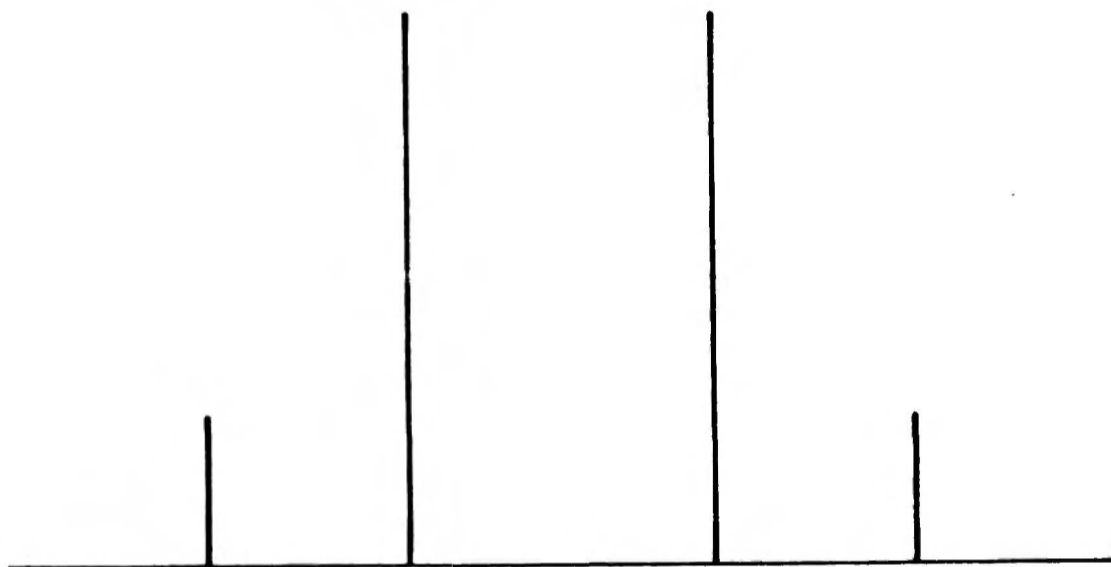
Dla zaobserwowania sprzężeń spinowo-spinowych węgiel-węgiel w widmie NMR ^{13}C i wyznaczenia stałych J_{CC} , konieczna jest obecność dwóch atomów ^{13}C w tej samej cząsteczce. Wobec niskiej naturalnej zawartości izotopu ^{13}C , wynoszącej 1,11%, prawdopodobieństwo takiego spotkania wynosi zaledwie: $0,011 \times 0,011 = \sim 10^{-4}$, co odpowiada jednej cząsteczce na 10 tysięcy. Powodowało to, że początkowo dla wyznaczenia stałych J_{CC} konieczne było wzbogacenie próbek w węgiel ^{13}C , co wiąże się na ogół z dużymi trudnościami eksperymentalnymi.

Rozwój techniki pomiarowej, a zwłaszcza zastosowanie spektroskopii impulsowej w połączeniu z transformacją Fourier'a /PFT/, umożliwiły wyznaczanie stałych J_{CC} w związkach o naturalnej zawartości węgla ^{13}C , chociaż ciągle nie są to jeszcze pomiary rutynowe. W pewnych przypadkach konieczne jest w dalszym ciągu wzbogacanie próbek w izotop magnetycznie czynny. Zachodzi to wówczas gdy:

- atomy węgla, pomiędzy którymi mierzy się stałą J_{CC} są równoważne chemicznie;
- związek zawiera inne atomy magnetycznie czynne, które rozszczepiają słabe sygnały satelitarne izotopu ^{13}C powodując ich rozmycie w szumach;
- związek jest nietrwały, co ogranicza czas pomiaru;
- molekuly ulegają wymianie międzycząsteczkowej, co prowadzi do poszerzenia i rozmycia sygnałów satelitarnych;

- substancja źle rozpuszcza się w typowych rozpuszczalnikach organicznych.

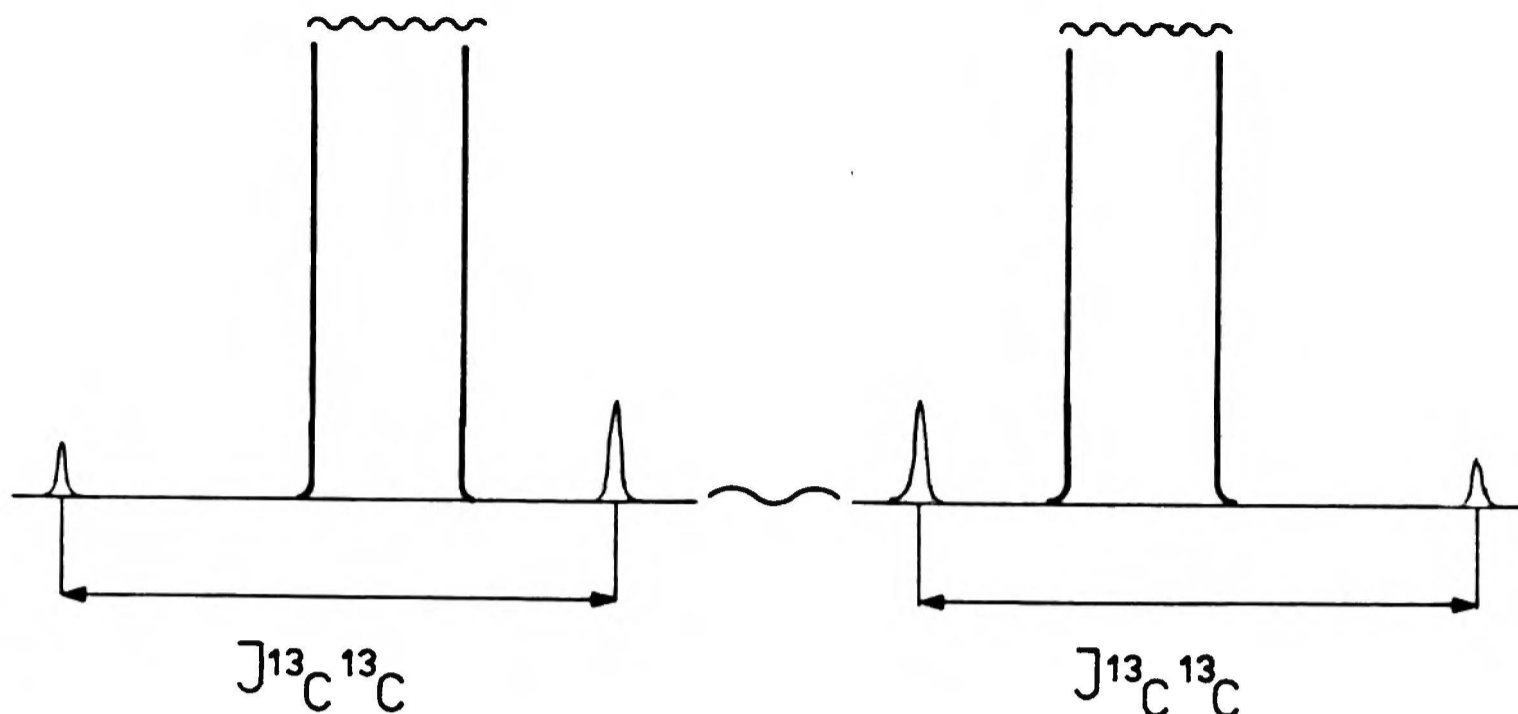
Rejestrację widm w celu wyznaczenia J_{CC} wykonuje się zwykle przy odsprzęganiu protonów. Dwa jądra ^{13}C , nierównocenne chemicznie, sprzęgając się ze sobą tworzą układ spinowy AB. Schemat widma układu AB podano na rys. 1.



Rys.1. Schemat widma układu spinowego AB

Tego typu widma otrzymuje się dla próbek znaczonego izotopem ^{13}C .

W przypadku związku nieznanego typowy wygląd widma rejestrowanego w celu wyznaczenia stałej J_{CC} przedstawiono na rys.2.



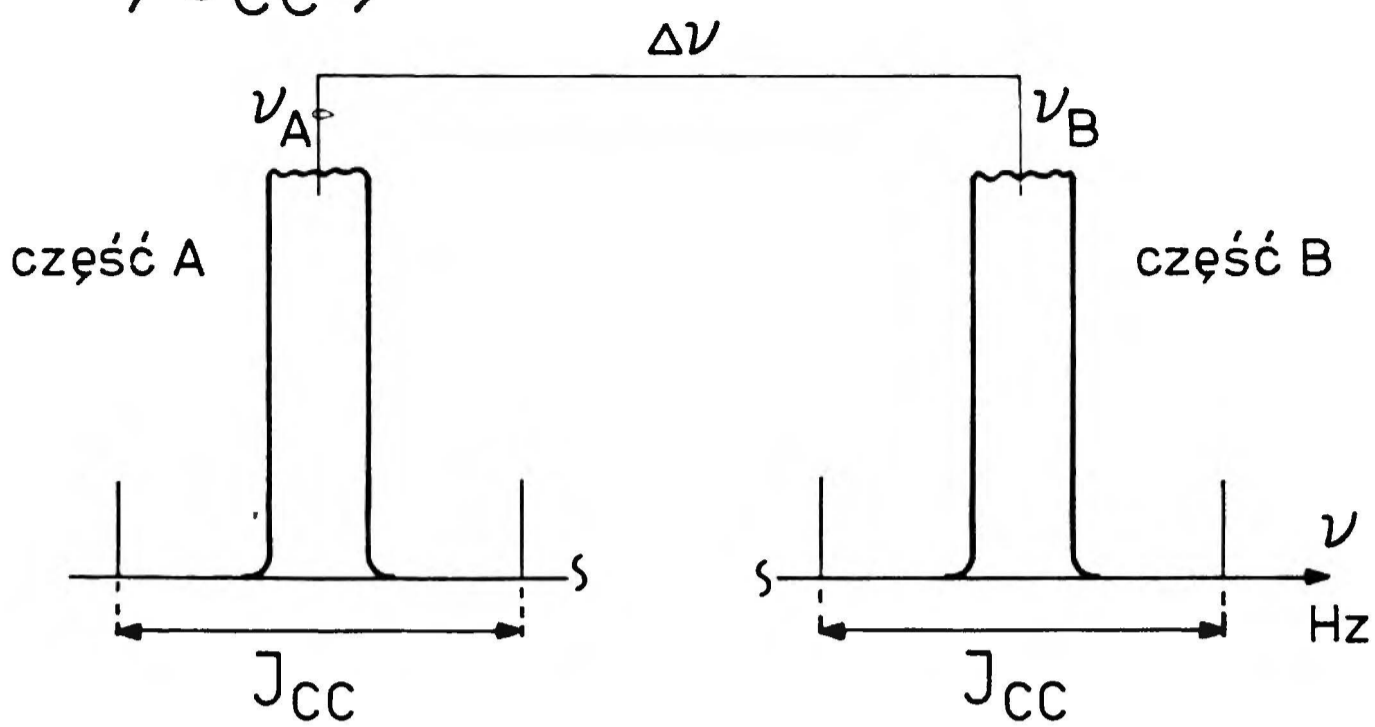
Rys.2. Widmo satelitarne AB na tle dwóch sygnałów głównych

Po odpowiednio długim czasie rejestracji /wielokrotne sumowanie widm/ po obu stronach dwóch silnych sygnałów głównych odpowiadających jądrom niesprzężonym mono- ^{13}C -izotopomeru pojawiają się słabe pasma satelitarne di- ^{13}C -izotopomeru tworzące układ AB.

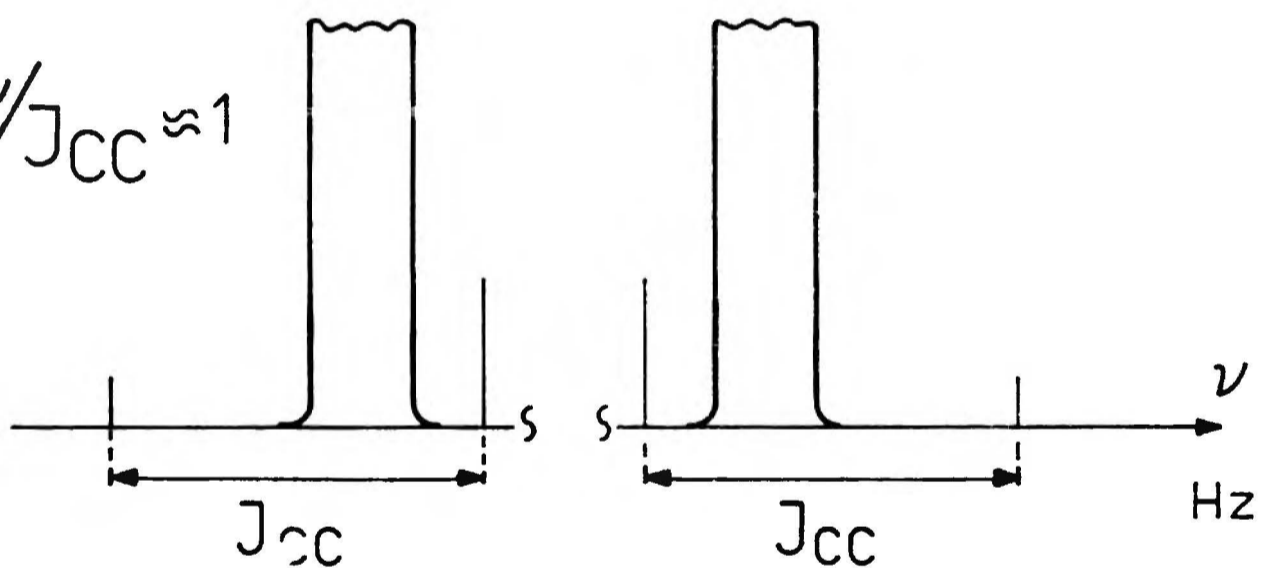
Obraz widma AB zmienia się w zależności od stosunku $\Delta\nu/J_{CC}$ /gdzie $\Delta\nu$ oznacza przesunięcie chemiczne w Hz/, co przedstawiono schematycznie na rys. 3.

Przy zbyt małym stosunku $\Delta\nu/J_{CC}$ intensywność zewnętrznych linii będzie tak słaba, że zginą one w szumach i nie można wtedy wyznaczyć stałej J_{CC} .

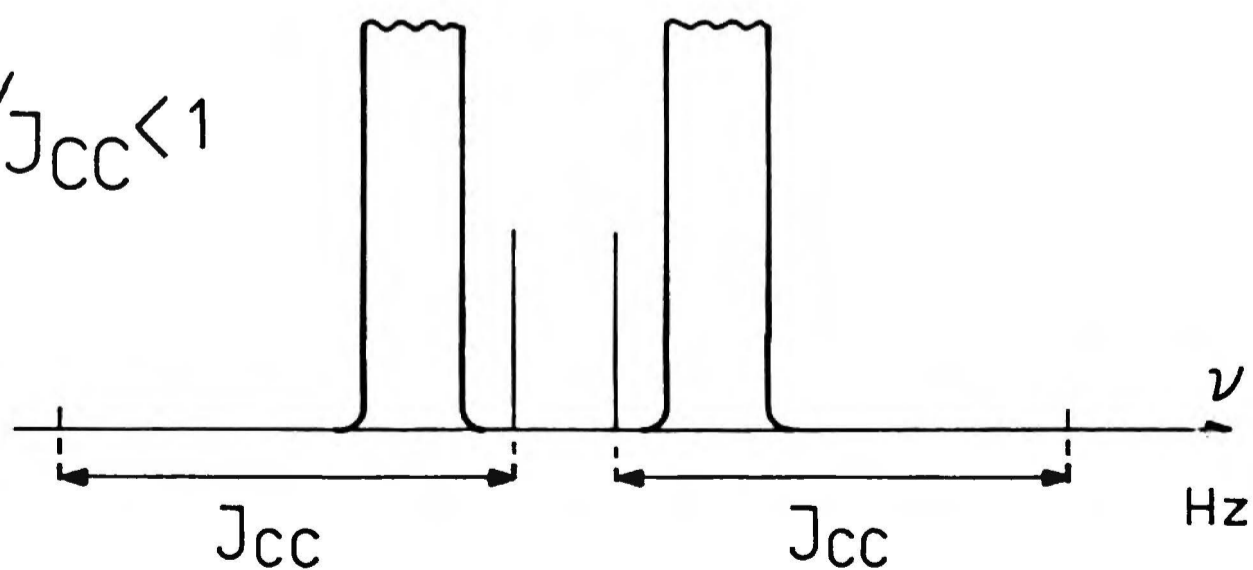
a) $\Delta\nu/J_{CC} \gg 1$



b) $\Delta\nu/J_{CC} \approx 1$



c) $\Delta\nu/J_{CC} < 1$



Rys. 3. Schematyczne przedstawienie zależności intensywności linii widma AB od stosunku $\Delta\nu/J_{CC}$

Należy też dodać, że powinno się stosować próbki o wysokiej czystości ze względu na możliwość nałożenia się sygnału zanieczyszczenia na linię układu satelitarnego AB.

Gdy związek zawiera inne magnetycznie czynne atomy o dużej zawartości naturalnej, np. fluor czy fosfor, powstają wówczas bardziej skomplikowane układy spinowe, np. ABX. Dla zarejestrowania widm należy wtedy stosować próbki znaczone izotopem ^{13}C . Złożone układy spinowe np. AA'BB', AA'BB'XX' powstają także, gdy rejestruje się widmo związku znaczonego bez odsprzęgania protonów oraz, gdy cząsteczka zawiera więcej niż dwa atomy ^{13}C .

Analizę skomplikowanych układów spinowych przeprowadza się przy pomocy programów komputerowych typu LAOCOON, bądź DAVINS^{43/}.

Na początku lat 80-tych została opracowana nowa technika wyznaczania stałych J_{CC} w związkach o naturalnej zawartości węgla ^{13}C -metoda INADEQUATE^{10/} /incredible natural abundance double quantum transfer experiment/. Zastosowanie specjalnej sekwencji impulsów powoduje, że szeroki sygnał mono- ^{13}C -izotopomeru zostaje wytłumiony i w widmie obserwuje się jedynie sygnały izotopomeru, który zawiera dwa atomy ^{13}C .

Technika ta jest szczególnie użyteczna przy wyznaczaniu stałych J_{CC} przez więcej niż jedno wiązanie. Stałe te mają niewielkie wartości /zwykle 0-10Hz/ i przy pomiarze J_{CC} w próbkach nieznaczonych odpowiednie rozszczepienia ginęłyby w szerokim sygnale mono- ^{13}C -izotopomeru.

3.7. Skale elektroujemności atomów oraz grup wieloatomowych

A. Elektroujemność atomów

Pojęcie elektroujemności wprowadził Pauling^{44,45/} w 1932 r. dla opisanego "zdolności /siły/ atomu w cząsteczce do przyciągania elektronów do siebie". Definicja Pauling'a nie została w zasadzie ulepszona i pozostaje wciąż aktualna, natomiast proponowano różne sposoby wyznaczenia elektroujemności i stąd istnieje wiele różnych skal elektroujemności.

Problem zarówno wyznaczania elektroujemności jak i samej jej koncepcji jest wciąż aktualny, o czym świadczy ciągle ukazywanie się nowych publikacji^{46-52/} poświęconych temu tematowi.

Poniżej przedstawię w skrócie najczęściej używane skale elektroujemności oraz skale najnowsze, opracowane w ostatnich latach. W Tabeli 11 zamieszczone zostały następujące skale:

1/ Skala Pauling'a^{44,45/} - oparta na danych termodynamicznych.

Jej podstawą jest obserwacja, że energia wiązania pomiędzy różnymi atomami /A-B/, jest prawie zawsze większa niż energia wiązań homonuklearnych /A-A/ i /B-B/. Pauling zaproponował, aby ten wzrost energii przyjąć jako miarę różnicy elektroujemności pomiędzy atomami A i B:

$$/E_A - E_B/ = \frac{\sqrt{\Delta_{AB}}}{m} \quad /15/$$

gdzie E_A, E_B - elektroujemności atomów A i B

Δ_{AB} - tzw. energia rezonansu jonowo-kowalencyjnego cząsteczki

m - przelicznik jednostek.

Skala Pauling'a jest do dziś najczęściej stosowaną skalą elektroujemności, z tym, że wprowadzono wiele nowych i poprawionych danych termodynamicznych.

2/ Skala Mulliken'a-Jaffe'a^{44,45/}

- opracowana w 1934 r. przez Mulliken'a, traktuje elektroujemność jako średnią energii jonizacji i powinowactwa elektronowego atomu:

$$E_X = \frac{1}{2} /I_X + E_X/ \quad /16/$$

gdzie

I_X - potencjał jonizacji atomu X

E_X - powinowactwo elektronowe atomu X.

W następnych latach Mulliken zmodyfikował swoją pierwotną koncepcję elektroujemności tak, żeby obejmowała różne możliwe stany hybrydyzacji atomu w cząsteczkach. Wiele wartości elektroujemności według metody Mulliken'a wyznaczyli na początku lat 60-tych Jaffe i Hinze^{44/}, stąd skala ta jest często określana jako skala Mulliken'a-Jaffe'a.

3/ Skala Allred'a-Rochow'a^{44/}

- opracowana została w 1958 r. Autorzy określili elektroujemność jako siłę elektrostatyczną wywieraną przez jądro na elektrony walencyjne:

$$E_X = 3590 \frac{Z^X}{r^2} + 0,744 \quad /17/$$

gdzie

Z^X - efektywny ładunek jądra według reguły Slater'a

r - promień walencyjny

Jest to skala dość często stosowana i uważa się ją za alternatywną w stosunku do skali Pauling'a.

4/ Skala Sanderson'a^{44/} z 1952 r.

- określona na podstawie rozmiaru i ładunku atomu a ściślej na podstawie gęstości elektronowej wokół jądra.

5/ Skala Sanderson'a^{47/} z 1983 r.

- w której elektroujemność definiuje się jako wielkość proporcjonalną do odwrotności sześciastu promienia kowalencyjnego atomu $/r/$:

$$E_X = \text{const} / r^3 \quad /18/$$

z czego wynika, że iloczyn $/E_X \cdot r^3/$ jest stały dla danego okresu i można go obliczyć na podstawie elektroujemności atomów F, Cl, Br i I.

Tabela 11. Skale elektroujemności pierwiastków

Pierwiastek	Pauling'a ^{45/}	Allerd'a- Rochow'a ^{44/}	Sander- son'a 44/ z 1952r.	Mulliken'a -Jaffe'a ^{44/} orbital	Sander- son'a z 1983 r. ^{47/}
H	2.2	2.20	2.31	s 2.21	2.592
Li	0.98	0.97	0.86	s 0.84	0.670
Be	1.57	1.47	1.61	sp 1.40	1.810
B	2.04	2.01	1.88	sp ³ 1.81 sp ² 1.93	2.275
C	2.55	2.50	2.47	p 1.75 sp ³ 2.48 sp ² 2.75 sp 3.29	2.746
N	3.04	3.07	2.93	p 2.28 sp ³ 3.68 sp ² 4.13 sp 5.07	3.194
O	3.41	3.50	3.46	p 3.04	3.654
F	3.98	4.10	3.92	p 3.90	4.00
Na	0.93	1.01	0.85	s 0.74	0.560
Mg	1.31	1.23	1.42	sp 1.17	1.318
Al	1.61	1.47	1.54	sp ² 1.64	1.714
Si	1.90	1.74	1.74	sp ³ 2.25	2.138
P	2.19	2.06	2.16	p 1.84	2.515
S	2.58	2.44	2.66	p 2.28	2.957
Cl	3.16	2.83	3.28	p 2.95	3.475
Ge/IV/	2.01	2.02	2.31	sp ³ 2.50	2.618
Se	2.55	2.48	2.76	p 2.18	3.014
Br	2.96	2.74	2.96	p 2.62	3.219
I	2.66	2.21	2.50	p 2.52	2.778
=====					
Sn /II/	1.80 ⁴⁴	-	1.58	30% s 2.67	1.477
Sn /IV/	1.96"	1.72	2.02	sp ³ 2.44	2.298
Te	2.10"	2.01	2.34	p 2.08	2.618
Hg	2.00"	1.44	1.92	-	2.195
Pb /II/	1.87"	-	1.61	-	1.900
Pb /IV/	2.33"	1.55	2.01	-	2.291

W Tabeli 12 zamieszczone zostały skale wyprowadzone na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych:

6/ Skala Simons'a, Zandler'a i Talaty'ego^{53/} /SZT/ z 1976r.

- jest to pierwsza nieempiryczna skala elektroujemności wyprowadzona na podstawie obliczeń ab initio funkcji falowej metodą FSGO /floating spherical Gaussian orbital/.

7/ Skala Bartolotti'ego, Gadre'a i Parr'a /BGP/^{50/} z 1980r.

- jest to skala teoretyczna, oparta na interpretacji elektroujemności jako ujemnego potencjału chemicznego układu μ :

$$-\mu = - \frac{\delta \mathbf{E} / \zeta}{\delta \zeta} = - \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial N} \Big|_Z = E_X \quad /19/$$

gdzie

\mathbf{E} - energia stanu podstawowego

ζ - gęstość elektronowa

N - całkowita liczba elektronów

Z - ładunek jądra

8/ Skale Robles'a i Bartolotti'ego^{51/} z 1984 r.

RB_{GL} i RB_{α}

- obie te skale stanowią pewne modyfikacje skali 7/.

9/ Skala Boyd'a i Markus'a^{46/} z 1981 r.

- autorzy ci przyjęli elektrostatyczny model elektroujemności i nieempiryczną elektrostatyczną elektroujemność atomu wyrazili poniższym wzorem:

$$E_X = \frac{kZ}{r^2} \left[1 - \int_0^r D/r/dr \right] \quad /20/$$

gdzie

Z - liczba atomowa

r - promień atomu

D/r/ - funkcja gęstości radialnej

k - stała

Tabela 12. Nieempiryczne skale elektroujemności

Pierwia- stek	SZT ^{53/}	BGP ^{50/}	RB _α ^{51/}	RB _{GL} ^{51/}	Boyd'a i Markus'a ^{46/}
H	2.79	7.97	5.27	5.74	1.94
Li	1.00	2.58	1.69	2.74	1.07
Be	1.48	3.80	3.52	4.03	1.56
B	1.84	3.40	4.08	4.37	1.95
C	2.35	5.13	6.39	6.52	2.53
N	3.16	6.97	5.78	6.67	3.23
O	3.52	8.92	6.45	7.67	3.53
F	4.00	11.00	9.85	10.76	4.00
Na	0.89	2.32	1.67	2.73	1.03
Mg	1.24	3.04	2.56	3.22	1.34
Al	1.40	2.25	2.70	3.24	1.41
Si	1.64	3.60	4.39	4.91	1.81
P	2.11	5.01	4.38	5.41	2.34
S	2.52	6.52	5.18	6.39	2.65
Cl	2.84	8.11	7.50	8.53	3.14
Ge	1.69	3.37	4.10	4.79	1.74
Se	2.40	5.91	4.79	6.09	2.39
Br	2.52	7.24	6.74	7.92	2.78
Sn	-	3.20	3.85	4.57	1.63/SnII/
Te	-	5.35	4.43	5.71	2.19
I	-	6.45	6.04	7.22	2.48
Hg	-	-	2.80	3.70	-
Pb	-	-	3.70	4.47	-

B. *Elektroujemność grup*

Pojęcie elektroujemności sformułowane początkowo dla atomów zostało następnie rozszerzone na grupy wieloatomowe /podstawniki/. Wyznaczaniu elektroujemności podstawników poświęcono wiele prac /starsze publikacje zostały omówione w monograficznym artykule Wells'a^{54/}, a ostatnio^{55-61/} obserwuje się zwiększone zainteresowanie tym tematem. Wiąże się to z faktem, że elektroujemność uważa się za parametr opisujący "czysty" σ -indukcyjny efekt podstawnika^{57,60/}.

Elektroujemność grupy zależy przede wszystkim od elektroujemności atomu, który stanowi punkt wiązania podstawnika z resztą cząsteczki /atom wiążący/ - lecz wpływają na nią także inne atomy obecne w grupie. Na przykład przyjmuje się, że elektroujemność atomu węgla o hybrydyzacji sp^3 wynosi 2.55, lecz nie można tej samej wartości przyjąć zarówno dla grupy CH_3 , jak i CF_3 . Ogólnie uważa się^{62/}, że elektroujemność atomu wiążącego można przyjąć jako elektroujemność całej grupy wówczas, gdy jest on podstawiony atomami wodoru lub alkilami typu Me, Et, n-Bu.

Do szacowania elektroujemności grup stosowano w zasadzie te same metody, za pomocą których wyznaczano elektroujemność atomów, wprowadzając jednak pewne modyfikacje^{54,55/}. Próbowano też ocenić wpływ pozostałych atomów grupy na elektroujemność atomu wiążącego i sko-

rygować ją^{54,58/}. Osobną grupę metod stanowią te, które wykorzystują parametry spektralne^{54,63/}, przede wszystkim częstości drgań rozciągających z widm w podczerwieni np. $\nu_{C=O}$ w związkach typu $R_1R_2C=O$ ^{54/} lub $\nu_{S=O}$ w sulfonach YSO_2X ^{56/}. W Tabeli 13 zamieszczone zostały zbiorcze dane z artykułu Wells'a^{54/} dotyczące elektroujemności grup. Wynika z nich, że elektroujemności wyznaczone różnymi metodami różnią się dość znacznie między sobą.

Tabela 13. Elektroujemności grup wyznaczone różnymi metodami wg Wells'a^{54/}

Grupa	I	II	III	IV
Me	2.3	2.63	2.30	2.27
CCl ₃	3.0	3.03	2.79	2.84
CF ₃	3.35	-	3.29	3.46
Ph	3.0	3.13	-	-
CH=CH ₂	3.0	3.08	-	-
C≡CH	3.3	3.29	-	-
COOH	2.85	2.84	-	-
SiH ₃	2.2	-	-	2.21
SiF ₃	-	2.15	-	3.35
NH ₂	3.35	3.40	2.82	2.61
NMe ₂	3.0	-	-	2.40
NO ₂	3.4	3.45	-	-
PH ₂	2.3	2.20	2.06	2.13
OH	3.7	3.89	3.53	3.51
OMe	3.7	-	-	2.68
SH	2.8	2.61	2.35	2.32

W Tabeli 14 podane zostały skale elektroujemności podstawników opracowane w ostatnich latach, a mianowicie:

tzw. Indukcyjny parametr podstawnika ι /iota/^{55/}

- jest to skala opracowana w 1977 r. przez Inamoto i Masudę oparta na elektrostatycznym modelu elektroujemności Gordy'ego^{53/}, traktującym elektroujemność jako potencjał granicy kowalencyjnej:

$$\iota = /z_{ef} + 1/ \quad /21/$$

n_{ef}

gdzie

z_{ef} - efektywny ładunek jądra w powłoce walencyjnej

n_{ef} - efektywna główna liczba kwantowa według reguły Slater'a

Skala Inamoto i Masuda^{58/} z 1982 r.

- oparta jest na elektrostatycznym modelu elektroujemności:

$$X_x = 0.31 \frac{n^x + 1}{r_A} + 0.50 \quad /22/$$

gdzie

n^x - tzw. zmodyfikowana liczba elektronów walencyjnych atomu wiążącego A

r_A - promień kowalencyjny atomu A w grupie.

Autorzy stwierdzili, że istnieje liniowa korelacja pomiędzy wartościami X_x a stałymi sprzężenia $J_{H,H/trans/}$ w monopodstawionych etenach.

Teoretyczna skala Reynolds'a i współprac.^{59,61/}

- opracowana w 1982 r.^{59/} i rozszerzona w 1984 r.^{61/}.

Autorzy przyjęli jako miarę elektroujemności podstawnika X gęstość ładunku na atomie wodoru $/q_H/$ w związkach HX obliczoną metodą ab initio w bazie 6-31G^x z zastosowaniem optymalizacji geometrii cząsteczki:

$$\sigma_x = 1 - q_H \quad /23/$$

Autorzy ustalili, że korelacja pomiędzy stałymi $^1J_{C1C2}$ w pochodnych C_6H_5X a wyrażeniem $/1-q_H/2$ ma charakter prostoliniowy.

Na zakończenie należy dodać, że żadna z dotychczas zaproponowanych skal elektroujemności grup nie znalazła szerszego zastosowania i problem wyznaczania elektroujemności podstawników jest wciąż otwarty.

Tabela 14. Nowe skale elektroujemności podstawników

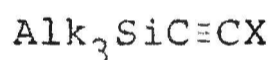
Grupa	ρ /iota/ ⁵⁵	$\chi_x^{58/}$	$\sigma_x = 1 - \rho_H^{61/}$
H	2.00	2.176	0.000
Li	1.15	-	-0.177
Me	2.21	2.472	0.165
Et	2.18	2.482	0.158
t-Bu	2.12	2.501	0.155
CCl ₃	-	2.666	-
CF ₃	2.66	2.985	0.174
CH=CH ₂	2.50	2.785	-
C≡CH	2.64	3.074	-
Ph	2.53	2.717	-
COOH	2.35	2.824	0.181
NMe ₂	2.58	3.012	0.332 /NH ₂ /
OMe	2.83	3.543	0.438
OEt	2.94	3.544	-
F	3.05	-	0.517
SiMe ₃	1.72	1.990	-0.133 /SiH ₃ /
SiEt ₃	-	1.993	-
PPh ₂	1.93	2.298	-0.031 /PH ₂ /
SMe	2.15	2.592	0.090
Cl	2.37	-	0.245
Br	2.32	-	-
I	2.15	-	-
GeMe ₃	1.80	1.943	-
SeMe	-	2.373	-
TeMe	-	2.130	-
HgMe	-	1.237	-
PbMe ₃	1.50	1.752	-
SnMe ₃	1.66	1.793	-

4. WYNIKI I DYSKUSJA

4.1. Przedstawienie wyników

W niniejszej pracy zbadane zostały stałe sprzężenia spinowo-spinowego węgiel-węgiel przez potrójne wiązanie, $^1J_{C\equiv C}$, na drodze eksperymentalnej oraz za pomocą obliczeń teoretycznych.

Badania eksperymentalne objęły następujące grupy związków: pochodne fenyloacetyleny, t-butyloacetyleny, trialkyloacetyleny, metyloacetyleny i monopodstawione acetyleny:

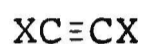
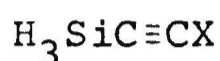
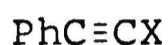


gdzie X oznacza następujące podstawniki: H, Li, CH₃, CH₂R, CR₃, NR₂, OR, SiR₃, PR₃, PPh₂, SR, Cl, GeR₃, SeR, Br, SnR₃, TeR, I, HgR bądź PbR₃ /R - grupa alkilowa, najczęściej Me lub Et/.

Eksperymentalne wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$ dla trzech pierwszych grup związków przedstawiono w Tabeli 15. Większość z nich została wyznaczona w ramach mojej pracy. Wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$ dla dwóch ostatnich grup związków, zamieszczone w Tabeli 16, pochodzą głównie z danych literaturowych.

Wyniki badań eksperymentalnych przedyskutowano w rozdziale 4.2.

Wyniki obliczeń teoretycznych stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ przy pomocy półempirycznej metody INDO FPT zostały zamieszczone w Tabeli 22 /str. 92 /. Przeprowadzono je dla następujących grup związków:



gdzie X oznacza podstawniki z atomami wiążącymi z I i II okresu /Li, BeH, BH₂, CH₃, NH₂, OH, F; Na, MgH, AlH₂, SiH₃, PH₂, SCH₃, Cl/.

Wyniki obliczeń teoretycznych stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ omówiono w rozdziale 4.3.

W rozdziale 4.5 przedyskutowano możliwość zastosowania stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ do wyznaczania bądź weryfikacji elektroujemności atomów i grup wieloatomowych, jak również do oceny różnych skal elektroujemności.

Pozostałe stałe sprzężenia J_{CC} oraz J_{CX} /X = Si, Se, Te, H, Sn, P/ wyznaczone w badanych związkach przedstawiono w rozdziale 4.6.

Tabela 15. Stałe sprzężenia spinowo-spinowego $^1J_{C\equiv C}$ /w Hz/ w pochodnych fenyloacetyleny, t-butyloacetyleny oraz trialkylosilyloacetyleny /wartości eksperymentalne/

Nr	Związek	$^1J_{C\equiv C}$
Pochodne $PhC\equiv CX$		
1	$PhC\equiv CCl$	216.0
2	$PhC\equiv CNEt_2$	204.3
3	$PhC\equiv CBr$	202.5
4	$PhC\equiv CPh$	185.0 ^{12/}
5	$PhC\equiv CMe$	184.2
6	$PhC\equiv CI$	179.7
7	$PhC\equiv CEt$	177.6
8	$PhC\equiv CSeMe$	173.2
9	$PhC\equiv CPPh_2$	157.0
10	$PhC\equiv CTeMe$	154.4
11	$PhC\equiv CP/n-Bu/2$	154.1
12	$PhC\equiv CSiMe_3$	136.9
Pochodne $t-BuC\equiv CX$		
13	$t-BuC\equiv CCl$	204.8
14	$t-BuC\equiv CBr$	190.6
15	$t-BuC\equiv CMe$	175.0
16	$t-BuC\equiv CEt$	170.7 ^{36/}
17	$t-BuC\equiv CI$	169.5

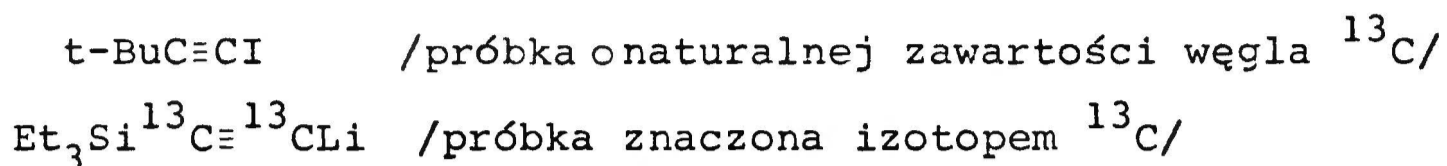
Tabela 15. Kontynuacja 1

Nr	Związek	$^1J_{C\equiv C}$
18	$t\text{-BuC}\equiv\text{CGeMe}_3$	131.5 ^{36/}
19	$t\text{-BuC}\equiv\text{CSiEt}_3$	130.4 ^{36/}
20	$t\text{-BuC}\equiv\text{CSnEt}_3$	120.5 ^{36/}
	Pochodne $R_3\text{SiC}\equiv\text{CX}$	
21	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{COMe}$	166.7
22	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCl}$	155.3
23	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CBr}$	143.2
24	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSMe}$	134.2
25	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{Ct-Bu}$	130.6 ^{41/}
26	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CI}$	126.6
27	$\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}_2$	115.2
28	$\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiEt}_3$	101.4 ^{14/}
29	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSnMe}_3$	94.0
30	$\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CLi}$	56.8

Tabela 16. Stałe sprzężenia spinowo-spinowego $^1J_{C\equiv C}$ /w Hz/ w pochodnych metyloacetyleny i monpodstawionego acetyleny /wartości eksperymentalne/

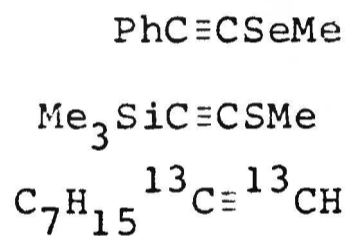
Nr	Związek	$^1J_{C\equiv C}$
	Pochodne $MeC\equiv CX$	
31	$MeC\equiv COEt$	224.3 ^{35/}
32	$MeC\equiv CNEt_2$	204.0 ^{35/}
33	$MeC\equiv CPh$	181.2
34	$MeC\equiv CH$	175.0 ^{36/}
35	$MeC\equiv Ct-Bu$	174.0 ^{36/}
36	$MeC\equiv CGeMe_3$	137.3 ^{36/}
37	$MeC\equiv CSiMe_3$	136.7 ^{36/}
38	$MeC\equiv CSnMe_3$	127.6 ^{15/}
39	$MeC\equiv CPbMe_3$	120.0 ^{35/}
	Pochodne $HC\equiv CX$	
40	$HC\equiv COMe$	216.5
41	$HC\equiv CPh$	175.9 ^{11/}
42	$HC\equiv CH$	171.5 ^{8,9/}
43	$HC\equiv Ct-Bu$	168.7 ^{15/}
44	$HC\equiv CGeEt_3$	132.5 ^{42/}
45	$HC\equiv CSiEt_3$	131.8 ^{36/}
46	$HC\equiv CHgMe$	125.7 ^{37/}
47	$HC\equiv CSn/n-Bu/3$	122.0 ^{14/}
48	$HC\equiv CPbEt_3$	113.0 ^{35/}

Poniżej na rys. 4/a-e/ i 5 przedstawiono dla przykładu widma NMR ^{13}C wykonane w ramach pracy dla dwóch następujących związków:

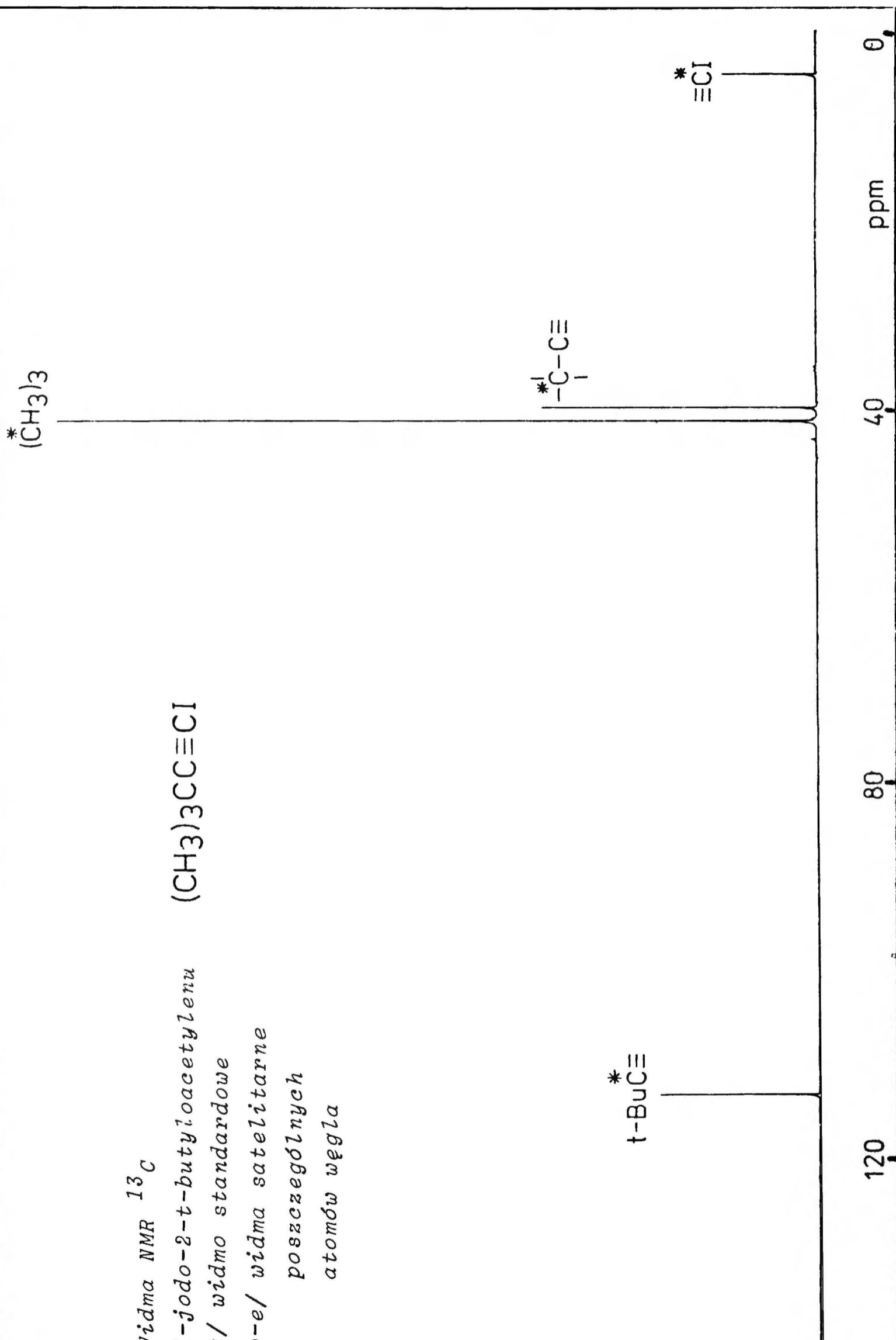


W przypadku jodo-t-butyloacetyleny zamieszczono jako pierwsze widmo standardowe, a następnie widma rejestrowane w celu wyznaczenia stałych J_{CC} , w których na tle sygnału głównego widać układ satelitarny di- ^{13}C -izotopomeru.

Na końcu pracy zamieszczone zostały widma NMR ^{13}C jeszcze dla trzech związków /rys.31-33/:

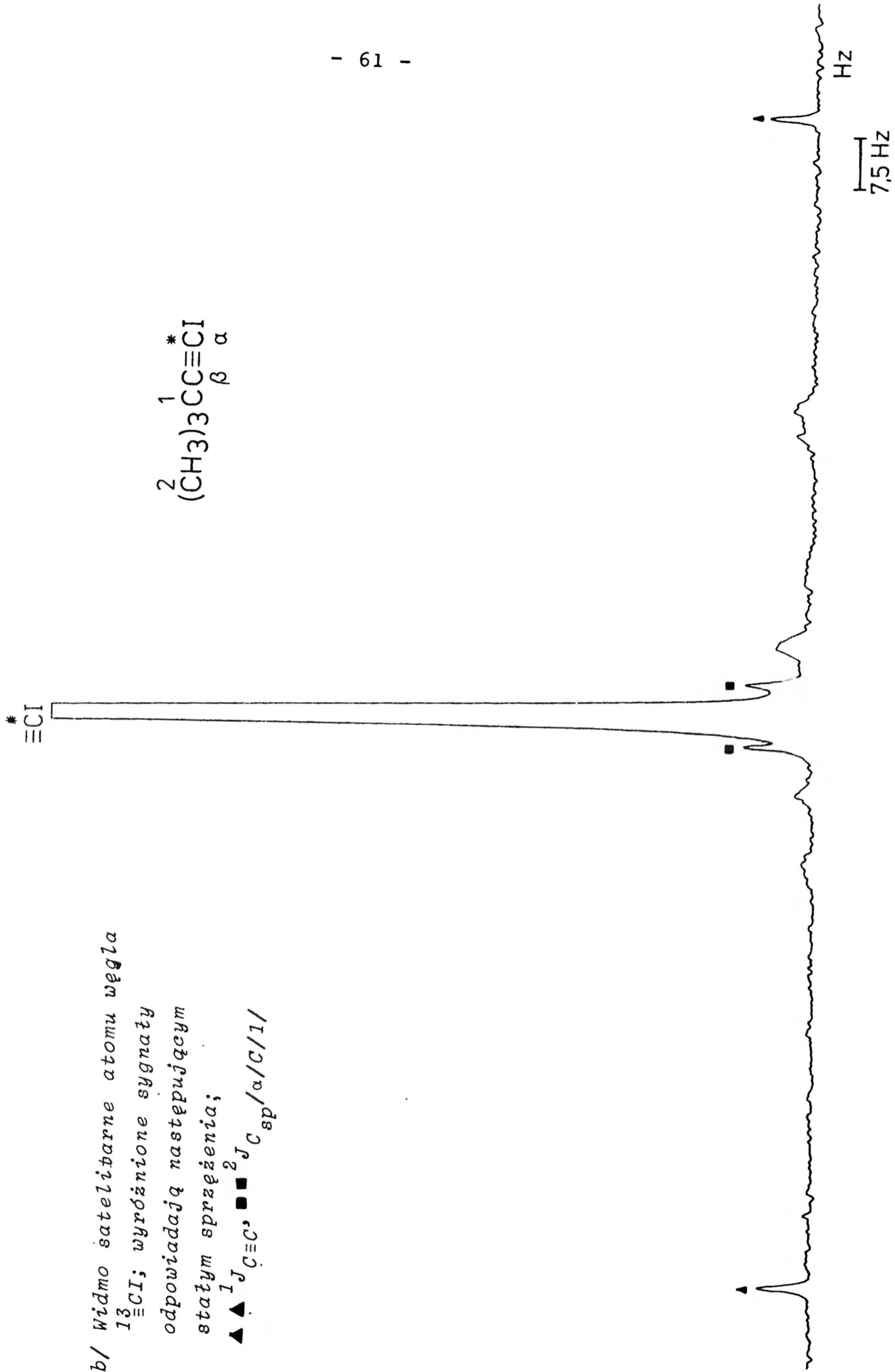


Rys. 4. Widma NMR ^{13}C
 1-jodo-2-t-butylacetylenu $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CI}$
 a/ widmo standardowe
 b-e/ widma satelitarne
 poszczególnych
 atomów węgla



Rys. 4a/. Standardowe widmo NMR ^{13}C / $\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CI}$

Rys. 4b/ Widmo satelitarne atomu węgla
 ^{13}C ; wyróżnione sygnały
 odpowiadają następującym
 stanom sprzężenia;
 ▲ $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$, ■ $^2J_{\text{C}_{\text{sp}}/\alpha/\text{C}/1/}$

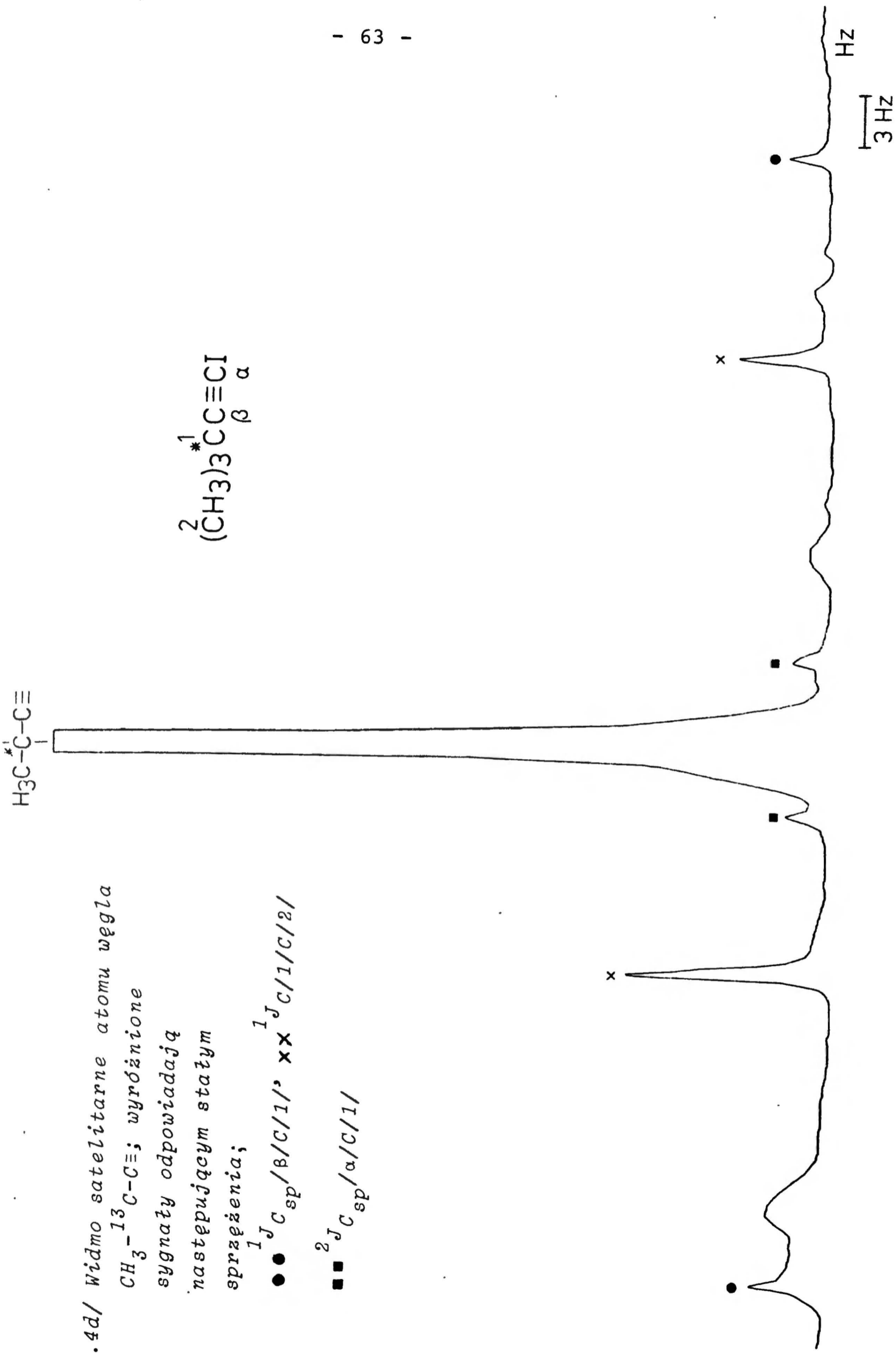


*
t-BuC≡

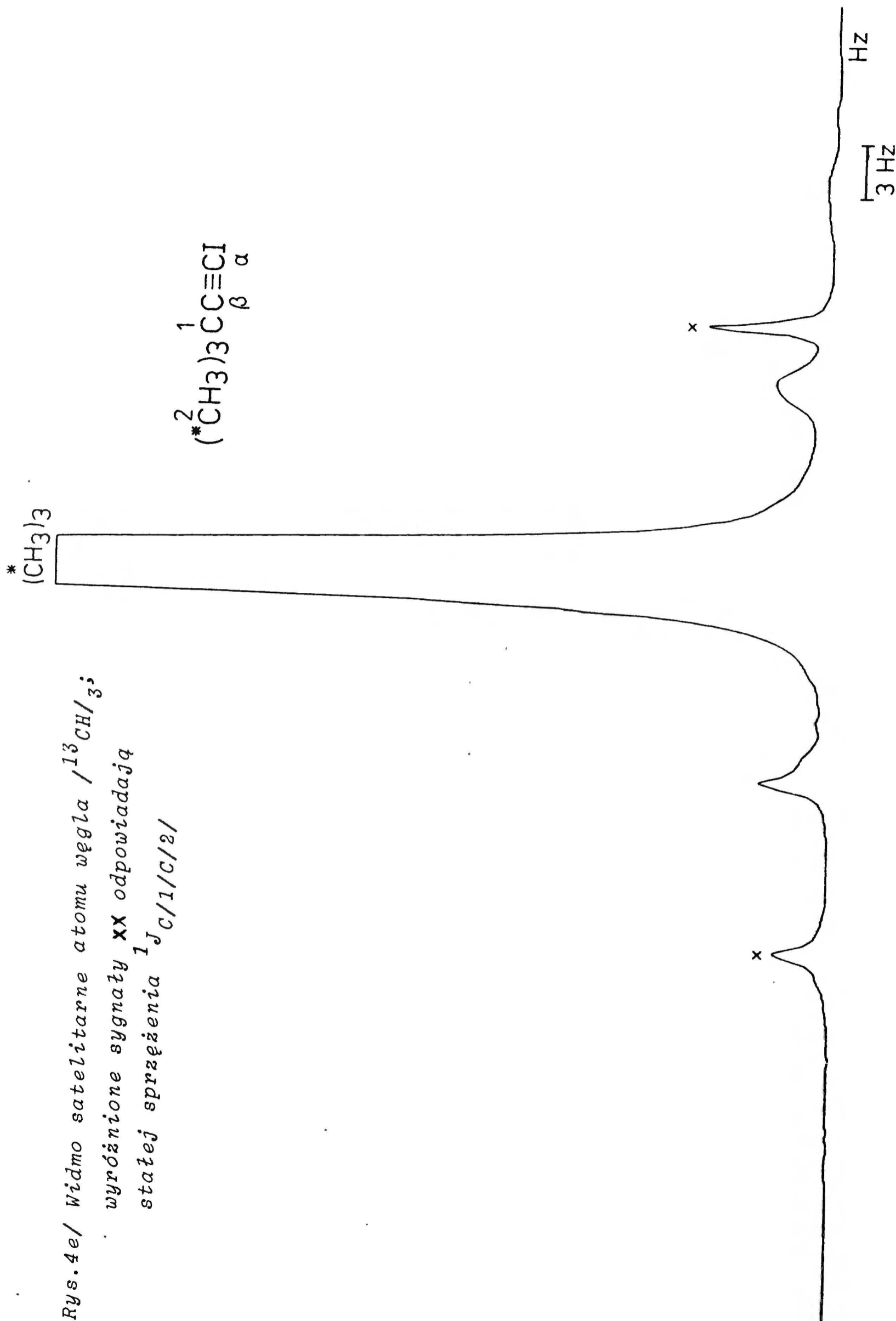
Rys. 4c/ Widmo satelitarne atomu węgla
t-Bu¹³C≡; wyróżnione
sygnały odpowiadają następują-
cym stałym sprzężeniom;

▲▲ ¹J_{C≡C'} ●● ¹J_{C_{sp}/β/C/1/}



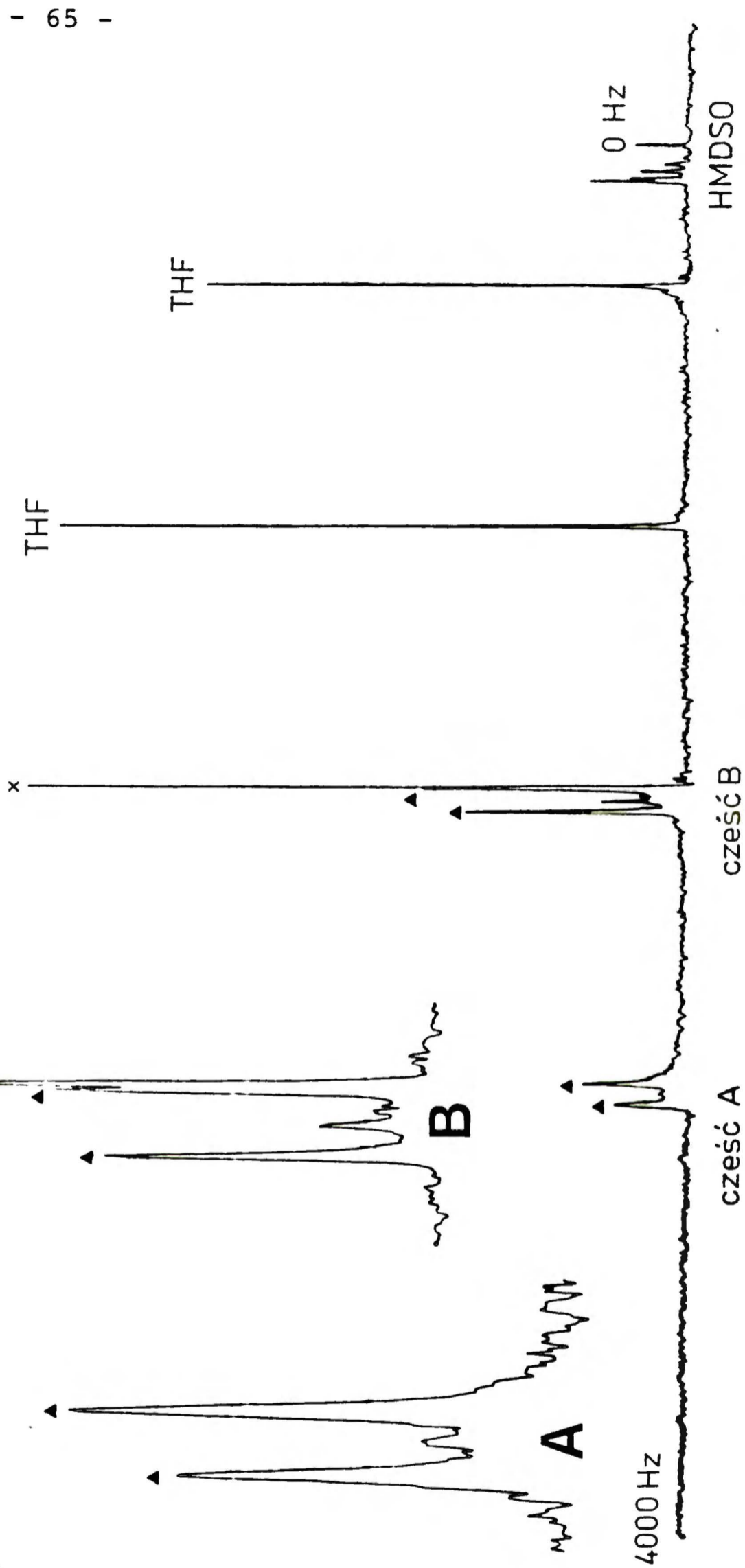
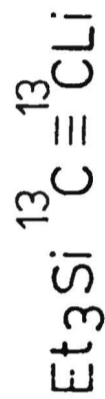


Rys. 4d/ Widmo satelitarne atomu węgla $\text{CH}_3-^{13}\text{C}-\text{C}\equiv$; wyróżnione sygnały odpowiadają następującym stałym sprzężenia;
 ●● $^1J_{\text{C}_{\text{sp}}/\beta/\text{C}/1/}$, $\times\times$ $^1J_{\text{C}/1/\text{C}/2/}$
 ■■ $^2J_{\text{C}_{\text{sp}}/\alpha/\text{C}/1/}$



Rys. 4e/ Widmo satelitarne atomu węgla $^{13}\text{C}/3$;
wyróżnione sygnały **xx** odpowiadają
stałej sprzężenia $^1J_{\text{C}/1/\text{C}/2/}$

Rys. 5. Widmo NMR ^{13}C 1-lito-2-trietylo-
silylo-/1,2-di- ^{13}C /acetylenu;
temp. pomiaru 45°C ; wyróżnione
sygnały odpowiadają; $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$,
X sygnał pochodzący od związku
 $\text{Et}_3\text{Si}^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{CSiEt}_3$ powstałego w
wyniku dysproporcjonowania
 $\text{Et}_3\text{Si}^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{CLi}$



4.2 Analiza eksperymentalnych wartości stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$

Dla zbadania wpływu podstawników na stałe sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ istotne znaczenie miał dobór odpowiednich związków modelowych. Wcześniejsze próby wyjaśnienia^{35,37-39/} tego problemu zakończyły się niepowodzeniem właśnie ze względu na dość przypadkowy, wręcz chaotyczny wybór związków do badań. Praca moja jest pierwszą, w której została przeanalizowana duża liczba związków acetylenowych dobranych w sposób celowy: w każdej grupie pochodnych jeden podstawnik pozostawał stały /ozn. A/, a drugi /ozn. X/ był zmieniany w sposób systematyczny. W Tabelach 15 i 16 związki w poszczególnych grupach pochodnych zostały uszeregowane według malejących wartości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$.

Analiza wyników doświadczalnych przedstawionych w tych tabelach pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

1. Stałe sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ zmieniają się pod wpływem podstawników w bardzo szerokich granicach, obserwowany eksperymentalnie zakres zmian wynosi 167.5 Hz: od 56.8Hz w pochodnej litowej trietylosililoacetyleny /30/ do 224.3Hz w etoksypropynie /31/. Jest to największy obserwowany zakres zmian stałych sprzężenia ${}^1J_{CC}$ dla związków o ściśle spokrewnionej strukturze. Stała ${}^1J_{C\equiv C}$ w $Et_3SiC\equiv CLi$ /30/ występuje w zakresie uważanym za typowy dla stałych sprzężenia przez podwójne wiązanie ${}^1J_{C=C}$.

2. Parametrem podstawnika, który determinuje wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ jest elektroujemność. Stałe ${}^1J_{C\equiv C}$ są tym większe, im większa jest elektroujemność podstawników przy wiązaniu $C\equiv C$.

3. W poszczególnych grupach pochodnych $AC\equiv CX$ zależność stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności pierwszego atomu podstawnika $/E_X/$ ma charakter prostoliniowy. Dla każdej grupy pochodnych można ułożyć równanie typu:

$${}^1J_{C\equiv C} = a_A E_X + b_A \quad /24/$$

gdzie a_A, b_A - stałe

4. Dla pochodnych $YC\equiv CX$, gdzie Y, X są dowolnymi podstawnikami, zależność stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności E_Y, E_X ma następującą postać:

$${}^1J_{C\equiv C} = k E_X E_Y + b \quad /25/$$

gdzie k, b - stałe.

Równanie to umożliwia przewidywanie nieznanymi wartości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$.

5. Oszacowany na podstawie powyższego równania całkowity zakres zmian wartości stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ wynosi 353 Hz: od 30Hz w pochodnej $CsC\equiv CCs$ do 383Hz w $FC\equiv CF$.

6. Stałe sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ spełniają zależność Egli i von Philipsborn'a:

$${}^1J_{C_X C_Y} = I/C_X/ \cdot I/C_Y/ \quad /12/$$

gdzie $I/C_X/$ i $I/C_Y/$ - inkrementy fragmentów $/XC\equiv/$ oraz $/YC\equiv/$.
Poniżej w paragrafach A-E zamieszczone jest dokładne omówienie poszczególnych wniosków.

A. Zakresy wartości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ w badanych grupach pochodnych acetylenu

Analizując dane zamieszczone w Tabelach 15 i 16 można łatwo zauważyć, że dla określonego podstawnika X najwyższe

wartości $^1J_{C\equiv C}$ występują w grupie pochodnych fenyloacetyleny, nieco mniejsze w pochodnych propynu, a następnie: w monopodstawionych pochodnych acetyleny, w pochodnych t-butyloacetyleny, najniższe zaś w pochodnych trialkilosililoacetyleny. Na przykład dla $X = Br$ odpowiednie stałe $^1J_{C\equiv C}$ są następujące:

$PhC\equiv CBr$ /3/ 202.5Hz, $t-BuC\equiv CBr$ /14/ 190.6Hz, $Me_3SiC\equiv CBr$ /23/ 143.2Hz; zaś dla $X = SiR_3$: $PhC\equiv CSiMe_3$ /12/ 136.9Hz, $MeC\equiv CSiMe_3$ /37/ 136.7Hz, $HC\equiv CSiEt_3$ /45/ 131.8Hz, $t-BuC\equiv CSiEt_3$ /19/ 130.4Hz, $Et_3SiC\equiv CSiEt_3$ /28/ 101.4Hz.

W pochodnych fenyloacetyleny obserwowany zakres zmian stałych $^1J_{C\equiv C}$ wynosi 79.1Hz: od 136.9Hz w pochodnej trimetylosililowej /12/ do 216.0Hz w pochodnej chlorowej /1/.

W grupie pochodnych propynu stałe $^1J_{C\equiv C}$ zmieniają się w zakresie 104.3Hz: od 120.0Hz w pochodnej trimetylołowiowej /39/ do 224.3Hz w etoksypropynie /31/.

W monopodstawionych pochodnych acetyleny najmniejsza wartość $^1J_{C\equiv C}$ jest obserwowana w pochodnej trietylołowiowej /48/ 113.0Hz, największa zaś w metoksyacetyleny /40/ 216.5Hz, zakres zmian wynosi więc 103.5Hz.

Z kolei w grupie pochodnych t-butyloacetyleny stałe $^1J_{C\equiv C}$ zmieniają się w zakresie 84.3Hz: od 120.5Hz w pochodnej trietylostannykowej /20/ do 204.8Hz w pochodnej chlorowej /13/.

W pochodnych trialkilosililoacetyleny najmniejsza wartość $^1J_{C\equiv C}$ występuje w pochodnej litowej /30/ 56.8Hz, zaś największa w pochodnej metoksykowej /21/ 166.7Hz, zakres

zmian ${}^1J_{C\equiv C}$ wynosi więc 109.9Hz. Analizując tę grupę pochodnych warto też zwrócić uwagę, że zastąpienie metylę przez etyl w podstawniku /Alk/₃Si prawie nie zmienia wartości stałej ${}^1J_{C\equiv C}$. Wynika to z porównania danych dla trimetylosililo-t-butyloacetyleny /25/ / ${}^1J_{C\equiv C}$ 130.6Hz/ i trietylosililo-t-butyloacetyleny /19/ / ${}^1J_{C\equiv C}$ 130.4Hz/.

Dla pochodnych trialkilosililoacetyleny został przebadany najszerszy pod względem elektroujemności zakres podstawników: od $E_X=0.98$ dla X=Li do $E_X = 3.41$ dla X=OMe. Natomiast najbardziej różnorodnie występujące w grupie pochodnych fenyloacetyleny, m.in. pochodne: selenowa, tellurowa, aminowa, fosfinowe.

B. *Zależność stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności podstawników / E_X / przy wiązaniu $C\equiv C$.*

Z przeglądu danych eksperymentalnych zamieszczonych w Tabelach 15 i 16 wyraźnie wynika, że stałe ${}^1J_{C\equiv C}$ zależą od elektroujemności podstawników przy potrójnym wiązaniu - w poszczególnych grupach $AC\equiv CX$ wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ obniżają się przy zmianie podstawników elektroujemnych na elektrododatnie. Na przykład w grupie pochodnych $PhC\equiv CX$ obserwuje się następujący kierunek zmniejszania się wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ w zależności od X:

Cl > NEt₂ > Br > Ph > SMe > I > Et > SeMe > PPh₂ > TeMe > P/n-Bu/₂ > SiMe₃

Jednak przy dokładnej analizie zależności stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ od E_X w celu wyrażenia jej w formie matematycznego

równania, podstawowym problemem okazał się wybór miarodajnych wartości elektroujemności. Jak przedstawiono w rozdziale 3.7 pracy, istnieją różne skale elektroujemności, a nawet te same skale, lecz podawane przez różnych autorów^{44,45/}, zawierają niewielkie różnice. Ponadto w przypadku podstawników wieloatomowych dochodzi pewien wpływ elektroujemności dalszych atomów.

W niniejszej pracy zastosowana została skala elektroujemności zaproponowana przez Pauling'a^{45/}.

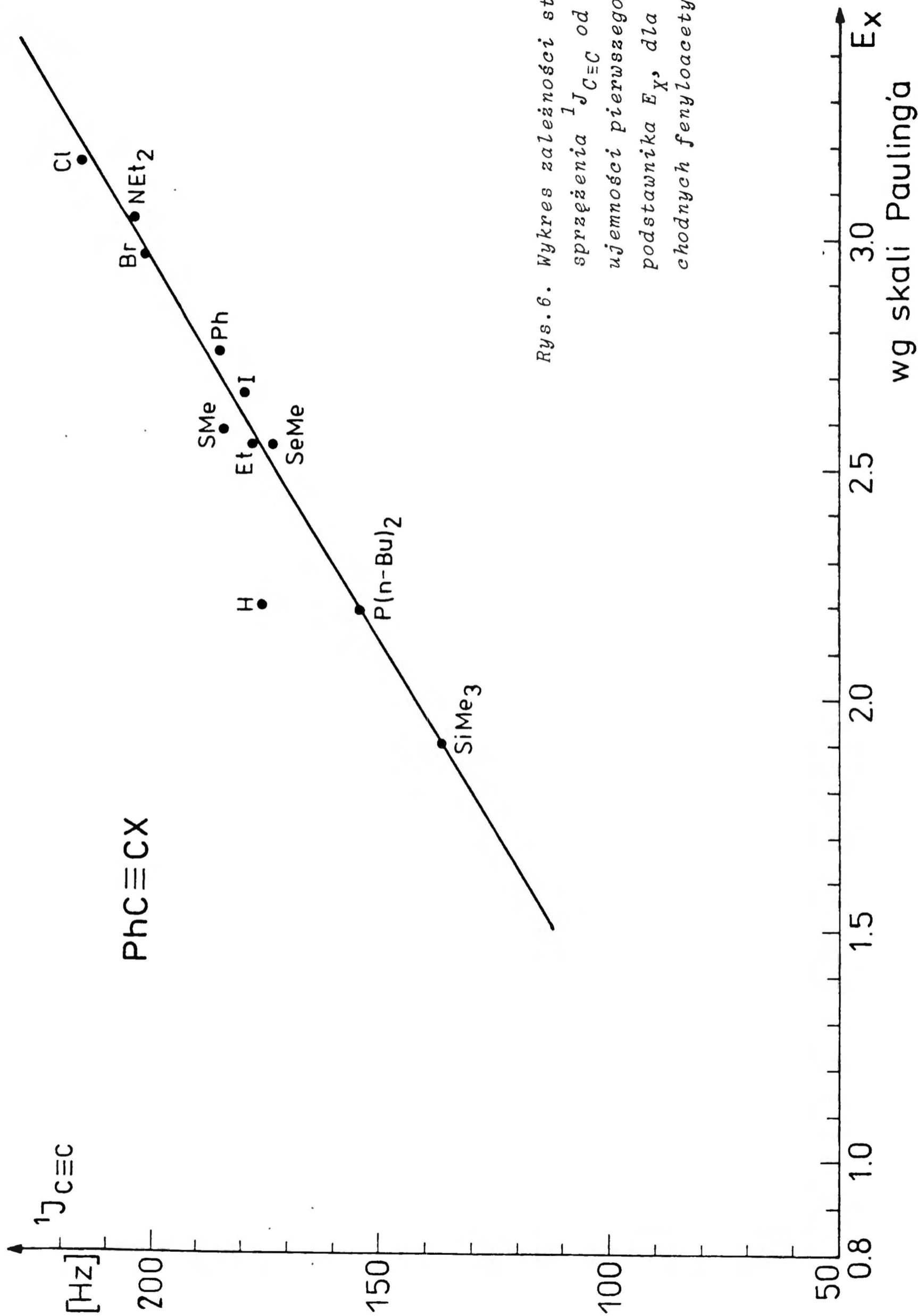
Do badań wybrano związki modelowe z podstawnikami /X/, w których atomy wielowartościowe związane były z grupami alkilowymi /OMe, NEt₂, CMe₃, SMe, SiMe₃ itd/. Pozwoliło to przyjąć elektroujemność pierwszego atomu tj. atomu bezpośrednio związanego z układem C≡C jako reprezentatywną dla całego podstawnika. Natomiast pochodne z podstawnikami takimi jak: CH₂OH, COOH, SiCl₃, C₅F₁₁ nie zostały uwzględnione w analizie. Jedynym wyjątkiem był podstawnik PPh₂, ale jak wynika z porównania danych dla pochodnych fenyloacetyleny: difenylofosfinowej /9/ /¹J_{C≡C} 157.0Hz/ oraz dibutylofosfinowej /11/ /¹J_{C≡C} 154.1Hz/ zmiana alkilu na fenyl nie zmienia w istotny sposób elektroujemności grupy PR₂. Spośród podstawników alkilowych przyjęto grupę t-butyłową jako najbardziej reprezentatywną dla atomu węgla o hybrydyzacji sp³ /E_C = 2.55/, a w przypadku braku odpowiedniej pochodnej grupę etylową.

Stosowane w pracy wartości E_X według skali Pauling'a pochodzą z monografii R. McWeeny'a "Coulson's Valence"^{45/} z 1979 r, podano je w Tabeli 11 /str. 46/. W cytowanej monogra-

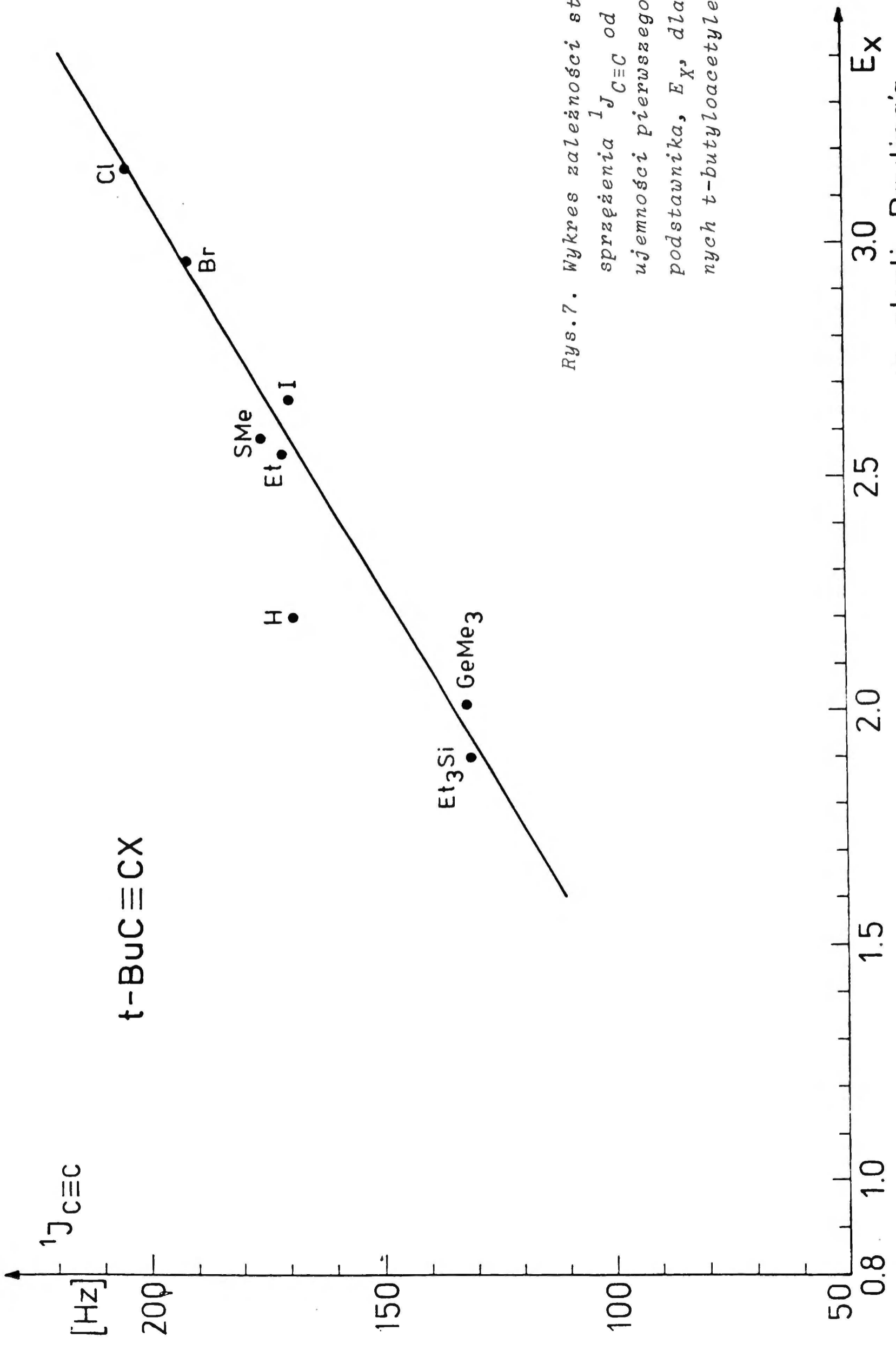
fii autor zamieścił tylko w pełni wiarygodne wartości elektro-ujemności, nie podał natomiast E_X dla atomów: Sn, Pb, Hg oraz Te.

Wobec tego analizując zależność stałych $^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności E_X nie wzięto pod uwagę danych dla pochodnych: stannylowych, ołowiowych, rtęciowej oraz tellurowej, zamieszczonych w Tabelach 15 i 16. Dla grupy fenylovej przyjęto wartość $E_{Ph} = 2.75$, podaną w wyżej wymienionej monografii^{45/}.

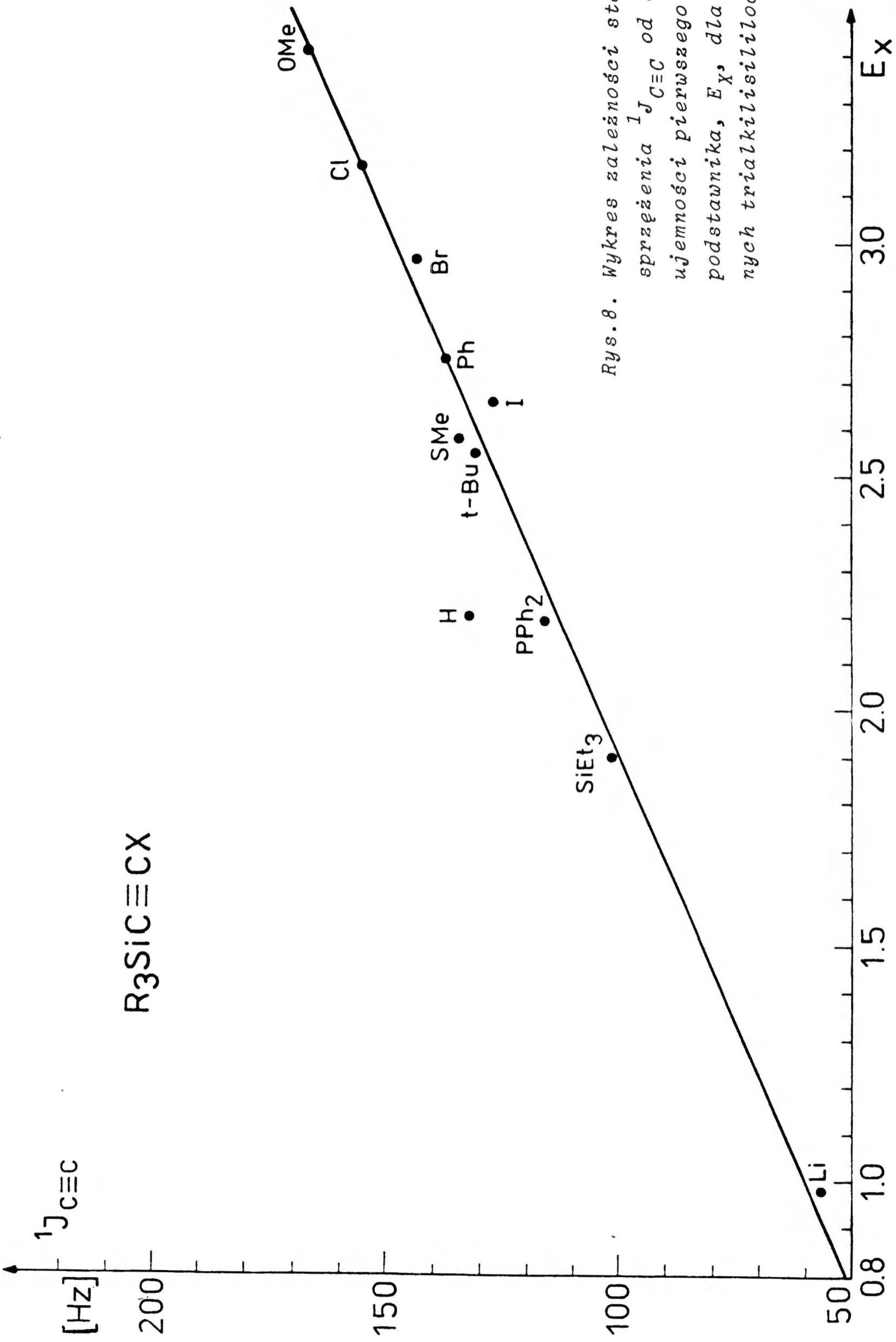
Wykresy zależności stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności pierwszego atomu podstawnika E_X , dla poszczególnych grup pochodnych: $PhC\equiv CX$, $t-BuC\equiv CX$, $R_3SiC\equiv CX$, $MeC\equiv CX$ oraz $HC\equiv CX$ zostały przedstawione na rys. 6+10.



Rys. 6. Wykres zależności stałych sprzężenia $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ od elektroujemności pierwszego atomu podstawnika E_x , dla pochodnych fenylacetyleny

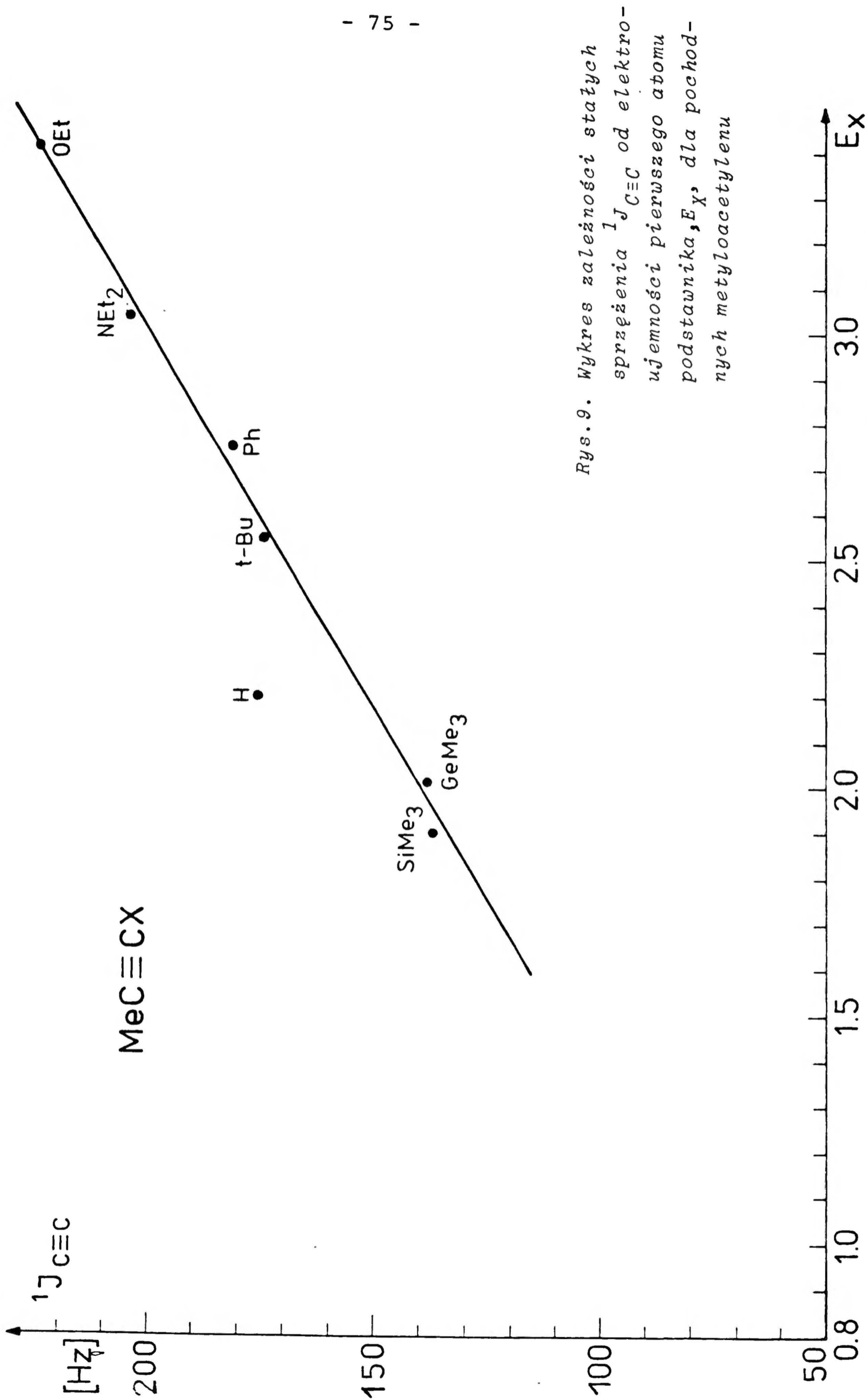


Rys. 7. Wykres zależności stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ od elektro-
ujemności pierwszego atomu
podstawnika, E_X , dla pochod-
nych t-butylacetyleny

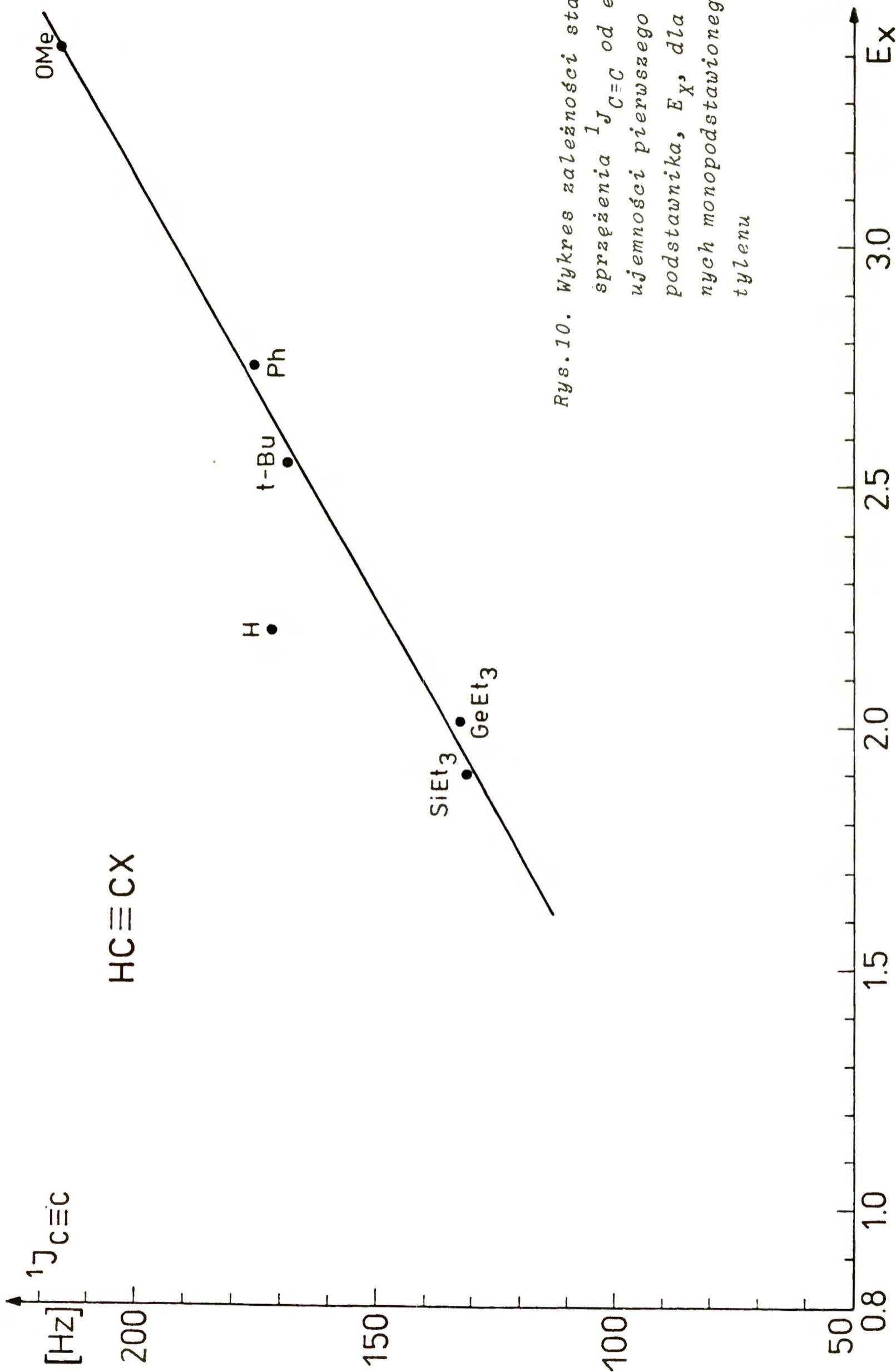


Rys. 8. Wykres zależności statycznych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności pierwszego atomu podstawnika, E_x , dla pochodnych trialkylsilyloacetyleny

wg skali Paulinga



Rys. 9. Wykres zależności stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ od elektro-
 ujemności pierwszego atomu
 podstawnika, E_x , dla pochod-
 nych metyloacetyleny



Rys. 10. Wykres zależności statycznych sprzężeń $^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności pierwszego atomu podstawnika, E_x , dla pochodnych monopodstawionego acetyleny

Z rys. 6÷10 wynika, że dla wszystkich pięciu grup pochodnych acetylenu punkty na wykresach odpowiadają prosto-
liniowej zależności stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności E_X .
Wyjątek stanowią jedynie punkty odpowiadające pochodnym z
 $X=H$. Może to być spowodowane specyficznymi własnościami atomu
wodoru lub też nieprawidłowo wyznaczoną wartością E_H . Szerzej
problem ten zostanie omówiony w rozdziale 4.5.

W wyniku analizy regresyjnej odpowiednich wartości
 ${}^1J_{C\equiv C}$ z Tabel 15 i 16 oraz elektroujemności E_X z Tabeli 11
/str. 46/ otrzymano równania prostych przedstawione poniżej.
Przy obliczaniu równań nie zostały uwzględnione dane odpowia-
dające pochodnym, w których $X=H$.

Równania prostych:

dla $PhC\equiv CX$ $X = Cl, NEt_2, Br, Ph, SMe, I, Et,$
 $SeMe, P/n-Bu/2, SiMe_3$

$${}^1J_{C\equiv C} = 61.14E_X + 20.31 \quad /26/$$

$$n = 10$$

$$r = 0.9835$$

$$\text{odchyl. stand.} = 3.21$$

dla $t-BuC\equiv CX$ $X = Cl, Br, SMe, Et, I, GeMe_3, SiEt_3$

$${}^1J_{C\equiv C} = 60.15E_X + 14.37 \quad /27/$$

$$n = 7$$

$$r = 0.9823$$

$$\text{odchyl. stand.} = 4.07$$

dla $R_3SiC\equiv CX$

X = OMe, Cl, Br, Ph, SMe, t-Bu,
I, PPh₂, SiEt₃, Li

$${}^1J_{C\equiv C} = 44.08E_X + 15.86 \quad /28/$$

$$n = 10$$

$$r = 0.9888$$

$$\text{odchyl. stand.} = 3.45$$

dla $MeC\equiv CX$

X = OEt, NEt₂, Ph, t-Bu, GeMe₃
SiMe₃

$${}^1J_{C\equiv C} = 59.95E_X + 19.77 \quad /29/$$

$$n = 6$$

$$r = 0.9943$$

$$\text{odchyl. stand.} = 2.98$$

dla $HC\equiv CX$

X = OMe, Ph, t-Bu, GeEt₃, SiEt₃

$${}^1J_{C\equiv C} = 57.44E_X + 20.09 \quad /30/$$

$$n = 5$$

$$r = 0.9949$$

$$\text{odchyl. stand.} = 2.91$$

Uzyskane współczynniki korelacji dla wszystkich pięciu grup pochodnych są bardzo wysokie, około 0.99, a średnie odchylenia standardowe wynoszą od 2.91Hz do 4.07Hz.

Należy przy tym zauważyć, że w analizowanych pochodnych typu $AC\equiv CX$, grupy A znacznie różnią się charakterem. W pierwszej serii A jest grupą fenyłową, zdolną do mezomerii; w drugiej alifatyczną grupą t-butyłową z trzeciorzędowym atomem węgla; w trzeciej grupą silylową, związaną z układem

$C\equiv C$ za pośrednictwem heteroatomu /możliwość występowania oddziaływania $d_{\Pi}-p_{\Pi}$ /; w czwartej alifatyczną grupę metylową zdolną do hiperkoniugacji; i w piątej atomem wodoru.

Uwzględniając przy tym także różnorodność przebadanych podstawników X, można przyjąć, że zależność stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ od E_X będzie prostoliniowa dla dowolnej serii pochodnych $AC\equiv CX$.

Świadczy to jednocześnie, że mechanizm przenoszenia wpływów podstawników w układach acetylenowych, przynajmniej wówczas, gdy rozpatrywane są stałe sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$, jest jednakowy i obejmuje podstawniki tak zróżnicowane jak: OMe, $SiMe_3$, Cl, Li, t-Bu, Ph, P/n-Bu/2 itd. Nie można wobec tego uważać, że para elektronowa wiązania Si-C \equiv ma inną naturę niż w wiązaniu C-C \equiv , co zakładali np. Wrackmeyer i współprac.^{33,35/} /rozd. 3.5/ tłumacząc wpływ podstawników na stałe ${}^1J_{C\equiv C}$ /odrzucaли oni prosty wpływ elektroujemności/.

Prostoliniowy charakter funkcji ${}^1J_{C\equiv C}$ od E_X , i to pomimo stosowania podstawników zdolnych do mezomerii typu $\Pi-\Pi$, $p-\Pi$, $\sigma-\Pi$, bądź $d_{\Pi}-p_{\Pi}$ oznacza także, że inne parametry elektronowe podstawników takie jak: efekt mezomeryczny lub efekt pola nie wpływają w sposób istotny na wartości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$. Efekt pola mógł być w zasadzie wykluczony od razu ze względu na stosunkowo prostą geometrię układów acetylenowych.

Elektroujemność jest zatem najważniejszym parametrem charakteryzującym podstawnik, który decyduje o wartości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$.

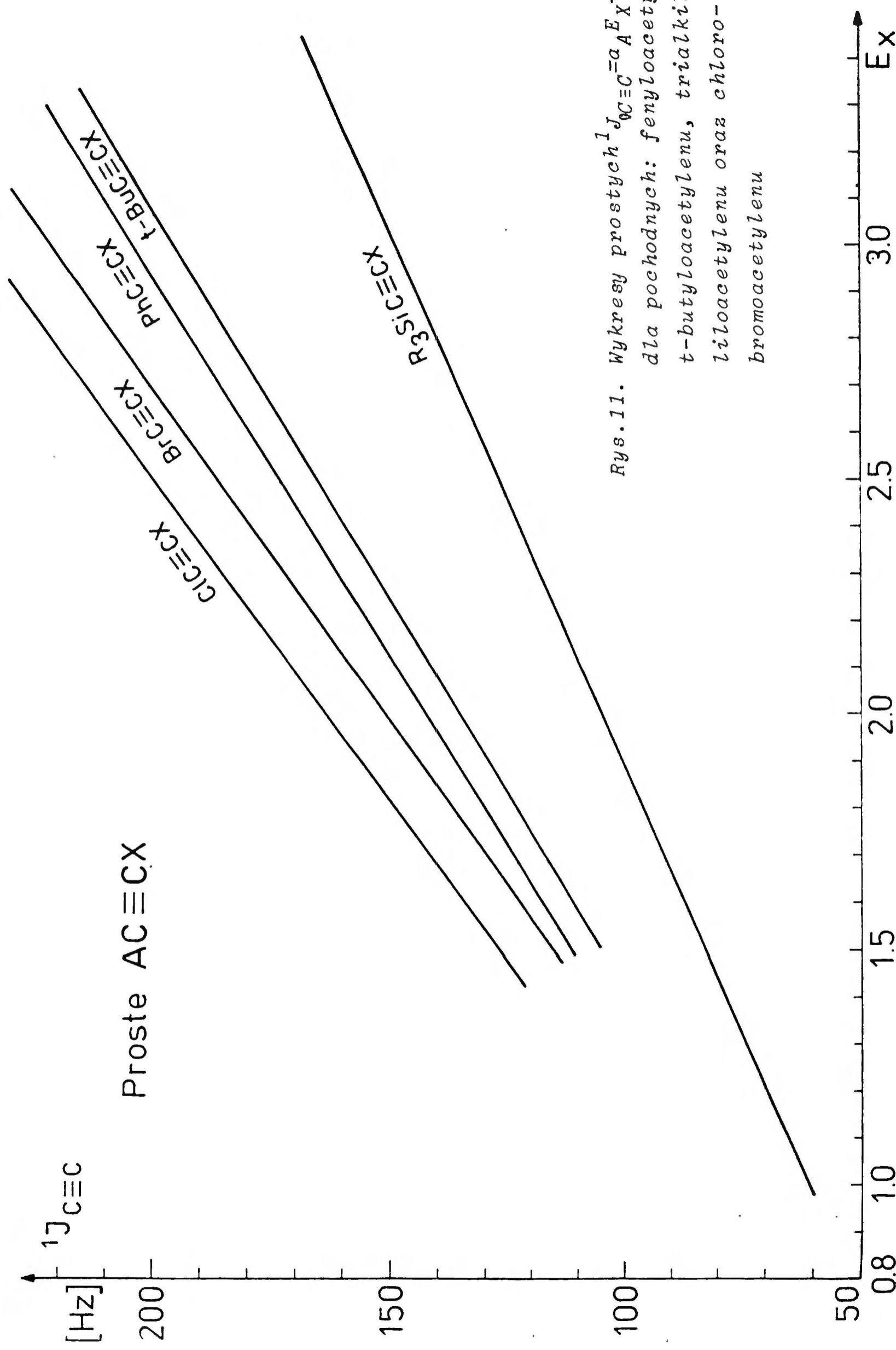
C. Liniowa korelacja stałych $^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników $/E_X E_Y/$

Badania opisane w poprzednim rozdziale pozwoliły stwierdzić, że dla różnych serii pochodnych acetyleny typu $AC\equiv CX$ można ułożyć szereg równań o ogólnym wzorze:

$^1J_{C\equiv C} = a_A E_X + b_A$ /24/. Z analizy danych doświadczalnych zamieszczonych w Tabeli 15 i 16 wynika, że stałe $^1J_{C\equiv C}$ zależą od elektroujemności obydwu podstawników przy wiązaniu $C\equiv C$, zarówno E_X jak i E_A /patrz paragraf 4.2.A/.

Celem badań opisanych w tym rozdziale było wyprowadzenie równania wiążącego stałe $^1J_{C\equiv C}$ z elektroujemnością obydwu podstawników przy wiązaniu $C\equiv C$. Dla wyprowadzenia tego równania przeanalizowane zostały współczynniki liczbowe w równaniach prostych $^1J_{C\equiv C} = a_A E_X + b_A$ dla poszczególnych grup pochodnych /podane na str.77-78;26÷30/. Dodatkowo obliczono, grupując odpowiednio związki z Tabeli 15, równania dwóch innych prostych: dla pochodnych $ClC\equiv CX$ / $a_A = 72.58$, $b_A = 17.84$ / oraz $BrC\equiv CX$ / $a_A = 70.54$, $b_A = 9.46$ /. Te dwie ostatnie proste obliczone zostały na podstawie niewielkiej liczby danych eksperymentalnych, otrzymane współczynniki a_A i b_A nie mając więc w pełni wiarygodnych wartości liczbowych, ale odzwierciedlają kierunek zmian a_A w zależności od E_A .

Na rys. 11. zestawione zostały wykresy prostych $^1J_{C\equiv C} = a_A E_X + b_A$ dla pochodnych, w których grupy A wyraźnie różnią się elektroujemnością, a więc dla: $PhC\equiv CX$, $t-BuC\equiv CX$, $R_3SiC\equiv CX$ oraz dodatkowo dla $ClC\equiv CX$ i $BrC\equiv CX$.



Rys. 11. Wykresy prostych $J_{C \equiv C} = aE_X + bA$ dla pochodnych: fenyloacetyleny, t-butyloacetyleny, trialkilosi- liloacetyleny oraz chloro- i bromoacetyleny

wg skali Paulinga

Analiza wykresów przedstawionych na rys. 11 oraz liczbowych wartości współczynników w równaniach prostych pozwoliła na wyciągnięcie dwóch ważnych wniosków, a mianowicie:

- współczynniki a_A /nachylenie prostych/ zależą od elektroujemności grupy A $/E_A/$, zwiększają się ze wzrostem E_A
- iloraz a/E_A ma dla wszystkich prostych stałą wartość /ozn.k/ wynoszącą ok. 23Hz, co pozwala zapisać współczynniki a_A w postaci: $a_A = kE_A$.

W Tabeli 17 zestawione zostały wartości liczbowe współczynników a_A oraz ilorazów a_A/E_A dla poszczególnych prostych przedstawionych na rys. 11.

Tabela 17. Współczynniki a_A oraz ilorazy a_A/E_A dla różnych serii pochodnych $AC\equiv CX$.

Prosta	a_A	a/E_A
$ClC\equiv CX$	72.58	22.97
$BrC\equiv CX$	70.54	23.83
$PhC\equiv CX$	61.14	22.23
$t-BuC\equiv CX$	60.15	23.59
$R_3SiC\equiv CX$	44.08	23.20

Przedstawione wnioski pozwoliły przewidzieć ogólną postać zależności stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności dwóch dowolnych podstawników X, Y przy wiązaniu $C\equiv C$:

$${}^1J_{C\equiv C} = kE_X E_Y + b \quad /25/$$

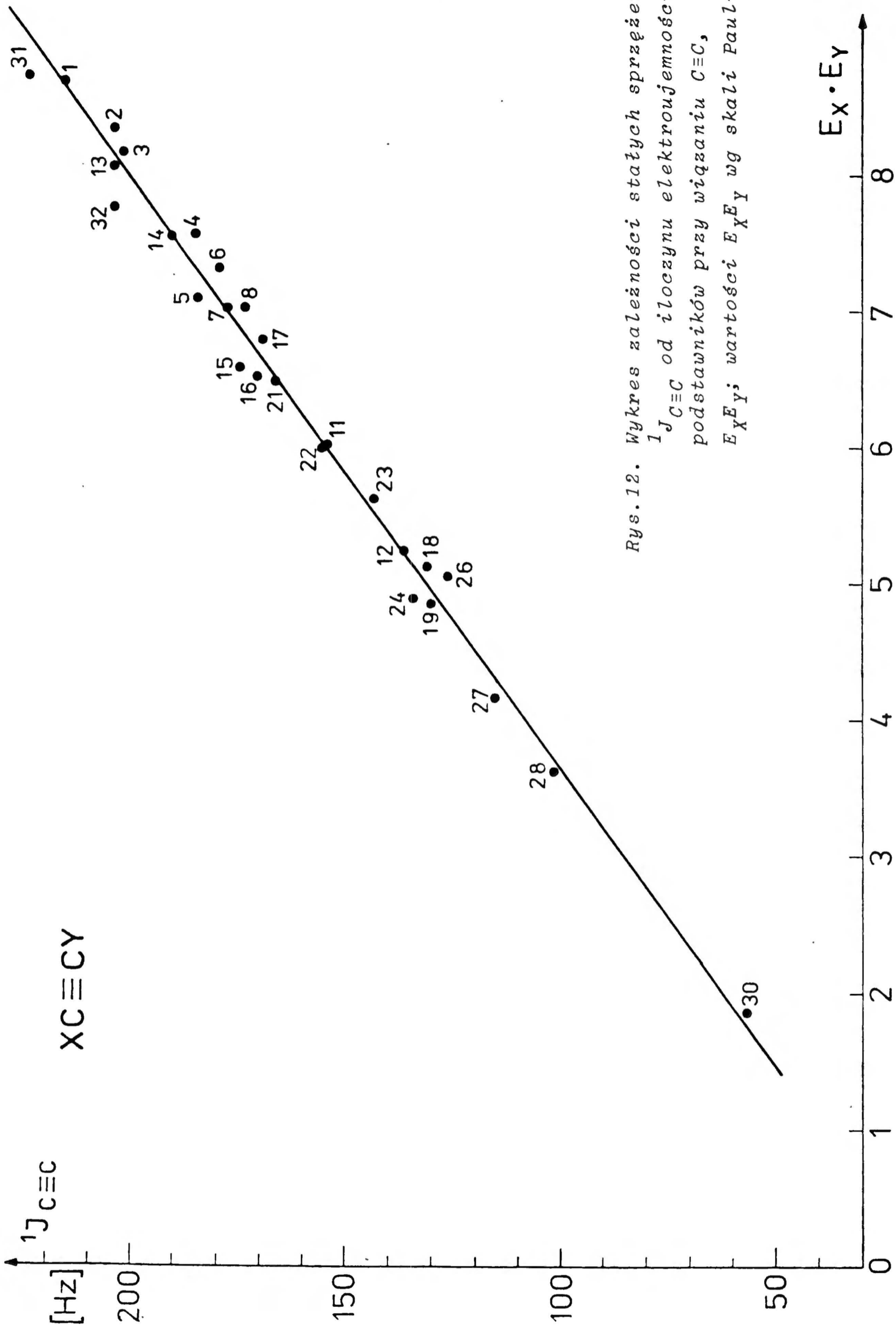
Równanie to oznacza, że stałe sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ zależą w sposób liniowy od iloczynu elektroujemności podstawników przy wiązaniu $C\equiv C$.

Na rys. 12 przedstawiony został wykres zależności eksperymentalnych wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$ z Tabel 15 i 16 od iloczynu $E_X E_Y$ dla 27 pochodnych acetylenu. Pochodne te zostały wymienione w Tabeli 18 wraz z wartościami iloczynu $E_X E_Y$. Związki, w których $X, Y = H, SnR_3, PbR_3, HgR, TeR$ nie zostały uwzględnione. Wartości E_X, E_Y według skali Pauling'a^{45/} podano wcześniej w Tabeli 11 /str. 46/.

Tabela 18. Wartości iloczynu $E_X E_Y$ dla pochodnych acetylenu $XC\equiv CY$

X	$E_X E_Y$					
	Związek Nr	Y=Ph	Związek Nr	Y=t-Bu	Związek Nr	Y=SiR ₃
OR		-	31	8.696 ^{a/}	21	6.479
Cl	1	8.960	13	8.058	22	6.004
NEt ₂	2	8.360	32	7.752 ^{a/}		-
Br	3	8.140	14	7.548	23	5.624
Ph	4	7.563		-		-
SMe	5	7.095	15	6.579	24	4.902
t-Bu/Et	7	7.013	16	6.503		-
I	6	7.315	17	6.783	26	5.054
SeMe	8	7.013		-		-
PR ₂	11	6.023		-	27	4.161
GeMe ₃		-	18	5.126		-
SiR ₃	12	5.225	19	4.845	28	3.610
Li		-		-	30	1.862

a/ Y=Me



Rys. 12. Wykres zależności stałych sprzężenia $^{13}J_{C\equiv C}$ od iloczynu elektroujemności podstawników przy wiązaniu $C\equiv C$, $E_X E_Y$; wartości $E_X E_Y$ wg skali Pauling'a

Jak wynika z rys. 12 punkty na wykresie odpowiadają rzeczywiście prostoliniowemu charakterowi zależności stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ od iloczynu elektroujemności podstawników $E_X E_Y$. W wyniku analizy regresyjnej wartości $^1J_{C\equiv C}$ dla 27 pochodnych acetylenu oraz odpowiednich wartości $E_X E_Y$ /patrz Tabela 18/ otrzymano następujące równanie prostej:

$$^1J_{C\equiv C} = 23.23 E_X E_Y + 15.45 \quad /31/$$

$n = 27$
 $r = 0.9883$
odchyl.stand. = 4.25

Rozrzut punktów eksperymentalnych w odniesieniu do obliczonej prostej jest niewielki, o czym świadczy wysoki współczynnik korelacji /ok. 0.99/ uzyskany dla tak dużej liczby danych eksperymentalnych /27/. Warto przy tym podkreślić, że dane eksperymentalne obejmują szeroki zakres wartości zarówno elektroujemności /od 0.98 do 3.41 tj. ok. 2.4/ jak i stałych $^1J_{C\equiv C}$ /od 56.8Hz do 224.3Hz tj. ok. 167Hz/.

Wyprowadzone równanie /31/ ma duże znaczenie, zarówno praktyczne, jak i teoretyczne. Przede wszystkim pozwala ono w prosty sposób przewidywać nieznanne wartości $^1J_{C\equiv C}$; umożliwia obliczanie stałych $^1J_{C\equiv C}$ w związkach, w których wiązanie potrójne połączone jest z dowolnymi atomami układu okresowego. Synteza takich związków jest często uciążliwa, otrzymywane pochodne bywają nietrwałe, bądź z innych powodów trudne jest wyznaczenie stałych $^1J_{C\equiv C}$.

Możliwość przewidywania wartości $^1J_{C\equiv C}$ jest istotna z różnych względów, między innymi ze względu na korelacje

tych stałych z innymi parametrami fizykochemicznymi np. ze stałymi siłowymi drgań rozciągających wiązania $C\equiv C^{36/}$.

Ponadto przy rejestracji widma NMR ^{13}C związku nieznanego w celu pomiaru stałej sprzężenia, znajomość przybliżonej wartości $^1J_{C\equiv C}$ ułatwia wyszukanie słabych sygnałów satelitarnych di- ^{13}C -izotopomeru.

Równanie to może służyć jako kryterium poprawności przypisania sygnałów w widmach NMR ^{13}C . Kryterium takie zostało już wykorzystane w ramach niniejszej pracy. Mianowicie Sebald i Wrackmeyer^{35/} wyznaczyli dla pochodnej $Me_3SiC\equiv CSnMe_3/2$ stałą $^1J_{C\equiv C}$ równą 112.0Hz. Wartość ta wydawała się zbyt wysoka, z równania /31/ wynika bowiem, że elektroujemność cyny musiałaby wynosić 2.19. Wobec tego pochodna ta została zsyntetyzowana i okazało się, że poprawna wartość stałej $^1J_{C\equiv C}$ wynosi 94.0Hz.

Przydatność równania /31/ wynika także stąd, że w nowoczesnych technikach NMR ^{13}C np. INADEQUATE dla zarejestrowania prawidłowego obrazu widma konieczne jest zadanie wartości J_{CC} z dość dużą dokładnością.

Inne przykłady zastosowania równania /31/ zostały podane w dalszej części pracy, a mianowicie do:

- oszacowania całkowitego zakresu wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$
/rozd. 4.2.D/
- oceny poprawności obliczeń stałych $^1J_{C\equiv C}$ metodą INDO FPT,
w przypadku braku danych eksperymentalnych /rozd. 4.3.A/
- oszacowania sumy oddziaływań orbitalnych /OD/ i dipolarnych
/SD/ /rozd. 4.3.D/.

D. Oszacowanie całkowitego zakresu wartości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$

Przedstawione w poprzednim rozdziale równanie /31/:
 ${}^1J_{C\equiv C} = 23.23 E_X E_Y + 15.45$ pozwala w prosty sposób oszacować zakres możliwości wartości stałych sprzężenia węgiel-węgiel w układach acetylenowych. Maksymalna wartość stałej ${}^1J_{C\equiv C}$ wystąpi w związku, w którym układ $C\equiv C$ będzie związany z najbardziej elektroujemnymi podstawnikami /atomy F, $E_F 3.98^{45}/$; najmniejsza zaś w przypadku najbardziej elektrododatnich podstawników /atomy Cs, $E_{Cs} 0.79^{45}/$. Wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ dla pochodnych $FC\equiv CF$ oraz $CsC\equiv CCs$ obliczone na podstawie równania /31/ podano w Tabeli 19. Dodatkowo zamieszczono także obliczoną stałą ${}^1J_{C\equiv C}$ dla $LiC\equiv CLi$ z uwagi na fakt, że pochodna ta bywa często wykorzystywana w praktyce laboratoryjnej do syntezy układów acetylenowych.

Tabela 19. Wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ /w Hz/ obliczone na podstawie równania /31/ dla $FC\equiv CF$, $LiC\equiv CLi$ i $CsC\equiv CCs$.

Związek	${}^1J_{C\equiv C}$
$FC\equiv CF$	383.4
$LiC\equiv CLi$	37.8
$CsC\equiv CCs$	29.9

Zakres możliwych wartości stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ jest więc bardzo szeroki i wynosi 353Hz: od 30Hz do 383Hz.

Podane granice rozszerzają jednocześnie zakres wartości stałych sprzężenia spinowo-spinowego pomiędzy bezpośrednio związanymi atomami węgla, ${}^1J_{CC}$. Tymczasem jeszcze

w aktualnie wydawanych monografiach poświęconych spektroskopii NMR ^{13}C podaje się jako górną granicę możliwych wartości stałych sprzężenia $^1J_{\text{CC}}$ 200 Hz^{10,13/}.

Z przedstawionych badań wynika także, że zakres zmian wartości stałych sprzężenia $^1J_{\text{CC}}$ powodowany przez podstawniki jest większy niż wynikający ze zmian hybrydyzacji $^1J_{\text{CC}}$ w etanie 34.6Hz, w etylenie 67.6Hz, w acetylenie 171.5Hz^{8,9/}.

E. Stałe $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ a równanie Egli i von Philipsborn'a

W rozdziale tym zwrócono uwagę na wzajemne relacje pomiędzy podaną wcześniej /str. 25/ zależnością Egli i von Philipsborn'a^{31/}: $^1J_{\text{C}_\text{X}\text{C}_\text{Y}} = I/\text{C}_\text{X}/ \cdot I/\text{C}_\text{Y}/$ /12/ a wyprowadzonym w paragrafie 4.2.C równaniem: $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}} = kE_\text{X}E_\text{Y} + b$ /25/.

Jak wspomniałam w części literaturowej /rozd. 3.3.D/, równanie Egli i von Philipsborn'a zostało opracowane przede wszystkim dla układów alifatycznych. Obecnie duża liczba wyznaczonych eksperymentalnie wartości $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ pozwala na potwierdzenie w pełni istnienia zależności tego typu dla stałych sprzężenia przez wiązanie $\text{C}\equiv\text{C}$.

Poniżej podano inkreментy podstawowe fragmentów $\text{PhC}\equiv$, $\text{HC}\equiv$, $\text{Et}_3\text{SiC}\equiv$ obliczone z wartości $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ w odpowiednich związkach symetrycznych tj. $\text{PhC}\equiv\text{CPh}/4$; 185.0Hz/, $\text{HC}\equiv\text{CH}/42$; 171.5Hz/ i $\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiEt}_3/28$; 101.4Hz/:

Fragment	$I/\text{C}_\text{A}/ = \sqrt{^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}}$	/w Hz ^{1/2} /
$\text{PhC}\equiv$	13.60	
$\text{HC}\equiv$	13.10	
$\text{Et}_3\text{SiC}\equiv$	10.07	

W Tabeli 20 zamieszczone zostały inkreментy innych fragmentów $\text{XC}\equiv$ otrzymane przez podzielenie stałych ${}^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ w pochodnych: $\text{PhC}\equiv\text{CX}$, $\text{HC}\equiv\text{CX}$ i $/\text{Alk}/_3\text{SiC}\equiv\text{CX}$ /wartości w Tabelach 15 i 16/ przez odpowiedni inkrement podstawowy, $I/\text{C}_A/$.

Tabela 20. Inkreментy $I/\text{C}_X/$ różnych fragmentów $\text{XC}\equiv$ /w $\text{Hz}^{\frac{1}{2}}/$

Fragment $\text{XC}\equiv$	$I/\text{C}_X/$ na podstawie ${}^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ w pochodnych:						I śr.
	Nr	$\text{PhC}\equiv\text{CX}$	Nr	$\text{HC}\equiv\text{CX}$	Nr	$/\text{Alk}/_3\text{SiC}\equiv\text{CX}$	
$\text{MeOC}\equiv$		-	40	16.53	21	16.55	16.54
$\text{ClC}\equiv$	1	15.88		-	22	15.42	15.65
$\text{BrC}\equiv$	3	14.89		-	23	14.22	14.56
$\text{MeSC}\equiv$	5	13.54		-	24	13.33	13.43
$\text{IC}\equiv$	6	13.21		-	26	12.57	12.89
$\text{MeC}\equiv$	33	13.32	34	13.36	37	13.57	13.42
$\text{t-BuC}\equiv$		-	43	12.88	19	12.95	12.91
$\text{Ph}_2\text{PC}\equiv$	9	11.54		-	27	11.44	11.49

Z danych zamieszczonych w Tabeli 20 wynika, że inkreментy poszczególnych fragmentów $\text{XC}\equiv$ obliczone w oparciu o różne pochodne $\text{AC}\equiv\text{CX}$, różnią się tylko nieznacznie wartościami.

W Tabeli 21 podano kilka stałych ${}^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ obliczonych jako iloczyn odpowiednich inkrementów /I śr. bądź $I/\text{C}_A//$ i porównano je z danymi eksperymentalnymi.

Tabela 21. Wartości $^1J_{C\equiv C}$ /w Hz/ obliczone na podstawie zależności Egli i von Philipsborn'a

Nr	Związek	$^1J_{C\equiv C}$ oblicz.	$^1J_{C\equiv C}$ eksp.
12	PhC≡CSiMe ₃	137.0	136.9
45	HC≡CSiEt ₃	131.9	131.8
31	MeC≡COEt	222.0	224.3
13	t-BuC≡CCl	202.0	204.8
14	t-BuC≡CBr	188.0	190.6
15	t-BuC≡CSMe	173.4	175.0
17	t-BuC≡CI	166.4	169.5

Oszacowane wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$ bardzo dobrze zgadzają się z danymi eksperymentalnymi.

$$\text{Analizując równanie: } ^1J_{C\equiv C} = k E_X E_Y + b \quad /25/$$

można stwierdzić, że wartość wyrażenia $/kE_X E_Y/$ jest relatywnie duża w porównaniu z b , zwłaszcza dla podstawników elektroujemnych. Dla dostatecznie dużych wartości E_X i E_Y można więc zapisać równanie /25/ w postaci: $^1J_{C\equiv C} = kE_X E_Y$ /32/, która odpowiada zależności /12/.

W ten sposób równanie Egli i von Philipsborn'a uzyskuje niezależne uzasadnienie.

Równanie Egli i von Philipsborn'a może stanowić również pewną pomoc w przewidywaniu nieznanych stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$. Jest to jednak metoda o ograniczonym znaczeniu. Aby obliczyć wartości $^1J_{C\equiv C}$ w związku $XC\equiv CY$ należy uprzednio wyznaczyć stałe $^1J_{C\equiv C}$ w pochodnych zawierających podstawniki X i Y . Powoduje to, że liczba nowych, nieznanych stałych $^1J_{C\equiv C}$ możliwych do oszacowania na tej drodze jest nieznacząca.

4.3. Obliczenia teoretyczne stałych sprzężenia

$^1J_{C\equiv C}$ metodą INDO FPT

Wyniki półempirycznych obliczeń INDO FPT stałych sprzężenia spinowo-spinowego $^1J_{C\equiv C}$ wykonane w ramach niniejszej pracy zostały zamieszczone w Tabeli 22. Graficznie przedstawiono je na rys. 13÷17 w formie zależności od elektroujemności podstawnika, E_X , z uwzględnieniem udziału poszczególnych oddziaływań: kontaktowego Fermiego /FC/, orbitalnego /OD/ i spinowo-dipolowego /SD/.

Jak już wspomniałam przy przedstawianiu wyników /str. 55/ obliczenia wykonano dla następujących grup związków:

poходne pierwiastków I okresu /Li, Be, B, C, N, O, F/
fenylo-, metylo-, sililo-, mono- i di-podstawionego acetyleny

poходne pierwiastków II okresu /Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl/
mono- i di-podstawionego acetyleny oraz niektóre poходne fenylo-, metylo- i sililoacetyleny.

Zasadniczym celem obliczeń teoretycznych było uzyskanie informacji o zmianach zachodzących w strukturze wiązania $C\equiv C$ pod wpływem podstawników, czego przejawem jest niezwykle duży zakres wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$.

Z obliczeń otrzymuje się dane o udziale poszczególnych członów: FC, OD i SD składających się na sumaryczną wielkość stałej sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$. Człony te odpowiadają udziałowi elektronów s/FC/ oraz p/OD+SD/ w zhybrydyzowanych orbitalach tworzących wiązanie /patrz rozdz. 3.1./.

Tabela 22. Wyniki obliczeń stałych $^1J_{C\equiv C}$ metodą INDO FPT dla związków: $PhC\equiv CX$, $MeC\equiv CX$, $H_3SiC\equiv CX$, $HC\equiv CX$ oraz $XC\equiv CX$; wartości w Hz

Związek	OD	SD	FC	$^1J_{C\equiv C}/\Sigma/$
PhC≡CX				
PhC≡CLi	3.89	4.41	51.12	59.42
PhC≡CBeH	3.18	3.88	81.52	88.58
PhC≡CBH ₂	5.15	4.50	119.16	128.82
PhC≡CCH ₃	7.21	5.49	154.43	167.13
PhC≡CNH ₂	7.90	5.52	171.32	184.75
PhC≡COH	8.72	5.76	180.60	195.08
PhC≡CF	9.59	6.00	189.12	204.71
PhC≡CPH ₂	9.15	5.82	144.17	159.14
PhC≡CSCH ₃	9.21	5.91	153.46	168.58
MeC≡CX				
MeC≡CLi	4.24	4.56	52.08	60.88
MeC≡CBeH	4.01	4.37	83.47	91.85
MeC≡CBH ₂	5.31	4.53	123.02	132.86
MeC≡CCH ₃	7.46	5.61	161.02	174.09
MeC≡CNH ₂	8.08	5.57	178.93	192.58
MeC≡COH	9.09	5.95	190.51	202.55
MeC≡CF	9.65	5.99	200.50	216.14
MeC≡CSCH ₃	9.32	5.96	163.29	178.58

Tabela 22. Kontynuacja 1

Związek	OD	SD	FC	$^1J_{C\equiv C} / \Sigma /$
$H_3SiC\equiv CX$				
$H_3SiC\equiv CLi$	4.73	4.64	41.64	51.01
$H_3SiC\equiv CBeH$	3.80	4.41	65.84	74.05
$H_3SiC\equiv CBH_2$	5.13	4.54	97.35	107.01
$H_3SiC\equiv CCH_3$	7.17	5.49	123.23	135.89
$H_3SiC\equiv CNH_2$	7.78	5.45	132.62	145.84
$H_3SiC\equiv COH$	8.76	5.81	135.76	150.33
$H_3SiC\equiv CF$	9.35	5.86	135.08	150.30
$H_3SiC\equiv CSiH_3$	7.44	5.53	96.20	109.17 ^{64/}
$H_3SiC\equiv CPH_2$	7.60	5.76	81.82	95.18
$H_3SiC\equiv CSCH_3$	9.40	5.93	114.14	129.47
$HC\equiv CX$				
$HC\equiv CLi$	5.00	4.80	51.56	61.36
$HC\equiv CBeH$	4.44	4.41	85.97	94.83
$HC\equiv CBH_2$	6.07	4.84	125.54	136.44
$HC\equiv CCH_3$	7.90	5.72	162.01	175.64
$HC\equiv CNH_2$	8.43	5.68	179.67	193.78
$HC\equiv COH$	9.35	6.03	190.61	205.99
$HC\equiv CF$	9.83	6.05	200.05	215.93
$HC\equiv CNa$	5.79	5.11	56.52	67.42
$HC\equiv CMgH$	5.51	4.95	69.88	80.35
$HC\equiv CALH_2$	6.18	5.15	93.56	104.89
$HC\equiv CSiH_3$	7.70	5.68	125.23	138.61 ^{64/}
$HC\equiv CPH_2$	7.60	5.04	145.53	158.17

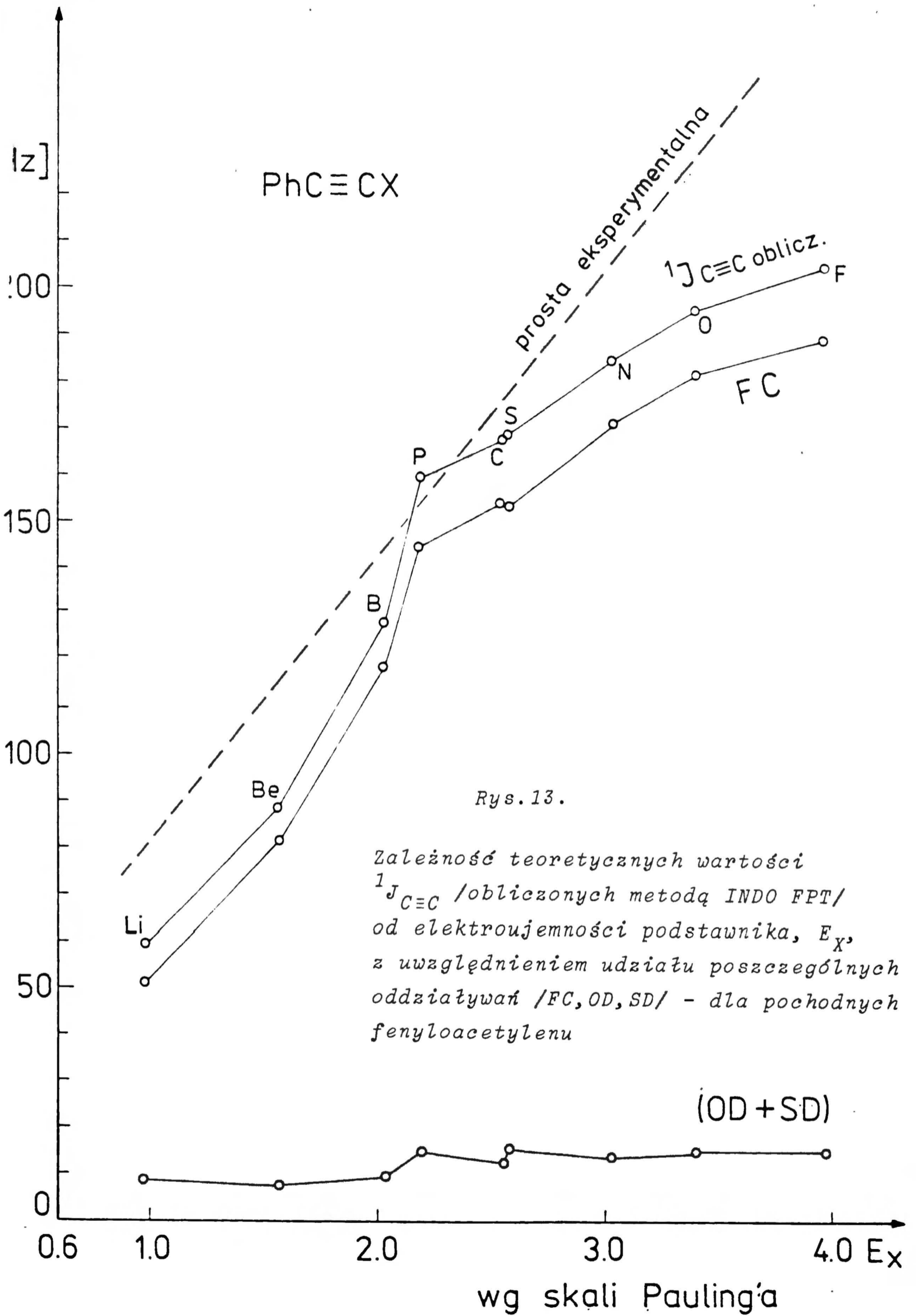
Tabela 22. Kontynuacja 2

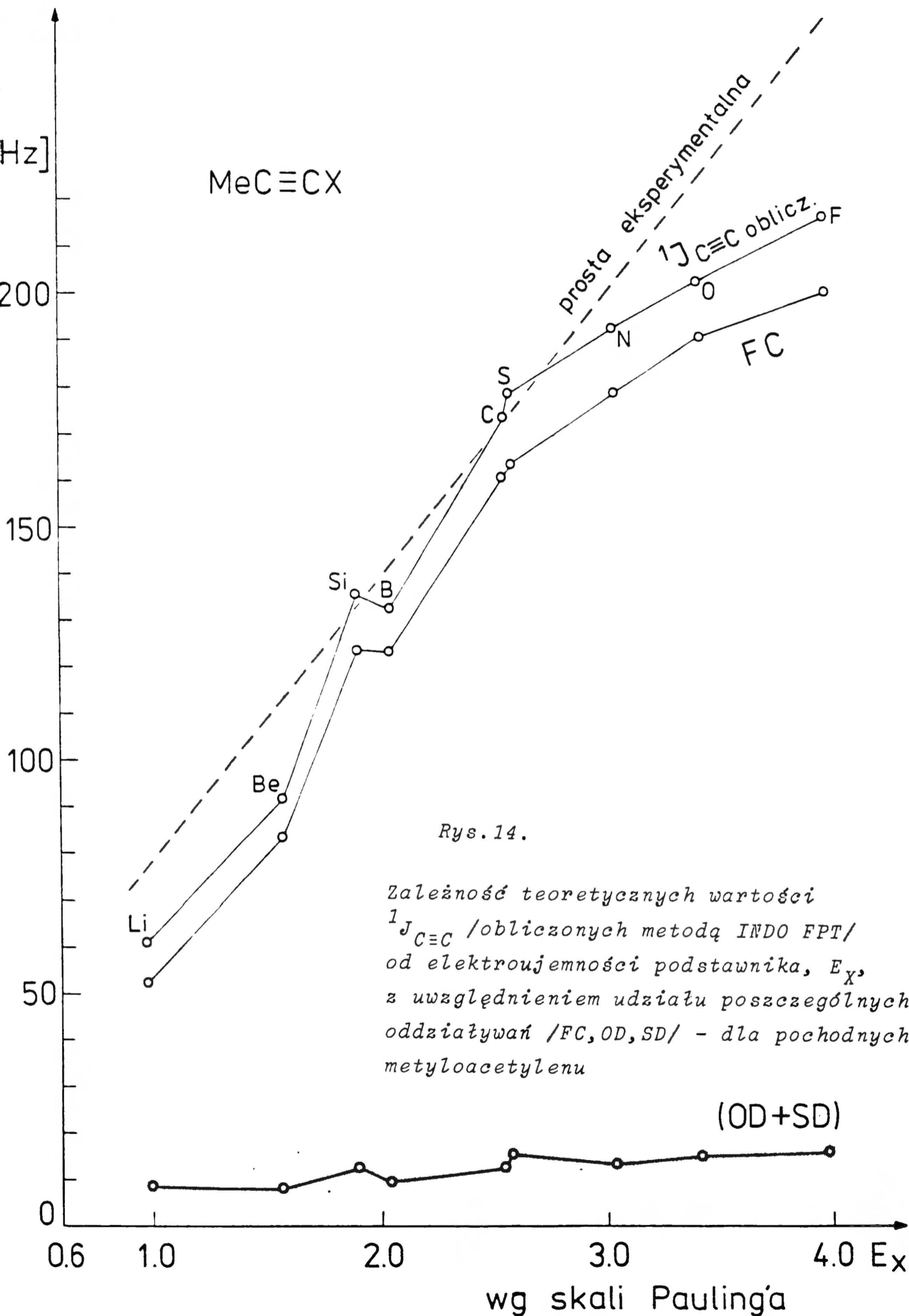
Związek	OD	SD	FC	$^1J_{C\equiv C}/\Sigma/$
$HC\equiv CSCH_3$	9.70	6.15	164.62	180.48
$HC\equiv CCl$	10.65	6.28	180.93	197.85
$XC\equiv CX$				
$LiC\equiv CLi$	2.06	3.72	31.40	37.19
$HBeC\equiv CBeH$	0.67	3.54	47.06	51.26
$H_2BC\equiv CBH_2$	5.56	4.80	102.46	112.82
$CH_3C\equiv CCH_3$	patrz pochodne $MeC\equiv CX$			
$H_2NC\equiv CNH_2^{a/}$	9.30	5.99	204.13	219.41
$H_2NC\equiv CNH_2^{b/}$	9.29	5.98	201.99	217.26
$HOC\equiv COH^{a/}$	10.54	6.40	235.32	252.26
$HOC\equiv COH^{b/}$	10.54	6.39	233.06	249.99
$FC\equiv CF$	11.13	6.41	275.54	293.08
$HMgC\equiv CMgH$	3.92	4.22	65.42	73.56
$H_2AlC\equiv CAlH_2$	4.55	4.61	63.28	72.44
$H_3SiC\equiv CSiH_3$	patrz pochodne $H_3SiC\equiv CX$			
$H_2PC\equiv CPH_2^{c/}$	9.34	5.40	137.00	151.74
$H_2PC\equiv CPH_2^{a/}$	8.20	5.11	123.69	137.00
$H_2PC\equiv CPH_2^{b/}$	8.24	5.14	122.76	136.14
$CH_3SC\equiv CSCH_3^{b/}$	10.89	6.40	156.93	174.22
$ClC\equiv CCl$	11.71	6.51	213.95	232.17

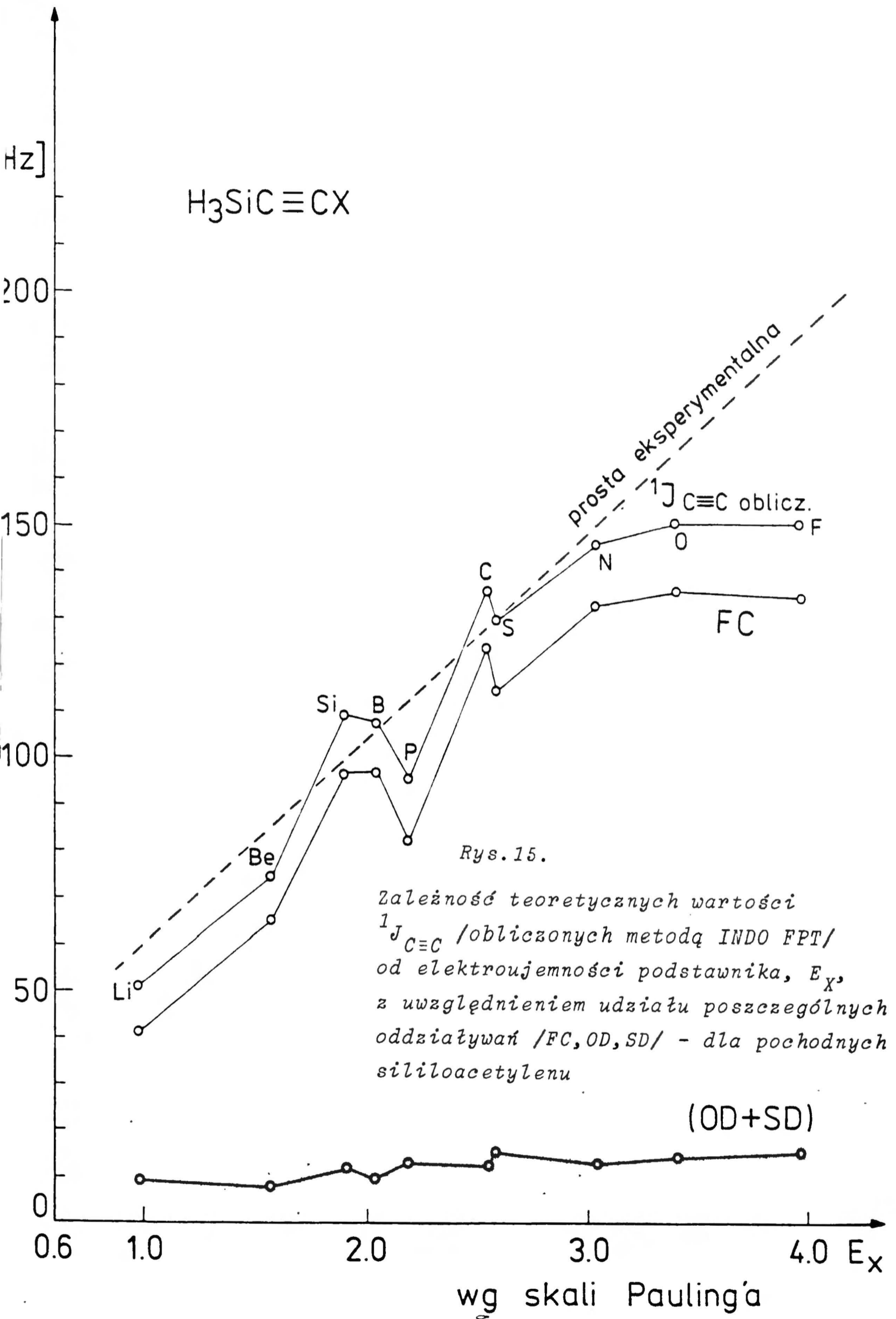
a/ grupy NH_2 / OH, PH_2, SCH_3 / rozmieszczone cis

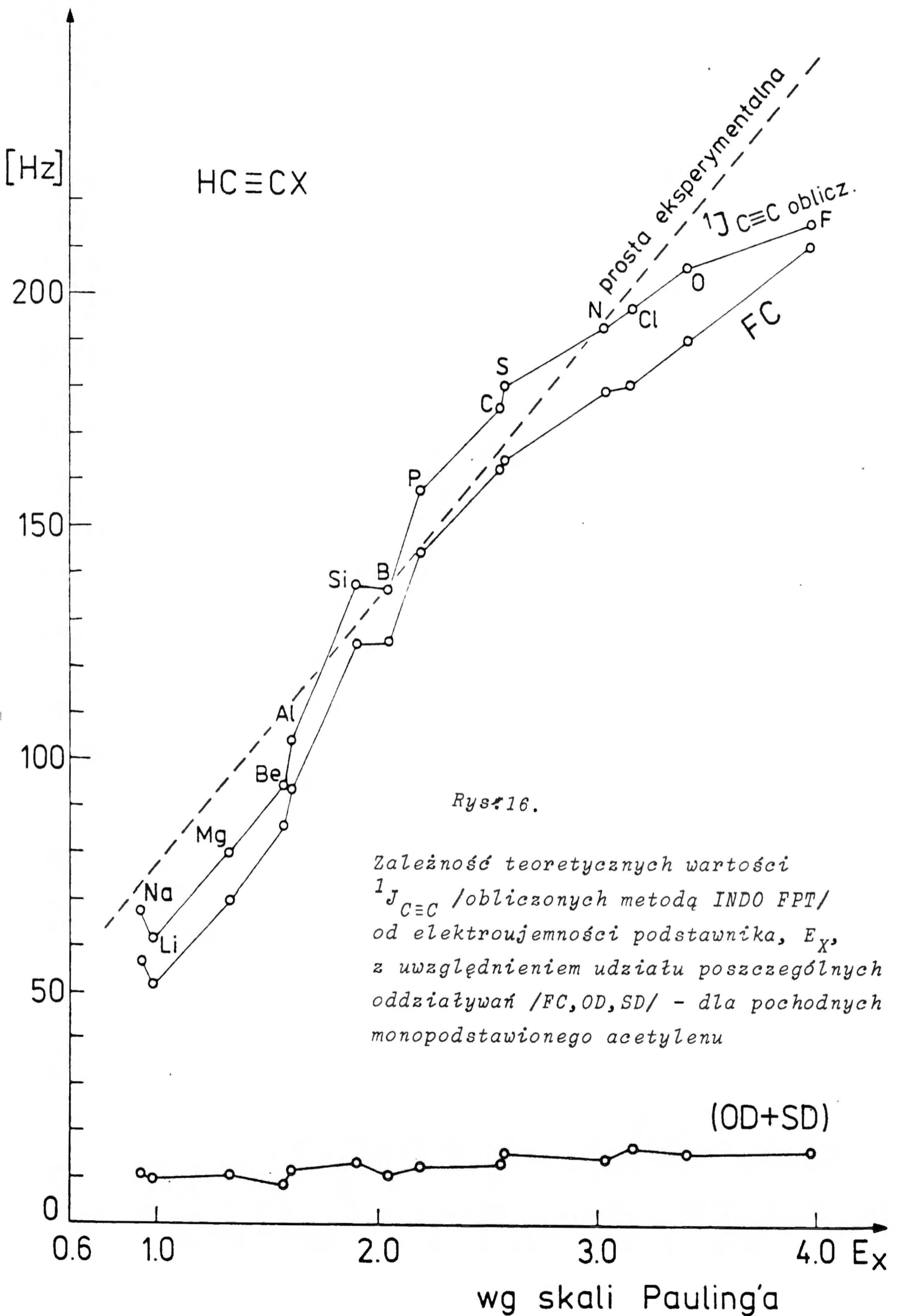
b/ - " - " - " - " - " trans

c/ - " - " - " - " - " planarnie



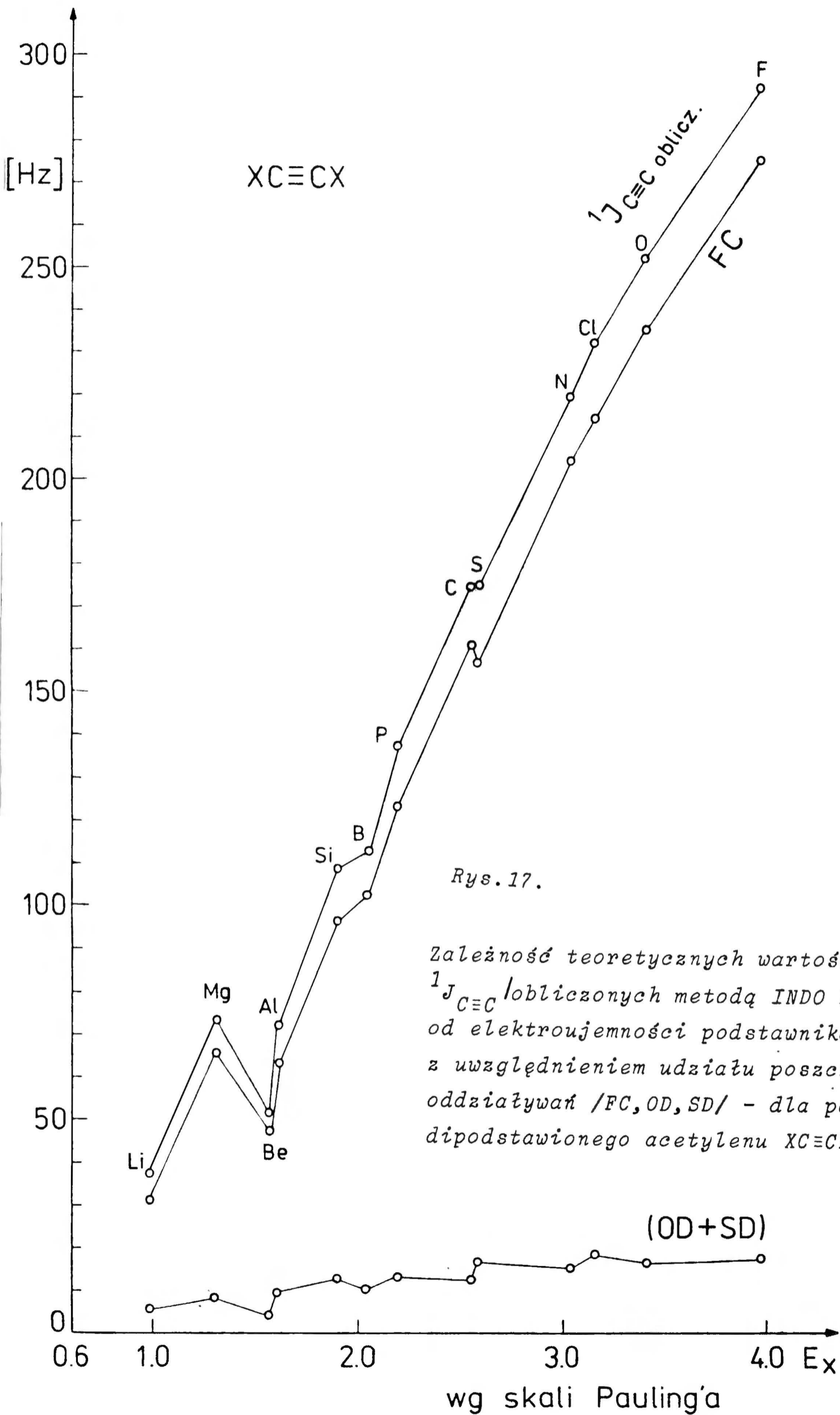






Rys. 16.

Zależność teoretycznych wartości $^1J_{C\equiv C}$ /obliczonych metodą INDO FPT/ od elektroujemności podstawnika, E_X , z uwzględnieniem udziału poszczególnych oddziaływań /FC, OD, SD/ - dla pochodnych monopodstawionego acetyleny



A. Porównanie obliczonych wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ z danymi eksperymentalnymi

Wyniki obliczeń teoretycznych zweryfikowano porównując je z danymi eksperymentalnymi, w przypadku braku takich danych oszacowano wartości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ posługując się równaniem /31/. *

Dla większości związków różnice pomiędzy stałymi eksperymentalnymi i obliczonymi metodą INDO FPT nie przekraczają 10% wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ /dla 33 spośród 56 obliczeń/. Rozbieżności w granicach 10÷20% występują dla następujących pochodnych: $HC\equiv CX$ $X=Li, BeH, MgH, F$; $XC\equiv CX$ $X=OH$ /cis i trans/, PH_2 /planarny/; $MeC\equiv CX$ $X=Li, BeH, F$; $PhC\equiv CX$ $X=BH_2, OH$; $H_3SiC\equiv CX$ $X=BeH, PH_2$.

Dla 7 związków różnice przekraczają 20%, są to mianowicie: $XC\equiv CX$ $X=BeH$ /29%/, MgH /33%/, F /24%/; $PhC\equiv CX$ $X=Li$ /24%/, BeH /23%/, F /24%/; $H_3SiC\equiv CF$ /21%/.

B. Potwierdzenie zależności stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności podstawników $/E_X/$

Na rys. 13÷17 przedstawiono zależność obliczonych wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności pierwszego atomu podstawnika, E_X , dla pochodnych: $PhC\equiv CX$, $MeC\equiv CX$, $H_3SiC\equiv CX$, $HC\equiv CX$ i $XC\equiv CX$ oraz zilustrowano w jaki sposób punkty odpowiadające tej zależności układają się wzdłuż odpowiednich prostych eksperymentalnych: ${}^1J_{C\equiv C} = a_A E_X + b_A$ /podanych na str.77-78/

* Dla E_H przyjęto wartość 2.56, patrz dyskusja rozdz. 4.5.A.

Z przedstawionych rysunków jak również z analizy liczbowych wartości podanych w Tabeli 22 wynika, że półempiryczne obliczenia INDO FPT prawidłowo odzwierciedlają ogólny kierunek zależności stałych $^1J_{C\equiv C}$ od E_x : obliczone wartości $^1J_{C\equiv C}$ zwiększają się ze wzrostem elektroujemności podstawników.

Stosunkowo najlepiej wzdłuż prostych eksperymentalnych układają się punkty dla pochodnych $HC\equiv CX$ oraz $H_3SiC\equiv CX$. Natomiast dla pochodnych $PhC\equiv CX$ krzywa odpowiadająca obliczeniom INDO FPT leży niemal całkowicie poniżej prostej eksperymentalnej.

Dla wszystkich badanych grup związków najlepsza zgodność z danymi eksperymentalnymi występuje w zakresie E_x od 1.61 / E_{Al} / do 3.04 / E_N /. Natomiast dla związków z silnie elektroujemnymi podstawnikami /OH, F/ wartości $^1J_{C\equiv C}$ oszacowane metodą INDO FPT są zdecydowanie za niskie. Z kolei punkty odpowiadające obliczonym wartościom $^1J_{C\equiv C}$ dla pochodnych z elektrododatnimi podstawnikami /Li, BeH, BH_2 / rozmieszczone są nieco poniżej odpowiednich prostych eksperymentalnych.

C. *Dominujący udział oddziaływania kontaktowego Fermiego /FC/*

Z obliczeń FPT INDO zamieszczonych w Tabeli 22 i przedstawionych graficznie na rys. 13÷17 wynika, że dominujący udział w stałej sprzężenia spinowo-spinowego $^1J_{C\equiv C}$ ma zawsze człon kontaktowy Fermiego /FC/ i on też reaguje najsilniej na zmiany podstawników. Na przykład dla pochodnych

$\text{LiC}\equiv\text{CLi}$ oraz $\text{FC}\equiv\text{CF}$ wielkości członu FC i obliczone sumaryczne wartości $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ wynoszą odpowiednio: 31.40Hz i 37.19Hz oraz 275.54Hz i 293.08Hz.

Udział oddziaływania kontaktowego Fermiego w stałej $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ wynosi zwykle 90-94%, jedynie dla związków zawierających silnie elektrododatnie podstawniki: Li, Na, MgH jest nieco niższy i wynosi 82-90%. Udziały pozostałych członów kształtują się następująco: orbitalny /OD/ 4-5% i spinowo-dipolowy /SD/ 3-4%.

Silne zmiany wielkości członu kontaktowego FC pod wpływem podstawników świadczą o znacznych zmianach gęstości elektronów s w strukturze wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$. Natomiast niewielkie zmiany wielkości członów OD i SD dowodzą, że gęstość elektronów p układu $\text{C}\equiv\text{C}$ prawie nie ulega zmianom. Szerzej problem ten zostanie omówiony w rozdziale 4.4.

D. *Oszacowanie siły oddziaływań orbitalnych /OD/ i spinowo-dipolowych /SD/*

W rozdziale tym przedstawiona jest interpretacja sensu fizycznego współczynnika b w równaniu: $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}} = 23.23E_X E_Y + 15.45/31/$. Z równania tego wynika, że stała $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ jest równa współczynnikowi b wówczas, gdy przynajmniej jeden z podstawników ma elektroujemność równą zero. Elektroujemność zerową przypisuje się wolnemu anionowi, pozbawionemu oddziaływań z kationem oraz otoczki solwatacyjnej^{70, 71/}. W anionie takim, dla rozpatrywanego przypadku $[-\text{C}\equiv\text{C}]^-$, para elektronów skoncentrowana jest całkowicie na orbitalu s atomu węgla

Konsekwencją tego jest zerowy charakter s orbitali tworzących wiązanie potrójne z drugim atomem węgla. W odniesieniu do stałej sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ oznacza to, że w takim hipotetycznym monoanionie /jak również w dwuanionie/ człon kontaktowy Fermiego, który jest proporcjonalny do udziału elektronów s w orbitalach wiążących, ma wartość 0. Stała ${}^1J_{C\equiv C}$ jest wówczas równa sumie oddziaływań niekontaktowych /OD+SD/.

Wobec tego wartość $b=15.45\text{Hz}$ można przyjąć jako eksperymentalną miarę sumy członów: orbitalnego /OD/ i spinowo-dipolowego /SD/. Potwierdzeniem przedstawionego toku rozumowania są wyniki obliczeń stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ metodą INDO FPT przedstawione w Tabeli 22.

Wynika z nich, że dla większości obliczonych stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ suma oddziaływań /OD+SD/ zawiera się w przedziale $10\div 16\text{Hz}$. Jedynie dla związków z silnie elektrododatnimi podstawnikami np. Li, BeH, wartość jej spada poniżej 10Hz .

4.4. Struktura elektronowa wiązania C≡C w świetle badań stałych sprzężenia spinowo-spinowego $^1J_{C\equiv C}$

Szeroki zakres zmian wartości stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ pod wpływem podstawników /od 30 Hz do 383 Hz, rozdz. 4.2.D/ świadczy o olbrzymich zmianach, które muszą zachodzić w strukturze elektronowej potrójnego wiązania węgiel-węgiel. Wartości $^1J_{C\equiv C}$ w pochodnych zawierających silnie elektrododatnie podstawniki występują w zakresie uważanym za typowy dla stałych sprzężenia przez podwójne /np. w $Et_3SiC\equiv CLi/$, a nawet pojedyncze wiązanie węgiel-węgiel /np. w $LiC\equiv CLi/$. Niemniej jednak wiązanie pomiędzy atomami węgla w tych pochodnych zachowuje cechy wiązania potrójnego, zarówno jeśli chodzi o reaktywność, jak i inne parametry fizykochemiczne /np. długość/.

Jak przedstawiono w części literaturowej /rozdz.3.1 i 3.3.A/ stałe sprzężenia J_{CC} zależą od stopnia hybrydyzacji atomów węgla tworzących wiązanie. Na wielkość każdej stałej sprzężenia składają się trzy oddziaływania: kontaktowe Fermiego /FC/ proporcjonalne do gęstości elektronów s w zhybrydowanych orbitalach wiążących oraz oddziaływania: orbitalne /OD/ i spinowo-dipolowe /SD/, które zależą od gęstości elektronów p .

Z obliczeń teoretycznych stałych $^1J_{C\equiv C}$ metodą INDO FPT wykonanych dla szeregu pochodnych acetyleny /rozdz. 4.3.C/ wynika, że wielkość stałych sprzężenia przez potrójne wiązanie węgiel-węgiel determinowana jest zmianami zachodzącymi w członie kontaktowym Fermiego /FC/. Natomiast sumaryczny

udział członów: orbitalnego /OD/ i spinowo-dipolowego /SD/ jest znacznie mniejszy, zwykle nie przekracza 10% wartości ${}^1J_{C\equiv C}$.

Z badań eksperymentalnych /rozd. 4.2/ wynika, że stałe ${}^1J_{C\equiv C}$ zwiększają się ze wzrostem elektroujemności podstawników. W połączeniu z rezultatami obliczeń INDO FPT oznacza to, że podstawniki elektroujemne powodują zwiększenie gęstości elektronów s w wiązaniu $C\equiv C$, zaś elektrododatnie zmniejszenie, co przejawia się w zmianach wielkości członu FC. Zmiany dotyczą zatem wiązania σ układu $C\equiv C$. Natomiast struktura Π układu $C\equiv C$ zmienia się pod wpływem podstawników w bardzo nieznacznym stopniu, o czym świadczą niewielkie zmiany członów OD i SD.

Dodatkowym potwierdzeniem powyższej interpretacji może być fakt, że korelacja eksperymentalnych wartości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem $E_X E_Y$ /rozd. 4.2.C/ została stwierdzona dla pochodnych acetylenu zawierających podstawniki zdolne do oddziaływań mezomerycznych z wiązaniem $C\equiv C$ /grupy Ph, OMe, SMe, NEt_2 , Cl, Br, I, SiR_3 /. Prostoliniowość tej korelacji świadczy, że decydujące znaczenie ma jednak efekt indukcyjny podstawnika.

Powyższe obserwacje rzucają nowe światło na naturę potrójnego wiązania pomiędzy atomami węgla. Dotychczas rozważając wpływ podstawników na wiązanie $C\equiv C$ przyjmowano⁶⁵⁻⁶⁹ zwykle, że labilne, skłonne do delokalizacji są elektrony Π , natomiast wiązanie σ układu $C\equiv C$ ma bardziej sztywną strukturę. Również, jak przedstawiono w części literaturowej /rozd. 3.5/ w pierwszych pracach poświęco-

nym stałym ${}^1J_{C\equiv C}$ zmiany wartości tych stałych w podstawio-
nych układach acetylenowych tłumaczono delokalizacją elek-
tronów π . Tłumaczenie to okazało się jednak niewystarczające,
a w przypadku diacetylenu i jego pochodnych przyjęcie kla-
sycznego modelu efektów mezomerycznych prowadzi do błędnych
wniosków /patrz str. 32/.

Obserwowany w niniejszej pracy kierunek zmian stałych
sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ w układach acetylenowych tj. wzrost wartości
tych stałych w miarę wzrostu elektroujemności podstawników
zgodny jest z nieco zapomnianą już regułą Walsh'a^{70/} i
Bent'a^{71/}. Według tej reguły charakter s orbitali wiążących
skierowany jest w stronę elektrododatnich podstawników,
a charakter p w stronę elektroujemnych.

W odniesieniu do układu $C\equiv C-X$ oznacza to, że podstaw-
nik X powoduje nierównocенność dwóch orbitali σ sąsiadują-
cego węgla acetylenowego; orbitale te różnią się udziałem
elektronów s i p, zapis sp ma w istocie charakter umowny.
Podstawnik elektroujemny wymusza wzrost charakteru p orbi-
talu, z którym tworzy wiązanie, a to z kolei powoduje wzrost
charakteru s orbitalu tworzącego wiązanie z drugim węglem
acetylenowym. Odwrotnie wygląda sytuacja w przypadku podstaw-
nika elektrododatniego.

Zmiany charakteru s orbitalu węgla acetylenowego
można oszacować na podstawie podanego w części literaturo-
wej /str. 17/ równania Frei'a i Bernstein'a/8/. Dla pochodnej
 $LiC\equiv CLi$ / ${}^1J_{C\equiv C}$ 37.8Hz/ oszacowany charakter s wynosi 0.2,
a dla pochodnej $FC\equiv CF$ / ${}^1J_{C\equiv C}$ 383.4Hz/ 0.8.

Możliwość zmian udziału elektronów s i p w orbitalach wiążących σ determinuje olbrzymie zdolności adaptacyjne wiązania potrójnego $C\equiv C$.

Z licznych prac^{72-74/} poświęconych alkinom wiadomo, że acetylen tworzy dość łatwo wiązania prawie ze wszystkimi atomami układu okresowego, zarówno z najbardziej elektroujemnymi /F,O,Cl/ jak i najbardziej elektrododatnimi /K,Na,Li/. Świadczy to, że w jego strukturze istnieją mechanizmy umożliwiające dostosowanie się do tak różnych podstawników.

Badając stałe sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ nie zaobserwowano wpływu efektów mezomerycznych w układach acetylenowych. Trudno jest jednoznacznie ocenić, czy efekty te nie występują, czy też nie przejawiają się w stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$. Wyjaśnienie tego problemu przekracza ramy nieniejszej pracy.

4.5. Zastosowanie stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ do wyznaczania i weryfikacji elektroujemności

A. Szacowanie elektroujemności atomów i grup wieloatomowych

Z danych literaturowych wiadomo^{44/}, że w przypadku niektórych atomów istnieją kontrowersje co do ich prawidłowych wartości elektroujemności, E_X .

Z kolei w przypadku podstawników typu $SiCl_3$, $COOH$ nie można przyjmować E_X pierwszego atomu jako elektroujemności całej grupy. Tymczasem dla chemika organika istotna jest często dokładna charakterystyka danej grupy funkcyjnej i jak przedstawiono w rozdziale 3.7.B badaniom efektu indukcyjnego podstawników poświęcono wiele prac.

Wyprowadzone w rozdziale 4.2.C równanie /31/ zależności stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ od iloczynu $E_X E_Y$ można zastosować do szacowania elektroujemności atomów oraz grup wieloatomowych.

Elektroujemność atomów

W Tabeli 23 podano wartości elektroujemności atomów wodoru, cyny /Sn IV/, ołowiu /Pb IV/, rtęci oraz telluru wyznaczone na podstawie odpowiednich stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ oraz równania /31/.

Elektroujemność atomu wodoru wyznaczona jako średnia arytmetyczna z danych dla sześciu związków jest równa w przybliżeniu elektroujemności atomu węgla i wynosi 2.56 /według skali Pauling'a^{45/} $E_{C_{sp^3}}$ 2.55, E_H 2.2; Tabela 11/.

Podobnie wyższą niż 2.2 wartość E_H i równą mniej więcej E_C uzyskał Hammaker^{63/} / E_H 2.66, E_C 2.61/, który badał zależność stałych ${}^1J_{CH}$ w aldehydach $XCHO$ od elektroujemności podstawnika X. Również według niektórych skal elektroujemności wartość E_H jest w przybliżeniu równa bądź wyższa niż wartość E_C , np. według teoretycznej skali podanej przez Simons'a i współprac.^{53/}: $E_H = 2.79$, $E_C = 2.35$, podobnie według teoretycznej skali Bartolotti'ego i współprac.^{50/}: $E_H = 7.97$, $E_C = 5.13$,

Warto też zwrócić uwagę, że wynikająca z przedstawionych badań relacja $E_H \approx E_{C_{sp^3}}$ pozostaje w zgodzie z faktem, że wiązania $H-C_{sp^3}$ uważa się za wiązania niepolarne.

Jeśli chodzi o elektroujemność cyny i ołowiu, to wśród chemików od lat trwają dyskusje^{44,48/}, który z tych pierwiastków jest bardziej elektrododatni i różni autorzy podają dość rozbieżne wartości E_{Sn} oraz E_{Pb} . Dla przykładu

Tabela 23. Elektryjność atomów H, Sn/IV/, Pb/IV/, Hg oraz Te wyznaczona na podstawie wartości stałych $^1J_{C\equiv C}$ oraz równania /31/

Nr	Związek	$^1J_{C\equiv C}$ /w Hz/	E_X	$E_{\text{śr.}}$
40	HC≡CMe	216.5	2.54	
41	HC≡CPh	175.9 ^{11/}	2.51	
42	HC≡CH	171.5 ^{8,9/}	2.59	E_H 2.56
43	HC≡Ct-Bu	168.7 ^{15/}	2.59	
44	HC≡CGeEt ₃	132.5 ^{42/}	2.51	
45	HC≡CSiEt ₃	131.8 ^{41/}	2.64	
49	Me ₃ SnC≡COEt	151.6 ^{15/}	1.72	
20	Et ₃ SnC≡Ct-Bu	120.5 ^{36/}	1.77	$E_{\text{Sn/IV}}$ 1.74
29	Me ₃ SnC≡CSiMe ₃	94.0	1.78	
50	/n-Bu/ ₃ SnC≡CSn/n-Bu/ ₃	81.0 ^{14/}	1.68	
48	Et ₃ PbC≡CH ^{a/}	113.0 ^{35/}	1.64	$E_{\text{Pb/IV}}$ 1.64
46	MeHgC≡CH ^{a/}	125.7 ^{37/}	1.85	E_{Hg} 1.85
10	MeTeC≡CPh	154.4	2.18	E_{Te} 2.18

a/ Dla E_H przyjęto wartość 2.56

podam, że w monografii Huheey'a^{44/} cytowane są następujące wartości /Tabela 11/: według skali Pauling'a $E_{\text{Sn/IV/}} 1.96 <$
 $< E_{\text{Pb/IV/}} 2.33$, według skali Sanderson'a z 1952 r.
 $E_{\text{Sn/IV/}} 2.02 \approx E_{\text{Pb/IV/}} 2.01$, według skali Allerdy'a-Rochow'a
 $E_{\text{Sn/IV/}} 1.72 > E_{\text{Pb/IV/}} 1.55$.

Dyskusje odnośnie wzajemnych relacji E_X dotyczą, choć w mniejszym stopniu, także innych atomów IV grupy układu okresowego^{48/}. Z moich badań tj. z analizy eksperymentalnych wartości stałych $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ zamieszczonych w Tabelach 15 i 16 wynika, że elektroujemność atomów IV grupy maleje w następującej kolejności;



a elektroujemności cyny oraz ołowiu wyznaczone na podstawie równania /31/ wynoszą odpowiednio: $E_{\text{Sn/IV/}} 1.74$ oraz $E_{\text{Pb/IV/}} 1.64$ /Tabela 23/.

Elektroujemności rtęci oraz telluru, nie uwzględnione w monografii R. McWeeny'a^{45/} "Coulson's Valence", obliczone na podstawie stałych $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ wynoszą odpowiednio: $E_{\text{Hg}} 1.85$, $E_{\text{Te}} 2.18$ /Tabela 23/. Dane te dość dobrze zgadzają się z wartościami podawanymi przez Huheey'a^{44/} dla skali Pauling'a: $E_{\text{Hg}} 2.00$, $E_{\text{Te}} 2.1$ /Tabela 11/.

Elektroujemność grup wieloatomowych

W Tabeli 24 podano elektroujemności $/E_G/$ następujących grup wieloatomowych /podstawników/: GeCl_3 , SiCl_3 , C_5F_{11} , COOH , C_7H_{15} , *i*-Pr oraz $\text{C}\equiv\text{CH}$, wyznaczone na podstawie odpowiednich stałych $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ oraz równania /31/.

Tabela 24. Elektryjność niektórych podstawników E_G /
wyznaczona na podstawie stałych sprzężenia

$${}^1J_{C\equiv C}^*$$

Nr	Związek	${}^1J_{C\equiv C}$ /w Hz/	Podstawnik	E_G
51	$Cl_3GeC\equiv CH$	150.6 ^{39/}	Cl_3Ge	2.27
52	$Cl_3SiC\equiv CH$	146.0 ^{39/}	Cl_3Si	2.20
53	$C_5F_{11}C\equiv CH$	188.5 ^{35/}	C_5F_{11}	2.91
54	$HOOC C\equiv CH$	177.9 ^{39/}	COOH	2.73
55	$C_7H_{15}C\equiv CH$	172.5 ^{**}	C_7H_{15}	2.64
56	$C_7H_{15}C\equiv CSiMe_3$	133.6 ^{**}		2.68
57	$i-PrC\equiv CSiEt_3$	131.3 ^{36/}	$i-Pr$	2.62
58	$HC\equiv C-C\equiv CH$	194.1 ^{34/}	$C\equiv CH$	3.00

śr.

2.66

* Dla E_H przyjęto wartość 2.56, podaną w Tabeli 23

** Niniejsza praca

Interesujące byłoby wyznaczenie w przyszłości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ w pochodnych acetyleny typu $C\equiv C-CONH_2$, $C\equiv C-CN$, $C\equiv C-NO_2$ i tym podobnych w celu oszacowania elektryjności $CONH_2$, CN , NO_2 oraz innych grup funkcyjnych często występujących w związkach organicznych.

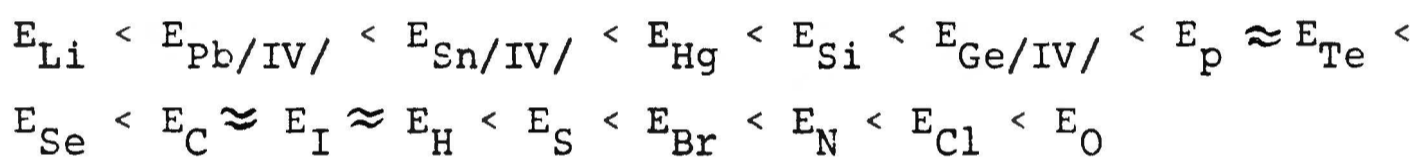
B. Ocena skal elektryjności

Analizując zależność stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektryjności podstawników stosowałam skalę elektryjności Pauling'a. Oprócz tej skali zostało opracowanych

szereg innych, jak przedstawiono w rozdziale 3.7. Wciąż też ukazują się nowe prace^{46-51/}, w których autorzy proponują inne metody wyznaczania elektroujemności i nowe skale.

W związku z tym istotne jest znalezienie kryteriów w postaci eksperymentalnych parametrów fizyko-chemicznych o jednoznacznie określonych wartościach, które mogłyby posłużyć do oceny poprawności poszczególnych skal. Kryterium takim mogą być stałe sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$.

Szereg elektroujemności pierwiastków wynikający z analizy eksperymentalnych wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ zamieszczonych w Tabelach 15 i 16 jest następujący:



Porównanie powyższego szeregu z szeregiem E_X wynikającym z danej skali elektroujemności umożliwia zaobserwowanie nieprawidłowości odnośnie wzajemnych relacji E_X , występujących w analizowanej skali.

Szczegółowa ocena poszczególnych skal elektroujemności przedstawionych w rozdziale 3.7.A /Tabela 11/, przekraczałyby ramy niniejszej pracy. Ograniczę się jedynie do przedstawienia najważniejszych nieprawidłowości zaobserwowanych w czterech reprezentatywnych skalach: Allred'a-Rochow'a /z 1958 r./, Sanderson'a /z 1952 r./, nieempirycznej skali Boyd'a i Markus'a /z 1981 r./ oraz teoretycznej skali RB_α /z 1984 r./. Natomiast w dalszej części rozdziału zostaną przedstawione dla 11 skal elektroujemności opisanych w części literaturowej /rozd. 3.7./ korelacje stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników $E_X E_Y$.

Skala Allred'a-Rochow'a

- a/ wartości E_{Cl} /2.83/ oraz E_{Br} /2.74/ są zbyt niskie w porównaniu z E_N /3.07/ oraz E_O /3.50/
b/ wartości E_I /2.21/, E_H /2.20/ i E_S /2.44/ są zaniżone w stosunku do E_C /2.50/ oraz E_{Se} /2.48/
c/ również wartość E_{Hg} /1.44/ jest za mała w porównaniu z $E_{Sn/IV}$ /1.72/

Skala Sanderson'a /z 1952 r./

- a/ skala ta podaje następującą kolejność wartości E_X dla elektrododatnich atomów:

$$E_{Si}/1.74/ < E_{Hg}/1.92/ < E_{Pb/IV}/2.01/ < E_{Sn/IV}/2.02/ < E_{Ge/IV}/2.31/$$

podczas gdy z analizy stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ wynika, że:

$$E_{Pb/IV} < E_{Sn/IV} < E_{Hg} < E_{Si/IV} < E_{Ge/IV}$$

- b/ wartość E_N /2.93/ jest zbyt niska w stosunku do E_{Br} /2.96/
c/ wartość E_{Se} /2.76/ jest za duża, a wartość E_H /2.31/ za mała w porównaniu z E_C /2.47/
d/ wartość E_{Te} /2.34/ jest zawyżona w stosunku do E_P° /2.16/

nieempiryczna skala Boyd'a i Markus'a

- a/ wartość E_N /3.23/ jest zbyt wysoka w stosunku do E_{Cl} /3.14/, natomiast wartość E_{Br} /2.78/ za niska
b/ wartość E_H /1.94/ jest zdecydowanie za niska w stosunku do E_C /2.53/
c/ wartość E_P /2.34/ jest zawyżona w porównaniu z E_{Te} /2.19/
d/ wartość E_{Ge} /1.74/ jest zaniżona w porównaniu z E_{Si} /1.81/.

teoretyczna skala RB_{α}
----- α

- a/ wartości E_{O} /6.45/, E_{N} /5.78/ są zdecydowanie zbyt niskie w stosunku do E_{Br} /6.74/ i E_{Cl} /7.50/
- b/ wartość E_{C} /6.39/ jest zawyżona w stosunku do E_{Se} /4.79/, E_{I} /6.04/, E_{H} /5.27/ jak również w porównaniu z elektroujemnymi atomami np. Br, O.
- c/ dość dobrze obliczone są wartości E_{Pb} /3.70/, E_{Sn} /3.85/, E_{Si} /4.39/, lecz wartości E_{Hg} /2.80/ i E_{Ge} /4.10/ są zbyt niskie.

Na rys. 18÷28 przedstawiono zależności stałych sprzężenia ${}^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ od iloczynu $E_{\text{X}}E_{\text{Y}}$ przy stosowaniu wartości elektroujemności /Tabele 11, 12 i 14/ wyrażonych według następujących skal:

rys. 18 - E_{X} , E_{Y} wg skali Sanderson'a z 1952 r.

rys. 19 - " " " " Boyd'a i Markus'a

rys. 20 - " " " " Allred'a-Rochow'a

rys. 21 - " " " " teoretycznej SZT

rys. 22 - " " " " Inamoto i Masuda / X_{X} /

rys. 23 - " " " " Sanderson'a z 1983 r.

rys. 24 - " " " " teoretycznej BGP

rys. 25 - " " " " teoretycznej RB_{GL}

rys. 26 - " " " " ι /iota/

rys. 27 - " " " " teoretycznej RB_{α}

rys. 28 - " " " " Mulliken'a-Jaffe'a

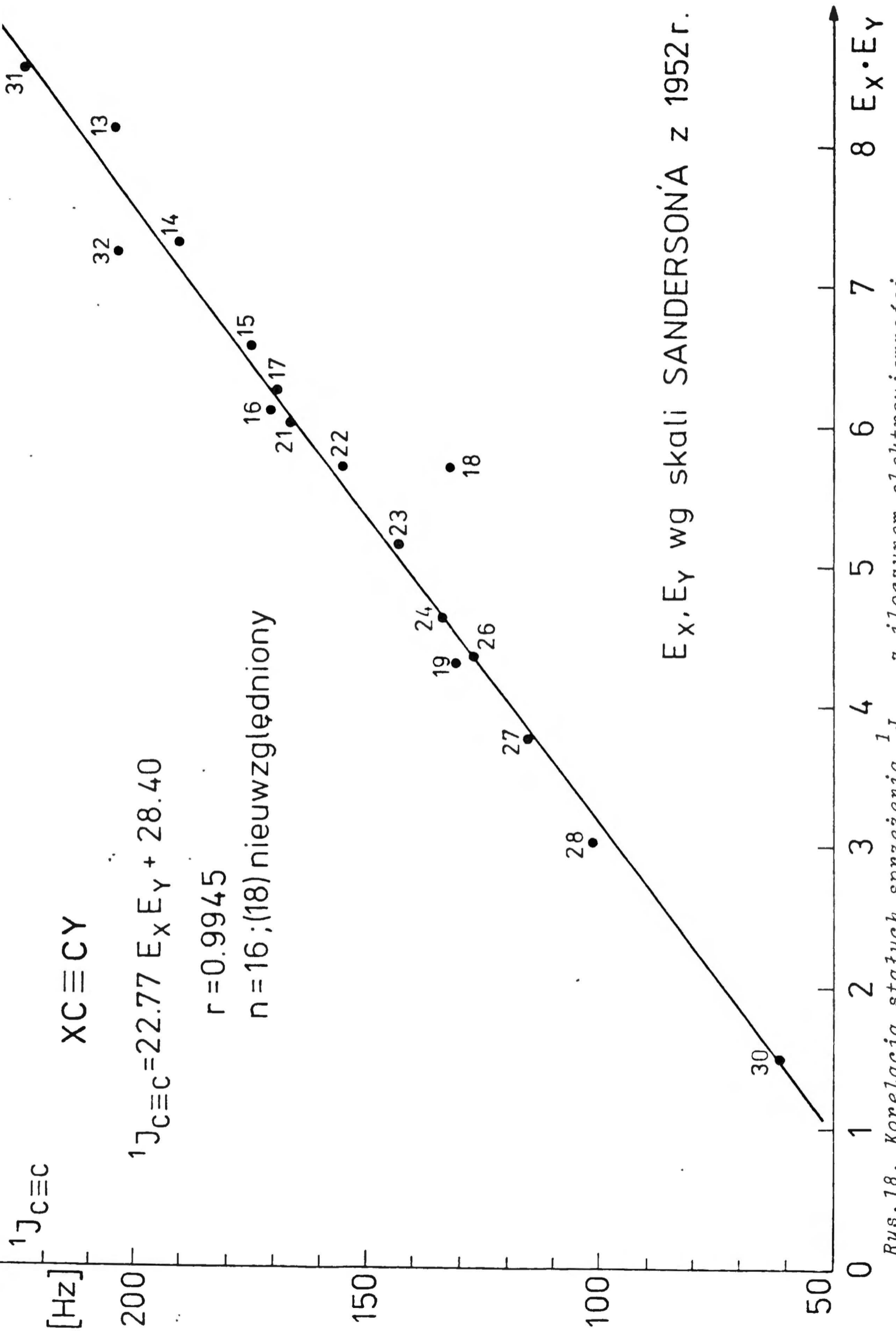
Korelację stałych ${}^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ z iloczynem elektroujemności $E_{\text{X}}E_{\text{Y}}$ sprawdzono dla wymienionych w Tabeli 18 /rozd. 4.2.C, str. 83/ pochodnych t-butyloacetylenu i trialkilosililoacetylenu,

a w przypadku skal: Inamoto i Masuda $/X_x/$, ι /iota/ oraz Mulliken'a-Jaffe'a uwzględniono również pochodne fenyloacetyleny, ponieważ skale te określają elektroujemność grupy fenylowej $/E_{pn}/$.

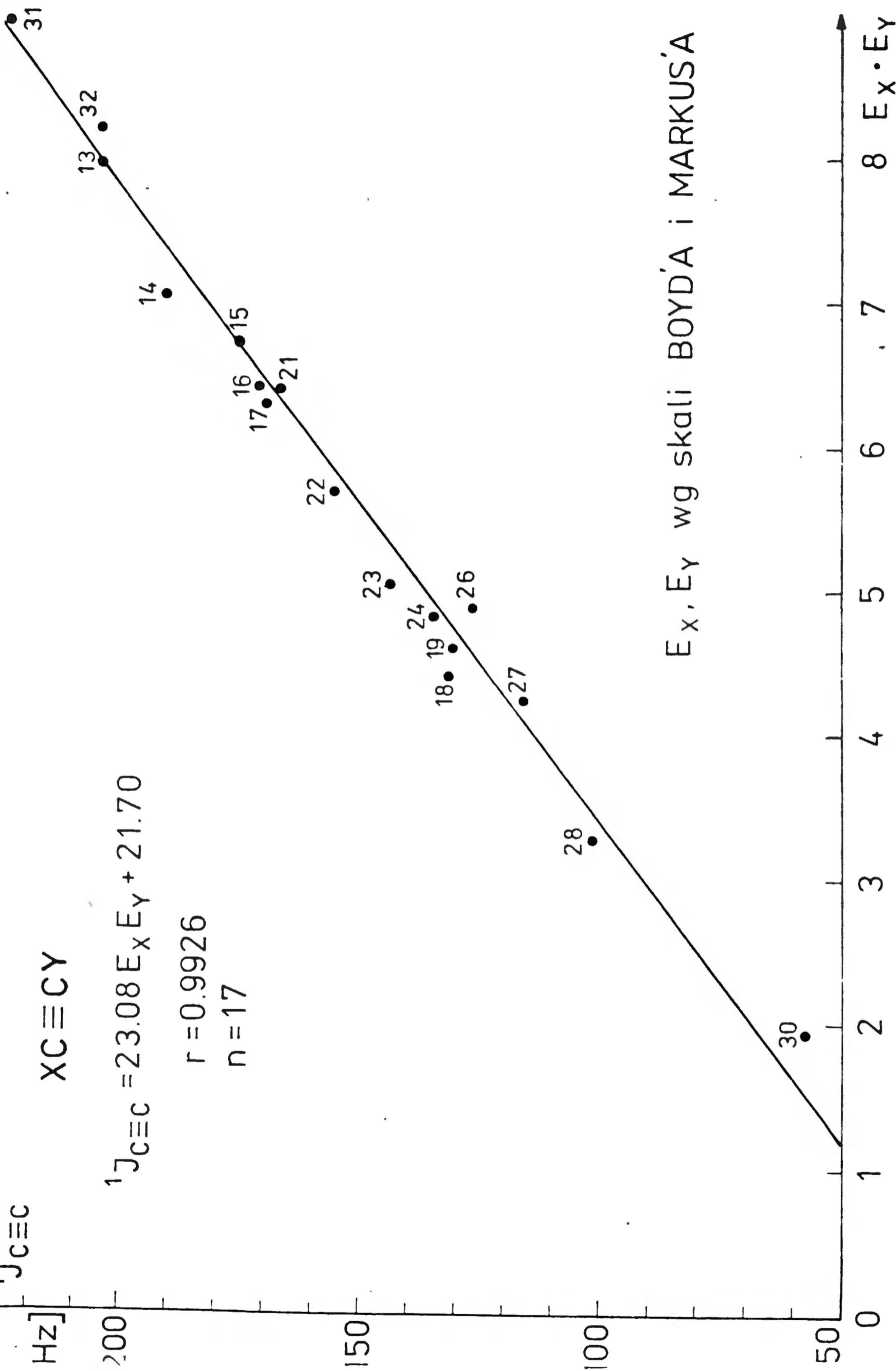
Na rys. 18÷28 skale zostały przedstawione w kolejności od tych, które wykazują najlepszą korelację ze stałymi $^1J_{C\equiv C}$ do tych, dla których rozrzut punktów jest największy.

Z analizy korelacji przedstawionych na rys. 18÷28 można wyciągnąć następujące wnioski:

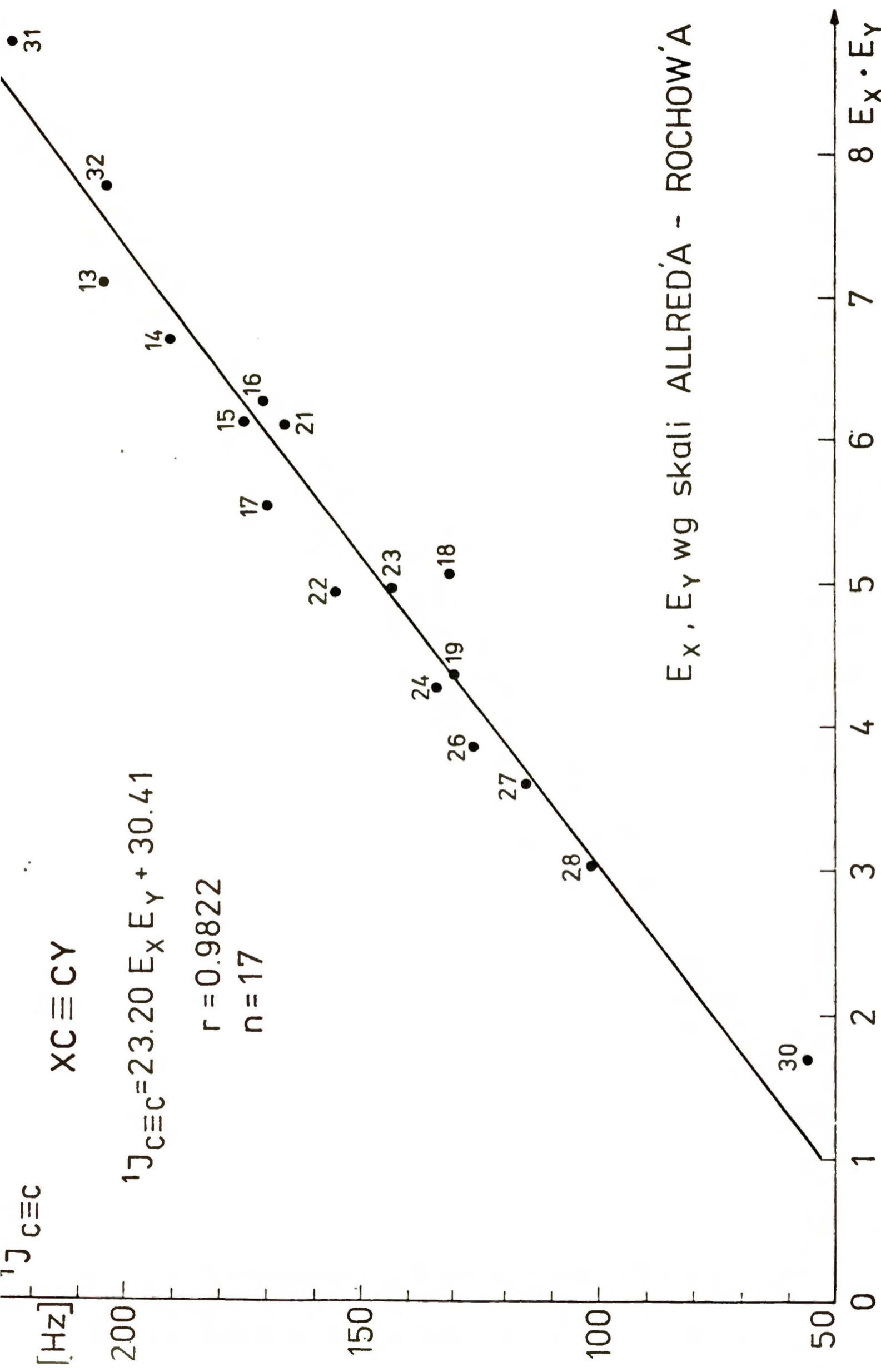
1. Wszystkie rozpatrywane skale oddają prawidłowo ogólny kierunek zależności stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności podstawników tj. wartości $^1J_{C\equiv C}$ zwiększają się ze wzrostem iloczynu $E_X E_Y$. Jednak rozrzut punktów na wykresach w odniesieniu do prostoliniowego charakteru zależności jest w przypadku niektórych skal dość znaczny.
2. Stosunkowo najmniejszy rozrzut punktów występuje w przypadku skali Sanderson'a z 1952 r. /rys. 18; $r=0.9945/$ oraz skali Boyd'a i Markus'a /rys. 19; $r=0.9926/$
3. Wysokie współczynniki korelacji dla prostoliniowego charakteru zależności stałych $^1J_{C\equiv C}$ od iloczynu elektroujemności $E_X E_Y$ występują także w przypadku skal: Allred'a-Rochow'a /rys. 20; $r=0.9822/$; teoretycznej SZT /rys. 21; $r=0.9819/$ i skali elektroujemności podstawników Inamoto i Masuda $/X_x/$ /rys. 22; $r=0.9772/$.
4. Największy rozrzut punktów występuje w przypadku skali Mulliken'a-Jaffe'a /rys. 28/, która wyraża elektroujemności atomów w określonym stanie hybrydyzacji. Można więc stwierdzić, że metoda przypisywania elektroujemności sztywnym stanom hybrydyzacyjnym ~~nie jest właściwa.~~



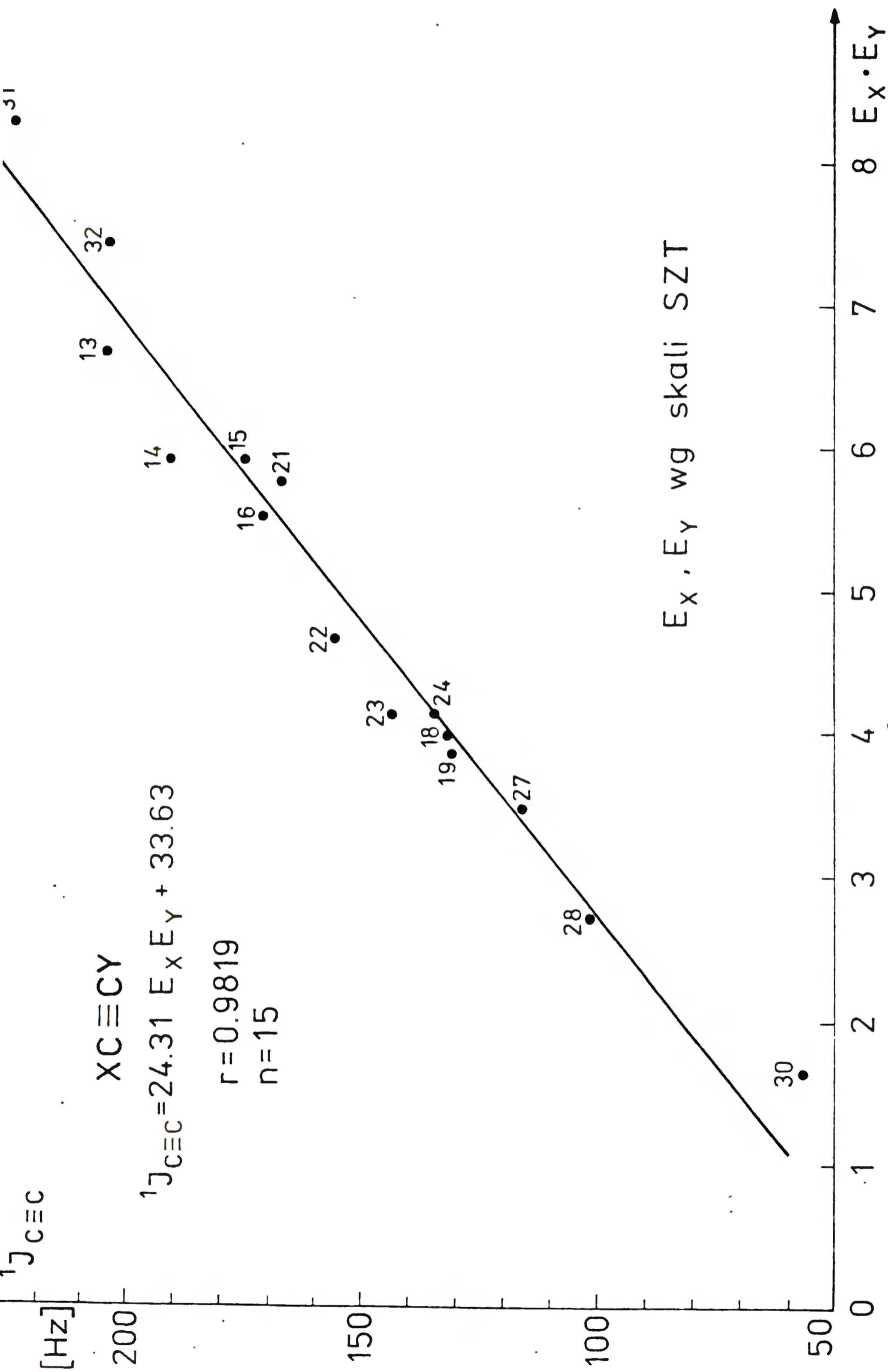
Rys. 18. Korelacja stałych sprzężenia ${}^1J_{C \equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_X E_Y$; wartości $E_X E_Y$ wg skali Sanderson'a z 1952 r.



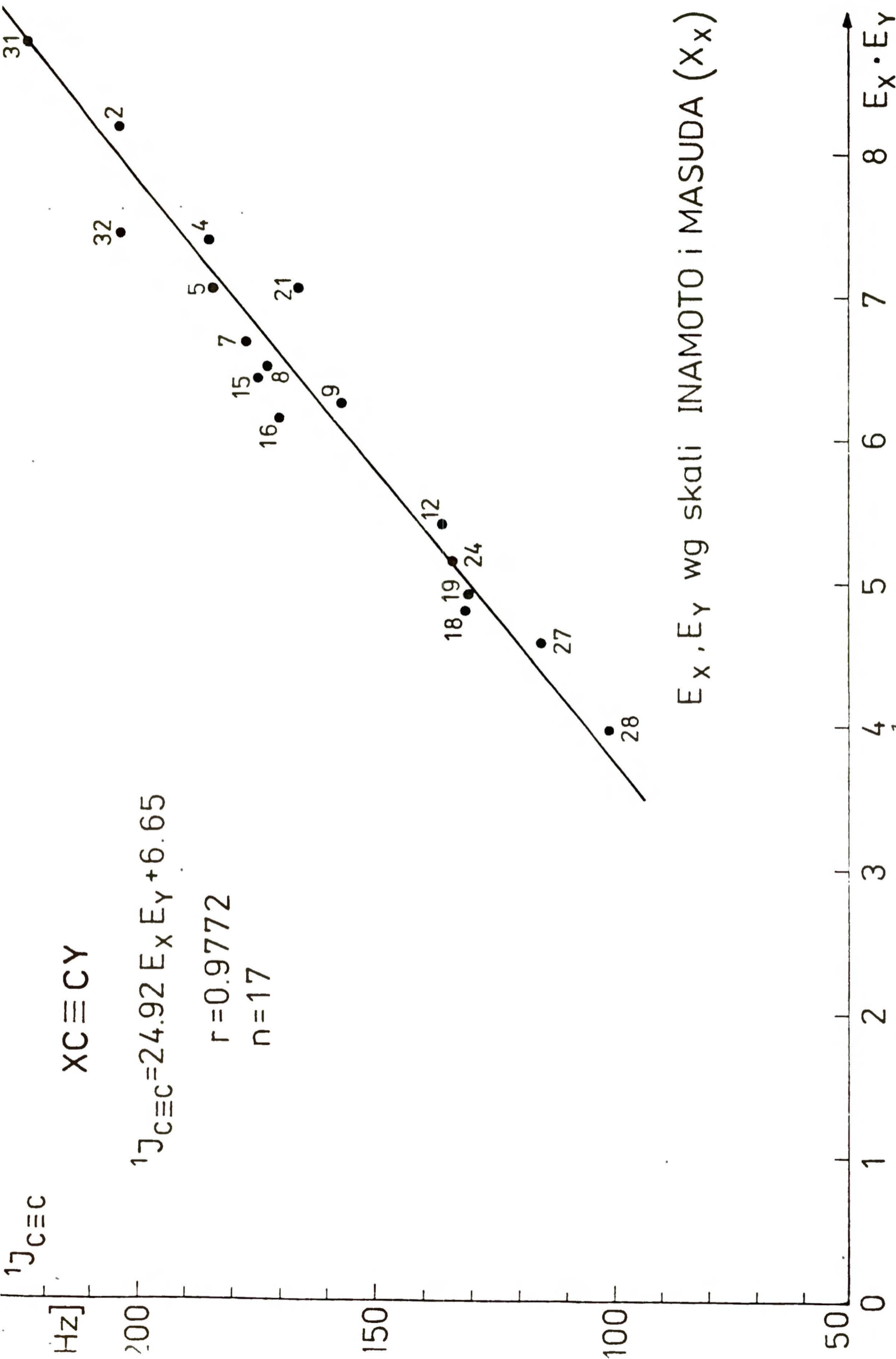
Rys.19. Korelacja stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_X E_Y$; wartości $E_X E_Y$ wg skali Boyd'a i Markus'a



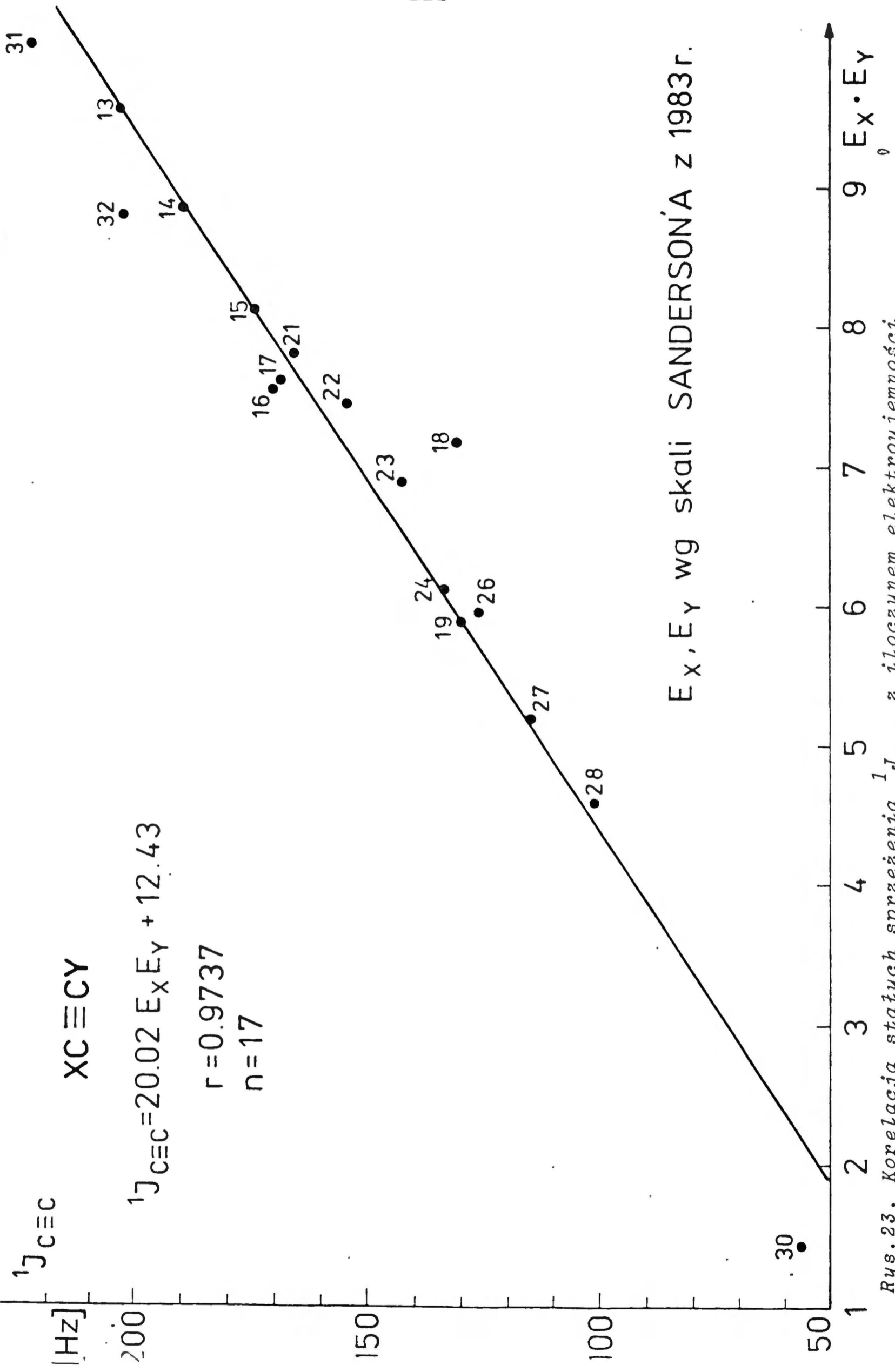
Rys. 20. Korelacja statycznych sprzężenia $^{13}J_{C \equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_X E_Y$; wartości $E_X E_Y$ wg skali Allred'a-Rochow'a



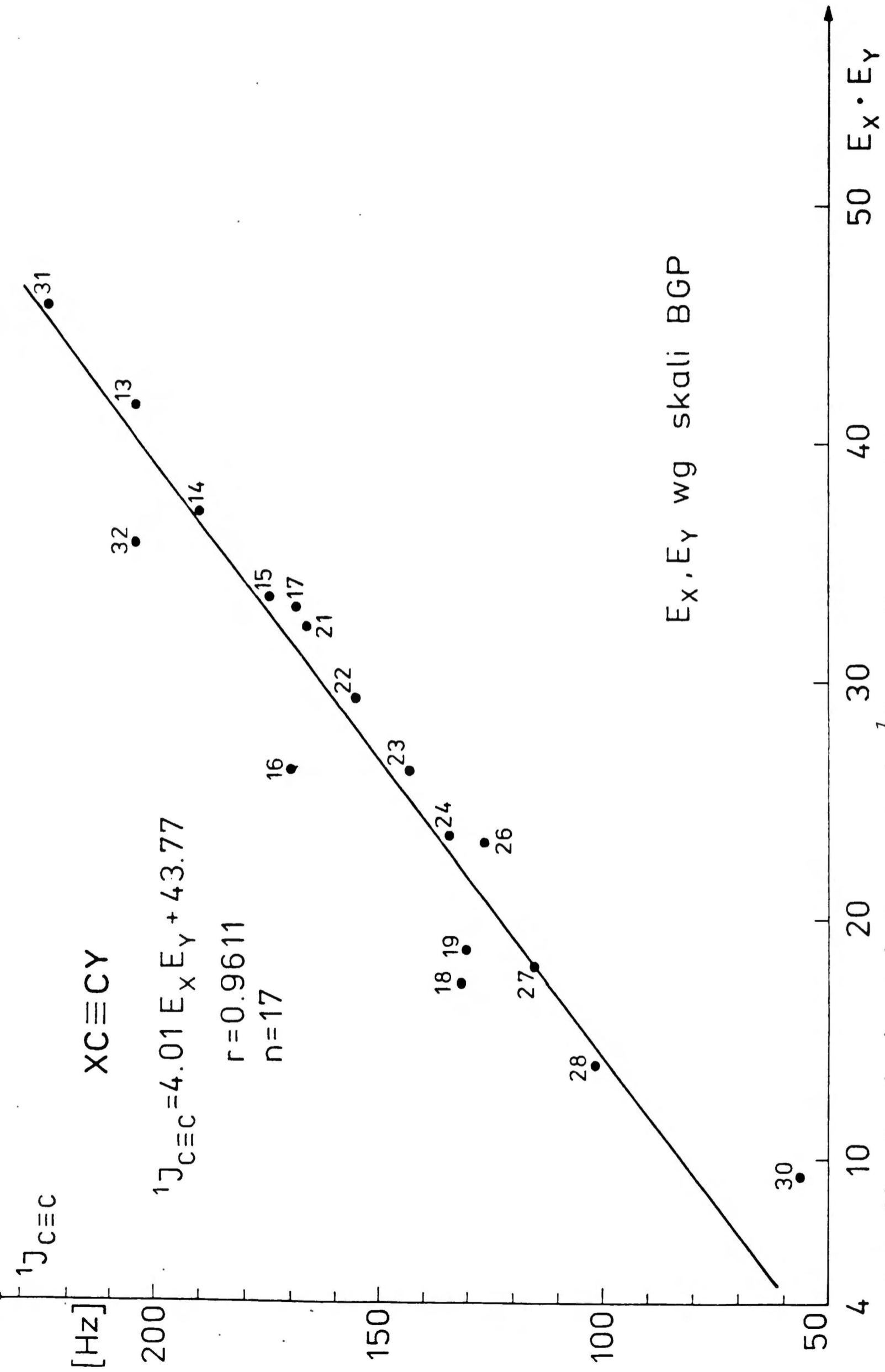
Rys. 21. Korelacja stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_X E_Y$; wartości $E_X E_Y$ wg teoretycznej skali SZT



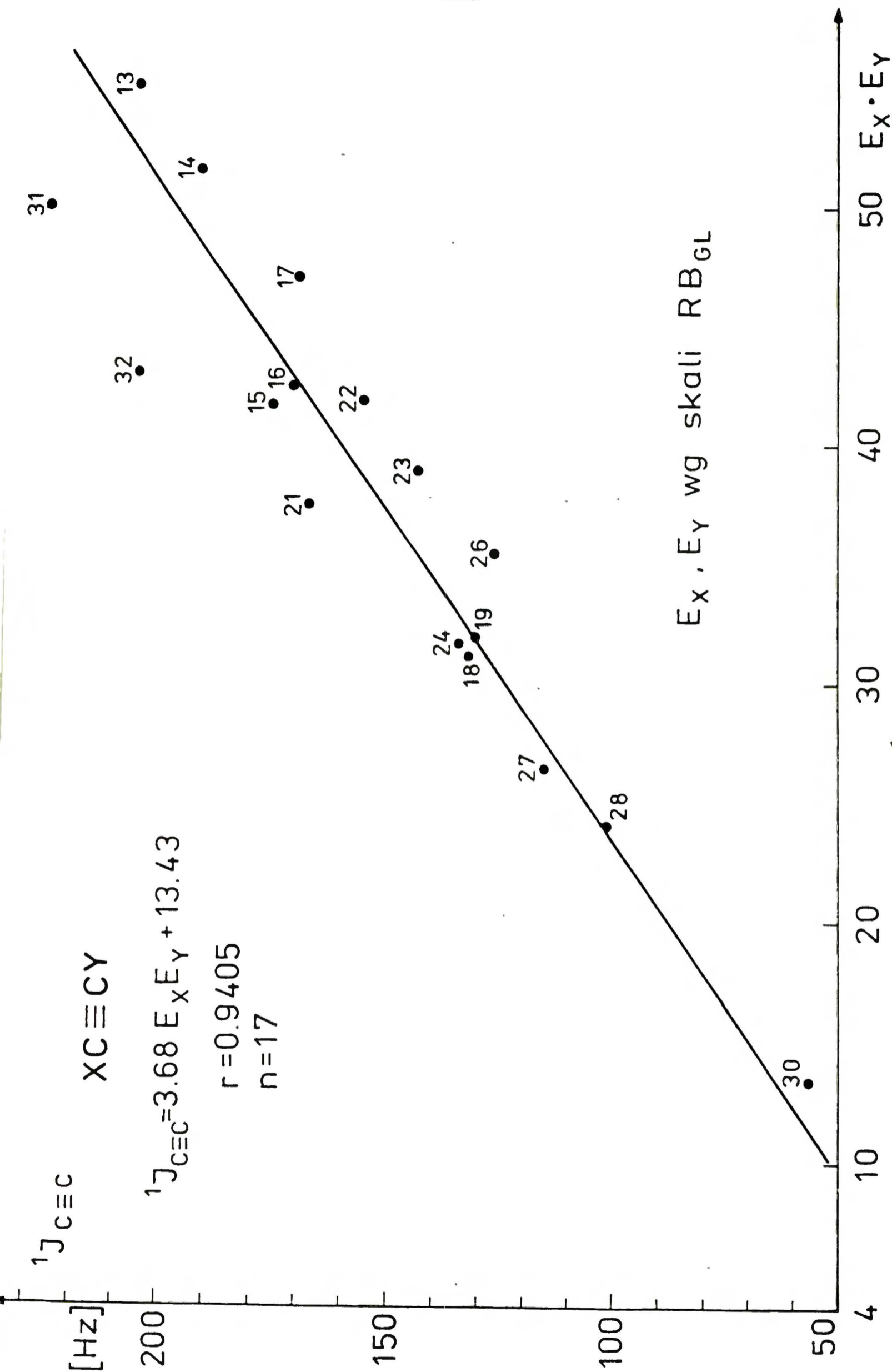
Rys. 22. Korelacja stałych sprężenia $^{13}J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_x E_y$; wartości $E_x E_y$ wg skali Inamoto i Masuda / X_x /



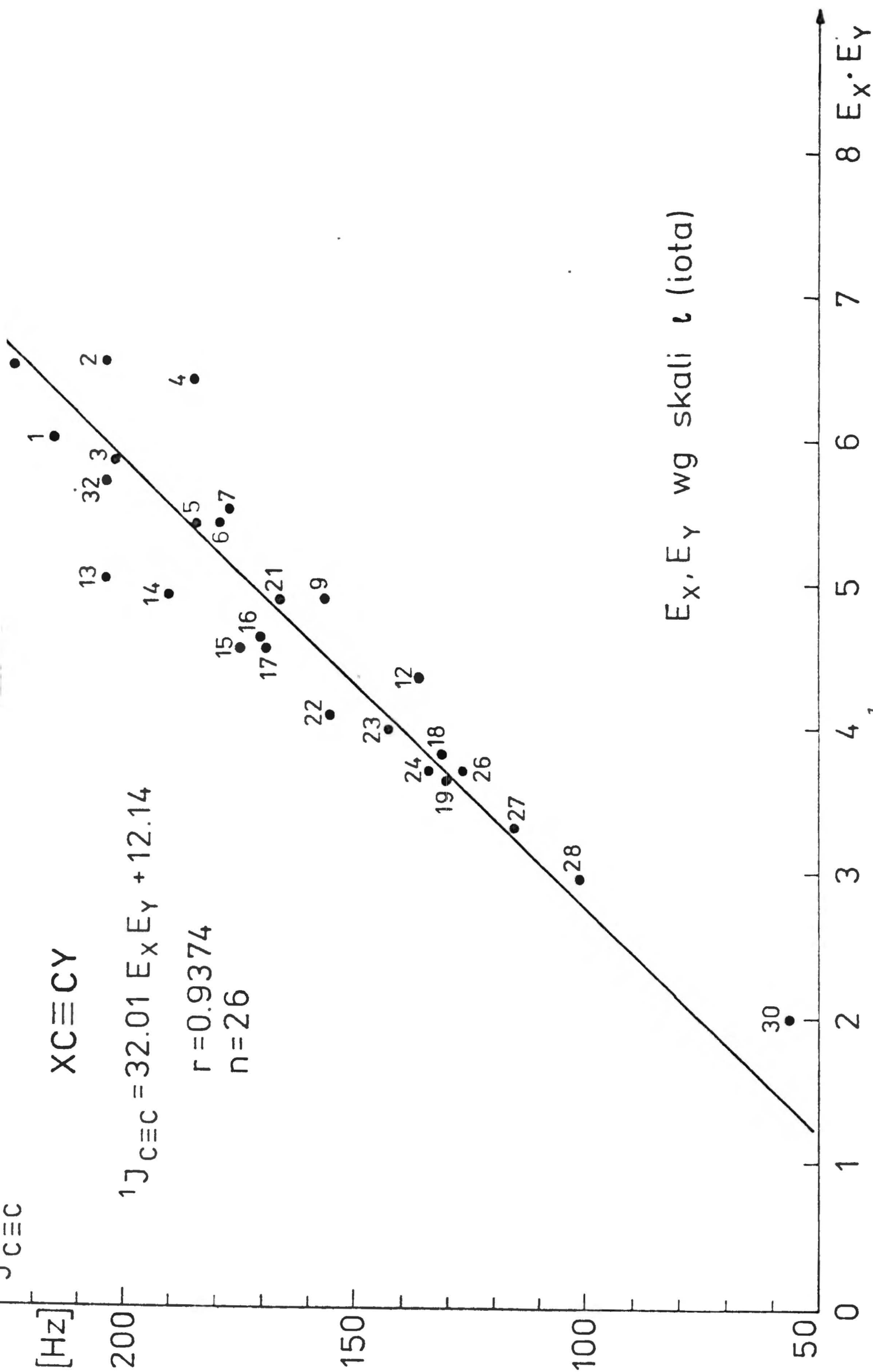
Rys.23. Korelacja stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_X E_Y$; wartości $E_X E_Y$ wg skali Sanderson'a z 1983 r.



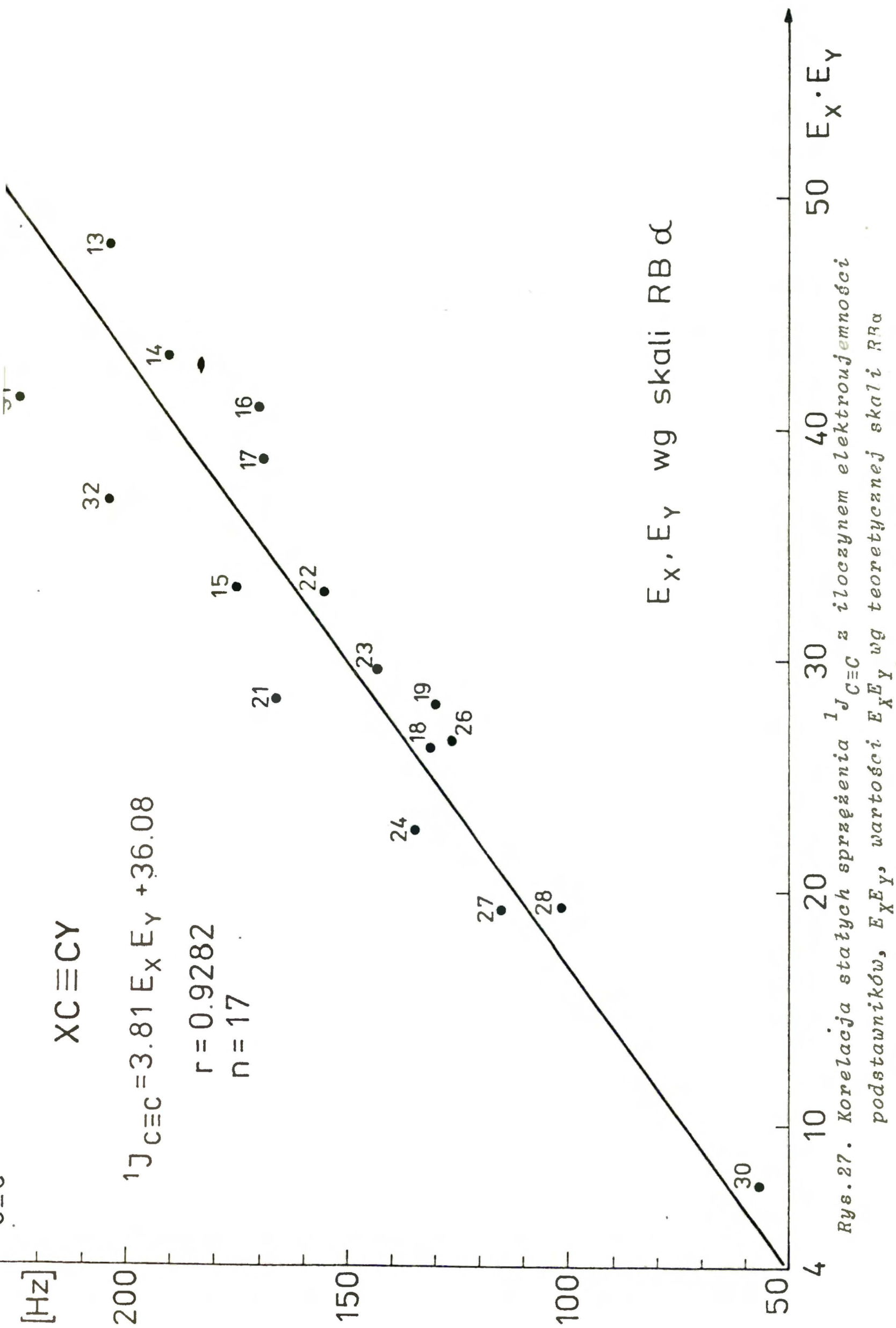
Rys. 24. Korelacja stałych sprzężenia $^{13}J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_X E_Y$, wartości $E_X E_Y$ ° wg teoretycznej skali BGP



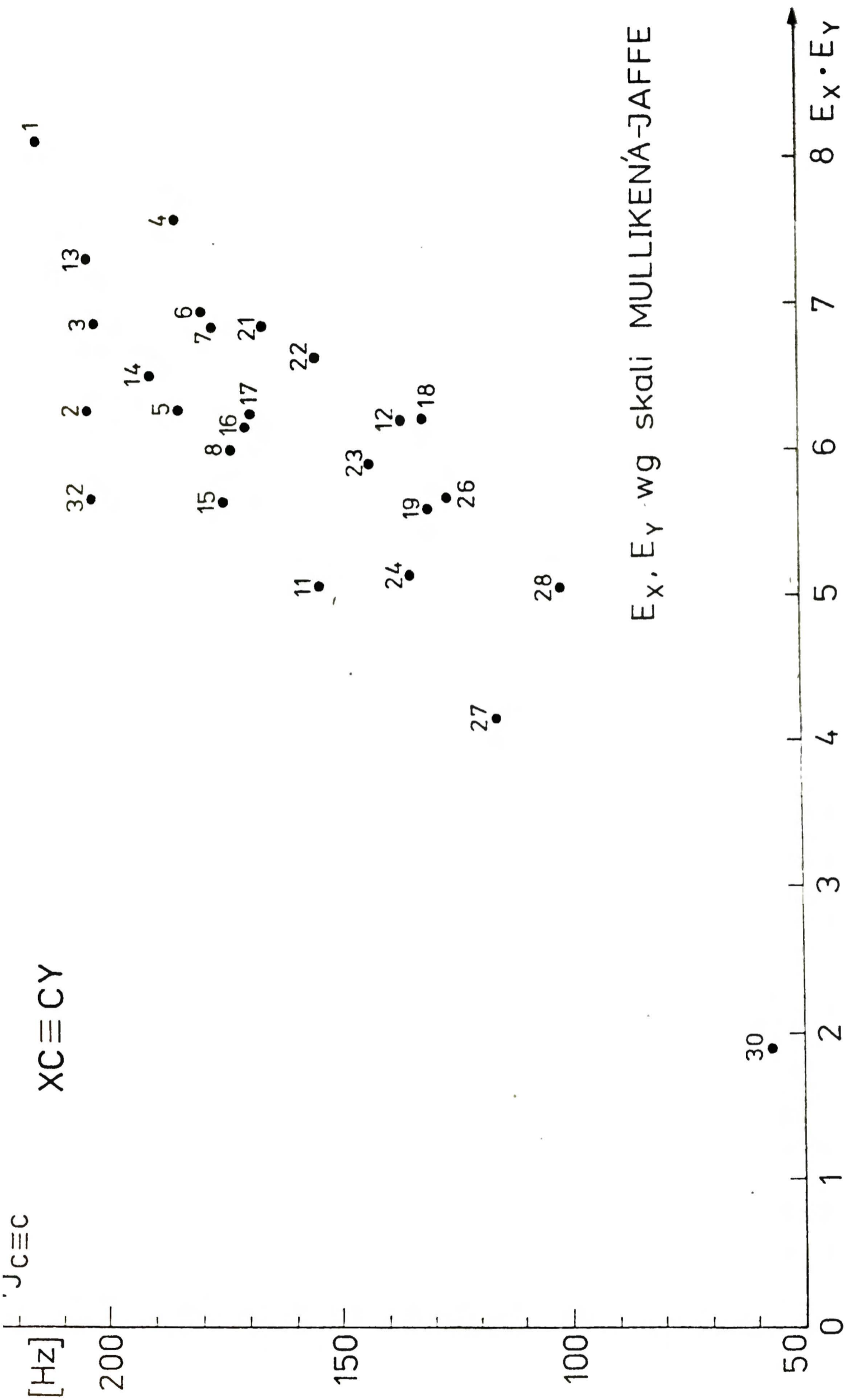
Rys. 25. Korelacja stałych sprężenia $^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_X E_Y$; wartości $E_X E_Y$ wg teoretycznej skali RB_{GL}



Rys. 26. Korelacja stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_X E_Y$; wartości $E_X E_Y$ wg skali ϵ (iota)



Rys. 27. Korelacja statycznych sprzężeń $^1J_{C \equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_X E_Y$, wartości $E_X E_Y$ wg teoretycznej skali RB α



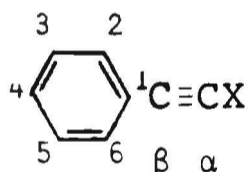
$E_x \cdot E_y$ wg skali MULLIKENÁ-JAFFE

Rys. 28. Korelacja stałych sprzężenia $^1J_{C \equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników, $E_x E_y$; wartości $E_x E_y$ wg skali Mulliken'a-Jaffe

4.6. Pozostałe stałe sprzężenia J_{CC} oraz J_{CX} w badanych związkach

Przedstawiając wyniki otrzymane w niniejszej pracy /rozd. 4.1/ zaznaczyłam, że oprócz stałych $^1J_{C\equiv C}$, zostały wyznaczone również inne stałe sprzężenia węgiel-węgiel $/J_{CC}/$ oraz węgiel-heteroatom $/J_{CX}$, $X = Si, Se, Te, Sn, P, H/$ występujące w badanych związkach. Dokładna analiza tych danych przekracza ramy niniejszej pracy. Celowe jednak wydało mi się zamieszczenie wyznaczonych stałych J_{CC} i J_{CX} /w przeważającej większości są to wartości nowe, nieopublikowane w literaturze/ oraz podanie najważniejszych wniosków wynikających z ich analizy.

A. Stałe sprzężenia J_{CC} w pochodnych fenyloacetyleny:



$X = Cl, Br, I, SMe, SeMe, TeMe,$
 $NEt_2, PPh_2, P/n-Bu/2, Me, Et,$
 $SiMe_3$

W Tabeli 25 zamieszczono stałe sprzężenia J_{CC} przez jedno wiązanie:

$$^1J_{C_{sp}/\beta/C_{ar}/1/}$$

$$^1J_{C/1/C/2/}$$

$$^1J_{C/2/C/3/}$$

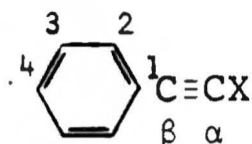
$$^1J_{C/3/C/4/}$$

stałe w pierścieniu fenylowym

$^1J_{C_{sp}/\alpha/C/1' /}, ^1J_{C/1'/C/2' /}$ gdzie $C/1' /, C/2' /$ oznaczają atomy węgla grupy alkilowej podstawnika X

Tabela 25. Stałe sprzężenia $^1J_{CC}$ /w Hz/ w pochodnych

fenyloacetyleny



Nr zw.	X	$^1J_{C_{sp}/\beta/C_{ar}/1/}$	$^1J_{C/1/C/2/}$	$^1J_{C/2/C/3/}$	$^1J_{C/3/C/4/}$
1	Cl	93.7	59.4	56.8	-
3	Br	92.0	59.4	56.8	-
6	I	89.5	59.2	56.6	-
5	SCH ₃	91.2	59.0	56.7	55.8
8	SeCH ₃	89.7	59.1	56.7	56.0
10	TeCH ₃	87.2	58.9	56.5	-
2	$\begin{matrix} 1' & 2' \\ N/CH_2CH_3/2 \end{matrix}$ a/	95.8	58.7	56.8	55.7
9	$\begin{matrix} 2' \\ P/ \text{C}_6\text{H}_4 / 2 \end{matrix}$ b/	86.8	58.8	-	-
11	P/n-C ₄ H ₉ /2	87.4	58.9	56.6	-
33	$\begin{matrix} 1' \\ CH_3 \end{matrix}$ c/	91.2	59.0	56.6	55.7
7	$\begin{matrix} 1' & 2' \\ CH_2CH_3 \end{matrix}$ d/	90.9	59.0	56.6	55.7
12	Si/CH ₃ /3	84.5	59.0	56.8	56.7

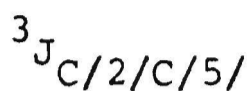
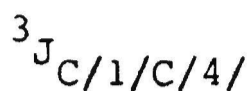
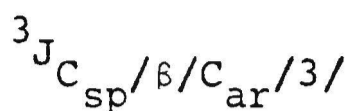
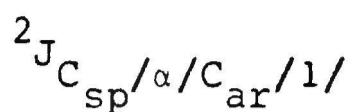
a/ $^1J_{C/1'/C/2'}$ 37.0Hz

b/ $^1J_{C/1'/C/2'}$ 55.7Hz

c/ $^1J_{C_{sp}/\alpha/C/1'}$ 68.9Hz

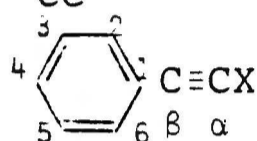
d/ $^1J_{C_{sp}/\alpha/C/1'}$ 67.4Hz

W Tabeli 26 zamieszczone zostały stałe J_{CC} przez więcej niż jedno wiązanie:



stałe w pierścieniu fenylowym

Tabela 26. Stałe sprzężenia ${}^2J_{CC}$ oraz ${}^3J_{CC}$ /w Hz/ w pochodnych fenylacetyleny

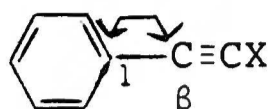


Nr zw.	X	${}^2J_{C_{sp}/\alpha/C_{ar}/1/}$	${}^3J_{C_{sp}/\beta/C_{ar}/3/}$	${}^3J_{C/1/c/4/}$	${}^3J_{C/2/C/5/}$
1	Cl	14.9	5.8	10.6	-
3	Br	13.6	-	-	-
6	I	11.6	5.6	10.5	-
5	${}^{1'}SCH_3$ a/	13.0	5.6	10.5	8.7
8	${}^{1'}SeCH_3$ b/	12.7	5.6	10.5	8.7
10	$TeCH_3$	10.0	-	10.4	8.7
2	$N/CH_2CH_3/2$	16.1	-	10.3	8.7
33	${}^{1'}CH_3$ c/	13.6	5.5	10.4	8.7
7	${}^{1'}CH_2CH_3$ d/	13.2	5.5	10.4	8.7
12	${}^{1'}Si/CH_3/3$ f/	13.8	5.3	10.6	8.7

${}^2J_{C_{sp}/\alpha/C/1'/}$ 2.8 Hz b/ ${}^2J_{C_{sp}/\alpha/C/1'/}$ 2.7 Hz c/ ${}^2J_{C_{sp}/\beta/C/1'/}$ 11.9 Hz
 ${}^2J_{C_{sp}/\beta/C/1'/}$ 11.3 Hz f/ ${}^2J_{C_{sp}/\alpha/C/1'/}$ 5.4 Hz
<http://rcin.org.pl>


Analiza danych przedstawionych w Tabelach 25 i 26 pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

ad. Stałe ${}^1J_{C_{sp}/\beta/C_{ar}/1/}$



Obserwuje się wyraźnie wpływ elektroujemności podstawników X w obrębie poszczególnych grup układu okresowego. Elektroujemność E_X nie jest jednak jedynym parametrem wpływającym na te stałe, o czym świadczy porównanie wartości ${}^1J_{C_{sp}/\beta/C_{ar}/1/}$ w pochodnych: aminowej /2; 95.8 Hz/ i chlorowej /1; 93.7 Hz/. Obserwowany zakres zmian stałych ${}^1J_{C_{sp}/\beta/C_{ar}/1/}$ powodowany przez podstawniki nie jest duży: od 95.8 Hz dla $X=NEt_2$ /2/ do 84.5 Hz dla $X=SiMe_3$ /12/ tj. 11.3 Hz.

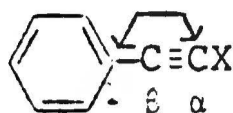
ad. Stałe J_{CC} w pierścieniu fenylowym

Z danych przedstawionych w Tabelach 25 i 26 wynika, że stałe sprzężenia spinowo-spinowego pomiędzy atomami węgla pierścienia aromatycznego w pochodnych  $C\equiv CX$, nie zależą od rodzaju podstawnika X.

Stałe ${}^1J_{C/1/C/2/}$ wahają się w granicach 58.7÷59.4Hz, stałe ${}^1J_{C/2/C/3/}$ 56.5÷56.8Hz, zaś stałe ${}^2J_{C/3/C/4/}$ 55.7÷56.7Hz. Wartości tych stałych zmniejszają się więc w nieznacznym stopniu wraz ze wzrostem odległości od wiązania $C\equiv C$.

Nie obserwuje się stałych sprzężenia przez dwa wiązania, ${}^2J_{CC}$, natomiast stałe przez trzy wiązania wynoszą odpowiednio: ${}^3J_{C/1/C/4/}$ ok. 10.5Hz, ${}^3J_{C/2/C/5/}$ ok. 8.7Hz.

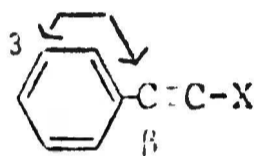
ad. Stała ${}^2J_{C_{sp}/\alpha/C_{ar}/1/}$



Wpływ podstawników na stałe sprzężenia pomiędzy węglem acetylenowym α a węglem C/1/ pierścienia aromatycznego ${}^2J_{CC}$ jest analogiczny jak na stałe ${}^1J_{C_{sp}/\beta/C_{ar}/1/}$. Zaznacza się wpływ elektroujemności podstawnika X, ale nie jest on tak jednoznaczny jak w przypadku stałych ${}^1J_{C\equiv C}$.

Największą wartość ${}^2J_{C_{sp}/\alpha/C_{ar}/1/}$ obserwuje się dla X=NEt₂ /2; 16.1Hz/, dla X=Cl /1/ stała ta wynosi 14.9Hz, dla X=SiMe₃ /12/ 13.8Hz a dla X=TeMe /10/ 10.0Hz /najmniejsza/, zakres zmian wynosi więc ok. 6Hz.

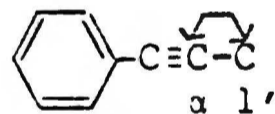
ad. Stała ${}^3J_{C_{sp}/\beta/C_{ar}/3/}$



Stałe te zmieniają się w niewielkim zakresie:

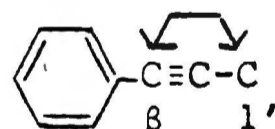
5.3÷5.8Hz

ad. Stała ${}^1J_{C_{sp}/\alpha/C/1'}$



Dla X=Me /33/ stała ta wynosi 68.9Hz, a dla X=Et /7/ 67.4Hz.

ad. Stała ${}^2J_{C_{sp}/\beta/C/1'}$

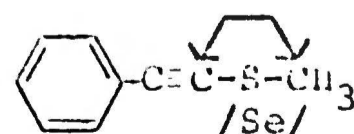


Dla X=Me /33/ stała ta ma wartość 11.9Hz, a dla X=Et /7/ 11.3Hz

ad. Stała ${}^1J_{C/1'/C/2'}$ w grupie N/CH₂-CH₃/₂ /związek 2/.

Stała ta ma typową wartość dla ${}^1J_{CC}$ przez pojedyncze wiązanie 37.0Hz.

ad. Stała ${}^2J_{C_{sp}/\alpha/C/1'}$



Stałe te mają niewielkie wartości: 2.8Hz dla X=SMe /5/, 2.7Hz dla X=SeMe /8/ oraz 5.4Hz dla X=SiMe₃ /12/.

B. Stałe sprzężenia J_{CSe} oraz J_{CTe} w pochodnych fenyloacetyleny



Dotychczas opublikowano w literaturze stosunkowo niewiele wartości stałych sprzężenia węgiel-selen oraz węgiel-tellur, zwłaszcza rzadkie są stałe $J_{C-^{123}Te}$ ze względu na niską naturalną zawartość izotopu ^{123}Te /0.87%, podczas gdy ^{77}Se 7.6%, ^{125}Te 7.0%/^{75,76/}.

W Tabeli 27 zamieszczone zostały następujące stałe sprzężenia:

$$^1J_{C_{sp}/\alpha/M}, \quad ^2J_{C_{sp}/\epsilon/M}, \quad ^3J_{C_{ar}/1/M}, \quad ^4J_{C_{ar}/2/M} \text{ oraz } ^1J_{C/1'}/M.$$

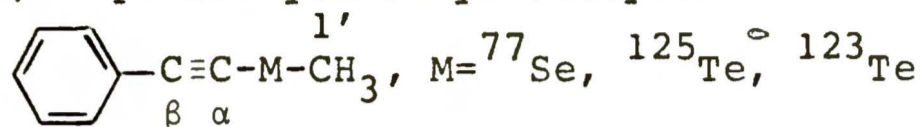
Oprócz stałych $^nJ_{CM}$ podano także ich zredukowane wartości K, umożliwiające porównywanie sprzężeń spinowo-spinowych pomiędzy różnymi jądrami. Ujemny znak stałych $^1J_{CSe}$, a dodatni $^2J_{CSe}$ przyjęto na podstawie danych literaturowych^{76/}. Dla sprzężeń węgiel-tellur stałe K mają znak ujemny ze względu na ujemne wartości współczynników żyromagnetycznych jąder ^{125}Te i ^{123}Te ^{76/}.

Analiza danych zamieszczonych w Tabeli 27 pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

1. Stałe sprzężenia węgiel-tellur mają wyższe wartości niż stałe węgiel-selen; $^nJ_{C-^{125}Te}$ oraz $^nJ_{C-^{123}Te}$ są ok. 3.5-2 razy większe niż stałe $^nJ_{C-^{77}Se}$, zaś zredukowane wartości K są 2-1.5 razy większe dla sprzężeń C-Te niż dla C-Se. Podobne zależności istnieją dla innych opublikowanych w literaturze^{76/} stałych sprzężenia węgiel-tellur oraz węgiel-selen.

Tabela 27. Stałe sprzężenia węgiel-selen i węgiel-tellur

/w Hz/ w pochodnych fenyloacetylenu



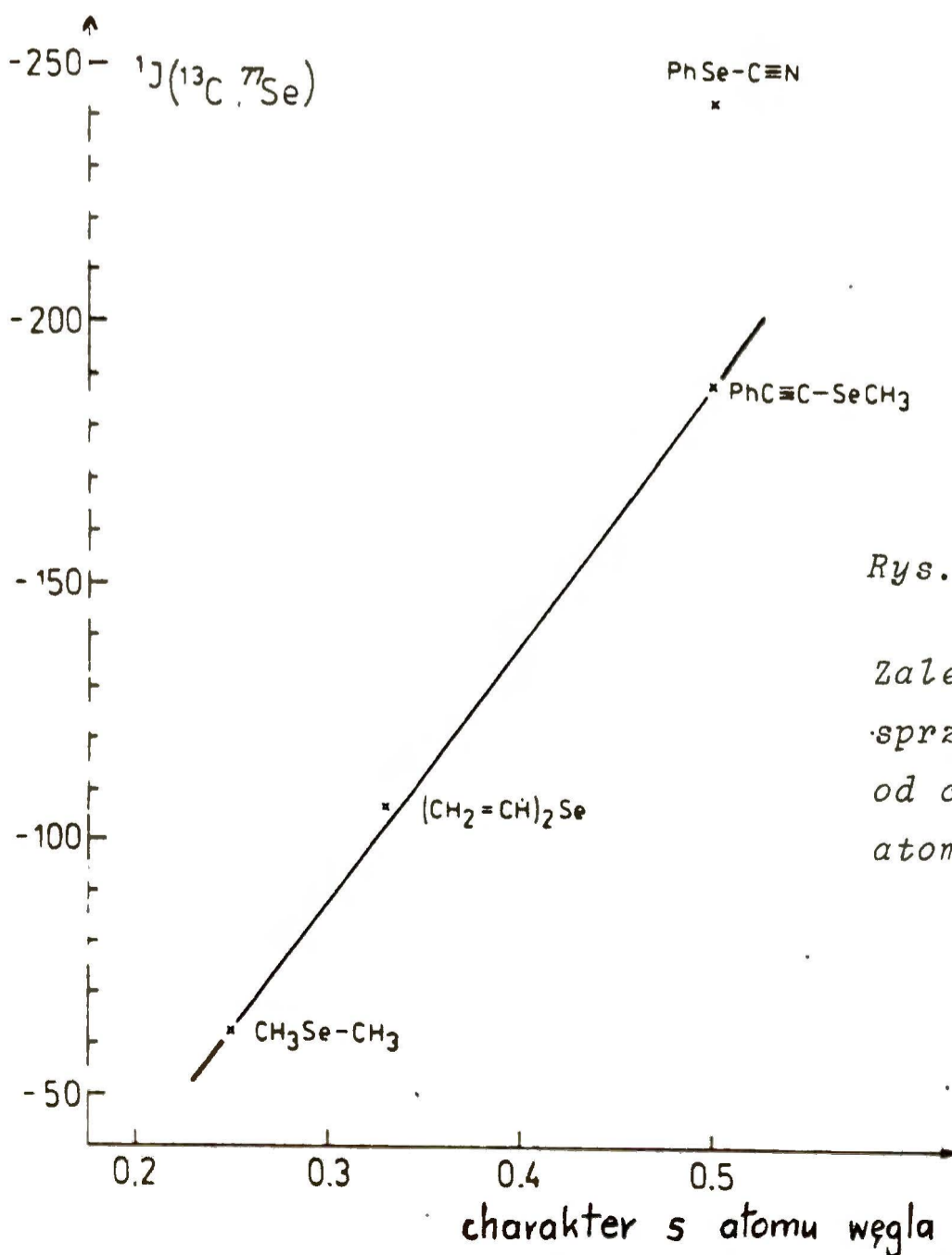
oraz ich zredukowane wartości K /w $10^{-20} \text{NA}^{-2} \text{m}^{-3}$ /.

J/K	${}^{77}\text{Se}$	${}^{125}\text{Te}$	${}^{123}\text{Te}$
${}^1\text{J}_{\text{C}_{\text{sp}}/\alpha/\text{M}}$	-187.4	550.9	456.9
K	-32.5	-57.3	-57.3
${}^2\text{J}_{\text{C}_{\text{sp}}/\beta/\text{M}}$	35.0	114.1	94.6
K	6.1	-12.0	-12.0
${}^3\text{J}_{\text{C}_{\text{ar}}/1/\text{M}}$	-	6.6	5.6
K	-	-0.7	-0.7
${}^4\text{J}_{\text{C}_{\text{ar}}/2/\text{M}}$	-	3.4	-
K	-	-0.3	-
${}^1\text{J}_{\text{C}/1'/\text{M}}$	-57.6	151.6	125.8
	-10.0	-15.9	-15.9

2. Warto zaznaczyć, że ogólnie duże wartości stałych sprzężenia węgiel-tellur pozwalają zaobserwować stałe przez trzy, a nawet cztery wiązania: ${}^3J_{C_{ar}/1/}^{125Te}$ 6.6Hz, ${}^3J_{C_{ar}/1/}^{123Te}$ 5.6Hz oraz ${}^4J_{C_{ar}/2/}^{125Te}$ 3.4Hz.

3. Stała ${}^1J_{C_{sp}/\alpha/}^{125Te}$ /550.9Hz/ leży w zakresie typowym dla stałych sprzężenia pomiędzy węglem acetylenowym sp i tellurem ${}^{77}/$. Natomiast stała ${}^1J_{C_{sp}/\alpha/}^{77Se}$ /-187.4Hz/ jest pierwszą stałą wyznaczoną pomiędzy selenem a acetylenowym atomem węgla. Dotychczas znana była stała ${}^1J_{C_{sp}}^{77Se}$ jedynie w $PhSe-C\equiv N$ /-242.0Hz ${}^{78}/$ /.

4. Na rys. 29 przedstawiono zależność wartości ${}^1J_{C-77Se}$ w związkach CH_3SeCH_3 /-62.0Hz ${}^{78}/$ /, $(CH_2=CH)_2Se$ /-106.3Hz ${}^{78}/$ / oraz $PhC\equiv CSeCH_3$ /8/ od charakteru s atomu węgla.

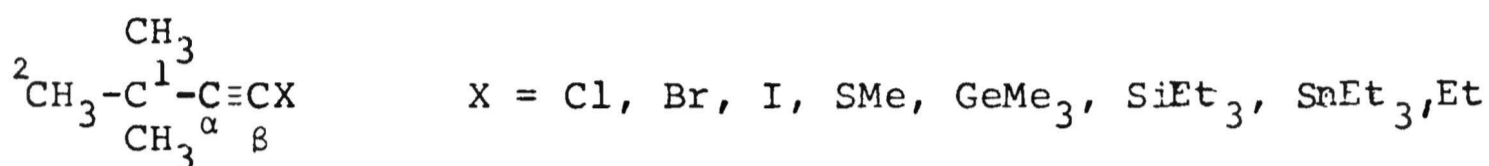


Rys. 29.

Zależność stałych sprzężenia ${}^1J_{13C77Se}$ od charakteru s atomu węgla

Z wykresu wynika, że stałe sprzężenia pomiędzy węglem ^{13}C i selenem ^{77}Se zależą w sposób liniowy od hybrydyzacji atomów węgla. Analogiczna zależność była wcześniej znana dla pochodnych tellurowych ^{77}Tl .

C. Stałe sprzężenia J_{CC} w pochodnych t-butyloacetyleny



W Tabeli 28 zamieszczono następujące sprzężenia:

$${}^1J_{\text{C}_{sp}/\beta/\text{C}/1/}$$

$${}^2J_{\text{C}_{sp}/\alpha/\text{C}/1/}$$

$${}^1J_{\text{C}/1/\text{C}/2/}$$

Tabela 28. Stałe sprzężenia J_{CC} /w Hz/ w pochodnych t-butyloacetyleny ${}^2\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\alpha}{\text{C}}^1-\overset{\beta}{\text{C}}\equiv\text{CX}$

Nr zw.	X	${}^1J_{\text{C}_{sp}/\beta/\text{C}/1/}$	${}^2J_{\text{C}_{sp}/\alpha/\text{C}/1/}$	${}^1J_{\text{C}/1/\text{C}/2/}$
13	Cl	68.5	11.8	35.5
14	Br	67.0	10.6	35.4
17	I	65.1	9.0	35.3
15	$\overset{1'}{\text{SCH}_3}$ a/	67.1	10.3	35.5
16	C_2H_5 $^{79}/$	68.2	10.8	35.5
18	$\text{Ge}/\text{CH}_3/3$ $^{79}/$	62.5	7.6	35.4
19	$\text{Si}/\text{C}_2\text{H}_5/3$ $^{79}/$	61.8	7.4	35.4
20	$\text{Sn}/\text{C}_2\text{H}_5/3$ $^{79}/$	61.4	-	35.4

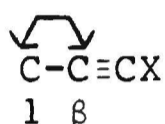
a/ ${}^2J_{\text{C}_{sp}/\alpha/\text{C}/1/}$

2.8 Hz

Stałe sprzężenia w pochodnych: chlorowej /13/, bromowej /14/, jodowej /17/ oraz siarkowej /15/ zostały wyznaczone w ramach niniejszej pracy, natomiast J_{CC} w pochodnych: etylowej /16/, germylowej /18/, silylowej /19/ oraz stannyłowej /20/ załączono na podstawie danych literaturowych^{79/}.

Analiza wartości J_{CC} przedstawionych w Tabeli 28 pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

ad. Stałe ${}^1J_{C_{sp}/\beta/C/1/}$

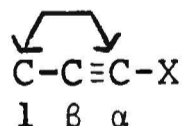


Wartości stałych obniżają się wraz ze zmniejszaniem się elektroujemności podstawnika X w obrębie poszczególnych grup układu okresowego. Dla podstawników z grupy VII ${}^1J_{C_{sp}/\beta/C/1/}$ kształtują się następująco: 68.5Hz dla X=Cl /13/, 67,0Hz dla X=Br /14/, 65.1Hz dla X=I /17/, a dla podstawników z grupy IV zmieniają się od 68.2Hz dla X=Et /16/ do 61.4Hz dla X=SnEt₃ /20/.

Całkowity obserwowany zakres zmian wartości

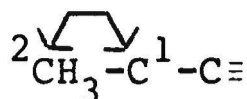
${}^1J_{C_{sp}/\beta/C/1/}$ powodowany przez podstawniki X wynosi 7.1Hz.

ad. Stałe ${}^2J_{C_{sp}/\alpha/C/1/}$



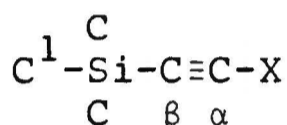
Stałe te, podobnie jak stałe ${}^1J_{C_{sp}/\beta/C/1/}$, zmniejszają się wraz z obniżaniem się elektroujemności podstawnika X w ramach poszczególnych grup układu okresowego. Obserwowany zakres zmian stałych ${}^2J_{C_{sp}/\alpha/C/1/}$ pod wpływem podstawników wynosi 4.4Hz: od 11.8Hz dla X=Cl /13/ do 7.4Hz dla X=SiEt₃/19/.

ad. Stałe ${}^1J_{C/1/C/2/}$



Wielkość stałej sprzężenia pomiędzy atomami węgla grupy t-butyłowej nie zależy od podstawnika X. Wynosi ona ok. 35.4Hz, jest to typowa wartość dla stałej sprzężenia ${}^1J_{C_{sp^3}-C_{sp^3}}$.

D. Stałe sprzężenia J_{CSi} , J_{CC} oraz J_{CSn} w pochodnych trialkilosiłiloacetyleny



X = Cl, Br, I, OMe, SMe,

Ph, t-Bu, SiEt₃, SnMe₃

W Tabeli 29 zamieszczono następujące stałe sprzężenia:

$${}^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$$

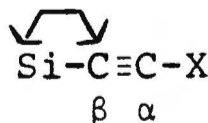
$${}^2J_{C_{sp}/\alpha/Si}$$

$${}^1J_{C/1/Si}$$

$${}^2J_{C/1/C_{sp}/\beta/}$$

Analiza danych przedstawionych w Tabeli 29 pozwala na wywniesienie następujących wniosków:

ad. Stałe ${}^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$



1. Dla podstawników X zawierających atomy wiążące z VII i VI grupy układu okresowego powyższe stałe zmniejszają się wraz z obniżaniem się elektroujemności E_X w obrębie poszczególnych grup. Dla X=Cl /22/, Br /23/ oraz I /26/

wartości $^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$ kształtują się następująco: 84.0Hz, 81.6Hz oraz 78.4Hz.

Tabela 29. Stałe sprzężenia węgiel-krzem: $^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$, $^2J_{C_{sp}/\alpha/Si}$, $^1J_{C/l/Si}$ oraz $^2J_{C/l/C_{sp}/\beta/}$ /w Hz/ w pochodnych acetylenu $R_3SiC\equiv CX$; $R=CH_3$, CH_2CH_3
 $\beta \quad \alpha$

Nr	Związek	$^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$	$^2J_{C_{sp}/\alpha/Si}$	$^1J_{C/l/Si}$	$^2J_{C/l/C_{sp}/\beta/}$
22	$/CH_3/3SiC\equiv CCl$	84.0	17.1	56.8	5.6
23	$/CH_3/3SiC\equiv CBr$	81.6	15.5	56.6	5.5
26	$/CH_3/SiC\equiv CI$	78.4	13.2	56.3	5.4
21	$/CH_3/3SiC\equiv COCH_3$	95.6	21.2	56.4	5.4
24	$/CH_3/3SiC\equiv CSCH_3^{1'}$ a/	83.9	15.9	56.2	5.4
12	$/CH_3/3SiC\equiv CC_6H_5$	84.5 ^{c/}	16.4 ^{d/}	56.3	5.4
25	$/CH_3/3SiC\equiv C/t-C_4H_9/^{79/}$	88.2	16.7	56.2	5.4
19	$/C_2H_5/3SiC\equiv C/t-C_4H_9/^{79/}$	84.7	14.7	56.4	4.9
28	$/C_2H_5/3SiC\equiv CSi/C_2H_5/3^{14/}$	74.8	11.5	56.0	-
29	$/CH_3/3SiC\equiv CSn/CH_3/3^b/$	79.0	11.6	55.8	5.1

a/ $^2J_{C_{sp}/\alpha/C/l'}$ 2.6Hz

b/ $^1J_{C_{sp}/\alpha/^{119}Sn}$ 419.2Hz, $^1J_{C_{sp}/\alpha/^{117}Sn}$ 400.6Hz,

$^2J_{C_{sp}/\beta/^{119}Sn}$ 68.1Hz, $^2J_{C_{sp}/\beta/^{117}Sn}$ 65.1Hz

$^1J_{C/l/^{119}Sn}$ 402.9Hz, $^1J_{C/l/^{117}Sn}$ 385.1Hz

$^2J_{C_{sp}/\alpha/C/l'}$ 5.2Hz

c/ 83.6Hz lit.^{69/}

d/ 16.1Hz lit.^{69/}

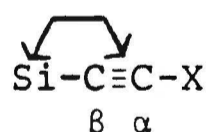
Z kolei dla X=OMe /21/ i SMe /24/ stałe te wynoszą odpowiednio: 95.6Hz i 83.9Hz.

2. W grupie pochodnych z atomami wiążącymi z IV grupy układu okresowego nie obserwuje się jednoznacznej korelacji między stałymi $^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$ a elektroujemnością E_X , np. wartość stałej w $Me_3Si-C\equiv CPh$ /12/ 84.5Hz jest mniejsza niż w $Me_3Si-C\equiv Ct-Bu$ /25/ 88.2Hz, chociaż $E_{Ph} 2.75 > E_{t-Bu} 2.55$. Z kolei w pochodnych: $Et_3Si-C\equiv Ct-Bu$ /19; 84.7Hz/ i $Et_3Si-C\equiv CSiEt_3$ /28; 74.8Hz/ oraz w $Me_3Si-C\equiv Ct-Bu$ /25; 88.2Hz/ i $Me_3Si-C\equiv CSnMe_3$ /29; 79.0Hz/ kierunek obniżania się wartości $^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$ odpowiada zmniejszaniu się E_X .

3. Zwraca uwagę stosunkowo duży wpływ podstawników alkilowych związanych z atomami krzemu na wartość stałej $^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$, np. w $Me_3Si-C\equiv Ct-Bu$ /25/ stała ta jest o 3.5Hz większa niż w $Et_3Si-C\equiv Ct-Bu$ /19/.

4. Obserwowany zakres zmian stałych $^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$ wynosi 20.8Hz: od 74.8Hz dla X=SiEt₃/28/ do 95.6Hz dla X=OMe /21/.

ad. Stałe $^2J_{C_{sp}/\alpha/Si}$



Zależność stałych $^2J_{C_{sp}/\alpha/Si}$ od elektroujemności podstawnika X jest analogiczna jak omówionych powyżej stałych $^1J_{C_{sp}/\beta/Si}$.

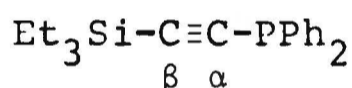
Obserwuje się zależność od E_X dla podstawników zawierających atomy wiążące z VII i VI grupy, natomiast brak jest korelacji dla atomów z grupy IV.

${}^1J_{C_{sp}/\beta/H^a}$	264.3Hz	${}^1J_{C/1/H^b}$	148.7Hz
${}^2J_{C_{sp}/\alpha/H^a}$	59.2Hz		
${}^3J_{C_{sp}/\alpha/H^b}$	4.5Hz		
${}^4J_{C/1/H^a}$	1.7Hz		

Na przykładzie wartości J_{CH} w metoksyacetylenie widać wyraźnie zależność stałych sprzężenia węgiel-wodór od hybrydyzacji atomu węgla^{80/}: ${}^1J_{C_{sp}H}$ /264.3Hz/ jest 1.8 razy większa od ${}^1J_{C_{sp^3}H}$ /148.7Hz/.

Warto też zauważyć, że ogólnie duże wartości stałych J_{CH} umożliwiają zaobserwowanie sprzężeń węgiel-wodór przez trzy, a nawet cztery wiązania.

- /difenylfosfino/trietylosililoacetylen /27/



${}^1J_{C_{sp}/\alpha/P}$	12.6Hz
${}^2J_{C_{sp}/\beta/P}$	2.8Hz

Podane wartości leżą w zakresie typowym dla stałych J_{CP} ^{10/}.

5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1. Pomiary NMR¹³C

Widma związków o naturalnej zawartości węgla ¹³C zostały wykonane na spektrometrze Varian XL-200 pracującym techniką PFT, przy użyciu częstotliwości 50.29MHz. Próbki analizowano w postaci czystych cieczy lub jako 50-80% roztwory w CCl₄, w kilku przypadkach wykonano pomiary dla ok. 60% roztworów w THF - d₈. Częstotliwość pola stabilizowano względem sygnału deuteru cykloheksanu - d₁₂ lub tetrahydrofuranu - d₈. Widma odsprzęgnięto od protonów. Pomiary wykonywano w probówce o średnicy 10 mm; temperatura pomiaru /w sondzie/ wynosiła 22°C; czas akwizycji 5-6.5s, kąt odchylenia impulsu 20-30°, liczba rejestracji 3000-10000, co odpowiada 4-14 h czasu pomiarowego.

Widma związków znaczonych węglem ¹³C wykonano przy użyciu następujących aparatów:

- 1-lito-2-trietylosililo-/1,2-di¹³C/acetylen na spektrometrze Joel SX-60 /przy częstotliwości 15.09MHz/; próbka w postaci ok. 40% roztworu w THF z dodatkiem C₆D₁₂; temperatura pomiaru pokojowa, 45°C i 50°C.

- 1-difenylofosfino-2-trietylosililo-/1,2-di¹³C/acetylen na spektrometrze Bruker WP-100 SY /przy częstotliwości 25.14MHz/; próbka patrz synteza związku str. 168

- 1-heptylo-2-trimetylosililo-/1,2-di¹³C/acetylen oraz 1-heptylo-/1,2-di¹³C/acetylen na spektrometrze Varian CFT-20 /przy częstotliwości 20.12MHz/; próbki patrz synteza związków str. 169-170.

Rejestrowano widma odsprężnięte od protonów; częstotliwość pola stabilizowano względem sygnału deuteru cykloheksanu d_{12} .

5.2. Analiza związków

Widma IR wykonano na spektrometrze Beckman IR 4240. Rejestrowano widma czystych związków w postaci filmów kapilarnych, a w przypadku $\text{PhC}\equiv\text{CPh}_2$ /9/ roztwór w CCl_4 .

Widma Ramana rejestrowano na spektrometrze Coderg Type PHO stosując do wzbudzenia linię lasera argonowego o długości fali 4880 \AA . Analizowano czyste związki w szklanych probówkach lub rurkach kapilarnych.

Analizy metodą chromatografii gazowej oraz preparatywne oczyszczanie związków przeprowadzono na aparacie Varian Model 920 stosując kolumnę wypełnioną 10% SE30 na Chromosorbie W; gaz nośny wodór, detektor przewodnościowo-ciepłny.

5.3. Obliczenia INDO FPT

Do obliczeń stałych sprzężenia spinowo-spinowego $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ metodą INDO FPT zastosowano zmodyfikowaną wersję programu Blizzard'a i Santry'ego^{21/} z wartościami $S_{\text{C}}^2/0/ 4.0318 \text{ a.u}$ i $\langle r^{-3} \rangle_e 1.6920 \text{ a.u}$. Standardowa geometria związków pochodzi z monografii Landoldt'a-Börnstein'a^{81/}. Większość obliczeń przeprowadzono przy użyciu systemu komputerowego UNIVAC 1100/83, a niektóre na komputerze CYBER 72.

5.4. Metody otrzymywania związków modelowych.

A. Związki o naturalnej zawartości węgla ¹³C

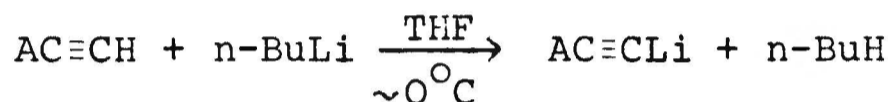
Chloropochodne acetyleny:

1-chloro-2-fenylacetylen /1/

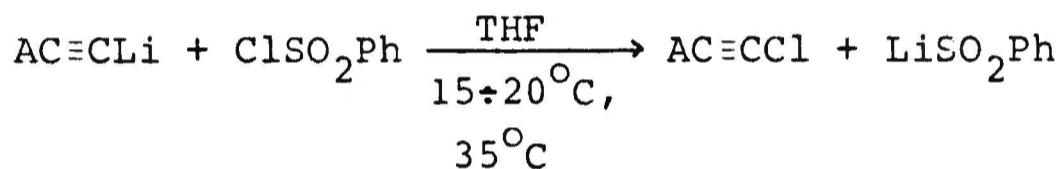
1-chloro-2-t-butyloacetylen /13/

1-chloro-2-trimetylosililoacetylen /22/

Powyższe związki otrzymałam działając chlorkiem benzeno-sulfonylu na odpowiednie pochodne litowe^{74/}:



/A=Ph, t-Bu, Me₃Si/



Bromopochodne acetyleny^{*}

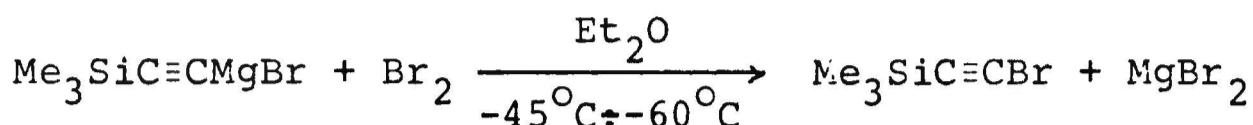
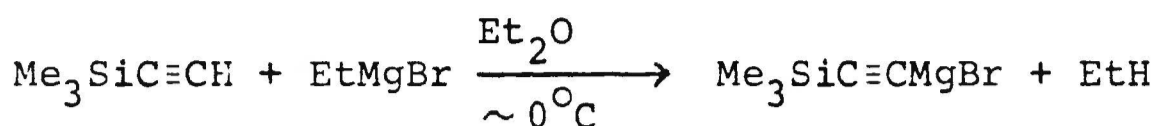
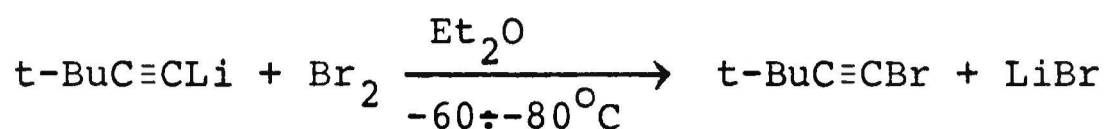
1-bromo-2-t-butyloacetylen /14/

1-bromo-2-trimetylosililoacetylen /23/

Związek /14/ zsyntetyzowałam działając bromem na litową pochodną t-butyloacetyleny^{74/}, związek /23/ działając bromem na pochodną bromomagnezową trimetylosililoacetyleny^{82/}.

Schematy syntez przedstawiono poniżej:

^{*} Bromofenylacetylen otrzymałam od dr A.Kwasta, za co składam Mu serdeczne podziękowanie.



Jodopochodne acetyleny

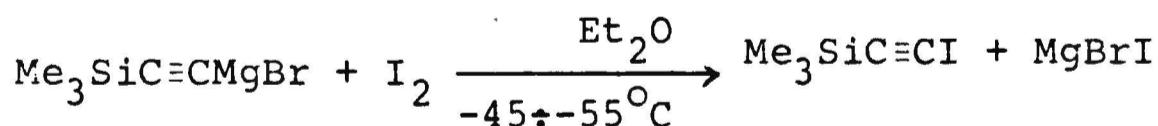
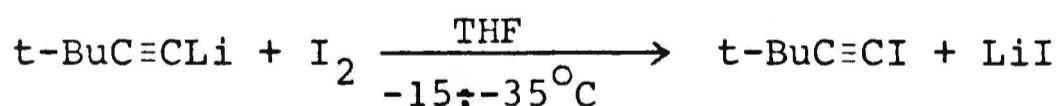
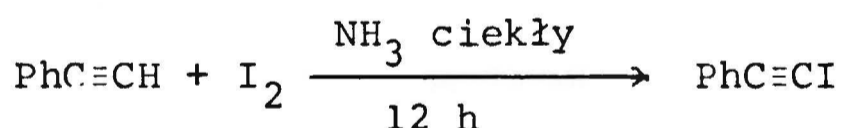
1-jodo-2-fenyloacetylen /6/

1-jodo-2-t-butyloacetylen /17/

1-jodo-2-trimetylosililoacetylen /26/

1-jodo-2-fenyloacetylen otrzymałam przez działanie jodem na fenyloacetylen w ciekłym amoniaku przez ok. 12 h^{73/}. Związek /17/ zsyntetyzowałam w wyniku reakcji jodu z litową pochodną t-butyloacetyleny^{74/}, a związek /26/ działając jodem na pochodną bromomagnezową trimetylosililoacetyleny^{82/}.

Schematy syntez przedstawiono poniżej:



Tioeterowe pochodne fenyloacetyleny

1-metylotio-2-fenyloacetylen /5/

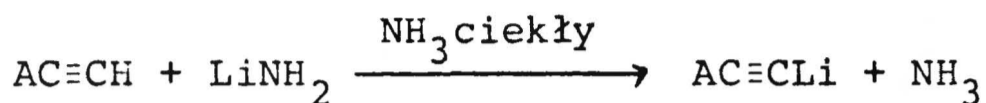
1-metylotio-2-t-butyloacetylen /15/

1-metylotio-2-trimetylosililoacetylen /24/

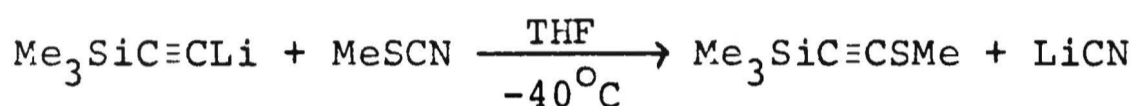
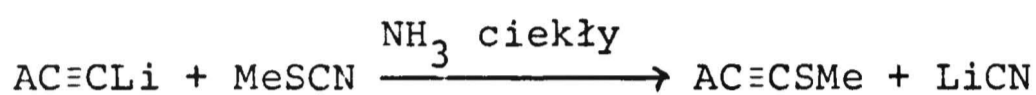
Związki /5/ i /15/ otrzymałam przez działanie tiocyjanianem metylu na odpowiednie pochodne litowe, przygotowane przy

użyciu amidku litowego, w ciekłym amoniaku^{74/}. W przypadku związku /24/ litową pochodną trimetylosililoacetyleny otrzymałam stosując n-BuLi, a reakcję z tiocyjanianem metylu prowadziłam w tetrahydrofuranie w temp. -40°C.

Schematy syntez przedstawiono poniżej:



/A=Ph, t-Bu/

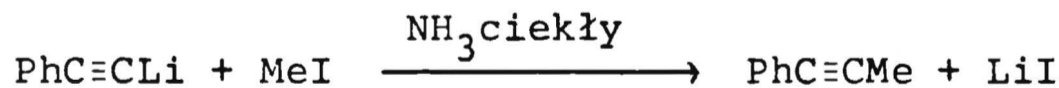
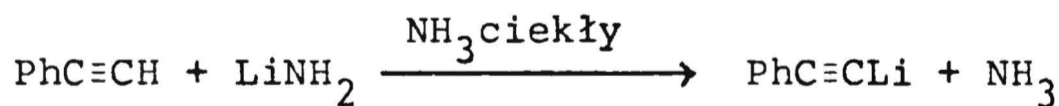


Alkilowe pochodne fenyloacetyleny

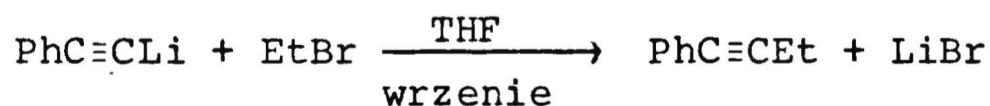
1-metylo-2-fenyloacetylen /33/

1-etylo-2-fenyloacetylen /7/

Do syntezy powyższych związków zastosowałam ogólnie znane metody alkilowania CH kwasów. Związek /33/ otrzymałam działając jodkiem metylu na litową pochodną fenyloacetyleny w ciekłym amoniaku:



Związek /7/ zsyntetyzowałam ogrzewając do wrzenia litową pochodną fenyloacetyleny z bromkiem etylu w tetrahydrofuranie:

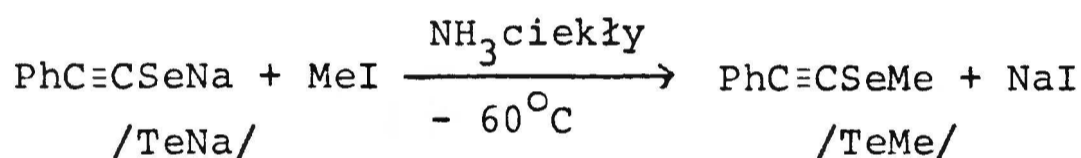
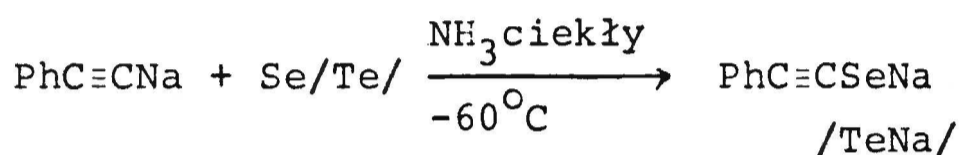
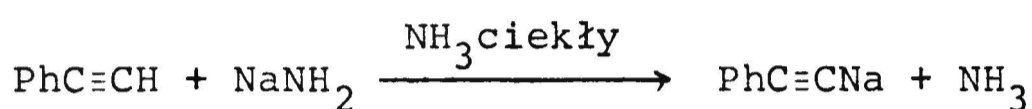


Seleno- i telluropochodne fenyloacetyleny

1-metyloseleno-2-fenyloacetylen /8/

1-metylotelluro-2-fenyloacetylen /10/

Związki te otrzymałam dodając sproszkowany selen bądź tellur do sodowej pochodnej fenyloacetyleny w ciekłym amoniaku i alkilując następnie wytworzony anion przy pomocy jodku metylu^{74/}:

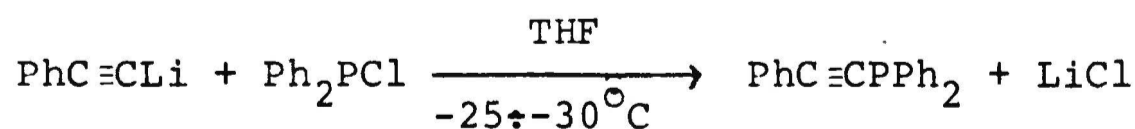
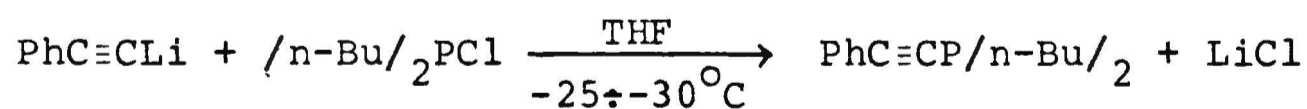


Fosfinowe pochodne fenyloacetyleny

1-dibutylofosfino-2-fenyloacetylen /11/

1-difenylofosfino-2-fenyloacetylen /9/

Powyższe związki otrzymałam działając na litową pochodną fenyloacetyleny, przygotowaną przy użyciu n-BuLi, chlorodibutylofosfiną bądź chlorodifenylofosfiną^{73/}:

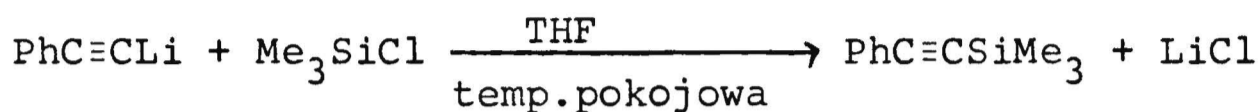


Sililo- i stannylo- pochodne acetyleny

1-trimetylosililo-2-fenyloacetylen /12/

1-trimetylostannylo-2-trimetylosililoacetylen /29/

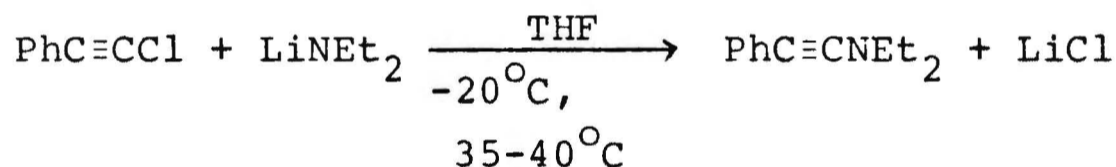
Związki /12/ i /29/ otrzymałam według znanych metod syntezy tego typu pochodnych^{73,74/}. Na odpowiednie pochodne litowe, wytworzone przy użyciu n-BuLi w tetrahydrofuranie, działałam trimetylochlorosilanem bądź trimetylochlorostannanem:



Pochodna aminowa

1-dietyloamino-2-fenylacetylen /2/

Związek powyższy otrzymałam z 1-chloro-2-fenylacetylenem /synteza str. 144/ prowadząc reakcję wymiany z dietyloaminolitem^{74/}:

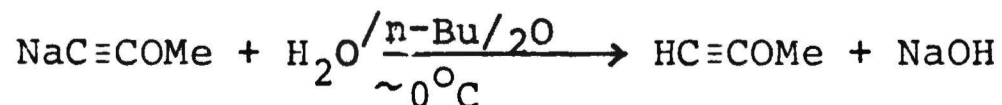
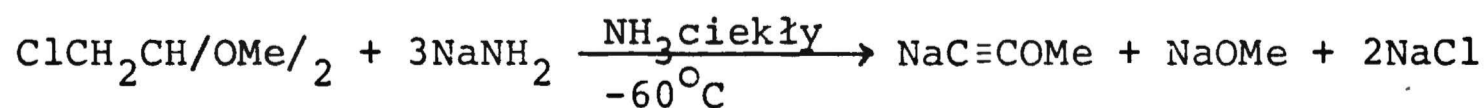


Eterowe pochodne acetyleny

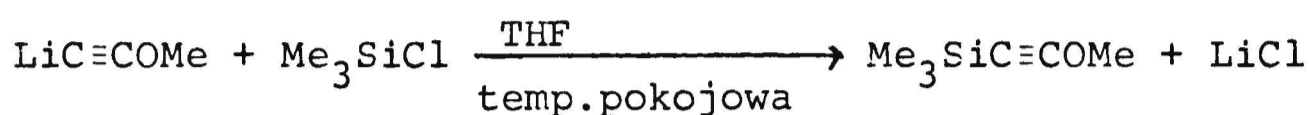
metoksyacetylen /40/

1-metoksy-2-trimetylosililoacetylen /21/

Metoksyacetylen zsyntetyzowałam z acetalu metylowego chloroacetaldehydu w wyniku reakcji eliminacji prowadzonej przy użyciu amidku sodowego w ciekłym amoniaku, rozkładając wodą wytworzoną sodową pochodną metoksyacetyleny^{74/}:



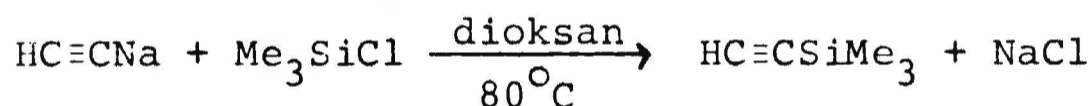
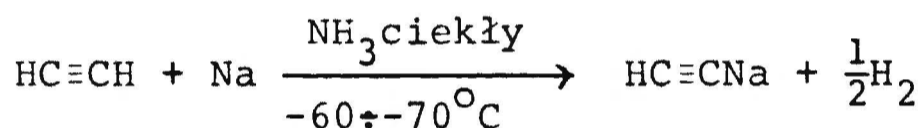
1-metoksy-2-trimetylosililoacetylen otrzymałam działając trimetylochlorosilanem na litową pochodną metoksyacetyleny, wytworzoną przy użyciu n-BuLi:



Związki pomocnicze:

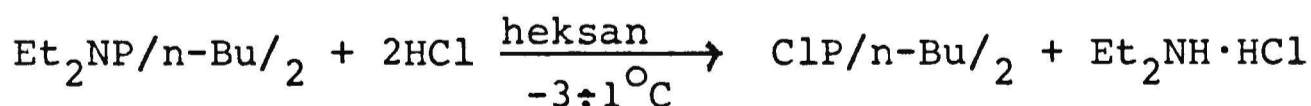
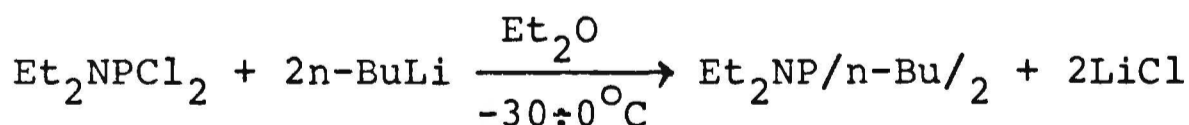
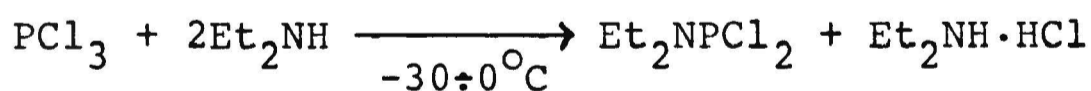
Trimetylosililoacetylen

Powyższy związek syntetyzowałam ogrzewając sodową pochodną acetyleny z trimetylochlorosilanem w dioksanie, w temp. 80°C przez 16 h^{73/}:



Dibutylochlorofosfina

Związek ten otrzymałam zgodnie z następującymi reakcjami^{83,74/}:



B. Związki znaczone izotopem ^{13}C

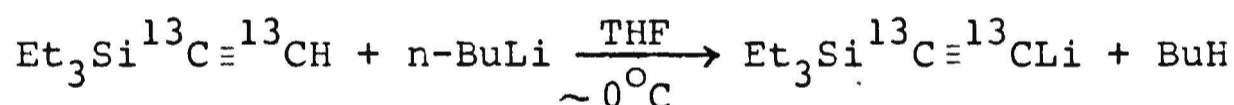
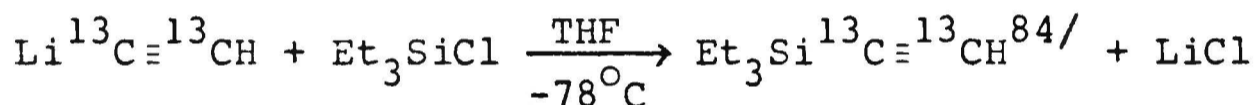
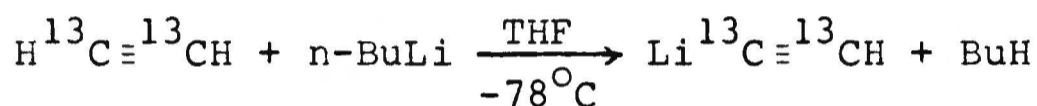
Otrzymywanie związków znaczonych jest znacznie trudniejsze niż typowa synteza laboratoryjna. Ze względu

na wysoką cenę odczynników znaczonego węglem ^{13}C dysponuje się małymi ilościami związków wyjściowych /zwykle 100-400 mg/. Dla przykładu podam, że 100 mg /1,2-di ^{13}C / acetylen kosztuje obecnie ok. 200 dolarów. Wszystkie etapy syntezy muszą być wykonane w skali półmikro- i starannie opracowane przy użyciu związków nieznaczonych.

W ramach pracy otrzymałam następujące związki znaczone węglem ^{13}C :

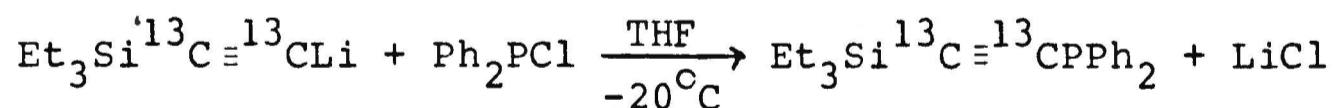
a/ 1-lito-2-trietylosililo-/1,2-di ^{13}C /acetylen /30/

schemat syntezy:



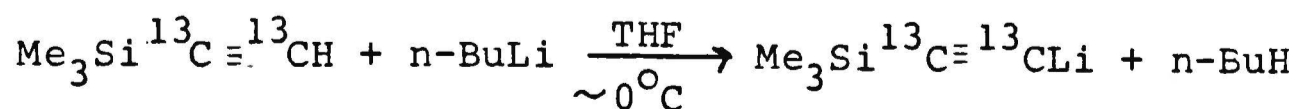
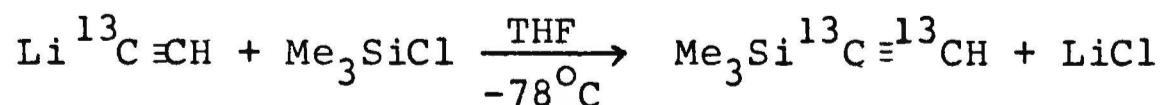
b/ 1-difenylofosfino-2-trietylosililo-/1,2-di ^{13}C /acetylen/27/

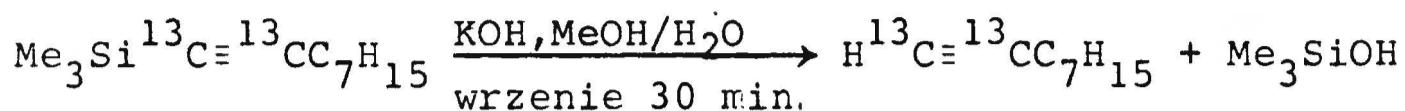
schemat syntezy:



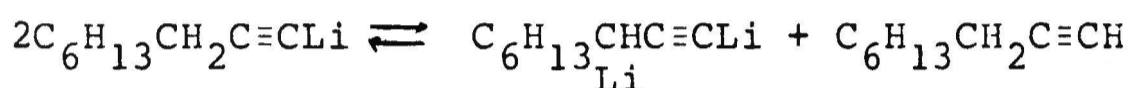
/synteza podana powyżej/

c/ n-heptylo-/1,2-di ^{13}C /acetylen





n-Heptylo-/1,2di¹³C/acetylen został otrzymany w celu wyznaczenia stałej ¹J_{C≡C} w jego litowej pochodnej. Jednak stałej tej nie udało się zmierzyć, prawdopodobnie ze względu na przegrupowanie, któremu ulega litowa pochodna:



5.5. Syntezy

A. Związki o naturalnej zawartości węgla ¹³C

Uwagi ogólne

Wszystkie przeprowadzane syntezy wymagały bezwodnego środowiska reakcji. Aparaturę zabezpieczałam od wilgoci rurką ze środkiem suszącym /najczęściej KOH/ i podczas prowadzenia reakcji przepuszczałam azot osuszony za pomocą KOH lub argon. Pochodne: selenową /8/, tellurową /10/, aminową /2/ oraz fosfinowe /9/, /11/ wyodrębniałam w atmosferze argonu. Rozpuszczalniki używane do syntez przygotowywałam w następujący sposób: amoniak osuszałam stosując płuczkę z KOH; tetrahydrofuran /THF/ był suszony wstępnie nad KOH, a bezpośrednio przed reakcją świeżo destylowany znad LiAlH₄; eter etylowy /eter/ był suszony przez destylację znad stęż. H₂SO₄

i przechowywany nad sodem; dioksan suszony był wstępnie nad KOH, a następnie nad sodem.

Molowe stężenie ok. 15% roztworu n-BuLi w heksanie, używanego do syntez, oznaczałam za pomocą miareczkowania kwasem difenylooctowym; wynosiło ono najczęściej 1.44.

Do ekstrakcji związków stosowałam eter etylowy lub heksan. Ekstrakty suszyłam za pomocą bezw. $MgSO_4$ lub bezw. Na_2SO_4 .

1-chloro-2-fenyloacetylen /1/

Do 10.2 g /0.1 mola/ fenyloacetylenu w 80 mL THF dodałam w temp. ok. $0^{\circ}C$ 70 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.1 mola/. Po 10 min. mieszania wprowadziłam 17.6 g /0.1 mola/ chlorku benzenosulfonylu w ciągu 45 min., utrzymując temp. $15\pm 20^{\circ}C$. Mieszaninę reakcyjną ogrzewałam następnie przez 30 min. w temp. $35^{\circ}C$, po czym wylałam do wody z lodem. Po ekstrakcji i wysuszeniu ekstraktu /bez przemywania wodą/ odparowałam rozpuszczalniki przy użyciu wyparki próżniowej, a w wyniku destylacji pozostałości otrzymałam

7.5 g produktu /wyd. 55%/; t.wrz. $72^{\circ}C/15$ mmHg
/lit. t.wrz. $65^{\circ}C/10$ mmHg^{74/}/; $\nu_{C\equiv C}$ /Raman/ 2225 cm^{-1}
/lit. $\nu_{C\equiv C}$ $2223\text{ cm}^{-166/}$ /.

1-chloro-2-t-butyloacetylen /13/

Związek /13/ otrzymałam analogicznie jak 1-chloro-2-fenyloacetylen /1/. Do reakcji użyłam 8.2 g /0.1 mola/ t-butyloacetylenu, 70 mL heksanowego roztworu n-BuLi

/0.1 mola/ , 80 mL THF oraz 17.6 g /0.1 mola/ chlorku benzenosulfonylu. Z ekstraktu eterowego oddestylowałam eter pod normalnym ciśnieniem w zestawie destylacyjnym z deflegmatorem, a heksan i THF przy użyciu kolumny Fischera. Produkt po właściwej destylacji:

t.wrz. 85-90°C /lit. t.wrz. 90-92°C⁸⁵/, 35-39°C /150 mmHg⁶⁶/, zawierał resztki rozpuszczalników. Po odmyciu tetrahydrofuranu wodą, czysty związek wyodrębniłam metodą preparatywnej chromatografii gazowej. Otrzymałam 2.0 g produktu:

$\nu_{C\equiv C}$ /Raman/ 2212 cm⁻¹, 2248 cm⁻¹ /lit. $\nu_{C\equiv C}$ 2207 cm⁻¹, 2243 cm⁻¹ :66/ /.

1-chloro-2-trimetylosililoacetylen /22/

Związek /22/ otrzymałam analogicznie jak 1-chloro-2-fenylacetylen /1/. Do reakcji użyłam 5.9 g /0.06 mola/ trimetylosililoacetyleny, 42 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.06 mola/, 50 mL THF oraz 10.6 g /0.06 mola/ chlorku benzenosulfonylu. Po odparowaniu rozpuszczalników pod normalnym ciśnieniem w zestawie z deflegmatorem i właściwej destylacji otrzymałam 1.5 g związku /wyd. 19%/; t.wrz. 100-101°C /lit. t.wrz. 101.5°C/762 mmHg⁸⁵/; $\nu_{C\equiv C}$ /IR/2140 cm⁻¹ /lit. $\nu_{C\equiv C}$ 2143 cm⁻¹ 86/, 2147 cm⁻¹ 85/ /.

1-bromo-2-t-butyloacetylen /14/

Do 4.6 g /0.06 mola/ t-butyloacetyleny w 60 mL eteru dodałam w temp. ok. 0°C 42 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.06 mola/. Po schłodzeniu mieszaniny do -80°C dodałam porcjami 9.6 g /0.06 mola/ bromu w ciągu 30 min.

utrzymując temp. $-60\pm-80^{\circ}\text{C}$. Występował dość silny efekt egzotermiczny. Po usunięciu łaźni chłodzącej, gdy temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrosła do -40°C , wylałam ją do 120 mL wody. Po ekstrakcji, przemyciu ekstraktu wodą i wysuszeniu, rozpuszczalniki oddestylowałam pod normalnym ciśnieniem. Pozostałość przedestylowałam pod lekko zmniejszonym ciśnieniem otrzymując 5.0 g związku /wyd. 52%/; t. wrz. $35^{\circ}\text{C}/44\text{ mmHg}$ /lit. t.wrz. $70^{\circ}\text{C}/150\text{ mmHg}^{74}/$; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}/\text{IR}/2220\text{ cm}^{-1}$ /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}^{2216\text{ cm}^{-1}}$ $^{73}/$.

1-bromo-2-trimetylosililoacetylen /23/

Do związku Grignard'a otrzymanego z 3.0 g /0.125 mola/ magnezu i 13.6 /0.125 mola/ bromku etylu w 150 mL eteru dodałam w temperaturze pokojowej 12.0 g /0.125 mola/ trimetylosililoacetyleny rozpuszczonego w 50 mL eteru. Mieszanie kontynuowałam przez 2 h, po czym pozostawiłam mieszaninę reakcyjną na 24 h w celu całkowitego przereagowania. Następnego dnia, po dodaniu 100 mL eteru, wprowadziłam porcjami 19.2 g /0.120 mola/ bromu w ciągu 3 h utrzymując temp. $-45\pm-60^{\circ}\text{C}$. Występował silny efekt egzotermiczny. Po dodaniu całej ilości bromu, gdy temperatura mieszaniny wzrosła do 0°C , dodałam 40 mL wody z lodem z dodatkiem tiosiarczanu sodowego. Po ekstrakcji, przemyciu wodą i wysuszeniu ekstraktu, odparowałam rozpuszczalniki w zestawie destylacyjnym z deflegmatorem, a pozostałość przedestylowałam pod lekko zmniejszonym ciśnieniem. Frakcja o t. wrz. $47-55^{\circ}\text{C}/45-50\text{ mmHg}$ /masa 2.5 g/ zawierała 70% właściwego produktu /lit. t.wrz. $48^{\circ}\text{C}/50\text{ mmHg}^{82}/$ i 30% bis/trimetylosililo/acety-

lenu powstałego w wyniku reakcji dysproporcjonowania. Czysty 1-bromo-2-trimetylosililoacetylen wyodrębniłam metodą preparatywnej chromatografii gazowej;

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ /IR/ 2138 cm^{-1} /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2132 cm^{-1} 82/ /.

1-jodo-2-fenylacetylen /6/

Do 250 mL ciekłego amoniaku dodałam 2.9 g /0.0285 mola/ fenylacetyleny oraz 7.2 g /0.0285 mola/ jodu. Reagenty mieszałam przez 4 h w temp. ok. -40°C i pozostawiłam na noc. Następnego dnia odparowałam amoniak i dodałam 40 mL eteru oraz wodę z lodem. Po ekstrakcji przemyłam eterowy ekstrakt 10% roztworem tiosiarczanu sodowego, kilkakrotnie wodą i wysuszyłam.

Po odparowaniu rozpuszczalników pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej otrzymałam 6.0 g 1-jodo-2-fenylacetyleny /wyd. 92%/; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ /IR/ 2178 cm^{-1} /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2173 cm^{-1} 66/ /. Produktu nie destylowałam ze względu na możliwość rozkładu /wydzielanie jodu/, a jednorodność sprowadziłam metodą chromatografii gazowej.

1-jodo-2-t-butyloacetylen /17/

Do 4.9 g /0.06 mola/ t-butyloacetyleny w 60 mL THF dodałam w temp. ok. 0°C 42 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.06 mola/. Następnie wprowadziłam 15.2 g /0.06 mola/ jodu w postaci zawiesiny w eterze, w ciągu 25 min., utrzymując temp. -15°C – -35°C . Mieszanie kontynuowałam przez 10 min., po czym wylałam mieszaninę reakcyjną do wody z lodem z dodatkiem tiosiarczanu sodowego. Dalej związek wy-

odrębniałam analogicznie jak 1-jodo-2-fenylacetylen /6/.

Po oddestylowaniu rozpuszczalników pod lekko zmniejszonym ciśnieniem /zestaw z deflegmatorem/ i destylacji pozostałości utrzymałam 6.0 g związku /wyd. 48%/; t.wrz. $35^{\circ}\text{C}/16\text{ mmHg}$ /lit. t.wrz. $54-58^{\circ}\text{C}/30\text{ mmHg}^{72}/$;

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ /Raman/ 2195 cm^{-1} , 2159 cm^{-1} /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2191 cm^{-1} $^{73}/$ /.

1-jodo-2-trimetylosililoacetylen /26/

Z 3.0 g /0.125 mola/ magnezu w 200 mL eteru, 13.6 g /0.125 mola/ bromku etylu oraz 9.8 g /0.1 mola/ trimetylosililoacetyleny otrzymałam związek Grignard'a: $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMgBr}$ /synteza str. 154/. Następnie dodałam w ciągu 2h 31.8 g /0.125 mola/ jodu w 200 mL eteru utrzymując temp. $-45\div-55^{\circ}\text{C}$. Po odstawieniu łaźni chłodzącej, gdy temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrosła do 0°C , wylałam ją do wody z lodem zawierającej tiosiarczan sodowy. Dalej produkt wyodrębniałam analogicznie jak 1-jodo-2-t-butylacetylen /17/. Otrzymana w wyniku destylacji próżniowej frakcja o t.wrz. $50-53^{\circ}\text{C}/17\text{ mmHg}$ zawierała 85% 1-jodo-2-trimetylosililoacetyleny /lit. t.wrz. $53^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}^{72}/$ oraz 15% bis(trimetylosililo)acetyleny. Czysty związek wyodrębniłam metodą preparatywnej chromatografii gazowej; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ /IR/ 2110 cm^{-1} /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2105 cm^{-1} $^{82}/$

1-metylotio-2-fenylacetylen /5/

Do amidku litowego otrzymanego z 0.3 g /0.04 mola/ litu w 70 mL ciekłego amoniaku^{*}, dodałam 4.1 g /0.04 mola/ fenylacetyleny, a po 5 min. mieszania 3.8 g /0.052 mola/

^{*} Przy otrzymywaniu LiNH_2 oraz NaNH_2 stosowany był dodatek katalitycznej ilości FeCl_3

tiocyjanianu metylu rozpuszczonego w 10 mL eteru. Mieszanie kontynuowałam, pozwalając amoniakowi odparować, co trwało ok. 2h, po czym dodałam 20 mL eteru oraz wodę z lodem. Po ekstrakcji przemyłam eterowy ekstrakt 1% roztworem H_2SO_4 , kilkakrotnie wodą i wysuszyłam. Po odparowaniu rozpuszczalników na wyparce, otrzymałam w wyniku destylacji pozostałości 4.6 g związku /wyd. 78%/; t.wrz. $75^{\circ}C/0.7$ mmHg /lit. t.wrz. $88-89/1.8$ mmHg⁶⁶//; $\nu_{C\equiv C}/IR/ 2170$ cm^{-1} /lit. $\nu_{C\equiv C} 2168$ cm^{-1} 68//.

1-metylotio-2-t-butyloacetylen /15/

Związek ten otrzymałam analogicznie jak 1-metylotio-2-fenyloacetylen /5/. Do reakcji użyłam 0.3 g /0.04 mola/ litu, 60 mL ciekłego amoniaku, 3.3 g /0.04 mola/ t-butyloacetyleny oraz 3.8 g /0.052 mola/ tiocyjanianu metylu. Otrzymałam 3.4 g związku /wyd. 66%/; t.wrz. $55^{\circ}C/12$ mmHg /lit. t.wrz. $35^{\circ}C/6$ mmHg⁸⁷//; $\nu_{C\equiv C}/IR/2180$ cm^{-1} /lit. $\nu_{C\equiv C} 2180$ cm^{-1} 88//.

1-metylotio-2-trimetylosililoacetylen /24/

Z 3.9 g /0.04 mola/ trimetylosililoacetyleny w 40 mL THF i 28 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.04 mola/ otrzymałam litową pochodną, do której dodałam w temp. $-40^{\circ}C$ 3.8 g /0.052 mola/ tiocyjanianu metylu. Mieszanie kontynuowałam w $-40^{\circ}C$ przez 30 min., a następnie przez 1,5 h w temperaturze pokojowej. Mieszaninę reakcyjną wylałam do wody z lodem zakwaszonej kwasem siarkowym.

Po ekstrakcji, przemyciu wodą i wysuszeniu ekstraktu oddestylowałam rozpuszczalniki w zestawie z deflegmatorem pod lekko zmniejszonym ciśnieniem. W wyniku właściwej destylacji otrzymałam 2.0 g związku /wyd. 34%/; t.wrz. 70°C/50 mmHg /lit. t.wrz. 58°C/40 mmHg^{89/}/;

$\nu_{C\equiv C}$ /IR/ 2080 cm⁻¹ /lit. $\nu_{C\equiv C}$ 2070 cm⁻¹ ^{89/}/.

1-metylo-2-fenyloacetylen /33/

Do amidku litowego przygotowanego z 0.3 g /0.04 mola/ litu w 70 mL ciekłego amoniaku dodałam 4.1 g /0.04 mola fenylacetyleny, a następnie po 15 min. mieszania 7.1 g /0.05 mola/ jodku metylu rozpuszczonego w 10 mL THF. Mieszanie kontynuowałam przez 2h, po czym pozostawiłam mieszaninę reakcyjną na noc w celu odparowania amoniaku. Następnego dnia dodałam eter i wylałam mieszaninę reakcyjną do wody z lodem. Po ekstrakcji, przemyciu ekstraktu wodą i wysuszeniu, odparowałam, rozpuszczalniki na wyparce, a pozostałość przedestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymałam 3.5 g związku /wyd. 75%/; t.wrz. 92°C/25 mmHg /lit. t.wrz. 90°C/20 mmHg^{66/}, 77-82°C/17 mmHg^{73/}/;

$\nu_{C\equiv C}$ /Raman/ 2218 cm⁻¹, 2241 cm⁻¹ /lit. $\nu_{C\equiv C}$ 2215 cm⁻¹, 2246 cm⁻¹ ^{66/}/.

1-etylo-2-fenyloacetylen /7/

Z 4.1g /0.04 mola/ fenylacetyleny /41/ w 40 mL THF i 28 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.04 mola/ otrzymałam litową pochodną związku /41/, po czym dodałam 5.5g /0.05 mola/ bromku etylu. Po 2h mieszania reagentów

w temperaturze pokojowej stwierdziłam niewielki stopień przereagowania substratów. Ogrzewałam więc dalej mieszaninę do wrzenia przez ok. 4h kontrolując przebieg reakcji metodą chromatografii gazowej. Potem dodałam wodę z lodem a następnie produkt wyodrębniałam analogicznie jak 1-metylo-2-fenyloacetylen /33/. Po destylacji otrzymałam 4.0 g związku /wyd. 77%/; t.wrz. $110^{\circ}\text{C}/25\text{ mmHg}$ /lit. t.wrz. $82-83^{\circ}\text{C}/5\text{ mmHg}^{73}/$; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ /Raman/ 2211 cm^{-1} , 2236 cm^{-1} /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2206 cm^{-1} i 2238 cm^{-1} ⁹⁰/

1-metyloseleno-2-fenyloacetylen /8/

Do amidku sodowego otrzymanego z 1.2 g /0.05 mola/ sodu w 70 mL ciekłego amoniaku dodałam 5.1 g /0.05 mola/ fenyloacetyleny, a następnie po 10 min. mieszania, 4.1 g /0.052 mola/ sproszkowanego selenu w postaci zawiesiny w eterze, w temp. -60°C . Po 5 min. kontynuując mieszanie i utrzymując temp. -60°C dodałam 8.5 g /0.06 mola/ jodku metylu w ciągu 10 min. Następnie odparowałam amoniak przez umieszczenie kolby reakcyjnej na łaźni wodnej o temp. 50°C , a resztki usunęłam przy użyciu pompki wodnej. Pod koniec odparowywania amoniaku rozpoczęłam przepuszczanie argonu i dalsze wyodrębnianie związku prowadziłam w atmosferze tego gazu, Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodałam eter oraz wodę z lodem. Po ekstrakcji i wysuszeniu ekstraktu /bez przemywania wodą/, eter oddestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. W wyniku destylacji pozostałości otrzymałam 5.0 g związku /wyd. 51%/; t.wrz. $80^{\circ}\text{C}/0.6\text{ mmHg}$ /lit.t.wrz. $103-104^{\circ}\text{C}/2\text{ mmHg}^{91}/$; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ /IR/ 2160 cm^{-1} /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2160 cm^{-1} ⁶⁸/.

1-metylotelluro-2-fenyloacetylen /10/

Związek ten otrzymałam analogicznie jak 1-metyloseleno-2-fenyloacetylen /8/. Do reakcji użyłam 1.2 g /0.05 mola/ sodu w 70 mL ciekłego amoniaku, 5.1 g /0.05 mola/ fenyloacetyleny, 6.6 g /0.052 mola/ sproszkowanego telluru i 8.5 g /0.06 mola/ jodku metylu. Otrzymałam 5.2 g produktu /wyd. 43%/; t.wrz. $98^{\circ}\text{C}/0.15\text{ mmHg}$ /lit. t.wrz. $92^{\circ}/0.05\text{ mmHg}^{91}/$; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}/\text{IR}/ 2130\text{ cm}^{-1}$ /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2140\text{ cm}^{-1}$ $^{68}/$.

1-dibutylofosfino-2-fenyloacetylen /11/

Z 2.0 g /0.02 mola/ fenyloacetyleny w 20 mL THF i 14 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.02 mola/ otrzymałam pochodną litową, do której dodałam, utrzymując temp. $-25\text{--}30^{\circ}\text{C}$, 3.6g /0.02 mola/ dibutylochlorofofosfiny. Po usunięciu łaźni chłodzącej, gdy temperatura mieszaniny reakcyjnej wzrosła do 10°C , dodałam 20 mL 25% roztworu NH_4Cl . Dalej związek wyodrębniałam podobnie jak 1-metyloseleno-2-fenyloacetylen /8/, w atmosferze argonu. Po destylacji otrzymałam 1.3 g produktu /wyd. 27%/; t.wrz. $150^{\circ}\text{C}/0.3\text{ mmHg}$ /lit.t.wrz. $105\text{--}108^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ mmHg}^{72}/$; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}/\text{IR}/ 2180\text{ cm}^{-1}$ /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2181\text{ cm}^{-1}$ $^{92}/$.

1-difenylofosfino-2-fenyloacetylen /9/

Związek powyższy otrzymałam analogicznie jak 1-dibutylofosfino-2-fenyloacetylen /11/. Do reakcji użyłam 4.1 g /0.04 mola/ fenyloacetyleny, 28 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.04 mola/, 8.8 g /0.04 mola/ difenylchloro-

fosfiny i 20 mL THF. Olej otrzymany po odparowaniu rozpuszczalników na wyparce zakryształizował po 2h przechowywania w lodówce. Po przekryształizowaniu z bezwodnego etanolu otrzymałam 9.5 g związku /wyd. 83%/; t.t 43-44°C /lit. t:t. 43-44°C⁷²/; $\nu_{C\equiv C}$ /IR/ 2160 cm⁻¹ /lit. $\nu_{C\equiv C}$ 2160 cm⁻¹ 93/. Produkt zachowuje białą barwę w czasie przechowywania na powietrzu.

1-trimetylosililo-2-fenyloacetylen /12/

Z 2.0 g fenyloacetyleny w 20 mL THF i 14 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.02 mola/ otrzymałam litową pochodną, do której dodałam w temp. 5°C 3.2 g /0.03 mola/ trimetylochlorosilanu. Mieszanie kontynuowałam przez 40 min. w temperaturze pokojowej, po czym dodałam wodę z lodem zakwaszoną kwasem siarkowym. Po ekstrakcji, przemyciu wodą i wysuszeniu ekstraktu odparowałam rozpuszczalniki w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem, najpierw przy użyciu pompki wodnej, a potem w aparaturze wysokopróżniowej chłodząc odbieralnik ciekłym azotem. Otrzymałam 3.1 g związku /wyd. 89%/; $\nu_{C\equiv C}$ /Raman/ 2163 cm⁻¹ /lit. $\nu_{C\equiv C}$ 2157 cm⁻¹ 66/; jednorodność sprawdziłam metodą chromatografii gazowej.

1-trimetylostannylo-2-trimetylosililoacetylen /29/

Związek /29/ otrzymałam analogicznie jak 1-trimetylosililo-2-fenyloacetylen /12/. Do reakcji użyłam 2.0 g /0.02 mola/ trimetylosililoacetyleny, 14 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.02 mola/, 4.0 g /0.02 mola/

trimetylochlorostannanu i 20 mL THF jako rozpuszczalnika. Otrzymałam 4.7 g związku /bezbarwna ciecz, wyd. 90%/; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ /Raman/ 2086 cm^{-1} /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2079 cm^{-1} ⁹⁴/; jednorodność produktu sprawdziłam metodą chromatografii gazowej.

1-dietyloamino-2-fenyloacetylen /2/

Do 21 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.03 mola/ dodałam 10 mL THF, a następnie w temp. -20°C 2.2 g /0.03 mola/ bezwodnej dietyloaminy /wysuszonej nad KOH/ otrzymując dietyloaminolit. Po 10 min. wkropiłam w temp. -20°C , w ciągu 40 min. 4.1 g /0.03 mola/ 1-chloro-2-fenyloacetyleny/synteza str. 152/. Mieszaninę reakcyjną ogrzewałam następnie przez 1h w temp. $35\pm 40^{\circ}\text{C}$. Wydzielone sole odsączyłam na lejku i przemyłam eterem, który dołączyłam do przesączu. Z przesączu odparowałam rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze pokojowej. W wyniku destylacji pozostałości otrzymałam 1.7 g związku /wyd. 33%/; t.wrz. $62^{\circ}\text{C}/0.1$ mmHg /lit. t.wrz. $107^{\circ}\text{C}/10$ mmHg ⁷⁴/; $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ /IR/ 2210 cm^{-1} /lit. $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2220 cm^{-1} ⁹⁵/.

meteksyacetylen /40/

Do amidku sodowego otrzymanego z 13.1 g /0.57 mola/ sodu w 350 mL ciekłego amoniaku dodałam w temp. -60°C , w ciągu 30 min., 18.6 /0.15 mola/ acetalu metylowego chloroacetaldehydu. Potem umieściłam kolbę reakcyjną w łaźni olejowej o temp. 40°C w celu odparowania amoniaku

i dodałam 30 mL eteru dibutyłowego. Pod koniec odparowywania przepuszcziałam przez 15 min. silny strumień argonu. Następnie, po schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do ok. 0°C, dodałam ostrożnie 125 g pokruszonego lodu, w kilku porcjach. W celu zapobieżenia stratom metoksyacetyleny /t.wrz. 23°C/, podczas rozkładu sodowej pochodnej, na chłodnicę zestawu reakcyjnego nałożony był wąż gumowy ze szklaną rurką zanurzoną w kolbie stożkowej zawierającej 100 mL eteru dibutyłowego i 25 g lodu /po rozkładzie zawartość kolby zabezpieczającej dołączyłam do mieszaniny reakcyjnej/. Po rozdzieleniu warstw, warstwę wodną ekstrahowałam dwukrotnie eterem dibutyłowym. Połączone fazy organiczne przemyłam nasyconym roztworem NH_4Cl z dodatkiem kilku kropli NH_4OH oraz lodu, a następnie wysuszyłam nad bezw. MgSO_4 . Metoksyacetylen wydestylowałam z eteru dibutyłowego pod zmniejszonym ciśnieniem przy użyciu pompki wodnej stosując dwa szeregowo ustawione odbieralniki: jeden umieszczony w łaźni suchy lód-aceton, drugi w ciekłym azocie. Za odbieralnikami znajdowała się rurka z CaCl_2 . Po powtórnej destylacji pod normalnym ciśnieniem /zestaw półmikro- z deflegmatorem, odbieralnik chłodzony ciekłym azotem/ otrzymałam 4.0 g metoksyacetyleny /wyd. 48% ; t.wrz. 23°C /lit. t.wrz. 23°C ⁷⁴/ /

1-metoksy-2-trimetylosililoacetylen /21/

Do 1.12 g /0.02 mola/ metoksyacetyleny /synteza opisana powyżej/ w 20 mL THF dodałam w temp. 0°C 14. mL

heksanowego roztworu n-BuLi /0.02 mola/, a po 10 min. 2.2 g /0.02 mola/ trimetylochlorosilanu. Reakcję prowadziłam przez kilka godzin /ok. 4h/ w temperaturze pokojowej kontrolując przebieg metodą chromatografii gazowej. Następnie odsączyłam wydzielony osad i przemyłam go pentanem, który dołączyłam do przesączu. Z przesączu oddestylowałam rozpuszczalniki w temperaturze pokojowej pod lekko zmniejszonym ciśnieniem, a pozostałość przedestylowałam dwukrotnie otrzymując 1.5 g związku /wyd. 59%/; t.wrz. 123°C /lit. t.wrz. 124°C⁹⁶/; $\nu_{C\equiv C}$ /IR/ 2185 cm⁻¹ /lit. $\nu_{C\equiv C}$ 2190 cm⁻¹ 97//.

trimetylosililoacetylen

500 mL ciekłego amoniaku nasycałam przez 30 min. acetylenem osuszonym przez przepuszczanie przez płuczkę ze stęż. H₂SO₄ oraz rurkę z CaCl₂. Następnie dodałam porcjami 46 g /2 mola/ sodu, wprowadzając w dalszym ciągu acetylen i utrzymując temp. -60÷70°C. Po wprowadzeniu sodu /ok. 2 h/ kontynuowałam mieszanie przez 30 min., po czym odparowałam amoniak pod zmniejszonym ciśnieniem /pomiędzy pompką wodną a aparaturą rurka z KOH zabezpieczająca od wilgoci/ umieszczając kolbę reakcyjną w łaźni olejowej o temp. ok. 40°C. Do otrzymanego acetylenku sodowego dodałam 500 mL dioksanu i 140 g /1.3 mola/ trimetylochlorosilanu. Reagenty ogrzewałam do wrzenia /ok. 80°C/ pod chłodnicą zwrotną przez ok. 16h kontrolując postępy reakcji metodą chromatografii gazowej. Następnie produkt wydestylowałam z mieszaniny reakcyjnej sto-

sując długi deflegmator i umieszczając odbieralnik w łaźni aceton-suchy lód. Destylat przemyłam dwukrotnie wodą z lodem zakwaszoną kwasem siarkowym, trzykrotnie wodą z lodem i wysuszyłam bezw. MgSO_4 . Po dwukrotnej destylacji otrzymałam 30 g trimetylosililoacetyleny /wyd. 23%/; t.wrz. 55°C /lit. t.wrz. $53-55^\circ\text{C}^{73}/$.

dibutylochlofosfina

a/ /N,N-dietyloamino/dichlofosfina .

Do 55 g /0.4 mola/ PCl_3 dodałam 55 g /0.75 mola/ dietyloaminy /wysuszonej nad KOH / utrzymując temp. $-30\pm 0^\circ\text{C}$ /występował silny efekt egzotermiczny/. Następnie dodałam 150 mL eteru i kontynuowałam mieszanie przez 2h w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad odsączyłam i przemyłam eterem, który dołączyłam do przesączu. Po odparowaniu eteru pod zmniejszonym ciśnieniem i destylacji pozostałości otrzymałam 40g produktu /wyd. 57%/; t.wrz. 90°C /25 mmHg /lit. t.wrz. $73-74^\circ\text{C}$ /13 mmHg⁸³/ /. Związek rozkłada się na powietrzu /"dymi"/.

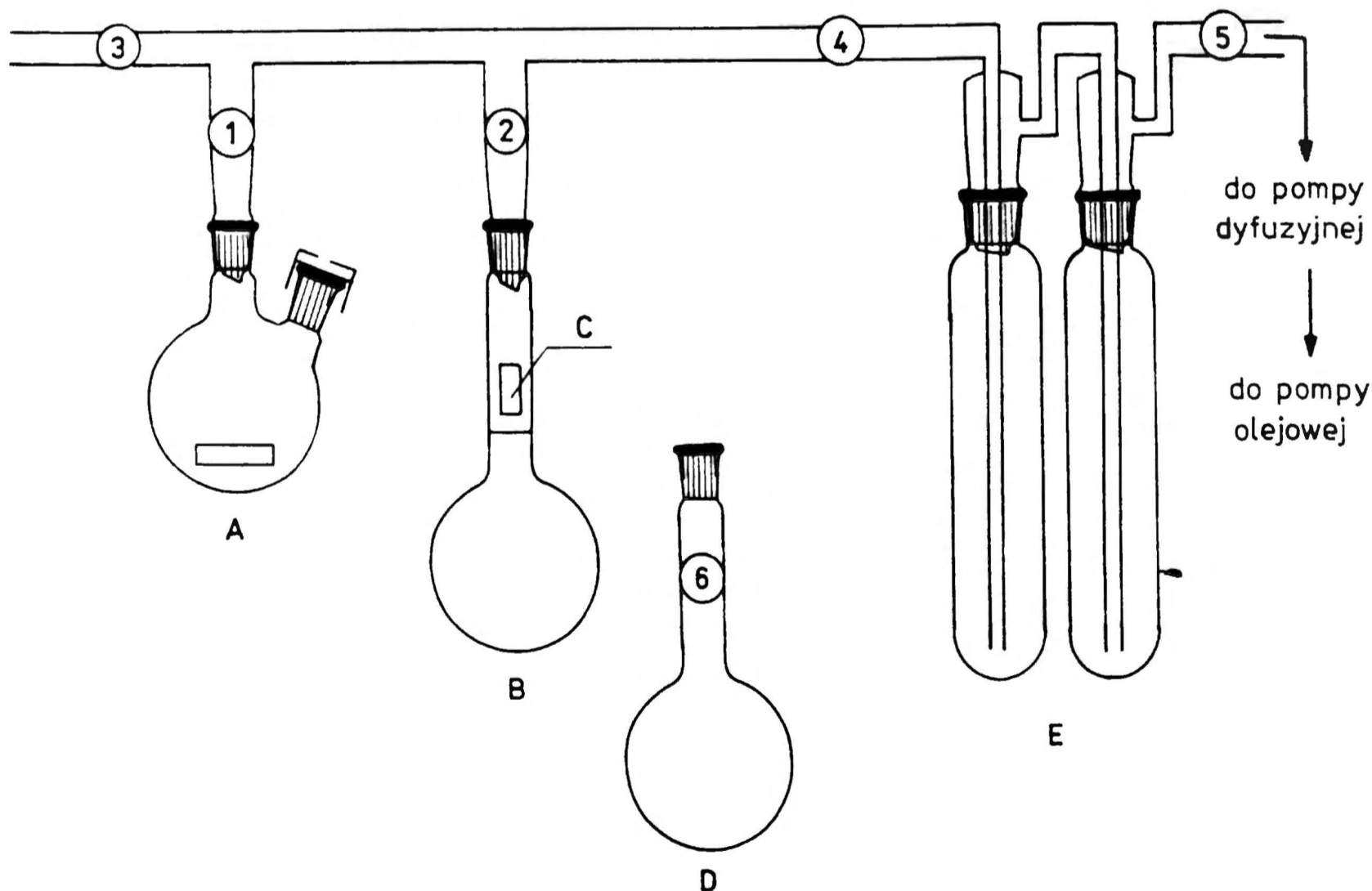
b/ dibutylo-/N,N-dietyloamino/fosfina

Do 17.4 g /0.1 mola/ /N,N-dietyloamino/dichlofosfiny w 40 mL eteru dodałam w ciągu 2h 150 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.2 mola/ utrzymując temp. $-30\pm 0^\circ\text{C}$. Dalej produkt wyodrębniałam analogicznie jak /N,N-dietyloamino/dichlofosfinę. Po destylacji otrzymałam 18g związku /wyd. 83%/; t.wrz. 125°C /25 mmHg /lit. t.wrz. 113°C /11 mmHg⁷⁴/ .

c/ 17.4 g /0.08 mola/ dibutylo-/N,N-dietyloamino/fosfiny rozpuściłam w 100 mL heksanu. Następnie wprowadzałam przez 1.5 h, utrzymując temp. $-3 \pm 1^{\circ}\text{C}$, suchy chlorowódor /kolbę reakcyjną ważyłam przed i po wprowadzeniu chlorowodoru/. Produkt wyodrębniłam analogicznie jak w p-kcie a/. Po destylacji otrzymałam 11 g dibutylochlorofosfiny /wyd. 76%/; t.wrz. $68^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$ /lit. t.wrz. $90^{\circ}\text{C}/10\text{ mmHg}^{74}/$.

B. Związki znaczone izotopem ^{13}C

Reakcje ze znaczoną acetylenem $^{13}\text{C}_2$ przeprowadzałam w specjalnej wysokopróżniowej aparaturze, której schemat przedstawiony jest na rys. 30.



Rys. 30. Schemat aparatury wysokopróżniowej do syntezy pochodnych acetyleny znaczonego węglem ^{13}C .

A - kolba reakcyjna /100 mL/ z mieszadełkiem magnetycznym, boczna szyjka zamknięta jest septą

B - ampułka ze znaczonego acetylenem $^{-13}\text{C}_2$ /firmowa/

C - magnes do zbitcia zatopionej końcówki ampułki

D - kolba z kranem używana przy próbnym syntezach przeprowadzonych przy użyciu nieznaczonego acetyleny

E - wymrażalniki, które zanurza się w ciekłym azocie

① ② ③ ④ ⑤ ⑥ - krany

1-lito-2-trietylosililo-/1,2-di ^{13}C /acetylen /30/

a/ synteza trietylosililo-/1,2-di ^{13}C /acetyleny^{84/}

Syntezę przeprowadziłam w aparaturze przedstawionej na rys. 30. Do 40 mL trzykrotnie od powietrzonego THF wprowadziłam w temp. -196°C i pod próżnią $1 \cdot 10^{-4}$ mmHg, 100 mg /3.57 mmola/ acetyleny $^{-13}\text{C}_2$. Następnie w temp. -78°C^* dodałam podczas energicznego mieszania 2.5 mL 1.44 molowego roztworu n-BuLi w heksanie /3.60 mmola/, a po 20 min. 0.54 g /3.60 mmola/ trietylochlorosilanu /odczynnik dodawane strzykawkami przez septę/. Mieszanie kontynuowałam przez 3h utrzymując temp. -78°C . Następnie w temperaturze pokojowej dodałam 15 mL 10% H_2SO_4 z dodatkiem lodu. Warstwę wodną ekstrahowałam trzykrotnie heksanem /150 mL x 100 mL x 100 mL/ i ekstrakt wysuszyłam

* W wyższej temperaturze następuje przegrupowanie:



bezw. $MgSO_4$. Rozpuszczalniki oddestylowałam przy użyciu kolumny Fischera pod normalnym ciśnieniem. Masa pozostałości wynosiła 1.0 g /zawartość $Et_3Si^{13}C\equiv^{13}CH$ 50%, resztę stanowiły rozpuszczalniki/. Związek identyfikowałam metodą chromatografii gazowej przez porównanie z wzorcem tj. $Et_3SiC\equiv CH$ nieznanym.

b/ synteza litowej pochodnej trietylosililo-/1,2-di ^{13}C /acetyleny /30/

Produkt otrzymany z poprzedniej reakcji /1g, w tym 3.52 mmola $Et_3Si^{13}C\equiv^{13}CH$ / rozpuściłam w 15 mL THF, po czym dodałam w temp. $0^\circ C$ 2.4 mL 1.44 molowego heksanowego roztworu n-BuLi /3.46 mmola/. Mieszanie kontynuowałam przez 20 min. w temp. pokojowej. Następnie zatężyłam próbkę odparowując rozpuszczalniki pod zmniejszonym ciśnieniem /między zestawem reakcyjnym a pompką wodną płuczka z KOH/ do stężenia $Et_3Si^{13}C\equiv^{13}CLi$ ok. 40% /stężenie określiłam ważąc kolbę reakcyjną/.

1-difenylofosfino-2-trietylosililo-/1,2-di ^{13}C /acetylen /27/

Syntezę przeprowadziłam w probówce laboratoryjnej zamkniętej septą i połączonej za pomocą cienkiej metalowej rurki z balonem zawierającym argon. Reagenty mieszałam przez potrząsanie probówką. W probówce umieściłam 14 mg /0.10 mmola/ znaczonego związku $Et_3Si^{13}C\equiv^{13}CH^*$,

* Synteza opisana na str. 167, czysty związek był wyodrębniony metodą preparatywnej chromatografii gazowej.

28 mg /0.20 mmola/ nieznaczonego $\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ oraz 1 mL heksanu. Po schłodzeniu suchym lodem dodałam za pomocą strzykawki 0.21 mL heksanowego roztworu n-BuLi /0.30 mmola/, a po 5 min. 66 mg /0.30 mmola/ difenylochlofosfiny. Po 15 min. dodałam 3 krople wody i mieszaninę reakcyjną przeniosłam do rozdzielacza półmikro-. Po oddzieleniu fazy wodnej, warstwę organiczną wysuszyłam niewielką ilością bezw. MgSO_4 , a następnie odsączyłam przy użyciu pipety Pasteur'a, której koniec owinięty był watą.

Środek suszący przemyłam niewielką ilością pentanu, który dołączyłam do właściwej próbki. Objętość próbki wynosiła ok. 2 mL. Produkt identyfikowałam metodą chromatografii gazowej przez porównanie z wzorcem tj. nieznaczonym $\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}_2$.

n-heptylo-/1,2-di ^{13}C /acetylen /55/

a/ synteza trimetylosililo-/1,2-di ^{13}C /acetylen

Związek powyższy otrzymałam w aparaturze wysoko-próżniowej /rys. 30/ analogicznie jak $\text{Et}_3\text{Si}^{13}\text{C}\equiv^{13}\text{CH}$ /synteza str. 165/, lecz produktu nie wyodrębniałam z mieszaniny reakcyjnej. Do reakcji użyłam 110 mg /3.93 mmola/ 1,2-di ^{13}C -acetylen w 30 mL THF, 2,7 mL heksanowego roztworu n-BuLi /3.89 mmola/ i 430 mg /3.98 mmola/ Me_3SiCl .

b/ synteza 1-heptylo-2-trimetylosililo-/1,2-di ^{13}C /acetylen
/56/

Do mieszaniny reakcyjnej otrzymanej według p-ktu a/ dodałam w temp. 0°C 2.1 mL heksanowego roztworu n-BuLi

/3.02 mmola/, a po 20 min. 840 mg /3.72 mmola/ jodku heptylu. Mieszaninę ogrzewałam do wrzenia przez noc, w atmosferze argonu, a następnego dnia, po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodałam 20 mL 2% roztworu H_2SO_4 z dodatkiem lodu. Po przeekstrahowaniu warstwy wodnej heksanem /3x150 mL/ przemyłam ekstrakt 20 mL 1% roztworu tiosiarczanu sodowego, trzykrotnie wodą z lodem i wysuszyłam bezw. $MgSO_4$. Rozpuszczalniki odparowałam przy użyciu kolumny Fischera. Pozostałość o masie 660 mg zawierała 46% /304 mg/ właściwego związku /ozn. metodą chromatografii gazowej/.

c/ synteza n-heptylo-/1,2-di¹³C/acetyleny /55/

Do 600 mg surowego produktu otrzymanego według pktu b/ dodałam 7.2 mL EtOH i 12 kropli wodnego roztworu KOH /1 g KOH rozpuszczony w 6 mL H_2O / i ogrzewałam do wrzenia przez 30 min. Następnie dodałam 30 mL heksanu i 20 mL wody z lodem. Po ekstrakcji warstwy wodnej heksanem /3x100 mL/przemyłam ekstrakt 20 mL 2% roztworu H_2SO_4 , trzykrotnie wodą z lodem i wysuszyłam bezw. $MgSO_4$. Rozpuszczalniki oddestylowałam przy użyciu kolumny Fischera. Pozostałość o masie 450 mg zawierała 36% tj. 162 mg n-heptylo-/1,2-di¹³C/acetyleny. Produkt identyfikowałam metodą chromatografii gazowej przez porównanie z wzorcem tj. nieznanym $C_7H_{15}C\equiv CH$.

5.6. Nazwy systematyczne badanych związków[✱]

Nr	Związek	Nazwa
1	$\text{PhC}\equiv\text{CCl}$	/chloroetynylo/benzen
2	$\text{PhC}\equiv\text{CNEt}_2$	N,N-dietylo-2-fenylotynoamina
3	$\text{PhC}\equiv\text{CBr}$	/bromoetynylo/benzen
4	$\text{PhC}\equiv\text{CPh}$	1,1'-/1,2-etyndiyl/bisbenzen
5	$\text{PhC}\equiv\text{CSMe}$	[/metylotio/etynylo] benzen
6	$\text{PhC}\equiv\text{CI}$	/jodoetynylo/benzen
7	$\text{PhC}\equiv\text{CEt}$	1-butynylobenzen
8	$\text{PhC}\equiv\text{CSeMe}$	[/metyloselenio/etynylo] benzen
9	$\text{PhC}\equiv\text{CPh}_2$	difenylo/fenylotyno/fosfina
10	$\text{PhC}\equiv\text{CTeMe}$	[/metylotellurio/etynylo] benzen
11	$\text{PhC}\equiv\text{CP}/n\text{-Bu}/_2$	dibutylo/fenylotyno/fosfina
12	$\text{PhC}\equiv\text{CSiMe}_3$	trimetylo/fenylotyno/silan
13	$t\text{-BuC}\equiv\text{CCl}$	1-chloro-3,3-dimetylo-1-butyn
14	$t\text{-BuC}\equiv\text{CBr}$	1-bromo-3,3-dimetylo-1-butyn
15	$t\text{-BuC}\equiv\text{CSMe}$	3,3-dimetylo-1-/metylotio/-1-butyn
16	$t\text{-BuC}\equiv\text{CEt}$	2,2-dimetylo-3-heksyn
17	$t\text{-BuC}\equiv\text{CI}$	1-jodo-3,3-dimetylo-1-butyn
18	$t\text{-BuC}\equiv\text{CGeMe}_3$	/3,3-dimetylo-1-butynylo/trimetylo-germanan
19	$t\text{-BuC}\equiv\text{CSiEt}_3$	/3,3-dimetylo-1-butynylo/trietylosilan
20	$t\text{-BuC}\equiv\text{CSnEt}_3$	/3,3-dimetylo-1-butynylo/trietylo-stannan
21	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{COME}$	/metoksyetynylo/trimetylosilan
22	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CCl}$	/chloroetynylo/trietylosilan

[✱] według Chemical Abstracts i lit.^{98/}

Nr	Związek	Nazwa
23	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CBr}$	/bromoetynylo/trimetylosilan
24	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMe}$	[/metylotio/etynylo] trimetylosilan
25	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{Ct-Bu}$	/3,3-dimetylo-1-butynylo/trimetylo- silan
26	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CI}$	/jodoetynylo/trimetylosilan
27	$\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CPh}_2$	difenylo [/trietylosililo/etynylo] fosfina
28	$\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiEt}_3$	1,2-etyndiylbis [trietylosilan]
29	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSnMe}_3$	trimetylo [/trimetylostannylo/etyny- lo] silan
30	$\text{Et}_3\text{SiC}\equiv\text{CLi}$	[/trietylosililo/etynylo] lit
31	$\text{MeC}\equiv\text{COEt}$	1-etoksy-1-propyn
32	$\text{MeC}\equiv\text{CNEt}_2$	N,N-dietylo-1-propyno-1-amina
33	$\text{MeC}\equiv\text{CPh}$	1-propynylobenzen
34	$\text{MeC}\equiv\text{CH}$	propyn
35	$\text{MeC}\equiv\text{Ct-Bu}$	4,4-dimetylo-2-pentyn
36	$\text{MeC}\equiv\text{CGeMe}_3$	trimetylo-1-propynylogermanan
37	$\text{MeC}\equiv\text{CSiMe}_3$	trimetylo-1-propynylosilan
38	$\text{MeC}\equiv\text{CSnMe}_3$	trimetylo-1-propynylostannan
39	$\text{MeC}\equiv\text{CPbMe}_3$	trimetylo-1-propynyloplumban
40	$\text{HC}\equiv\text{CMe}$	metoksyetyn
41	$\text{HC}\equiv\text{CPh}$	etynylobenzen
42	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	etyn
43	$\text{HC}\equiv\text{Ct-Bu}$	3,3-dimetylo-1-butyn
44	$\text{HC}\equiv\text{CGeEt}_3$	trietyloetynylogermanan
45	$\text{HC}\equiv\text{CSiEt}_3$	trietyloetynylosilan
46	$\text{HC}\equiv\text{CHgMe}$	etynylometylortęć

Nr	Związek	Nazwa
47	$\text{HC}\equiv\text{CSn}/n\text{-Bu}/_3$	tributyloetynylostannan
48	$\text{HC}\equiv\text{CPbEt}_3$	trietyloetynyloplumban
49	$\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{COEt}$	/etoksyetynylo/trimetylostannan
50	$/n\text{-Bu}/_3\text{SnC}\equiv\text{CSn}/n\text{-Bu}/_3$	1,2-etyndiylbis [tributylostannan]
51	$\text{ClGeC}\equiv\text{CH}$	trichloroetynylogermanan
52	$\text{Cl}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$	trichloroetynylosilan
53	$\text{C}_5\text{F}_{11}\text{C}\equiv\text{CH}$	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7 - undekafluoro-1-heptyn
54	$\text{HOCC}\equiv\text{CH}$	kwas 2-propynowy
55	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}\equiv\text{CH}$	1-nonyn
56	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$	trimetylo-/1-nonynylo/silan
57	$i\text{-PrC}\equiv\text{CSiEt}_3$	/3-metylo-1-butynylo/trietylosilan
58	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,3-butadiin

6. STRESZCZENIE

1. W niniejszej pracy zbadane zostały stałe sprzężenia spinowo-spinowego węgiel-węgiel przez potrójne wiązanie ${}^1J_{C\equiv C}$, w pochodnych acetylenu. Badania przeprowadzono na drodze eksperymentalnej oraz za pomocą obliczeń teoretycznych. Badania eksperymentalne objęły 48 pochodnych, obliczenia półempiryczną metodą INDO FPT wykonano dla 56 związków.
2. Badania eksperymentalne przeprowadzono dla pochodnych fenyloacetylenu $/PhC\equiv CX/$, t-butyloacetylenu $/t-BuC\equiv CX/$, trialkilosililoacetylenu $/R_3SiC\equiv CX/$, metyloacetylenu $/MeC\equiv CX/$ oraz monopodstawionego acetylenu $/HC\equiv CX/$. W każdej grupie pochodnych jeden podstawnik pozostawał stały $/A=Ph, t-Bu, R_3Si, CH_3$ bądź $H/$, a drugi był zmieniany systematycznie $/X=H, Li, CH_3, CH_2R, CR_3, NR_2, OR, SiR_3, PR_3, PPh_2, SR, Cl, GeR_3, SeR, Br, SnR_3, TeR, I, HgR$ bądź PbR_3 $/R$ - grupa alkilowa, najczęściej Me lub Et//.
3. Stwierdzono, że wartości stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ zmieniają się pod wpływem podstawników w bardzo szerokich granicach. Obserwowany zakres stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ wynosi ok. 167Hz: od 56.8Hz w litowej pochodnej trietylosililoacetylenu do 224.3Hz w etoksypropynie. Wartość ${}^1J_{C\equiv C}$ w $Et_3SiC\equiv CLi$ leży w zakresie uważanym za typowy dla stałych ${}^1J_{CC}$ przez wiązanie podwójne.
4. O wartości stałych sprzężenia spinowo-spinowego ${}^1J_{C\equiv C}$ decyduje elektroujemność podstawników przy wiązaniu $C\equiv C$.

Wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ są tym większe, im większa jest elektroujemność podstawników.

5. Zaobserwowano, że zależność stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności podstawnika X $/E_x/$ ma charakter prostoliniowy:

$${}^1J_{C\equiv C} = a_A E_x + b_A \quad a_A, b_A - \text{stałe}$$

Ułożone zostały równania opisujące tę zależność dla poszczególnych grup badanych związków i uzyskane współczynniki korelacji były bardzo wysokie /ok. 0.99/. Należy zaznaczyć, że poważnym problemem było określenie miarodajnych wartości elektroujemności podstawników. W sposób celowy wybrano związki modelowe z podstawnikami, w których atomy wielowartościowe związane były z grupami alkilowymi. Pozwoliło to przyjąć elektroujemność pierwszego atomu podstawnika jako reprezentatywną dla całego podstawnika. Wartości E_x stosowano według skali Pauling'a /z monografii R. McWeeny'a "Coulson's Valence", w której zostały zamieszczone tylko w pełni wiarygodne wartości elektroujemności, nie podano natomiast E_x dla atomów: Sn, Pb, Hg oraz Te/.

6. Analizując współczynniki w otrzymanych równaniach prostych zauważono, że wartość b_A waha się w niewielkich granicach, natomiast współczynnik a_A zależy od elektroujemności grupy A. Obserwacje te pozwoliły przewidzieć ogólną postać zależności stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności dwóch dowolnych podstawników X, Y przy wiązaniu $C\equiv C$:

$${}^1J_{C\equiv C} = k E_X E_Y + b$$

w $XC\equiv CY$

k, b - stałe

7. Wykres zależności eksperymentalnych wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ dla 27 pochodnych acetylenu od iloczynu elektroujemności podstawników $E_X E_Y$ ma zgodnie z przewidywaniami charakter prostoliniowy. W wyniku analizy regresyjnej danych otrzymano następujące równanie:

$${}^1J_{C\equiv C} = 23.23 E_X E_Y + 15.45 \quad n = 27, r = 0.9883$$

odchyl.stand. = 4.25

przy czym dane eksperymentalne obejmują szeroki zakres wartości zarówno E_X /od $E_{Li} = 0.98$ do $E_O = 3.41$ / jak i ${}^1J_{C\equiv C}$ /od 56.8Hz do 224.3Hz/.

Powyższe równanie jest najważniejszą zależnością wyprowadzoną w ramach pracy.

Równanie to umożliwia przewidywanie nieznanymi wartości stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$.

8. Całkowity zakres możliwych wartości stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ oszacowany na podstawie powyższego równania wynosi 353Hz: od 30Hz w $CsC\equiv CCs$ do 383Hz w $FC\equiv CF$ /cez jest najbardziej elektrododatnim pierwiastkiem w układzie okresowym, a fluor najbardziej elektroujemnym; $E_{Cs}=0.79$, $E_F=3.98$ /.

Należy zaznaczyć, że w aktualnie wydanych monografiach poświęconych spektroskopii NMR ${}^{13}C$ jako zakres wartości stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ podaje się 170-200Hz.

9. Z badań przedstawionych w pracy wynika również, że zakres zmian stałych sprzężenia ${}^1J_{CC}$ powodowany przez

podstawniki jest większy niż wynikający ze zmian hybridyzacji $^1J_{CC}$ w etanie 34.6Hz, w etylenie 67,6Hz, w acetylenie 171.5Hz/.

10. Obliczenia teoretyczne półempiryczną metodą INDO FPT przeprowadzono dla pochodnych fenyloacetyleny $/PhC\equiv CX/$, metyloacetyleny $/MeC\equiv CX/$, sililoacetyleny $/H_3SiC\equiv CX/$, mono- $/HC\equiv CX/$ i dipodstawionego acetyleny $/XC\equiv CX/$. Pierwszymi atomami podstawnika X były atomy z I i II okresu $/X=Li, BeH, BH_2, CH_3, NH_2, OH, F, Na, MgH, AlH_2, SiH_3, PH_2, SCH_3, Cl/$.
11. Zgodność stałych $^1J_{C\equiv C}$ obliczonych teoretycznie z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie /bądź oszacowanymi na podstawie równania $^1J_{C\equiv C} = 23.23E_XE_Y + 15.45/$ jest dla większości związków bardzo dobra. Jedynie w przypadku silnie elektroujemnych bądź silnie elektrododatnich pierwiastków różnice przekraczają 10% wartości $^1J_{C\equiv C}$. Zawsze jednak obliczenia INDO FPT prawidłowo odzwierciedlają ogólny kierunek zależności stałych sprzężenia $^1J_{C\equiv C}$ od elektroujemności podstawników /wzrost wartości $^1J_{C\equiv C}$ ze wzrostem $E_X/$.
12. Z obliczeń INDO FPT wynika, że dominujący udział w stałej sprzężenia spinowo-spinowego $^1J_{C\equiv C}$ ma zawsze człon kontaktowy Fermiego $/FC/$ i on też zmienia się najsilniej pod wpływem podstawników. Jest to najważniejsza informacja uzyskana z obliczeń teoretycznych. Udział członu FC w stałej $^1J_{C\equiv C}$ wynosi zwykle 90-94%, jedynie dla związków zawierających silnie elektrodc-

datnie podstawniki jest nieco niższy /82-90%/. Udziały pozostałych dwóch członów są następujące: orbitalny /OD/ 4-5%, spinowo-dipolowy /SD/ 3-4%.

13. Silne zmiany wielkości członu kontaktowego FC świadczą o znacznych zmianach gęstości elektronów s w wiązaniu $C\equiv C$. Natomiast niewielkie zmiany wielkości członów SD i OD dowodzą, że gęstość elektronów p układu $C\equiv C$ prawie nie zmienia się. Podstawniki powodują więc przede wszystkim zmiany w strukturze σ wiązania $C\equiv C$.
14. Potwierdzeniem powyższego wniosku jest fakt, że korelacja stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności $E_X E_Y$ została opracowana dla bardzo szerokiego przekroju podstawników m.in. takich, które są zdolne do oddziaływań mezomerycznych typu $\pi-\pi, n-\pi$ bądź $d-\pi$. Prostoliniowość otrzymanej korelacji świadczy, że decydujące znaczenie ma jednak efekt indukcyjny podstawnika, a wpływ pozostałych efektów elektronowych podstawnika jest zanedbywalny.
15. Należy zaznaczyć, że dotychczas rozważając wpływ podstawników na wiązanie $C\equiv C$, przyjmowano zwykle, że labilne, skłonne do delokalizacji są elektrony π , natomiast wiązanie σ ma bardziej sztywną strukturę.
16. Wyprowadzone w niniejszej pracy równanie:
$${}^1J_{C\equiv C} = 23.23E_X E_Y + 15.45$$
 może służyć do wyznaczania bądź weryfikacji elektroujemności atomów i grup wieloatomowych /z danych literaturowych wiadomo, że w przypadku niektórych pierwiastków istnieją rozbieżności

odnośnie wartości i wzajemnych relacji elektroujemności/. Szereg wartości E_X wynikający z analizy eksperymentalnych wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ jest następujący:

$$E_{Li} < E_{Pb/IV/} < E_{Sn/IV/} < E_{Hg} < E_{Si} < E_{Ge/IV/} < E_P \approx \\ \approx E_{Te} < E_{Se} < E_C \approx E_I \approx E_H < E_S < E_{Br} < E_N < E_{Cl} < E_O$$

17. Elektroujemności cyny i ołowiu obliczone na podstawie wartości ${}^1J_{C\equiv C}$ wynoszą odpowiednio:

$E_{Sn/IV/}$ 1.74, $E_{Pb/IV/}$ 1.64; zaś rtęci i telluru /również nie uwzględnione w monografii R.McWeeny'a "Coulson's Valence"/: E_{Hg} 1.85, E_{Te} 2.18.

18. Elektroujemność atomu wodoru wyznaczona na podstawie stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ jest równa w przybliżeniu elektroujemności atomu węgla E_{Csp^3} i wynosi 2.56 /dane odpowiadające pochodnym z $X=H$ przy przyjęciu $E_H=2.2$ wg skali Pauling'a wykazywały odchylenia od prostoliniowego charakteru zależności i nie były uwzględnione przy obliczaniu prostych/.

19. Elektroujemności niektórych podstawników wyznaczone na podstawie stałych ${}^1J_{C\equiv C}$ mają następujące wartości: Cl_3Ge 2.27, Cl_3Si 2.20, C_5F_{11} 2.91, $COOH$ 2.73, $C\equiv CH$ 3.00.

20. W ramach pracy sprawdzono korelacje stałych sprzężenia ${}^1J_{C\equiv C}$ z iloczynem elektroujemności podstawników $E_X E_Y$ dla 11 skal elektroujemności, innych niż skala Pauling'a.

W przypadku wszystkich rozpatrywanych skal zachowany jest ogólny kierunek zależności: stałe ${}^1J_{C\equiv C}$

zwiększają się ze wzrostem wartości iloczynu $E_X E_Y$.
Stosunkowo najmniejszy rozrzut punktów występuje dla
skali Sanderson'a z 1952 r. oraz Boyd'a i Markusa,
a największy dla skali Mulliken'a-Jaffe'a /ta ostatnia
skala wyraża elektroujemności atomów w określonym
stanie hybrydyzacji/.

21. W niniejszej pracy wyznaczono również inne stałe
sprzężenia J_{CC} oraz J_{CX} /X=Si, Se, Te/ występujące
w badanych związkach.

7. Literatura cytowana

1. F.W.Wehrli, T.Wirthlin, "Interpretacja widm w spektroskopii NMR ^{13}C ", PWN, Warszawa, 1985.
2. H.Günther, "Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego", PWN, Warszawa, 1983.
3. P.D.Ellis, R.Ditchfield, "Theory of Indirect Nuclear Spin-Spin Coupling Constants with Applications to Carbon-13 NMR" w "Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy", v.2, ed. G.C.Levy, John Wiley and Sons, New York, 1976.
4. A.Ejchart, L.Kozerski, "Spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego ^{13}C ", PWN, Warszawa, 1981.
5. G.E.Maciel, " ^{13}C - ^{13}C Coupling Constants" w Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei other than Protons", ed. T.Axenrod, G.A.Webb, Wiley-Interscience, New York, 1974.
6. R.E.Wasylishen, "Spin-Spin Coupling Between Carbon-13 and the First Row Nuclei" w "Annual Reports on NMR Spectroscopy", v.7, ed. G.A.Webb, Academic Press, London, 1977.
7. P.E.Hansen, V.Wray, "Carbon-Carbon Coupling Constants", w "Annual Reports on NMR Spectroscopy", v.11A, ed. G.A.Webb, Academic Press, London, 1981.
8. R.M.Lynden-Bell, N.Sheppard, Proc.Roy.Soc.London Ser.A, 269, 385 /1962/.
9. D.M.Graham, C.E.Holloway, Can.J.Chem., 41, 2114 /1963/.

10. H.O.Kalinowski, S.Berger, S.Braun, "¹³C-NMR Spektroskopie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
11. K.Frei, H.J.Bernstein, J.Chem.Phys., 38, 1216 /1963/.
12. P.E.Hansen, O.K.Poulsen, A.Berg, Org.Magn.Reson., 7, 405 /1975/.
13. P.Sohár, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", v.2, CRS Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1983.
14. K.Kamieńska-Trela, J.Organomet.Chem., 159, 15 /1978/.
15. B.Wrackmeyer, J.Organomet.Chem., 166, 353 /1979/.
16. H.S.Gutowsky, D.W.McCall, Phys.Rev., 82, 748 /1951/.
17. E.L.Hahn, D.E.Maxwell, Phys.Rev., 84, 1246 /1951/.
18. J.Kowalewski, "Calculations of Nuclear Spin-Spin Coupling Constants" w "Progress in NMR Spectroscopy", v.11, part 1, ed.J.W.Emsley, J.Feeney, L.H.Sutcliffe, Pergamon Press, 1977.
19. J.Kowalewski, "Calculations of Nuclear Spin-Spin Couplings" w "Annual Reports on NMR Spectroscopy", v.12, ed. G.A. Webb, Academic Press, London, 1982.
20. G.E.Maciel, J.W.McIver, Jr, N.S.Ostlund, J.A.Pople, J.Am.Chem.Soc., 92, 11 /1970/.
21. A.C.Blizzard, D.P.Santry, J.Chem.Phys., 55, 950 /1971/.
22. T.Khin, G.A.Webb, Org.Magn.Reson., 12, 103 /1979/.
23. K.Frei, H.J.Bernstein, J.Chem.Phys., 38, 1216 /1963/.
24. Z.B.Maksić, M.Eckert-Maksić, M.Randić, Theor.Chim.Acta, 22, 70 /1971/.

25. M.D.Newton, J.M.Schulman, M.M.Manus, J.Am.Chem.Soc., 96, 17 /1974/.
26. C.Van Alsenoy, H.P.Figeys, P.Geerlings, Theor.Chim.Acta 55, 87 /1980/.
27. W.M.Litchman, D.M.Grant, J.Am.Chem.Soc., 89, 6775 /1967/.
28. V.Wray, L.Ernst, T.Lund, H.J.Jakobsen, J.Magn.Reson., 40, 55 /1980/.
29. L.B.Krivdin, D.F.Kushnarev, G.A.Kalabin, A.G.Projdakov, Zh.Org.Khim., 20, 949 /1984/.
30. S.Berger, J.Magn.Reson., 66, 555 /1986/.
31. H.Egli, W. von Philipsborn, Tetrahedron Lett., 4265 /1979/.
32. P.E.Hansen, Org.Magn.Reson., 11, 215 /1978/.
33. F.Hölzl, B.Wrackmeyer, J.Organomet.Chem., 179, 397 /1979/.
34. K.Kamieńska-Trela, Org.Magn.Reson., 14, 398 /1980/.
35. A.Sebald, B.Wrackmeyer, Spectrochim.Acta, 37A, 365 /1981/.
36. K.Kamieńska-Trela, J.Mol.Struct., 78, 121 /1982/.
37. A.Sebald, B.Wrackmeyer, Spectrochim.Acta, 38A, 163 /1982/.
38. B.Wrackmeyer, Spectros.Int.J., 1, 201 /1982/.
39. G.A.Kalabin, L.B.Krivdin, A.G.Projdakov, D.F.Kushnarev, Zh.Org.khim. 19, 476 /1983/.
40. R.O.Topson "The Nature and Analysis of Substituent Electronic Effects" w "Progress in Physical Organic Chemistry", v.12, ed. R.W.Taft, John Wiley and Sons, New York, 1976.

41. K.Kamieńska-Trela, Z.Biedrzycka, R.Machinek, B.Knieriem, W.Lüttke, *Org.Magn.Reson.*, 22, 317 /1984/.
42. K.Kamieńska-Trela, H.Ilcewicz, H.Barańska, A.Łabudzińska, *Bull.Acad.Pol.Scienc., Ser.Chim.*, 32, 143 /1984/.
43. D.S.Stephenson, G.Binsch, *J.Magn.Reson.*, 37, 409 /1980/.
44. J.E.Huheey, "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", Harper International Edition, New York, 1978.
45. R.McWeeny, "Coulson's Valence", Oxford University Press, London /1979/.
46. R.J.Boyd, G.E.Markus, *J.Chem.Phys.*, 75, 5385 /1981/.
47. R.T.Sanderson, *J.Am.Chem.Soc.*, 105, 2259 /1983/.
48. I.Hargittai, C.Bliefert, *Z.Naturforsch.*, 38b, 1304 /1983/.
49. R.G.Parr, R.A.Donnelly, M.Levy, W.E.Palke, *J.Chem.Phys.*, 68, 3801 /1978/.
50. L.J.Bartolotti, S.R.Garde, R.G.Parr, *J.Am.Chem.Soc.*, 102, 2945 /1980/.
51. J.Robles, L.J.Bartolotti, *J.Am.Chem.Soc.*, 106, 3723 /1984/.
52. K.Ohwada, *Polyhedron*, 3, 853 /1984/.
53. G.Simons, M.E.Zandler, E.R.Talaty, *J.Am.Chem.Soc.*, 98, 7869 /1976/.
54. P.R.Wells "Group Electronegativities" w "Progress in Physical Organic Chemistry", v.6, ed. A.Streitwieser,Jr., R.W.Taft, John Wiley and Sons, New York, 1968.
55. N.Inamoto, S.Masuda, *Tetrahedron Lett.*, 37, 3287 /1977/.

56. I.Hargittai, Z.Naturforsch., 34a, 755 /1979/.
57. W.F.Reynolds, J.Chem.Soc.Perkin Trans., 2, 985 /1980/.
58. N.Inamoto, S.Masuda, Chem.Lett., 1003 /1982/.
59. W.F.Reynolds, R.W.Taft, S.Mariott, R.D.Topson, Tetrahedron Lett., 1055 /1982/.
60. R.D.Topson, Acc.Chem.Res., 16, 292 /1983/.
61. S.Mariott, W.F.Reynolds, R.W.Taft, R.D.Topson, J.Org. Chem., 49, 959 /1984/.
62. L.Lunazzi, D.Macciantelli, F.Taddei, Molec,Phys., 19, 137 /1970/.
63. R.M.Hammaker, J.Chem.Phys., 43, 1843 /1965/.
64. K.Kamieńska-Trela, B.Knieriem, J.Organomet.Chem., 198, 25 /1980/.
65. T.B.Grindley, K.F.Johnson, A.R.Katritzky, H.J.Keogh, Ch.Thirkettle, R.T.C.Brownlee, J.A.Munday, R.D.Topson, J.Chem.Soc.Perkin II, 276 /1974/.
66. T.B.Grindley, K.F.Johnson, A.R.Katritzky, H.J.Keogh, Ch.Thirkettle, R.D.Topson, J.Chem.Soc.Perkin II, 282, /1974/.
67. A.G.Proidakov, G.A.Kalabin. G.S.Lyashenko, A.Kh.Filippova, N.S.Vyazankin. Izv.AN SSSR, Ser.Chim., 6, 1301 /1980/.
68. L.M.Kataeva, P.P.Shagidullin, Yu.W.Rydvanskii, D.F.Fazliev, E.G.Kataev, Zh.Prikl.Spektr., 30, 742 /1979/.
69. G.C.Levy, D.M.White, J.D.Cargioli, J.Magn.Reson., 8, 280 /1972/.

70. A.D.Walsh, Discuss.Faraday Soc., 2, 18 /1947/.
71. H.A.Bent, Chem.Rev., 61, 275 /1961/.
72. "Chemistry of Acetylenes" ed. H.G.Viehe, Marcel Dekker, Inc., New York, 1969.
73. V.Jäger, H.G.Viehe, "Alkine" w Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie", v.V/2a, ed. E.Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1977.
74. L.Brandsma, "Preparative Acetylenic Chemistry", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1977.
75. C.Rodger, N.Sheppard, H.C.E.McFarlane, W.McFarlane, "Selenium-77", "Tellurium-125", w "NMR and the Periodic Table", ed. R.K.Harris, B.E.Mann, Academic Press, London, 1978.
76. H.C.E.McFarlane, W.McFarlane, "Selenium-77" and "Tellurium-125" w "NMR of Newly Accessible Nuclei", ed.P.Laszlo, Academic Press, New York, 1983.
77. G.A.Kalabin, D.F.Kushnarev, R.B.Waleev, Zh.Org.Khim. 17, 1139 /1981/.
78. G.A.Kalabin, D.F.Kushnarev, Zh.Org.Khim., 20, 617 /1979/.
79. K.Kamieńska-Trela, dane nieopublikowane.
80. N.Muller, D.E.Pritchard, J.Chem.Phys., 31, 768 /1959/.
81. Landoldt-Börnstein, Strukturdaten freier mehratomiger Molekeln, Group II, v.7, Springer Verlag, Berlin, 1976.
82. H.Buchert, W.Zeil, Spectrochim.Acta, 18, 1043 /1962/.
83. K.Issleib, W.Seidel, Chem.Berichte, 92, 2681 /1959/.

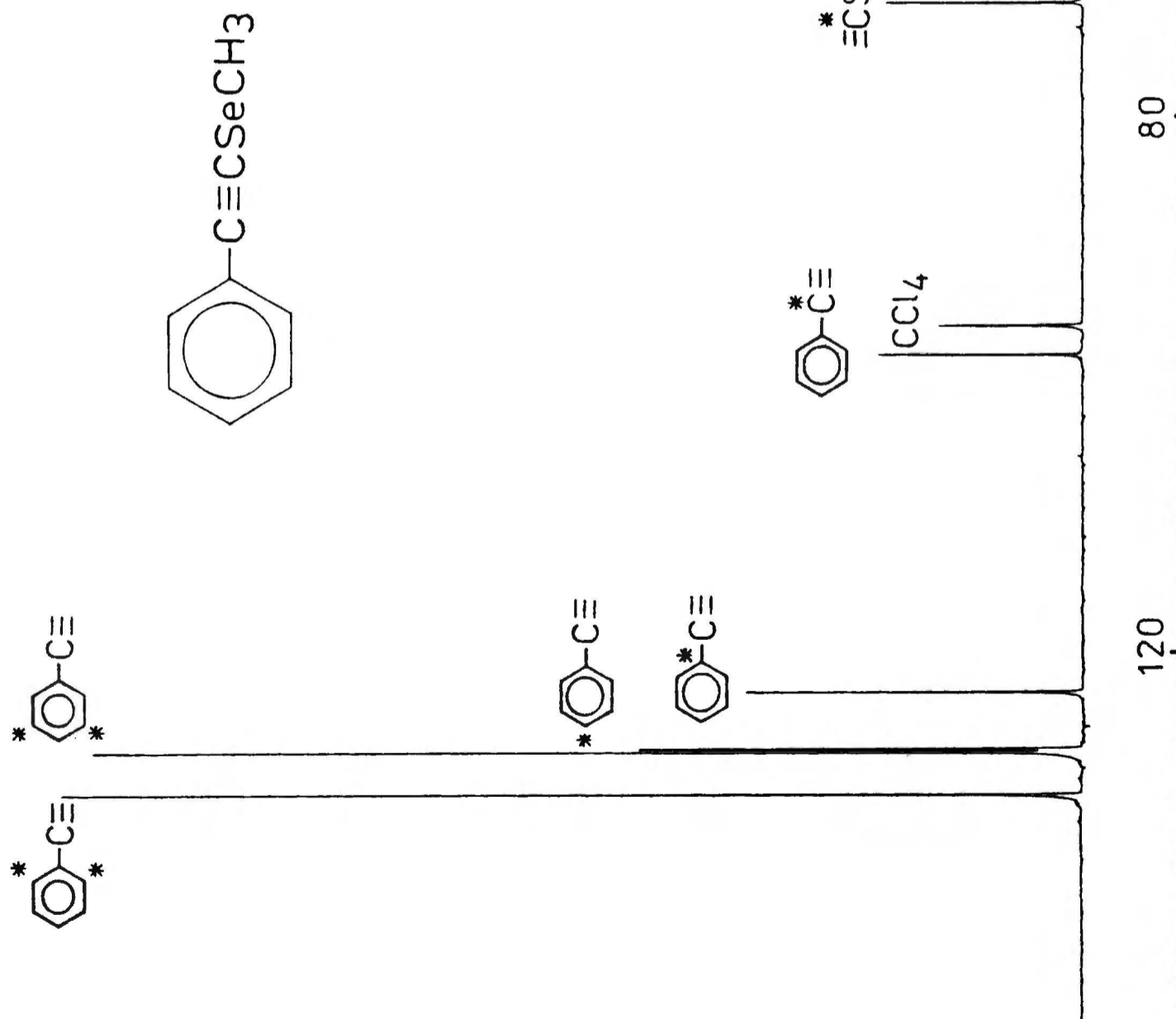
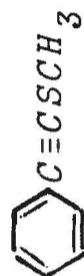
84. K.Kamieńska-Trela, W.Lüttke, Polish J.Chem., 54, 611 /1980/.
85. H.G.Viehe, "Heterosubstituierte Acetylene", praca hab., Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg, 1965.
86. W.Steingross, W.Zeil, J.Organomet.Chem., 6, 109 /1966/.
87. M.L.Petrov, B.S.Kupin, A.A.Petrov, Zh.Org.Khim., 7, 1120 /1971/.
88. R.L.P. de Jong, J.Meijer, R.S.Sukhai, L.Brandtsma, Recueil, 101, 310 /1982/.
89. E.Schaumann, H.Behr, J.Lindstaedt, Chem.Ber. 116, 66 /1983/.
90. M.J.Murray, F.F.Cleveland, J.Am.Chem.Soc., 61, 3546 /1939/.
91. U.A.Boiko, B.C.Kupin, A.A.Petrov, Zh.Org.Khim., 4 1335 /1968/.
92. H.D,Empsall, E.M.Hyde, E.Mentzer, L.B.Shaw, J.Chem.Soc. Dalton Trans., 22, 2885 /1977/.
93. K.Issleib, G.Harzfeld, Chem.Berichte, 95, 268 /1962/.
94. W.Findeiss, W.Davidsohn, M.C.Henry, J.Organomet.Chem., 9, 435 /1967/.
95. D.R.Strobach, J.Org.Chem., 36, 1439 /1971/.
96. R.I.Pal'chik, L.L.Shchukovskaya, A.I.Kol'tsov, Zh.Obshch. Chim., 39, 1792 /1969/.
97. T.F.Tenisheva, A.N.Lazarev, L.L.Shchukovskaya, Zh.Prikl. Spekt., 13, 118 /1970/.

98. "Nomenklatura związków organicznych część D", ed. PTChem.,
PWN, Warszawa-Łódź, 1981.

Rys. 31. Widma NMR ^{13}C

1-metyloseleeno-2-
fenyloacetyleny

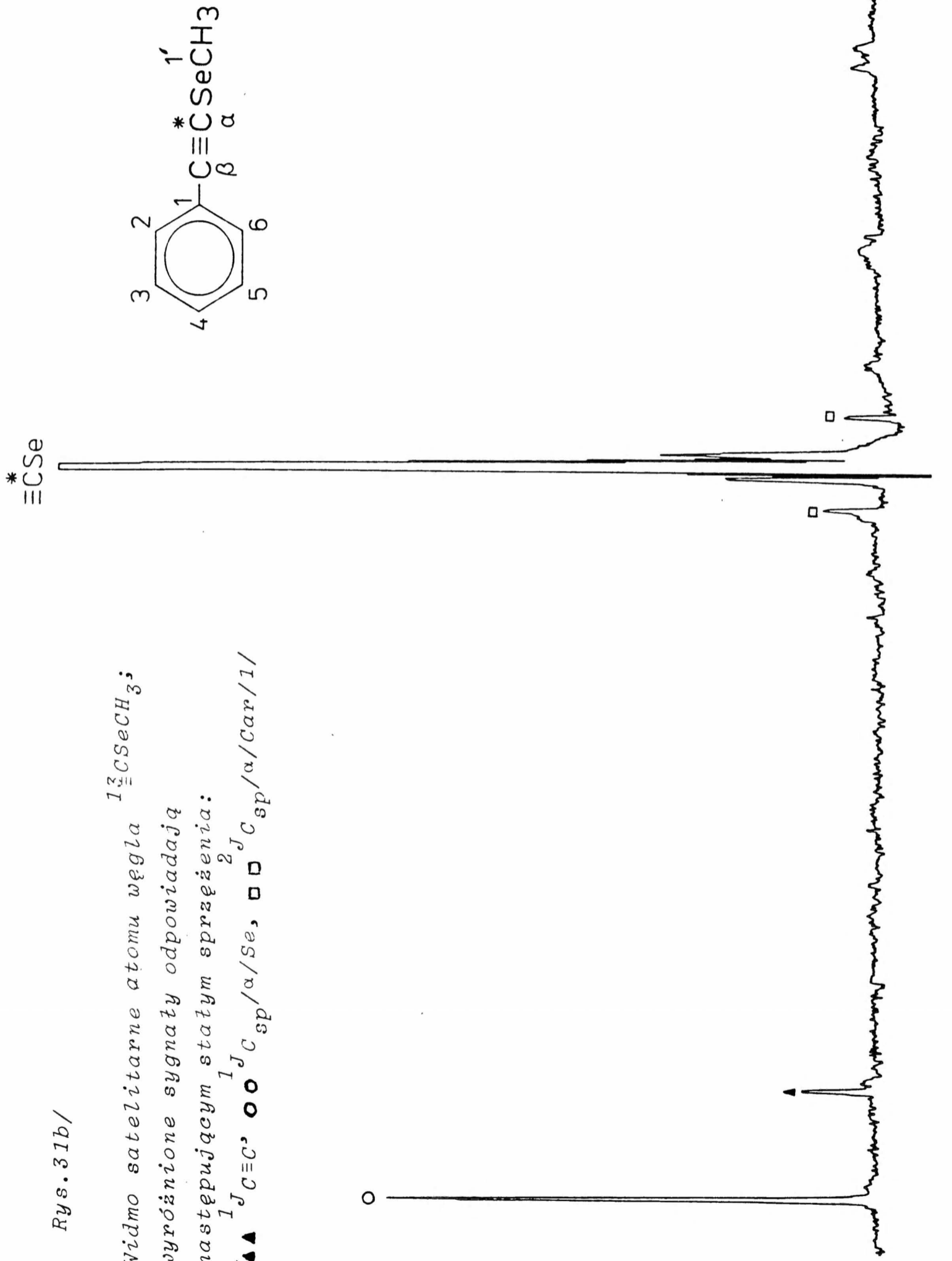
a/ widmo standardowe
b-g/ widma satelitarne
poszczególne
atomów węgla

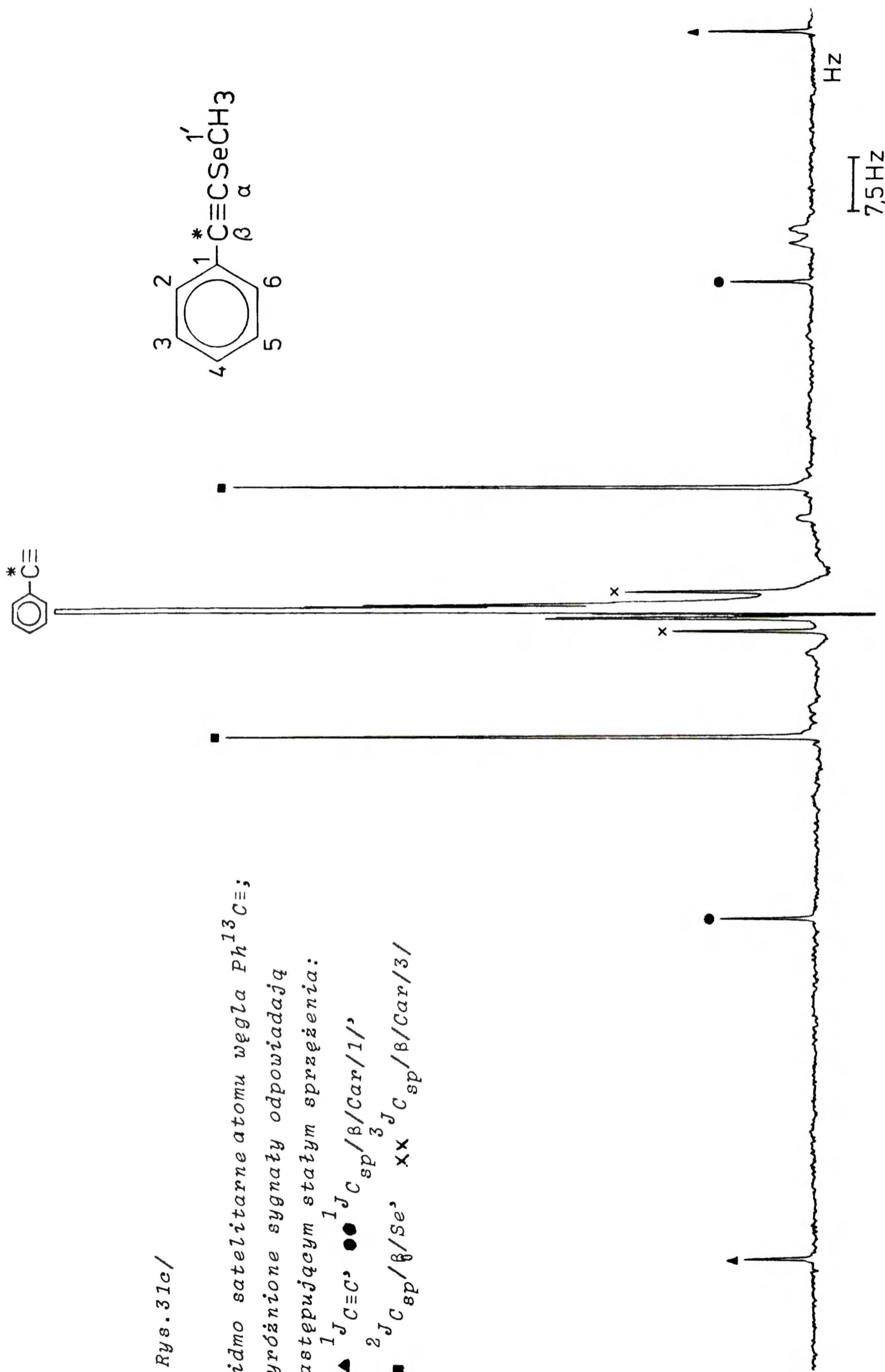
Rys. 31a/ Standardowe widmo NMR ^{13}C 

Rys. 31b/

Widmo satelitarne atomu węgla $^{13}\text{CSeCH}_3$;
 wyróżnione sygnały odpowiadają
 następującym statym sprzężeniom:

▲ $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ○ $^1J_{\text{C}_{\text{sp}}/\alpha/\text{Se}}$ □ $^2J_{\text{C}_{\text{sp}}/\alpha/\text{Car}/1}$





Rys. 31c/

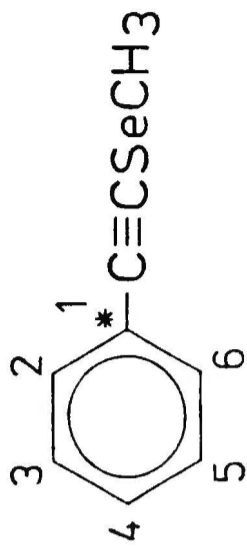
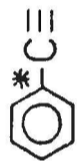
Widmo satelitarne atomu węgla $Ph^{13}C\equiv$;
 wyróżnione sygnały odpowiadają
 następującym stałym sprzężeniom:

- ▲ $^1J_{C\equiv C}$ ● $^1J_{C_{sp}/\beta/Car/1'}$
- $^2J_{C_{sp}/\beta/Se}$ xx $^3J_{C_{sp}/\beta/Car/3'}$

Rys. 31d/

Widmo satelitarne atomu węgla $C^{13}-C\equiv$;
wyróżnione sygnały odpowiadają
następującym stałym sprzężeniom:

- $^1J_{C\ sp}/\beta/Car/1/$, $/1-2/$ $^1J_{C/1/C/2/}$,
 $/1-4/$ $^3J_{C/1/C/4/}$



IV

(1-2)

(1-2)

(1-4)

(1-4)

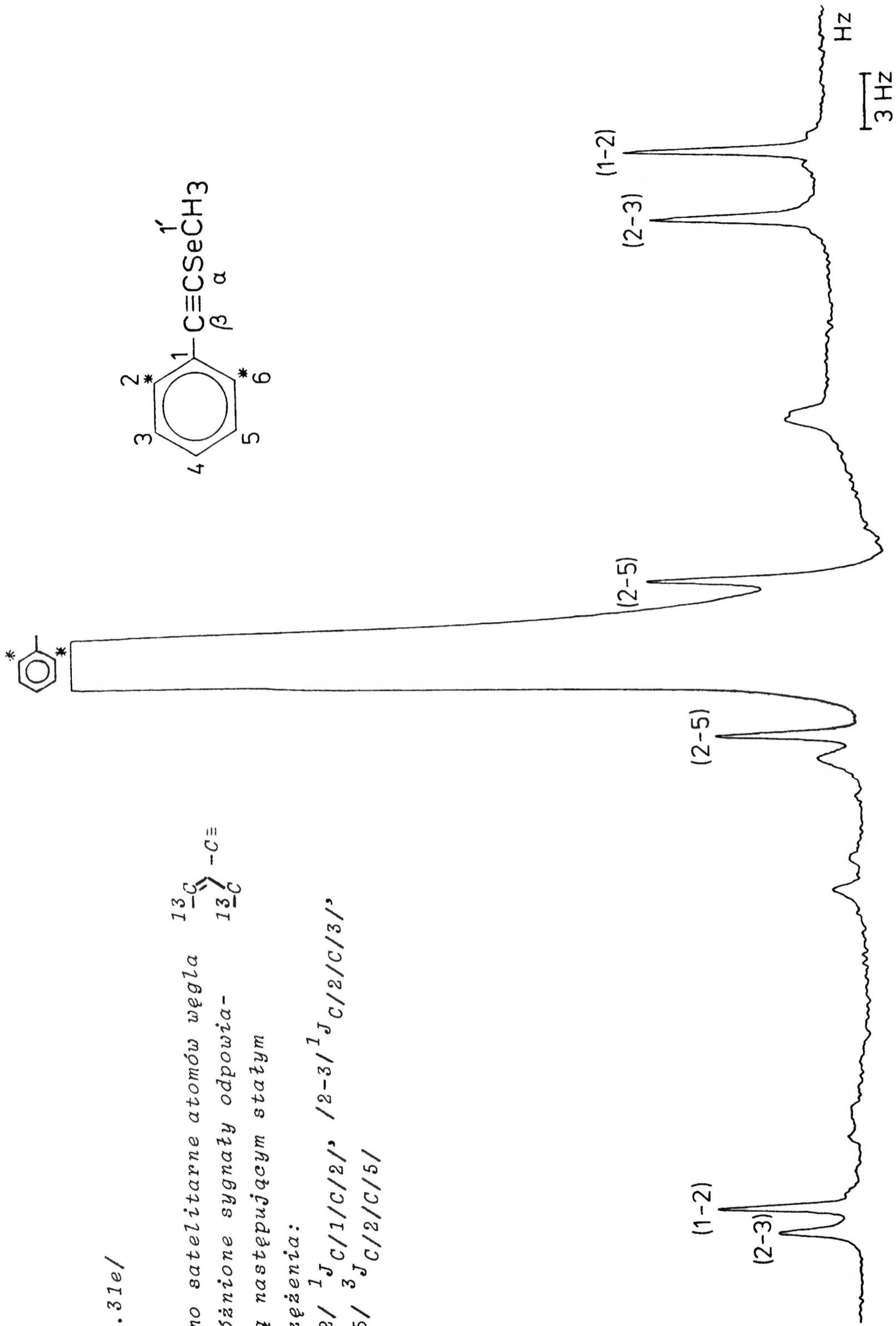
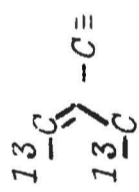
3 Hz

Rys. 31e/

Widmo satelitarne atomów węgla
 wyróżnione sygnały odpowia-
 dają następującym stałym

sprzężenia:

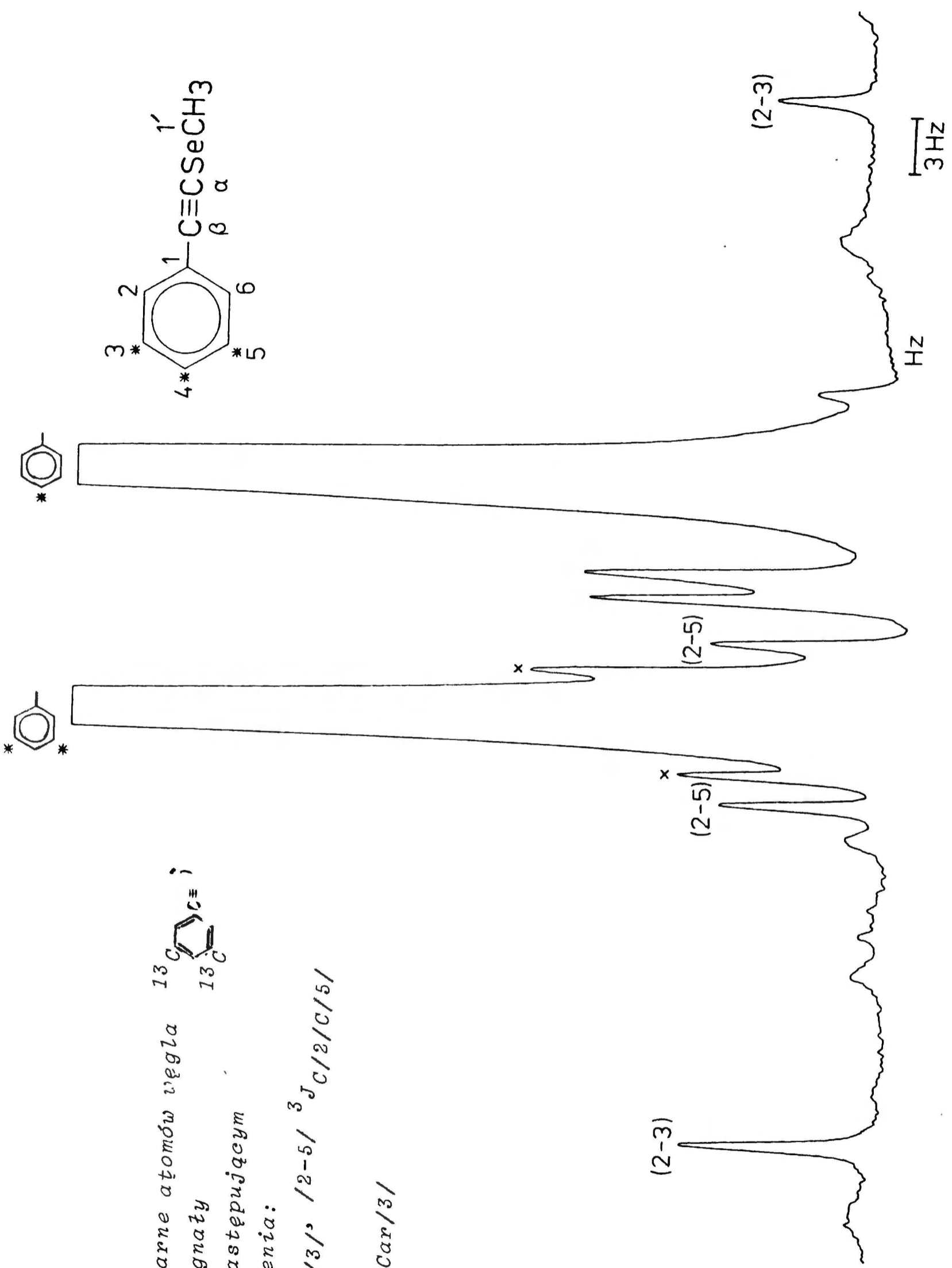
$/1-2/ \quad {}^1J_{C/1/C/2}/, \quad /2-3/ \quad {}^1J_{C/2/C/3}/,$
 $/2-5/ \quad {}^3J_{C/2/C/5}/$



Rys. 31f/

Widmo satelitarne atomów węgla
 wyróżnione sygnały
 odpowiadają następującym
 stałym sprzężenia:
 $2-3 / {}^1J_{C/2/C/3}$, $2-5 / {}^3J_{C/2/C/5}$

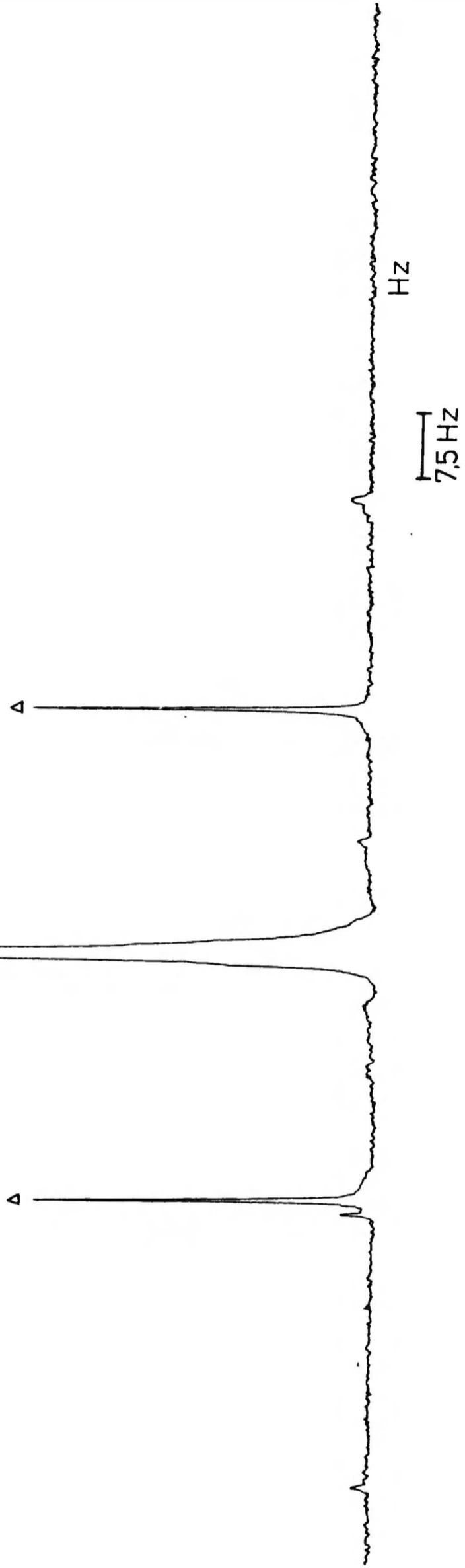
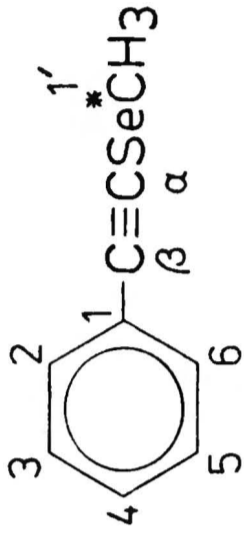
${}^3J_{C_{sp}/\beta/Car/3}$



*SeCH₃

Rys. 31g/

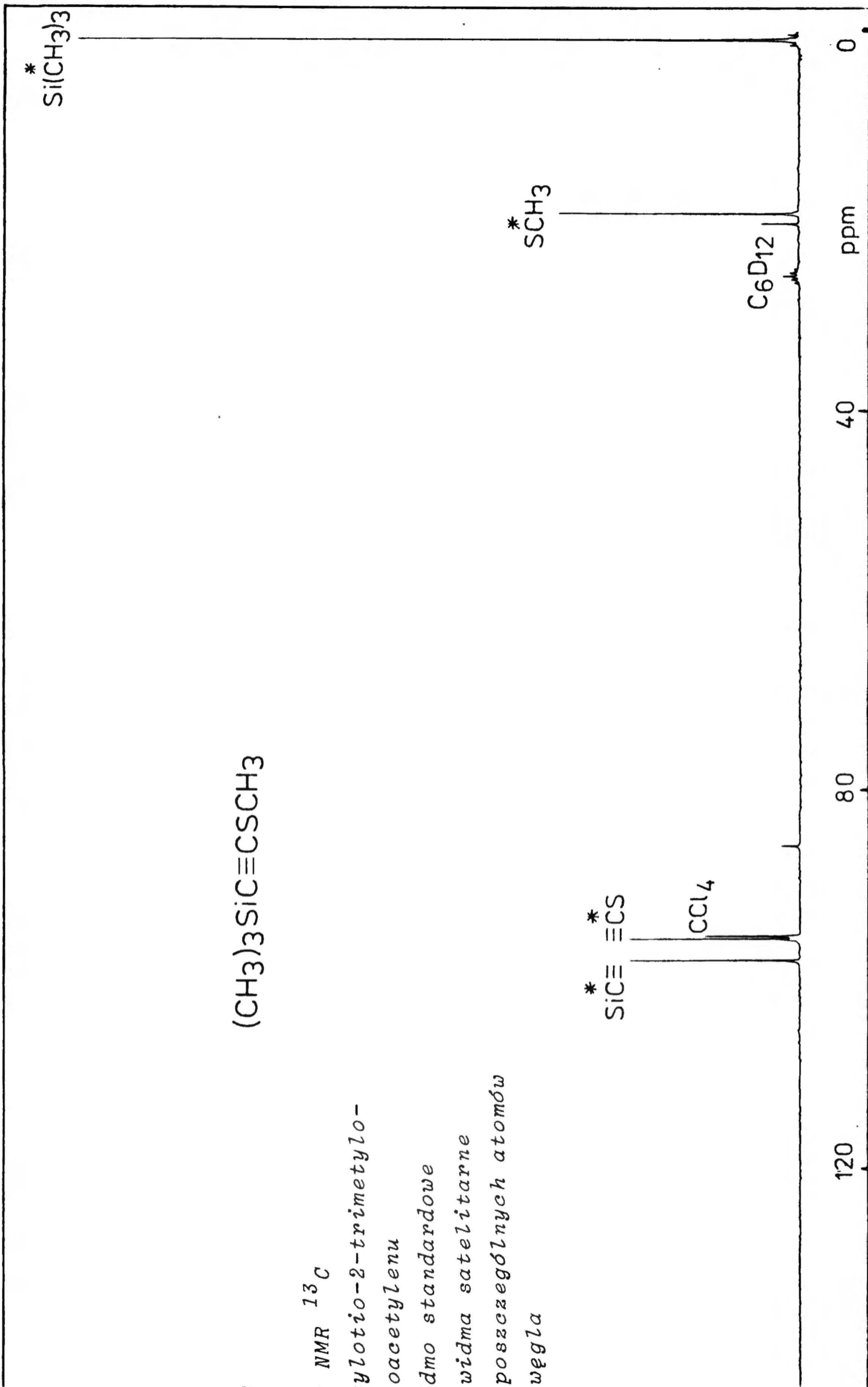
Widmo satelitarne atomu węgla ^{13}C (CH_3)
 wyróżnione sygnały $\Delta\Delta$ odpowiadają
 stałej sprzężenia $^1J_{\text{C}/1'}/\text{Se}$





Rys. 32

Widma NMR ^{13}C
 1-metylotio-2-trimetylo-
 siloacetylenu
 a/ widmo standardowe
 b-d/ widma satelitarne
 poszczególnych atomów
 węgla

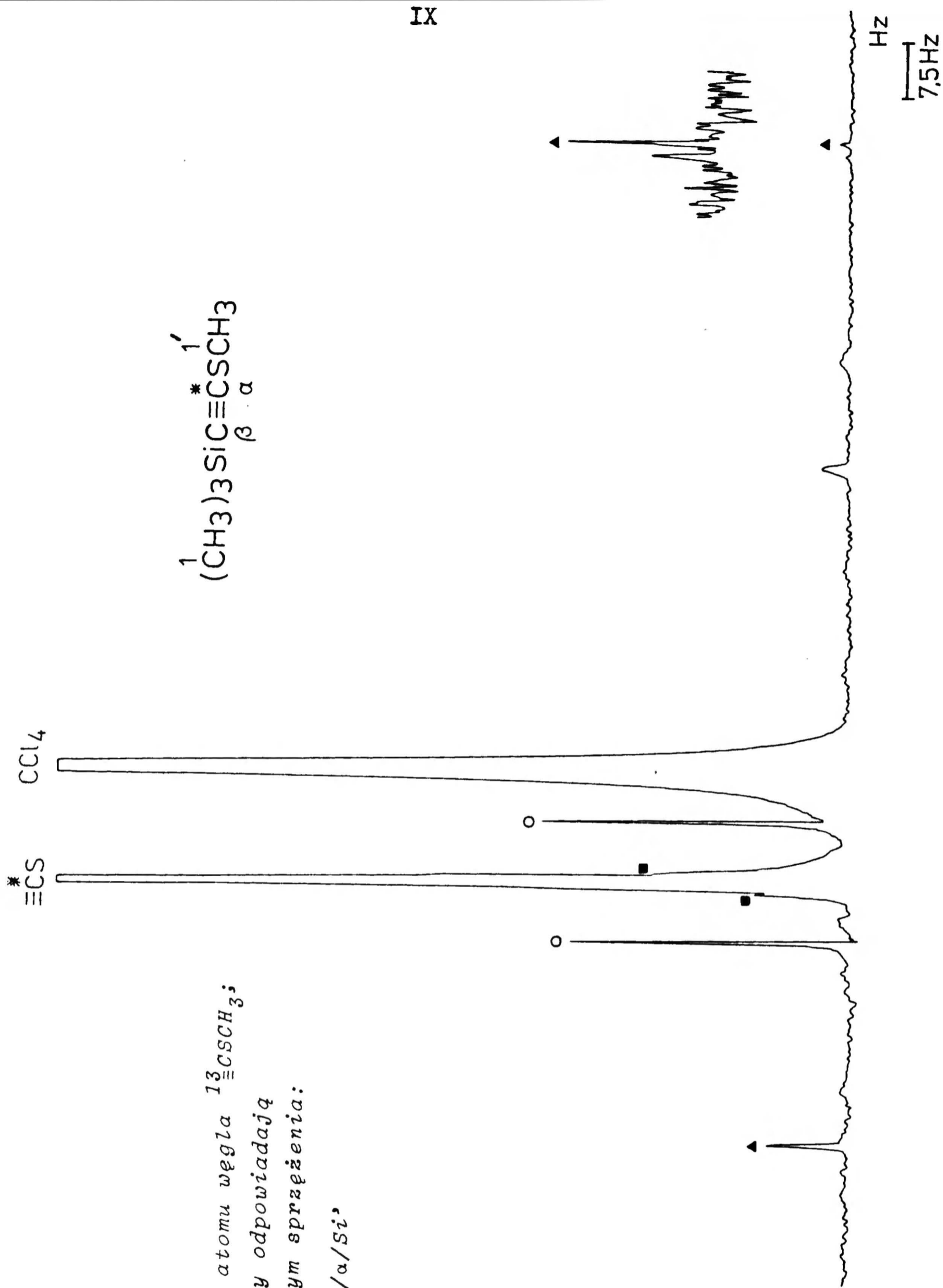
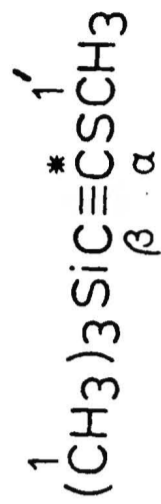


Rys. 32a/ Standardowe widmo NMR ^{13}C / $\text{CH}_3/{}_3\text{SiC}\equiv\text{CSCH}_3$

Rys. 32b/

Widmo satelitarne atomu węgla $^{13}\text{C}\equiv\text{SCH}_3$;
 wyróżnione sygnały odpowiadają
 następującym stałym sprzężeniom:

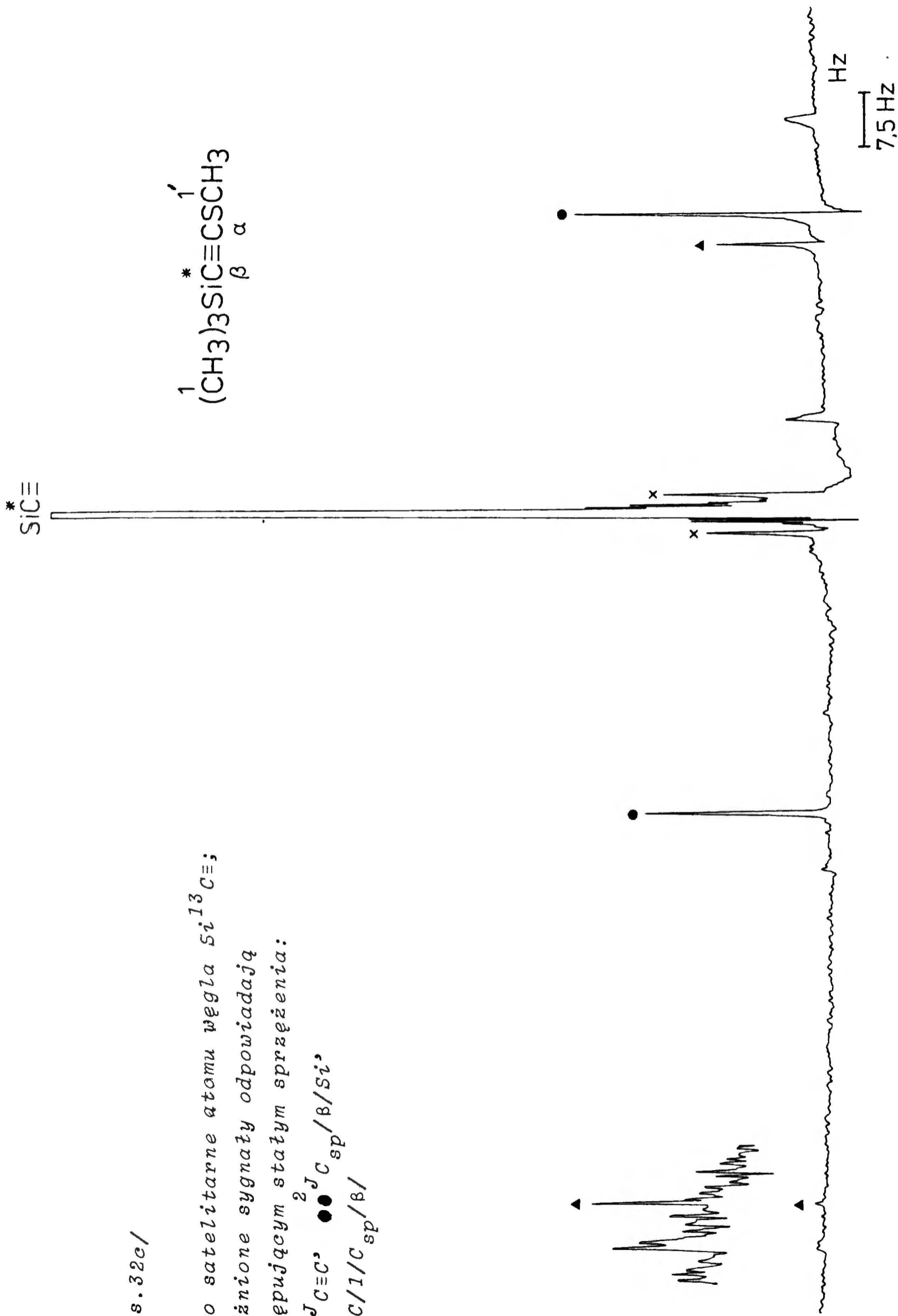
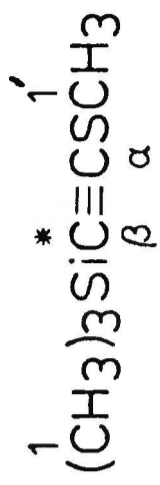
- ▲▲ $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$, ○○ $^2J_{\text{C}_{\text{sp}}/\alpha/\text{Si}}$,
- $^2J_{\text{C}_{\text{sp}}/\alpha/\text{C}/1'}$



Rys. 32c/

Widmo satelitarne atomu węgla $^{13}\text{C}\equiv$;
 wyróżnione sygnały odpowiadają
 następującym stałym sprzężenia:

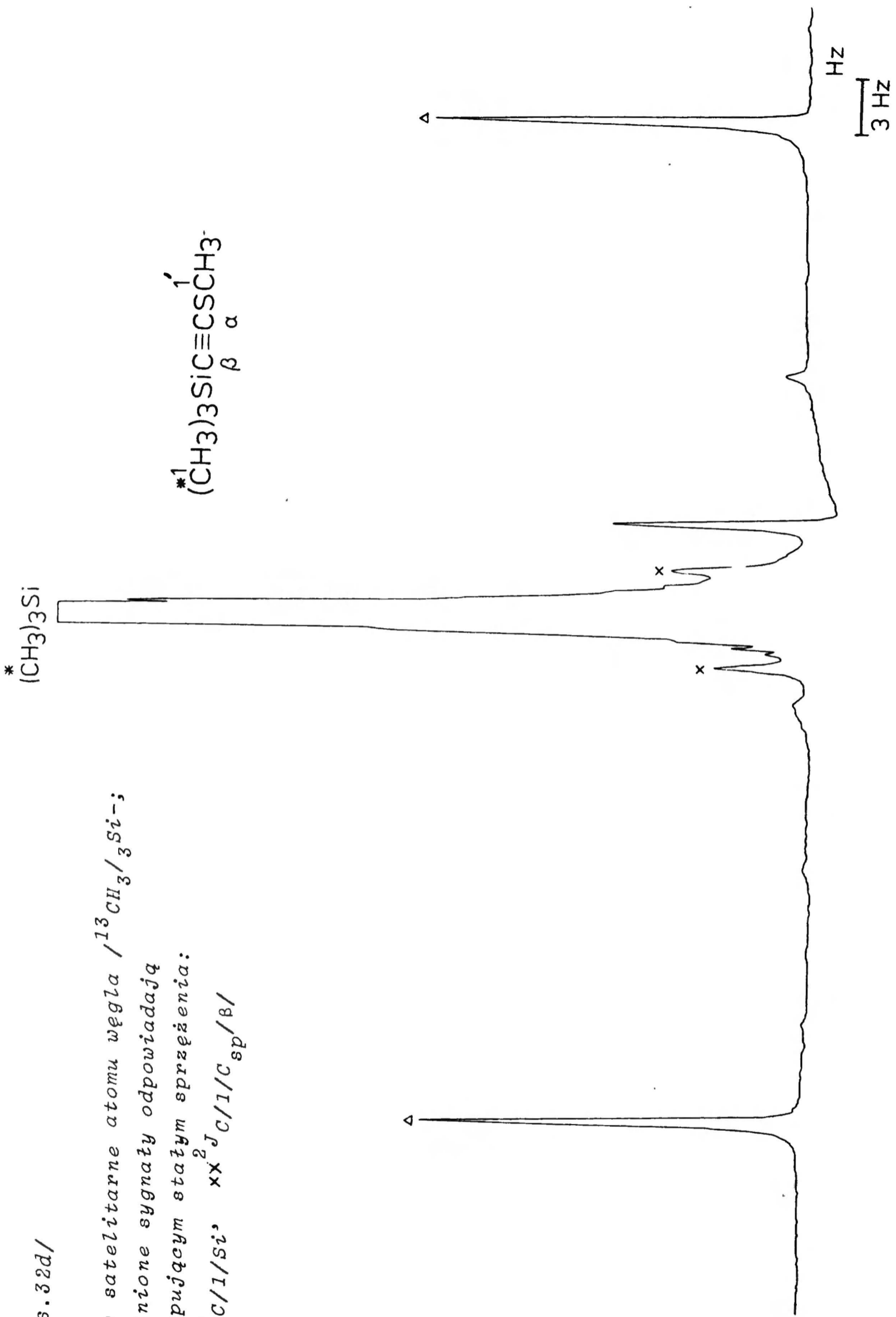
- ▲▲ $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ●● $^2J_{\text{C}_{\text{sp}}/\beta/\text{Si}}$
- XX $^2J_{\text{C}/1/\text{C}_{\text{sp}}/\beta/}$



Rys. 32d/

Widmo satelitarne atomu węgla $^{13}\text{CH}_3/{}_3\text{Si}-$;
 wyróżnione sygnały odpowiadają
 następującym stałym sprzężenia:

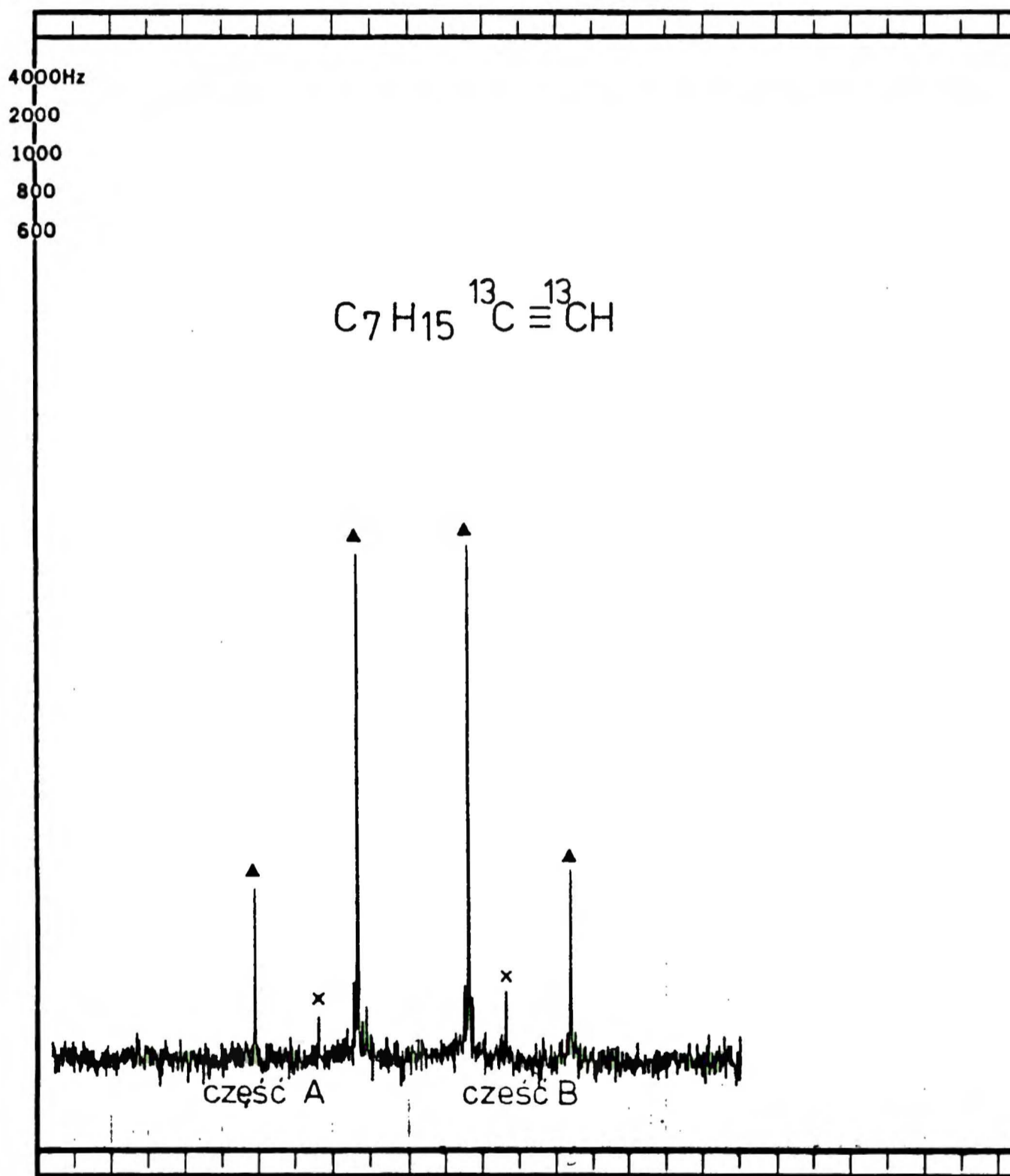
$\Delta\Delta \quad {}^1J_{\text{C}/\text{Si}}, \quad \text{xx} \quad {}^2J_{\text{C}/\text{C}_{\text{sp}}/\beta/}$



Rys. 33. Widmo NMR ^{13}C n-heptylo-/1,2-di ^{13}C /acetyleny;
wyróżnione sygnały odpowiadają:

▲▲ $^1J_{\text{C}\equiv\text{C}}$

× sygnały acetylenowych atomów węgla
nieznaczonego n-heptyloacetyleny



B. Org. 152/87

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.162/87



80000000098201