

H. D O D Z I U K

Teoretyczna analiza konformacyjna sprzężonych dienów,
enali i enonów na podstawie rozszerzonego modelu kla-
sycznego.

A-21-6

K-9-150

Praca wykonana w Zakładzie II
IChO-PAN.

Promotor:

Prof. dr. J. Dąbrowski

Warszawa 1972



B Org 66/72

Panu Profesorowi Januszowi Dąbrowskiemu
za opiekę w trakcie wykonywania niniejszej
pracy serdecznie dziękuję.

Panu Doktorowi Andrzejowi Sadlejowi
wyrażam głęboką wdzięczność za cenne
wskazówki, wnikliwe uwagi i bardzo
liczne dyskusje na wszystkich etapach
powstawania pracy.

Panu Magistrowi Krzysztofowi Nowińskiemu
bardzo dziękuję za zmodyfikowanie algoryt-
mu obliczeń.

Składam podziękowanie operatorom Zakładu
Obliczeń Numerycznych UW za życzliwą i
sprawną współpracę.

Wpływ efektów sterycznych na geometrię cząsteczek oraz na bariery rotacji wewnętrznych jest od szeregu lat przedmiotem badań prowadzonych w Zakładzie II IChO-PAN. W badaniach tych korzystano z różnorodnych technik doświadczalnych, natomiast rzadziej stosowano w tym celu metody teoretyczne ze względu na skomplikowany charakter badanych cząsteczek - enonów podstawionych w pozycji β grupą aminową. W niniejszej pracy podjęto próbę oceny wpływu efektów sterycznych na geometrię cząsteczki, wysokość barier izomeryzacji s-cis--s-trans i równowagę między izomerami oraz na wysokości barier rotacji grupy metylowej w metylopodstawionych dienach, enalach i enonach. Obliczenia wykonano w oparciu o model klasyczny, który odpowiednio zmodyfikowano, aby uwzględnić w sposób przybliżony zmiany energii elektronów π przy skręcaniu układu wiązań sprzężonych. W trakcie wykonywania pracy okazało się celowe obliczenie wysokości barier rotacji grupy metylowej dla szeregu cis- i trans-podstawionych propenów, których szczególnym przypadkiem są, jak to zostanie wykazane poniżej, monometylopodstawione dieny i enale.

Spis treści.

I. Wstęp.

II. Rozszerzenie modelu klasycznego.

III. Wykaz związków zbadanych w niniejszej pracy z uwzględnieniem zbadanych konformacji i konfiguracji.

IV. Przegląd danych doświadczalnych dotyczących związków będących przedmiotem badań omawianych w niniejszej rozprawie.

V. Przegląd danych literaturowych dotyczących teoretycznej analizy konformacyjnej cząsteczek będących przedmiotem niniejszej pracy oraz modeli zahamowanej rotacji grupy metylowej.

VI. Dobór parametrów do obliczeń.

VII. Wyniki.

Aneks I - opis programu.

Aneks II - obliczone optymalne geometrie sprzężonych dienów, enali i enonów.

1. Kłster

1.1. Przegląd metod stosowanych w teoretycznej analizie konformacyjnej.

Do wyznaczania geometrii cząsteczek stosuje się ostatnio coraz częściej obok metod doświadczalnych metody teoretyczne. W teoretycznej analizie konformacyjnej korzysta się z następujących metod¹:

- a) Metoda ab initio SCF-LCAO-MO oparta na jednoelektronowym przybliżeniu Hartree-Focka²,
- b) Półempiryczne metody kwantowo-chemiczne różniące się stopniem stosowanych przybliżeń: MINDO³, CNDO⁴, PPP⁵ i EHT⁶ oraz metody oparte na modelu elektrostatycznym⁷,
- c) metody pośrednie, w których część oddziaływań opisuje się przy pomocy modelu kwantowo-mechanicznego, podczas gdy pozostałe wprowadza się w oparciu o model klasyczny^{8,9},
- d) metoda oparta na modelu klasycznym¹⁰⁻¹⁵.

Powyższe metody zostały wymienione w kolejności wynikającej z wzrastającej liczby założeń upraszczających, natomiast przy dyskusji metoda 3, ze względu na występujące w niej równoległe elementy pozostałych metod, zostanie przedstawiona po ich omówieniu.

ad 1) Obliczenia ab initio SCF-LCAO-MO, które są najlepiej uzasadnione teoretycznie, pozwalają na uzyskanie bardzo dokładnych wyników, ponieważ w metodzie 1 pomija się jedynie efekty korelacyjne i relatywistyczne¹. Praktyczne zastosowanie tych obliczeń jest jednak ograniczone do niewielkich układów ze względu na znaczne zużycie czasu pracy EMC.

ad 2) Metody półempiryczne oparte są na modelu kwantowo-mechanicz-

nym, do którego wprowadza się szereg założeń upraszczających. Dzięki temu pozwalają one na uzyskanie dość szybkiej, chociaż nie zawsze ścisłej i jednoznacznej¹⁶ informacji. Przy obliczeniach korzysta się z parametrów empirycznych, co czyni tę metodę podobną do metod opartych na modelu klasycznym.

ad 4) Obliczenia oparte na modelu klasycznym mają duże znaczenie praktyczne, ponieważ mogą być prowadzone dla bardzo dużych układów, dla których udaje się dzięki temu uzyskać informacje o geometrii cząsteczek, o względnych energiach różnych izomerów etc. Podstawowy problem stanowi w tym przypadku dobór parametrów stosowanych w obliczeniach.

ad 3) W przypadku układów sprzężonych okazało się celowe opisywanie energii związanej z deformacją wiązań i kątów przy pomocy równań uzyskanych z rozwiązania równania Schrödingera, podczas gdy oddziaływania między atomami niezwiązanymi opisywane są w ramach modelu klasycznego^{8,9}.

I.2. Podstawy modelu klasycznego.

W modelu klasycznym zakładamy¹⁴, że geometria hipotetycznej cząsteczki, w której nie ma oddziaływań pomiędzy atomami niezwiązanymi (zwanymi dalej oddziaływaniami sterycznymi lub oddziaływaniami niezwiązanymi), jest opisana przez zbiór parametrów, który nazywać będziemy geometrią zerową. Po uwzględnieniu oddziaływań sterycznych w cząsteczce otrzymuje się nowy stan równowagi i geometrię "rzeczywistą" różną od geometrii zerowej.

Energię naprężenia cząsteczki E_N definiuje się jako sumę energii związanych z poszczególnymi rodzajami współrzędnych wewnętrznych:

$$E_N = E_r + E_{\nu} + E_{\varphi} + E_{nb}^{x/}, \quad (1)$$

gdzie E_r oznacza energię deformacji długości wiązań, E_{ν} - tzw. bayerowskie naprężenia związane z deformacją kątów płaskich, E_{φ} - tzw. pitzerowskie naprężenia torsyjne, zaś E_{nb} opisuje energię van der Waalsowskich oddziaływań atomów niezwiązanych. Dodatkowo przyjmuje się, że energia naprężenia jest addytywną funkcją odkształceń pojedynczych wiązań i kątów, to znaczy, że poszczególne wyrazy we wzorze (1) można przedstawić w postaci:

$$E_r = \sum_i E_r(r_i), \quad E_{\nu} = \sum_j E_{\nu}(\nu_j), \quad E_{\varphi} = \sum_k E_{\varphi}(\varphi_k) \text{ oraz}$$

$$E_{nb} = \sum_l E_{nb}(d_l),$$

^{x/} Dla cząsteczek polarnych należy we wzorze 1 dodatkowo uwzględnić elektrostatyczne oddziaływania polarnych wiązań, co wyraża się takim samym wzorem jak w przypadku oddziaływań makroskopowych dipoli^{17,18}:

$$E_d = \frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\vec{\mu}_a \cdot \vec{\mu}_b}{R^3} - \frac{3(\vec{\mu}_a \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_b \cdot \vec{R})}{R^5} \right],$$

gdzie $\vec{\mu}_a, \vec{\mu}_b$ oznaczają oddziaływujące dipole, ϵ jest stałą dielektryczną ośrodka, \vec{R} - wektorem łączącym oba dipole, a R odległością pomiędzy dipolami. Wydaje się, że takie podejście jest bardzo grubym przybliżeniem. Niestety, w ramach modelu klasycznego brak jest innych sposobów opisu oddziaływań elektrostatycznych w cząsteczkach. W związku z tym w niniejszej pracy podobnie jak w pracach Allingera ze współpracownikami¹⁹ nie uwzględniono oddziaływań dipol-dipol nawet w przypadku cząsteczek zawierających heteroatom.

gdzie pierwsze sumowanie przebiega po wszystkich wiązaniach, drugie po wszystkich kątach walencyjnych, trzecie po wszystkich współrzędnych torsyjnych, natomiast czwarte po wszystkich współrzędnych niezwiązanych^{x/}.

Zależność energii naprężenia od poszczególnych współrzędnych wewnętrznych wprowadza się w następujący sposób:

W przybliżeniu harmonicznym zgodnie z prawem Hooke'a do odkształcenia i-tego wiązania od długości $r_i^{(0)}$ do długości r_i potrzebna jest energia

$$E_r(r_i) = \frac{1}{2} k_{r_i} (r_i - r_i^{(0)})^2, \quad (2)$$

gdzie k_{r_i} jest stałą siłową rozciągania i-tego wiązania.

Analogicznie, do zmiany j-tego kąta walencyjnego od wielkości $\nu_j^{(0)}$ do wielkości ν_j potrzebna jest energia

$$E_\nu(\nu_j) = \frac{1}{2} k_{\nu_j} (\nu_j - \nu_j^{(0)})^2, \quad (3)$$

gdzie k_{ν_j} jest stałą siłową deformacji j-tego kąta.

Trzeci wyraz w równaniu (1) opisujący energię związaną z odkształceniem k-tego kąta dwuściennego od wielkości $\varphi_k^{(0)}$ do wielkości φ_k przyjmuje się w modelu klasycznym w postaci

$$E_\varphi(\varphi_k) = \frac{1}{2} V_0 \left[1 - \cos m(\varphi_k - \varphi_k^{(0)}) \right], \quad (4)$$

gdzie V_0 jest wysokością bariery rotacji zwaną inaczej barierą pitzerowską, a m - jej krotnością.

^{x/} Zgodnie z podejściem Wiberga¹³ w oddziaływaniach niezwiązanych pomija się tzw. oddziaływania 1,3.

Obrotu wokół wiązania $C_{sp^2-sp^2}$ nie można rozpatrywać w ramach czystego modelu klasycznego, ponieważ zahamowanie rotacji wokół tego wiązania wywołane jest nie tylko pitzerowską barierą lecz również stratą energii elektronów π przy skręcaniu układu sprzężonych wiązań podwójnych. Zaproponowany w niniejszej pracy sposób uwzględnienia zmian energii torsyjnej w tym przypadku przedstawiony zostanie w rozdziale II.

Oddziaływania van der waalsowskie atomów niezwiązanych opisuje się naogół przy pomocy funkcji Buckinghama

$$E_{nb}(r) = Ar^{-6} + B \exp(-Cr) \quad (5)$$

lub funkcji Lennarda-Jonesa²⁰

$$E_{nb}(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (6)$$

gdzie A, B, C są stałymi opisującymi wielkość oddziaływania, natomiast σ i ϵ są odpowiednio promieniem van der waalsowskim atomu oraz parametrem energetycznym dla oddziaływania dwóch identycznych atomów. Do opisu oddziaływań dwóch różnych atomów stosuje się funkcje (5) i (6) z odpowiednio zmodyfikowanymi parametrami²¹ lub zmodyfikowaną funkcję Buckinghama²²

$$E_{nb}(r) = \left[A + B \exp(-Cr) \right] r^{-6}. \quad (7)$$

I.3. Dobór parametrów do obliczeń optymalnej konformacji na podstawie modelu klasycznego.

Parametry występujące we wzorach (2)-(7), a mianowicie stałe siłowe, geometrię zerową, wysokość pitzerowskiej bariery rotacji oraz parametry w funkcjach oddziaływań niezwiązanych dobiera się w następujący sposób:

Stałe siłowe. Współczynniki k_r, k_ψ i k_φ , które występują we wzorach

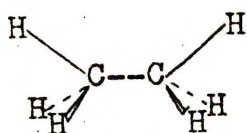
(2)-(4) wyznacza się przeprowadzając analizę drgań normalnych²³⁻²⁵. Dokładność wyznaczenia tych parametrów jest naogół niewielka²⁶. Nie wpływa to jednak w istotny sposób na rezultaty uzyskiwane w analizie konformacyjnej, ponieważ, jak wynika z rezultatów Jacobá ze współpracownikami²⁷, te ostatnie słabo zależą od założonych wielkości stałych siłowych.

Parametry zerowe opisujące geometrię cząsteczki bez napreżeń.

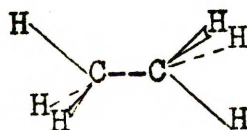
Sposób doboru zerowych długości wiązań i zerowych wielkości kątów podany został niezależnie od siebie przez Jacobá²⁷ i Allingera ze współpracownikami²⁸. Niestety, wprowadzona tą drogą geometria zerowa zależy od wyboru pozostałych parametrów (stałych siłowych, wysokości barier rotacji oraz współczynników w funkcjach oddziaływań niezwiązanych), które nie są znane z dostateczną dokładnością. Z tego powodu parametry zerowe podawane przez różnych autorów różnią się znacznie (por. ^{27,28}). W tej sytuacji pomyślną okolicznością jest to, że jakościowe wyniki analizy konformacyjnej słabo zależą od założonej geometrii zerowej²⁷.

Wysokości pitzerowskich barier rotacji V_0 . Scott i Scheraga²⁹

zapropozowali procedurę wyznaczania wartości V_0 dla obrotu wokół wiązań $C_{sp^2}-C_{sp^3}$ i $C_{sp^3}-C_{sp^3}$, w której przyjmuje się, że obserwowane doświadczalnie zahamowanie rotacji wewnętrznej jest wypadkową bariery pitzerowskiej i bariery wynikającej z oddziaływań niezwiązanych. Wydaje się, że bardziej prawidłowe jest podejście Heubleina ze współpracownikami³⁰ oraz autora niniejszej pracy³¹, którzy założyli, że określana doświadczalnie bariera V jest równa różnicy energii naprężenia cząsteczki dla dwóch ekstremalnych ustawień grupy metylowej, np. dla etanu odpowiada to różnicy energii konformacji zasłoniętej i skośnej:



a



b

$$V = E_N(a) - E_N(b). \quad (8)$$

Ponieważ wzór (1) można zapisać w postaci

$$E_N = E'_N + E_\varphi, \quad (9)$$

gdzie

$$E'_N = E_r + E_{\text{nr}} + E_{\text{nb}}, \quad (10)$$

a E_φ wyrażone jest wzorem (4),

więc wartość V_0 oblicza się z wzoru

$$V_0 = V - [E'_N(a) - E'_N(b)]. \quad (11)$$

Obliczona na podstawie wzoru (11) wartość V_0 zależy od doboru pozostałych parametrów użytych do obliczeń, toteż dokładność jej wyznaczenia jest bardzo mała.

Parametry w funkcjach oddziaływań niezwiązanych. Współczynniki w funkcjach (5)-(7) dobiera się korzystając z drugich współczynników wirialnych, współczynników lepkości itp. Niestety, wartości tych parametrów zaproponowane przez różnych autorów różnią się znacznie nawet dla oddziaływania dwóch atomów wodoru⁹. Wśród prac poświęconych doborowi współczynników w funkcjach oddziaływań niezwiązanych wyróżniają się prace Masona i Kreevoy'a³², Hilla³³ oraz prace grupy kierowanej przez Allingera¹⁴, w których zaproponowano dwa dość ogólne sposoby podejścia do problemu. Mason i Kreevoy stosowali parametry wyznaczone dla oddziaływań gazów szlachetnych do opisu oddziaływań innych atomów z odpowiedniego szeregu układu okresowego pierwiastków, nato-

miast Hill i Allinger ze współpracownikami wykorzystali do obliczeń nie tylko drugie współczynniki wirialne atomów gazów szlachetnych, lecz również temperaturę krytyczną, ciśnienie krytyczne i inne parametry danego atomu. Należy podkreślić, że w pracach grupy Allingera^{28,34} uzależniano parametry w funkcjach oddziaływań niezwiązanych od otoczenia oddziaływujących atomów (p. str.48).

Po ustaleniu optymalnych parametrów minimalizuje się energię naprężenia cząsteczki jako funkcję jej geometrii, przy czym bezwzględne minimum energii odpowiada najbardziej stabilnej konformacji. Wyznaczenie lokalnych minimów odpowiadających innym konformacjom pozwala na określenie różnic energii między nimi oraz na wyznaczenie równowag między izomerami, natomiast określenie na tej drodze bezwzględnych wartości energii wymaga wprowadzenia dodatkowych założeń^{35,36}.

I.4. Krótki przegląd zastosowań teoretycznej analizy konformacyjnej opartej na modelu klasycznym.

Zarys przedstawionego powyżej modelu klasycznego zaproponowany został w latach 40-tych przez Hilla^{10,33} i Westheimera¹¹. Metoda ta została po raz pierwszy zastosowana przez Westheimera do oceny wpływu efektów sterycznych na szybkości reakcji podstawionych dwufenyli¹¹. Następne obliczenia na podstawie modelu klasycznego pojawiły się ponad 10 lat później, ale dopiero zastosowanie maszyn cyfrowych umożliwiło burzliwy rozwój teoretycznej analizy konformacyjnej. Pierwszy program do obliczeń optymalnej konformacji cykloalkanów na podstawie modelu klasycz-

nego podał Hendricsson³⁷. Następnie Wiberg¹³ oraz Némethy i Scheraga³⁸ ogłosili niezależnie od siebie dwa bardzo ogólne programy do obliczeń optymalnej geometrii cząsteczek. Inne programy do obliczeń konformacyjnych na podstawie modelu klasycznego^{27,39,40,41} różnią się od programu Wiberga oraz programu Némethy'ego i Scheragi (który przeznaczony jest do obliczeń makrocząsteczek) jedynie aparatem matematycznym, z którego korzysta się przy minimalizacji energii jako funkcji wielu zmiennych. Również program napisany przez autora niniejszej pracy oparty jest w zasadzie na algorytmie podanym przez Wiberga (p. Aneks I).

Mimo bardzo przybliżonego charakteru modelu klasycznego i trudności związanych z jego parametryzacją, udało się uzyskać z jego pomocą bardzo ciekawe wyniki dotyczące geometrii oraz własności termodynamicznych węglowodorów alicyklicznych^{27,28,42}, nasyconych i nienasyconych węglowodorów cyklicznych^{13,37,43}, annulenów⁴⁰, cyklofanów^{35,39}, wielu chlorowcopochodnych węglowodorów^{30,44-46}, a nawet tak dużych i skomplikowanych układów jak polimery i polipeptydy⁴⁸⁻⁵⁰.

Na podstawie przeprowadzonych dotychczas obliczeń optymalnej konformacji wiadomo, że przez odpowiedni dobór parametrów można uzyskać bardzo dobrą zgodność obliczonej i doświadczalnej geometrii cząsteczki oraz jej parametrów termodynamicznych. Wydaje się jednak, że ze względu na trudności związane z wyborem parametrów oraz przypisaniem im sensu fizycznego, dużo pewniejsze i bardziej interesujące są wyniki obliczeń przeprowadzanych w oparciu o przybliżone wartości parametrów dla serii związków różniących się jedynie efektami sterycznymi. Obliczenia takie pozwalają

na wyodrębnienie wpływu oddziaływań niezwiązanych na geometrię cząsteczki i jej energię.

I.5. Cel i zakres niniejszej pracy.

W ramach przedstawianej pracy opracowano na podstawie algorytmu podanego przez Wiberga¹³ program optymalizacji energii naprężenia, przy pomocy którego przeprowadzono obliczenia optymalnej geometrii i energii naprężenia szeregu metylopodstawionych sprzężonych dienów, enali i enonów oraz kilku cis- i transpodstawionych propenów. Obliczenia oparte były na modelu klasycznym, który odpowiednio zmodyfikowano, aby uwzględnić w sposób przybliżony zmiany energii elektronów π przy skręcaniu układu wiązań sprzężonych. Uzyskane wyniki pozwoliły na ocenę wpływu efektów sterycznych na geometrię cząsteczek (przy czym należy wyróżnić deformacje płaskie^{51,52,55} i niepłaskie^{53,56} układu sprzężonych wiązań), wysokości barier rotacji grupy metylowej^{51,52,54,57,31} oraz barierę izomeryzacji s-cis--s-trans i równowagę między izomerami^{53,55,56}.

W przypadku, gdy możliwe jest porównanie rezultatów obliczeń z danymi doświadczalnymi, uzyskano naogół zgodność wyników teoretycznych i eksperymentalnych. W dwóch przypadkach (bariera rotacji grupy metylowej w metakroleinie⁵⁴ i równowaga s-cis--s-trans w 2,4-dwumetylopentadienie-1,3⁵³) stosowany model okazał się niewystarczający do opisu faktów doświadczalnych, gdyż w modelu tym nie uwzględnia się bezpośrednio tzw. efektów elektronowych (p. rozdział VI), natomiast w przypadku 2,3-dwumetylobutadienu⁵² wyniki obliczeń pozwoliły na zakwestionowanie danych doświadczalnych. W przypadkach, gdy brak jest danych doświadczal-

nych wyniki obliczeń pozwoliły na wyciągnięcie interesujących wiosków, które wymagają oczywiście weryfikacji eksperymentalnej, jednak do czasu, gdy zostanie ona przeprowadzona, wyniki niniejszej pracy są jedynym źródłem informacji o własnościach sterycznych odpowiednich związków.

II. Rozszerzenie modelu klasycznego.

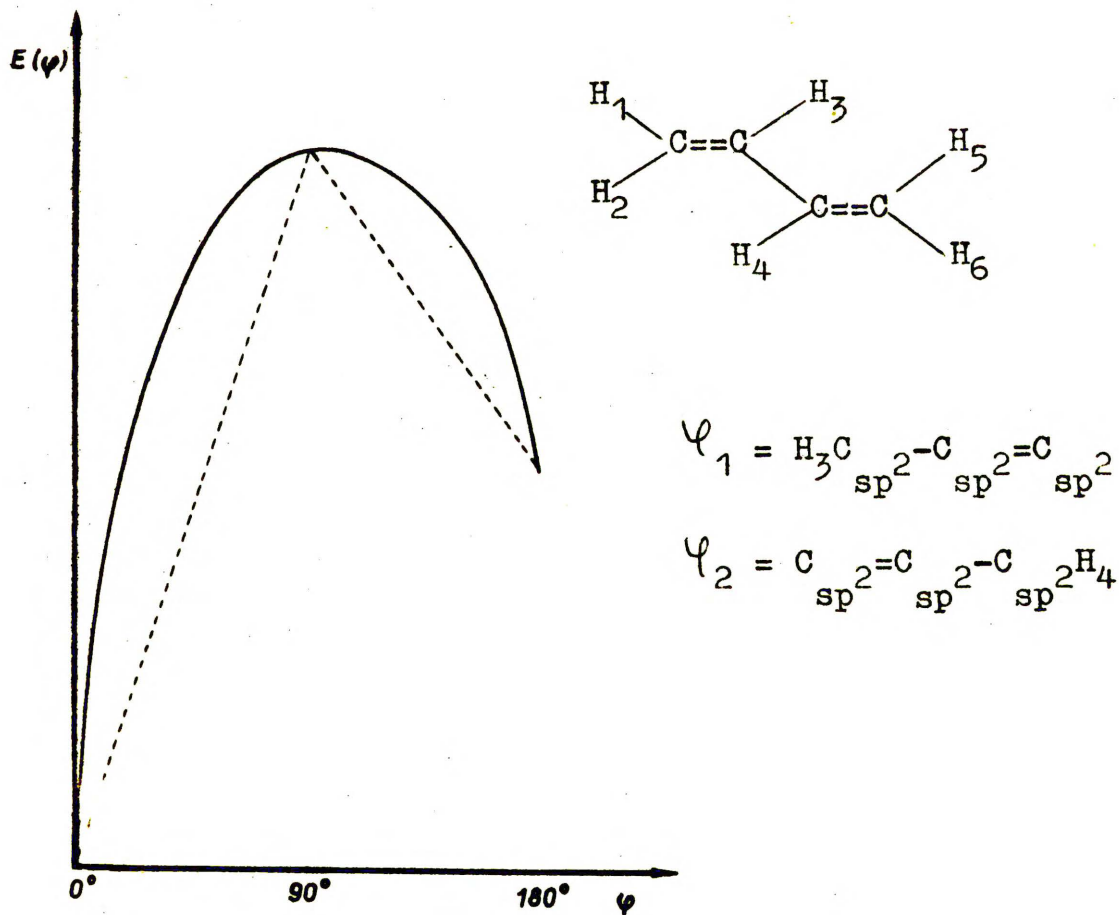
Jak wspomniano we wstępie, obrót wokół wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ nie może być opisany w ramach modelu klasycznego. W związku z tym do analizy układów, w których kąt między wiązaniami podwójnymi jest różny od zera ($\varphi=0^\circ$ odpowiada konformacji s-trans), zastosowano procedurę pozwalającą na szacowanie strat energii elektronów π przy skręcaniu. Dzięki temu udało się przeprowadzić obliczenia optymalnej geometrii cząsteczek 2,4-dwumetylopentadienu-1,3 (6), cis-pent-3-en-2-onu (12) oraz 4-metylo-pent-3-en-2-onu (13) w których występują znaczne zawady steryczne (wzory i numery związków zostały podane w rozdziale III).

Jak omówiono na stronie 8, celem opisu obrotu wokół wiązania $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ przyjmuje się, że doświadczalna wysokość bariery rotacji V jest wypadkową dwóch czynników: bariery pitzerowskiej oraz bariery wynikającej z istnienia oddziaływań niezwiązanych. Przy obrocie wokół wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ sytuacja jest dużo bardziej skomplikowana, ponieważ należy tu dodatkowo wziąć pod uwagę straty energii elektronów π przy skręcaniu układu wiązań podwójnych. Ten ostatni czynnik, wykraczający poza model klasyczny, uwzględniano w sposób bardzo przybliżony. Założono, że bariera rotacji wokół wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ powstaje w wyniku zahamowania wywołanego oddziaływaniami niezwiązanymi, barierą pitzerowską oraz barierą spowodowaną stratami energii elektronów π , przy czym dwa ostatnie czynniki traktowano wspólnie i szukano wywołanej przez nie bariery rotacji w postaci^{x/}:

^{x/} Dokładny przebieg funkcji $E_\varphi(\varphi)$ nie jest istotny w przybliżonych obliczeniach przedstawionych w niniejszej pracy i z równym skutkiem można było założyć postać $E_\varphi(\varphi)$ przedstawioną na rys. 1 linią ciągłą (wzór 12) lub przerywaną.

$$E_{\varphi}(\varphi) = \begin{cases} A_1 \sin|\varphi - \varphi_0| + A_2 & -90^{\circ} \leq \varphi - \varphi_0 \leq 90^{\circ} \\ A_3 \sin|\varphi - \varphi_0| + A_4 & 90^{\circ} \leq \varphi - \varphi_0 \leq 270^{\circ} \end{cases} \quad (12)$$

Postać funkcji $E_{\varphi}(\varphi)$ wprowadzona jest w dość dowolny sposób. Opiera się ona na założeniu że efekty elektronowe wymuszają płaskość drugiego obok s-trans stabilnego izomeru butadienu i akroleiny, zaś ewentualne skrócenie tego izomeru spowodowane jest efektami sterycznymi. Budowa układów sprzężonych zostanie przedyskutowana w rozdziale V w oparciu o dane doświadczalne przytoczone w rozdziale IV.2.



Rys. 1. Dwie możliwe postacie funkcji $E_{\varphi}(\varphi)$. Krzywa ciągła odpowiada funkcji wyrażonej wzorem (12). $\varphi = \varphi_1 = \varphi_2$.

Wyznaczanie współczynników A_i przeprowadzano w następujący sposób: obliczano energię naprężenia cząsteczki E'_N (p. wzór 8) bez uwzględnienia energii pitzerowskiej oraz strat energii elektronów π dla trzech konformacji; s-trans ($\varphi=0^\circ$), s-cis ($\varphi=180^\circ$) i skręconej ($\varphi=90^\circ$).

Podobnie jak przy obrocie wokół wiązania $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ (wzory 8 i 9)

$$E_N(\varphi) = E'_N(\varphi) + E_\varphi(\varphi) \text{ oraz } V(\varphi) = E_N(\varphi),$$

gdzie $V(\varphi)$ jest krzywą eksperymentalną zależności całkowitej energii cząsteczki od kąta skręcenia φ , ale przy obrocie wokół wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ $E_\varphi(\varphi)$ wyrażone jest wzorem (12) a nie wzorem (4).

Niech $E_N(0^\circ)=0$, wtedy $E_N(90^\circ)$ odpowiada barierze izomeryzacji s-cis--s-trans (liczonej od formy s-trans), a $E_N(180^\circ)$ odpowiada różnicy energii między konformerami s-cis i s-trans. Przy wprowadzonych powyżej oznaczeniach korzystając z wzorów (10), (12) otrzymuje się układ równań, z którego można wyznaczyć współczynniki A_i :

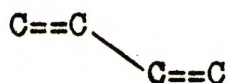
$$\begin{aligned} -E'_N(0^\circ) &= A_2 \\ E_N(90^\circ) - E'_N(90^\circ) + E'_N(0^\circ) &= A_1 + A_2 \\ E_N(90^\circ) - E'_N(90^\circ) + E'_N(0^\circ) &= A_3 + A_4 \\ E_N(180^\circ) - E'_N(180^\circ) + E'_N(0^\circ) &= A_4 \end{aligned} \quad (13)$$



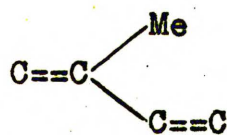
III. Wykaz związków uwzględnionych w niniejszej pracy z uwzględnieniem zbadanych konformacji i konfiguracji.

W niniejszej pracy wykonano obliczenia optymalnej geometrii i energii naprężenia dla wymienionych poniżej konformacji i konfiguracji następujących cząsteczek (wzory podano jedynie dla konformacji s-trans; φ oznacza kąt dwuścienny między wiązaniami podwójnymi):

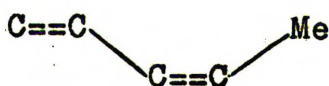
butadien (1); konformacje s-trans ($\varphi=0^\circ$), skręcona ($\varphi=90^\circ$) oraz s-cis ($\varphi=180^\circ$),



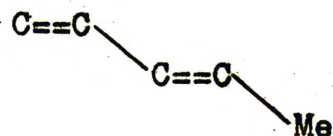
monometylobutadieny: 2-metylobutadien (2), cis-pentadien (3) i trans-pentadien (4); konformacja s-trans,



(2)

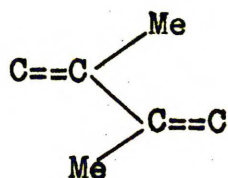


(3)

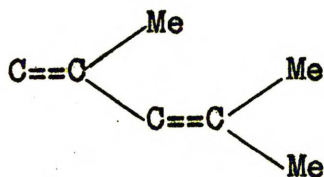


(4)

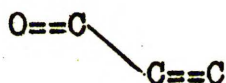
2,3-dwumetylobutadien (5); konformacja s-trans,



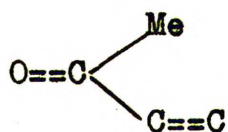
2,4-dwumetylopentadien-1,3 (6); konformacje płaska s-trans ($\varphi=0^\circ$), skrecona s-trans ($\varphi=45^\circ$), skrecona s-cis ($\varphi=135^\circ$) oraz płaska s-cis ($\varphi=180^\circ$),



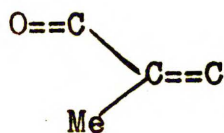
akroleina (7); konformacje s-trans ($\varphi=0^\circ$), skrecona ($\varphi=90^\circ$) i s-cis ($\varphi=180^\circ$),



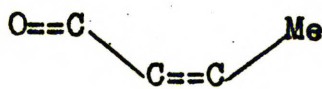
keton metylowinylowy (8); konformacje s-trans ($\varphi=0^\circ$), skrecona ($\varphi=90^\circ$) i s-cis ($\varphi=180^\circ$),



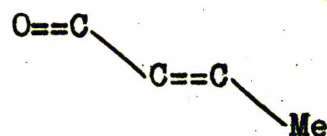
metakroleina (9), aldehyd cis-krotonowy (10) i aldehyd trans-krotonowy (11); konformacja s-trans,



(9)

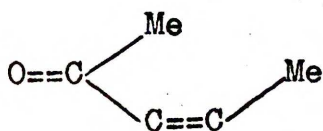


(10)

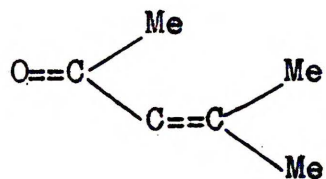


(11)

cis-pent-3-en-2-on (12) i 4-metylopent-3-en-2-on (13); konformacje płaska s-trans ($\varphi=0^\circ$), skrzyżowana s-trans ($\varphi=45^\circ$), skrzyżowana s-cis ($\varphi=135^\circ$) oraz płaska s-cis ($\varphi=180^\circ$),

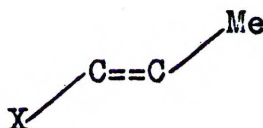
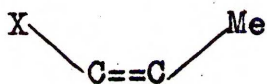


(12)

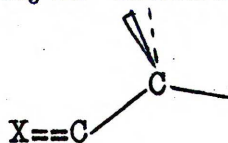
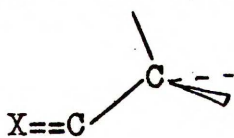


(13)

cis-chloropropen (14, X = Cl), cis-bromopropen (15, X = Br), cis-2-buten (16, X = CH₃), nityl cis-krotonowy (17, X = C≡N) oraz ich trans-podstawione analogi (18-21)



Dla cząsteczek (2-4), (8-11) i (14-21) obliczenia wykonano dwukrotnie dla dwóch ekstremalnych orientacji grupy metylowej



X = C, O,

wybranych na podstawie danych cytowanych w monografii¹⁴, zaś obliczenia dla konformacji s-trans wykonano trzykrotnie dla orientacji grup metylowych przedstawionych na rys. 14-16.

IV. Przegląd danych doświadczalnych dotyczących związków będących przedmiotem badań omawianych w niniejszej pracy.

Budowa i własności fizyczne sprzężonych dienów, enali i enonów były badane wielokrotnie i literatura na ten temat jest niezwykle obszerna, toteż omówione zostaną jedynie prace wiążące się bezpośrednio z tematem niniejszej rozprawy. Ze względu na to, że możliwości metod doświadczalnych są niejednokrotnie przeceniane, na początku podjęta zostanie próba ogólnej oceny wartości tych metod z punktu widzenia badań struktury sprzężonych dienów i enonów. Następnie zostaną przedyskutowane dane doświadczalne dotyczące problemów będących przedmiotem niniejszej pracy, a mianowicie: izomerii s-cis--s-trans (ze szczególnym uwzględnieniem płaskości izomeru s-cis) i wysokości barier rotacji grupy metylowej. Na końcu przedstawione zostaną wyniki doświadczalne dotyczące budowy przestrzennej związków będących przedmiotem badań własnych autora tej pracy.

IV.1. Metody doświadczalne stosowane do badania sprzężonych dienów i enonów.

Wszystkie parametry geometryczne cząsteczek można określić przy pomocy analizy rentgenowskiej, neutronografii lub elektronografii, jednak metody te są bardzo pracochłonne i rzadko stosowano je do badania butadienu i akroleiny oraz ich metylowych pochodnych⁵⁷⁻⁶⁰.

Porównanie widm w podczerwieni z widmami Ramana dla cząsteczek posiadających środek symetrii oraz analiza kształtów pasm w podczerwieni pozwala na stwierdzenie płaskiej budowy cząsteczek⁶¹, zaś pomiary częstości i absorpcji integralnej pasm sprzę-

zonych enonów w zakresie $1500-1750 \text{ cm}^{-1}$ pozwalają określić ich konformację⁶²⁻⁶⁴.

Widma mikrofalowe i rozszczepienia pasm w widmach w podczerwieni spowodowane oddziaływaniami oscylacyjno-rotacyjnymi pozwalają na obliczenie momentów bezwładności cząsteczek. Dysponując dostatecznie dużym zestawem cząsteczek podstawionych izotopowo można wyznaczyć na podstawie momentów wszystkie parametry geometryczne cząsteczek⁶⁵.

Większość badań układów sprzężonych w nadfiolecie dotyczyła sprawdzenia reguł Woodwarda-Fiesera⁶⁶. W szeregu prac próbowano powiązać położenia^{63,67} i natężenia pasm⁶⁸⁻⁷⁰ z kątem skręcenia wokół wiązania $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ chromoforu. Według Braudego⁶⁸ stosunek natężenia pasma chromoforu skręconego ϵ do natężenia chromoforu płaskiego ϵ_0 jest funkcją kąta skręcenia ψ

$$\epsilon/\epsilon_0 = \cos \psi,$$

przy czym pomija się wpływ innych parametrów cząsteczek, natomiast Suzuki^{66b} stwierdził, że podana przez Braudego zależność ma bardzo przybliżony charakter, ponieważ opiera się na wielu założeniach upraszczających. W związku z tym wydaje się, że widma w nadfiolecie mogą dostarczyć jedynie informacji o alternatywnych konformacjach układu sprzężonego (s-trans, bardzo silnie skręcony $\psi \approx 90^\circ$ ⁶⁹, s-cis), natomiast, wbrew Braudemu⁶⁸ i Leonowowi ze współpracownikami⁷⁰ nie pozwalają na obliczanie kąta skręcenia.

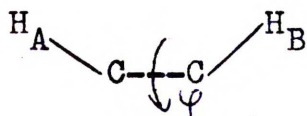
W niektórych pracach poświęconych widmom UV układów sprzężonych⁷¹ błędnie stosowano cykliczne dieny i enony o konformacji s-cis jako płaskie związki modelowe, podczas gdy elementarne rozważania modelowe np. w oparciu o modele Dreidinga prowadzą do

jednoznacznego wniosku o istotnych odchyleniach fragmentów cząsteczek tych związków od płaszczyzny, np. w cykloheksadienie⁸¹.

Zaproponowano kilka sposobów wykorzystywania widm magnetycznego rezonansu jądrowego do określania budowy cząsteczek układów sprzężonych; u ich podstaw leżą następujące elementy tego działu spektroskopii:

- 1) analiza zależności kątowych stałych sprzężenia spinowo-spinowego przez 3 i więcej wiązań⁷²⁻⁷⁶,
- 2) analiza przesunięć chemicznych węgla ¹³C⁷⁷,
- 3) badanie zależności rozpuszczalnikowej przesunięć chemicznych protonów⁷⁸.

ad 1) Najlepiej zbadana jest zależność stałej $^3J_{AB}$ od kąta torsyjnego ψ . Karplus⁷² podał prostą funkcję opisującą tę zależność przy zaniedbaniu deformacji długości wiązań i kątów walencyjnych oraz zmian elektroujemności w badanym układzie w porównaniu z układem wzorcowym. Ze względu na przybliżony charakter tej zależności można ją stosować do określania konformacji lub konfiguracji cząsteczek, natomiast, jak to podkreślał sam Karplus⁷², nie należy korzystając z niej określać wartości kąta dwuściennego ψ ⁷⁹



Ostatnio pojawiły się prace, w których badano zmiany kilku stałych sprzężenia dalekiego zasięgu w szeregu podstawionych butadienów⁷³⁻⁷⁶. Uzyskane wyniki interpretowano z punktu widzenia odkształceń w płaszczyźnie w przypadku cis-pentadienu⁷³ i niektó-

rych chlorowcopochodnych butadienu⁷⁶ oraz odkształceń niepłaskich w grupie związków z dużym zatłoczeniem podstawników w cząsteczce^{69,76}.

ad 2) Stothers ze współpracownikami⁷⁷ zbadał przesunięcia chemiczne węgla ^{13}C szeregu sprzężonych enonów. Twierdzi on, że przesunięcie ^{13}C jest bardzo czułe na skręcenie układu sprzężonego, a więc może służyć do oceny skręcenia. Wydaje się, że zaproponowana przez Stothersa metoda oceny płaskości nie jest w pełni uzasadniona, ponieważ nie zbadano wpływu innych czynników (np. deformacji w płaszczyźnie) na przesunięcie ^{13}C x/, zaś dobór związków modelowych wywołuje analogiczne zastrzeżenia jak w przypadku badania widm w nadfiolecie.

ad 3) Również rozpuszczalnikowa zależność przesunięć chemicznych⁷⁸ zbadana była dla niewielu tylko klas związków i również tu nie znany jest wpływ deformacji płaskich cząsteczki na te przesunięcia, toteż wartość tej metody jest dyskusyjna.

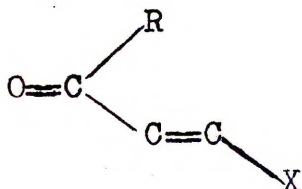
Najpewniejsze dane dotyczące wysokości barier rotacji grupy metylowej można uzyskać z widm mikrofalowych, natomiast izomeria s-cis--s-trans przejawia się w sposób najbardziej jednoznaczny w widmach w podczerwieni oraz w widmach magnetycznego rezonansu jądrowego. Spektroskopia w podczerwieni daje jakościową informację o występowaniu izomerów rotacyjnych w mieszaninie, natomiast MRJ, dzięki proporcjonalności natężeń sygnałów do stężeń obserwowanych indywiduów, pozwala na dokładne ustalenie składu mieszaniny rotamerów.

x/ Purdela⁸⁰ stwierdził, że przesunięcie chemiczne węgla ^{13}C zależy w układach YCX_3 od $\left(\begin{array}{c} \text{wielkości} \\ \text{kąta walencyjnego} \end{array} \right)$ XCX .

problem na przykładzie cząsteczki akroleiny Cherniak i Costain stwierdzili⁶⁵, że energia wyższych przejść torsyjnych wydaje się świadczyć o większej stabilności niepłaskiego izomeru gauche. Jednak wniosek ten nie jest wg. tych autorów pewny, ponieważ nie udało się dotychczas określić bezpośrednio budowy tego izomeru (nie udało się znaleźć jego widm mikrofalowych ani dla butadienu, ani dla akroleiny, ani dla gliksalu). Tiulin⁸⁵ na podstawie analizy wyższych stanów torsyjnych doszedł do tego samego wniosku co Segre ze współpracownikami odnośnie niepłaskości drugiego izomeru butadienu, natomiast nie podziela on opinii Cherniaka i Costaina, że drugi izomer akroleiny nie jest płaski. Również Harris, Fately i Witkowski⁸⁶ opierając się na wynikach badań w dalekiej podczerwieni doszli do przekonania, że izomer s-cis akroleiny jest płaski. Poza tym DeGroot i Lamb⁸¹ interpretowali wyniki uzyskane przy pomocy absorpcji rezonansowej ultradźwięków z punktu widzenia płaskiej budowy drugiego izomeru akroleiny.

Na podstawie badań spektroskopowych stwierdzono, że butadien (1)^{57,58,87,88}, monometylobutadieny (2)-(4)^{89,90}, 2,3-dwumetylobutadien (5)⁵⁹, akroleina (7)^{65,93}, metakroleina (9)⁹⁸ oraz aldehyd trans-krotonowy (11)⁹¹ zawierają ponad 90% izomeru s-trans, natomiast na podstawie widm w podczerwieni znaleziono, że w 2,4-dwumetylopentadienie-1,3 (6)⁹², ketonie metylowinylowym (8)⁹³, pent-4-en-2-onie (12) i tlenku mezytylu (13)^{62,94,107,108} udział drugiego izomeru wzrasta. Zależność równowagi s-cis--s-trans od objętości podstawnika na węglu karbonylowym została stwierdzona przy pomocy widm w podczerwie-

ni dla serii^{63,95}



R = H, CH₃, C₂H₅, i-C₃H₇,

t-C₄H₉,

X = N(R₁)₂, H,

R₁ = alkil.

Wysokości barier izomeryzacji s-cis--s-trans sprzężonych dienów, enali i enonów były badane przy pomocy widm mikrofalowych oraz widm w podczerwieni. Różnice energii podawane przez różnych autorów są bardzo bliskie^{65,81,96,97}, natomiast kształtu krzywej zależności energii od kąta skręcenia zależy od przyjętych założeń odnośnie płaskości drugiego stabilnego izomeru butadienu i akroleiny (p. rys. 2 w pracy Cherniaka i Costaina⁶⁵). Dostępne dane doświadczalne nie pozwalają rozstrzygnąć, która z zaproponowanych krzywych lepiej opisuje zależność energii od kąta skręcenia.

W niniejszej pracy za punkt wyjścia przyjęto, że efekty elektronowe wymuszają płaskość drugiego obok s-trans stabilnego izomeru butadienu i akroleiny.

Wysokości barier izomeryzacji s-cis--s-trans sprzężonych dienów, enali i enonów oraz różnice energii między konformerami zestawiono w Tabeli I.

IV.3. Bariery rotacji wewnętrznej grupy metylowej w monopodstawionych propenach.

Jak już wspomniano we wstępie, w trakcie wykonywania niniejszej pracy okazało się, że monopodstawione metylobutadieny (2)-(4) mogą być traktowane jak monopodstawione propeny (14)-(21),

przy czym analogia niewątpliwie wykracza poza aspekt formalny, ponieważ w obu grupach związków obserwuje się taką samą zależność wysokości bariery rotacji od miejsca podstawienia (p. Tabela II).

Tabela I

Doświadczalne wysokości barier izomeryzacji s-cis--s-trans sprzężonych dienów, enali i enonów oraz różnice energii między izomerami (w kcal/mol).

	$E_{s-cis--s-trans}$	$E_{s-trans-skręcony}$	Lit.
butadien (1)	2,3	4,9	(96)
	1,7±0,5	-	(97)
2-metylobutadien (2)	1,5±0,3	-	(135)
akroleina (7)	2,0	7,1	(65,81)
keton metylo- winylowy (8)	0,6	-	(93)
metakroleina (9)	3,1	8,4	(81)
aldehyd trans- krotonowy (11)	1,9	7,4	(81)

Wyznaczone doświadczalnie wysokości barier rotacji grupy metylowej w monopodstawionych propenach podano w Tabeli II. Z wyjątkiem bariery dla metakroleiny (9)⁹⁸, wszystkie inne wartości wykazują taką samą zależność od miejsca podstawienia, a mianowicie

cie: najwyższą barierę obserwuje się dla 2-podstawienia, najniższą dla cis-podstawienia, natomiast dla podstawienia w pozycji trans uzyskiwana bariera jest bardzo bliska wartości w propenie.

Tabela II

Doświadczalne wysokości barier rotacji grupy metylowej w monopodstawionych propenach (w kcal/mol). Odpowiednia wielkość dla propenu wynosi 1,98 kcal/mol^a.

Podstawnik	Typ podstawienia		
	cis-	trans-	2-
F	1,06 ^b	2,20 ^c	2,44 ^d
Cl	0,62 ^e	2,17 ^f	2,67 ^g
Br	0,42 ^h	i	2,70 ^j
CH ₃	0,75 ¹³⁶	1,95 ⁹⁹	2,21 ^k
CH=CH ₂	0,74 ⁸⁹	1,81 ⁸⁹	2,62 ⁹⁰
C=N	1,40 ^m	1,94 ⁿ	2,03 ^o
C=CH	1,24 ^p	i	2,01 ^r
CHO	s	1,73 ⁹¹	1,34 ⁹⁸

^a E. Hirota, J.Chem.Phys., 45, 1984 (1966).

^b R.A. Beaudet, E.B. Wilson, Jr., J.Chem.Phys., 37, 1133 (1962).

^c S. Siegel, J.Chem.Phys., 27, 989 (1957).

^d L. Pierce, J.M. O'Reilly, J.Mol.Spectrosc., 3, 536 (1959).

^e R.A. Beaudet, J.Chem.Phys., 40, 2705 (1964)

- f R.A. Beaudet, J.Chem.Phys., 37, 2398 (1962).
- g M.L. Unland, V. Wiess, W.H. Flygare, J.Che.Phys., 42, 2138 (1965).
- h R.A. Beaudet, nieopublikowany wynik.
- i nie mierzone.
- j H.P. Benz, A. Bauder, Hs.S. Günthard, J.Mol.Spectrosc., 21, 165 (1966)
- k L.H. Scharpen, V.W. Laurie, J.Chem.Phys., 39, 1732 (1963).
- m R.A. Beaudet, J.Chem.Phys., 38, 2548 (1964).
- n S.L. Hsu, W.H. Flygare, J.Mol.Spectrosc., 37, 92 (1971).
- o C.L. Norris, W.H. Flygare, J.Mol.Spectrosc., 40, 40 (1971).
- p R.G. Ford, R.A. Beaudet, Symposium on molecular Structure and Spectroscopy, Ohio State University, Columbus, Ohio, 1968, paper X12.
- r S.L. Hsu, W.H. Flygare, J.Mol.Spectrosc., 32, 375 (1969).
- s aldehyd cis-krotonowy jest dotychczas nie znany.
-

Już w latach 40-tych Pitzer⁹⁹ tłumaczył różnicę w wysokościach barier w cis- i trans-2-butenie (czyli cis- i trans-metylopropenie) wpływem efektów sterycznych na barierę. Z drugiej strony Lowe⁷ opracował elektrostatyczny model bariery rotacji wewnętrznych, w którym zaniedbuje wpływ efektów sterycznych na barierę. Również w niektórych późniejszych pracach⁸⁹ negowano wpływ efektów sterycznych na barierę, natomiast Huang i Beaudet¹⁰⁰ wyrazili pogląd zgodny z opinią Pitzera, że oddziaływania nie związane powinny silnie wpływać na barierę rotacji grupy metylowej. Modele bariery rotacji zostaną omówione w rozdziale V. Obli-

czenia przeprowadzone w niniejszej pracy pozwoliły na ocenę wpływu efektów sterycznych na wysokość bariery rotacji w cis- i trans-podstawionych propenach.

IV.4. Budowa przestrzenna sprzężonych dienów, enali i enonów.

Butadien (1).

Budowę izomeru s-trans butadienu badano przy pomocy dyfrakcji elektronowej^{57,58} oraz widm Ramana i w podczerwieni^{87,88}, przy czym stwierdzono, że długość centralnego wiązania wynosi 146 pm, podczas gdy długość pojedynczego wiązania w nasyconych węglowodorach jest o około 7 pm większa¹⁰¹. Z drugiej strony znaleziono, że długość wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ w butadienie jest bardzo bliska długości wiązania $C=C$ w węglowodorach zawierających izolowane wiązanie podwójne. Jak przedyskutowano na str. 25, 26, mały udział izomeru s-cis w mieszaninie oraz jego niewielki moment dipolowy nie pozwalają na oznaczenie jego budowy przy pomocy widm mikrofalowych i innych metod spektroskopowych⁶⁵.

2-metylobutadien (2), trans- i cis-pentadieny (4) i (3)

Jak wspomniano na str. 23, różnice w widmach MRJ butadienu oraz cis- i trans-pentadienów były interpretowane przez Albrikt-sena ze współpracownikami⁷³ poprzez wywołane odpychaniem van der Waalsowskim deformacje płaskie cząsteczki cis-pentadienu w porównaniu z bardzo podobnymi do siebie cząsteczkami butadienu i trans-pentadienu. Do podobnych wniosków prowadzą wyniki uzyskane przez Flygare'ego ze współpracownikami⁸⁹ na podstawie widm mikrofalowych.

2,3-dwumetylobutadien (5).

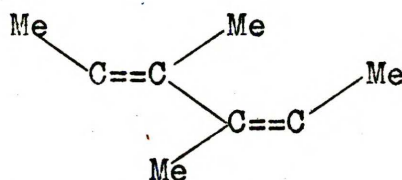
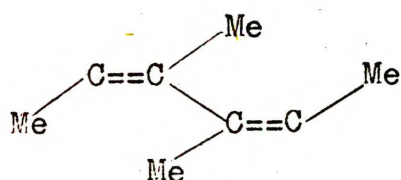
Budowę i wysokość bariery rotacji grupy metylowej dla (5)

badali Aten, Hedberg i Hedberg⁵⁹ przy pomocy dyfrakcji elektronów. Stwierdzili oni, że cząsteczka 2,3-dwumetylobutadienu ma płaską budowę s-trans ze znacznie wydłużonym w porównaniu z długością centralnego wiązania w butadienie wiązaniem C_{sp²}-C_{sp²}, natomiast kąty szkieletu węglowego w obu cząsteczkach są w granicach błędu doświadczalnego takie same. Równość kątów oraz swobodną rotację grup metylowych w (5) interpretowano jako wynikające z bardzo słabych oddziaływań sterycznych. Jednocześnie jednak powstała trudność wytłumaczenia wydłużenia centralnego wiązania w (5), gdyż słabe oddziaływania niezwiązane nie powinny wywołać tego efektu, a obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzone przez Gleichera¹⁰² wykluczyły możliwość, aby wydłużenie to było spowodowane efektami elektronowymi związanymi z podstawieniem dwóch grup metylowych. Przytoczone wyniki oraz interpretacja danych elektronograficznych dla 2,3-dwumetylobutadienu są niespójne z rezultatami uzyskanymi dla monometylobutadienów. Wydaje się mało prawdopodobne, aby oddziaływania steryczne w (5) mogły być słabe, podczas gdy stwierdzono istotne efekty steryczne w cząsteczce cis-pentadienu (3). Również wysoka (2,6 kcal/mol) bariera rotacji grupy metylowej w 2-metylobutadienie (2)⁹⁰ wydaje się przeczyć możliwości prawie swobodnej rotacji grup metylowych w 2,3-dwumetylobutadienie (5). Obliczenia przeprowadzone w ramach niniejszej pracy pozwoliły na usunięcie omawianych sprzeczności⁵².

2,4-dwumetylopentadien-1,3 (6).

Dane doświadczalne dotyczące tej cząsteczki są bardzo nieliczne. Na podstawie widm w podczerwieni oraz widm Ramana Aleksanian za współpracownikami⁹² stwierdził, że cząsteczka ta znajduje się w równowadze s-cis--s-trans, przy czym bardziej sta-

bilny jest pierwszy z izomerów. Niestety, ani wyniki Aleksiana, ani widma w nadfiolecie⁶⁷ nie pozwoliły na jednoznaczne rozstrzygnięcie problemu płaskości 2,4-dwumetylopentadienu-1,3. Na możliwość skreślenia układu wiązań podwójnych w tej cząsteczce wskazywały modele atomowe oraz niepłaska budowa izomerycznych heksadienów⁶⁰



Akroleina (7).

Na podstawie widm mikrofalowych⁶⁵ wyznaczono parametry geometryczne izomeru s-trans akroleiny. Jak to omówiono powyżej, podobnie jak w butadienie i glioksalu, w przypadku akroleiny nie udało się wykryć drugiego izomeru w widmach mikrofalowych. Tym nie mniej, dane doświadczalne z zakresu innych metod^{93, 103} pozwoliły wykryć obecność tego izomeru, przy czym jednak pozostała otwarta kwestia jego płaskości.

Keton metylowinylowy (8).

Na podstawie widm w podczerwieni stwierdzono^{63, 93}, że (8) istnieje w temperaturze pokojowej jako mieszanina dwóch izomerów. Analiza widm mikrofalowych¹⁰⁴ oraz badanie widm w podczerwieni⁹³ pozwoliły na ustalenie płaskiej budowy bardziej stabilnego izomeru s-trans.

Metakroleina (9) oraz aldehydy cis- i trans-krotonowy (10) i (11)

Na podstawie widm mikrofalowych stwierdzono płaską budowę s-trans metakroleiny⁹⁷ oraz aldehydu trans-krotonowego⁷¹, natomiast aldehyd cis-krotonowy jest dotychczas nieznan.

cis-Pent-3-en-2-on (12).

Nieliczne dane doświadczalne dotyczące pent-3-en-2-onu nie będą dyskutowane, ponieważ w pracach poświęconych temu związkowi nie precyzowano konfiguracji na węglu β .

4-Metylopent-3-en-2-on (13).

Dane doświadczalne dotyczące tego związku są bardzo nieliczne. Na podstawie widm w podczerwieni^{94, 105, 106} stwierdzono, że związek ten istnieje jako mieszanina dwóch izomerów, jednak ani widmo w nadfiolecie¹⁰⁵ ani widma w podczerwieni¹⁰⁶ nie pozwoliły na wyciągnięcie jednoznacznych wniosków odnośnie płaskości tego izomeru.

V. Przegląd danych literaturowych dotyczących teoretycznej analizy konformacyjnej cząsteczek będących przedmiotem niniejszej pracy oraz modeli zahamowanej rotacji grupy metylowej.

Obliczenia optymalnej geometrii oraz bariery izomeryzacji s-cis--s-trans butadienu były wykonywane wielokrotnie^{8b,9,36,66,107-111} przy użyciu metod omówionych na stronie 4. W związku z tym w części V.I. zostaną przedstawione jedynie najistotniejsze prace z tej dziedziny, natomiast odpowiednie obliczenia dienów na podstawie modelu klasycznego zostaną omówione bardziej szczegółowo. Następnie zostaną wymienione nieliczne prace teoretyczne dotyczące analizy konformacyjnej akroleiny. Wydaje się, że brak jest prac poświęconych teoretycznej analizie konformacyjnej metylopodstawionych enali i enonów. Druga część piątego rozdziału poświęcona będzie omówieniu modeli bariery rotacji wewnętrznej grupy metylowej.

V.I. Obliczenia optymalnej konformacji dienów, enali i enonów.

Butadieny.

Jak wspomniano powyżej, obliczenia optymalnej geometrii butadienu są bardzo liczne. Berny¹⁰⁹ uzyskał większą stabilność płaskiej formy s-cis niż s-trans, co było sprzeczne z wynikami innych obliczeń^{8b,9,36,107,108,110,111} oraz ze stwierdzoną doświadczalnie znaczną przewagą konformacji s-trans w mieszaninie^{96,97}. Fischer-Hjalmar⁹, Parczewski^{8b} oraz Dewar i Harget¹⁰⁸ wykonali obliczenia optymalnej geometrii i energii butadienu metodą pośrednią (p. klasyfikacja na stronie 4) uzyskując większą stabilność formy s-trans. W odróżnieniu od większości prac teoretycznych, w których otrzymano płaską budowę obu stabilnych

konformerów butadienu, obliczenia Dewara i Hargeta¹⁰⁸ dały w wyniku energię konformeru gauche skróconego o 135° niższą od energii płaskiej formy s-cis. Ostatnio Radom i Pople¹¹⁰, Dumbacher oraz Pincelli ze współpracownikami¹¹¹ przeprowadzili obliczenia ab initio krzywej izomeryzacji s-cis--s-trans butadienu. Z obliczeń tych wynika, że energia całkowita E jest szybko zmieniającą funkcją kąta torsyjnego φ w zakresach $\langle 0^\circ, 90^\circ \rangle$ i $\langle 90^\circ, 135^\circ \rangle$ natomiast zależność $E(\varphi)$ dla zakresu $\langle 135^\circ, 180^\circ \rangle$ jest bardzo słaba: różnice energii są w tym ostatnim zakresie mniejsze od energii drgań cieplnych. W tej sytuacji rozważania, czy funkcja $E(\varphi)$ ma lokalne minimum czy maksimum dla $\varphi = 180^\circ$ nie mają praktycznego znaczenia. Mimo, że wymienione powyżej obliczenia¹¹¹ wykonano bez uwzględnienia relaksacji wiązań i kątów, otrzymana na ich podstawie krzywa $E(\varphi)$ dobrze zgadza się z modelem przyjętym w niniejszej pracy, ponieważ w zakresie $\langle 0^\circ, 135^\circ \rangle$ krzywa $E(\varphi)$ jest bardzo podobna do krzywej zależności energii torsyjnej $E_p(\varphi)$ od skrócenia (p. rys. 1, krzywa ciągła), zaś pewna niezgodność polegająca na wytworzeniu bardzo płaskiego minimum w pobliżu konformacji s-cis tłumaczy się w ramach przyjętego modelu silnym odpychaniem sterycznym.

Obliczenia optymalnej konformacji i energii dla konformacji s-cis butadienu i trans-pentadienu oraz dla konformacji s-trans cis-pentadienu wykonał Daszewskij ze współpracownikami³⁶. Wydaje się, że praca ta, w której wykonano obliczenia dla pojedynczych cząsteczek, nie ma dużej wartości, gdyż, jak to omówiono na stronie 12 w rozdziale I, wyniki obliczeń na podstawie modelu klasycznego zależą w istotny sposób od wyboru parametrów i sens fizyczny można przypisać jedynie zmianom geometrii i energii w

serii związków.

Akroleina.

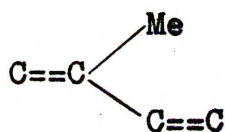
Prace teoretyczne poświęcone budowie przestrzennej i izomerii s-cis--s-trans akroleiny są bardzo nieliczne¹¹²⁻¹¹⁴. Uzyskano w nich większą stabilność izomeru s-trans akroleiny oraz płaską budowę drugiego izomeru. Wydaje się, że zwiększenie bariery s-cis--s-trans oraz zmniejszenie zawady sterycznej (w konformacji s-cis) przy przejściu od butadienu do akroleiny świadczy o płaskości drugiego stabilnego izomeru akroleiny.

V.2. Bariery rotacji grupy metylowej.

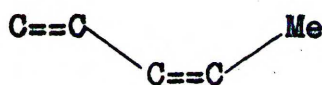
Kwantowo-chemiczne obliczenia wysokości bariery rotacji w etanie przeprowadzane były wielokrotnie¹¹⁵. Nie pozwalają one na jednoznaczne przypisanie zahamowania rotacji oddziaływaniom elektrostatycznym spolaryzowanych wiązań, oddziaływaniom wymiennym etc^{14, 116}, co umożliwiłoby analizowanie czynników wpływających na barierę w bardziej skomplikowanych układach. Przeprowadzone przez Jorgensena i Allena¹¹⁷ obliczenia rozkładu gęstości ładunku w ekstremalnych konformacjach etanu i acetaldehydu doprowadziły do wniosku, że w pierwszym przypadku bariera powstaje w wyniku odpychania wiązań analogicznego do odpychania dwóch atomów helu, podczas gdy w acetaldehydzie zahamowanie rotacji powstaje w wyniku słabego wiązania kowalencyjnego między leżącym w płaszczyźnie wodorem grupy metylowej a tlenem karbonylowym. Również dla propenu Hoyland¹¹⁸ uzyskał większą stabilność niekorzystnej sterycznie konformacji z wiązaniem CH grupy metylowej zasłaniającym wiązanie C=C. Podany przez Hoylanda oraz Jorgensena i Allena opis wskazuje na fundamentalną różnicę w

uprzywilejowanych orientacjach grupy metylowej podstawionej na węglach C_{sp^2} i C_{sp^3} . Niestety, zastosowanie tej metody do analizy barier w bardziej skomplikowanych układach jest, przynajmniej obecnie, niemożliwe ze względu na znaczne zużycie czasu EMC. Z drugiej strony próby wyjaśniania zależności bariery rotacji od miejsca podstawienia przy pomocy półempirycznych obliczeń kwantowo-chemicznych zakończyły się niepowodzeniem:

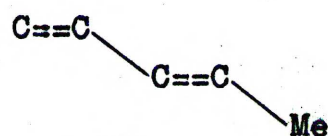
1) zaproponowany przez Lowe⁷ elektrostatyczny model bariery, w którym negowano wpływ oddziaływań sterycznych na barierę, jest niezgodny z zaobserwowaną doświadczalnie^{89,90} zależnością wysokości bariery od miejsca podstawienia w monometylobutadienach



(2)

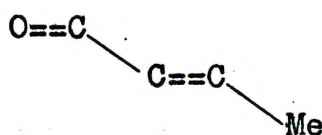


(3)



(4)

oraz z niewielką różnicą barier w trans-pentadienie (4) i aldehydzie trans-krotonowym (11)⁹¹



(11)

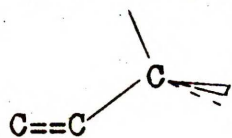
W ramach modelu elektrostatycznego nie udało się również wyjaśnić zależności bariery od miejsca podstawienia dla innych monopodstawionych propenów. Również podana przez Lowe wysokość bariery rotacji grupy metylowej w ketonie metylowinylowym (8) nie zgadza się z wartością doświadczalną (1,25 i 1,75 kcal/mol¹⁰⁴, odpowiednio).

2) Przy pomocy metody EHT Hoffmann^{6a} przeprowadził obliczenia

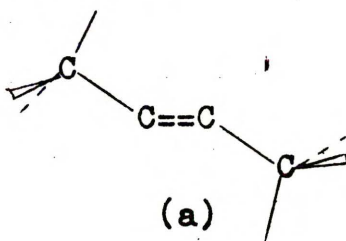
wysokości barier rotacji w propenie oraz cis- i trans-2-butenach, które dały w wyniku dużo większą barierę dla izomeru cis od odpowiedniej wartości dla izomeru trans (10,6 kcal/mol dla cis-2-butenu, 1,1 kcal/mol dla trans-2-butenu i 1,1 kcal/mol dla propenu), podczas gdy odpowiednie wartości doświadczalne wynoszą 0,75 dla izomeru cis, 1,95 dla izomeru trans oraz 1,98 kcal/mol dla niepodstawionego propenu (p. Tabela II).

Reasumując, należy stwierdzić, że metody ab initio nie są obecnie stosowane do obliczeń barier rotacji wewnętrznej grupy metylowej w skomplikowanych układach ze względu na znaczne zużycie czasu EMC, zaś metody półempiryczne^{6,7} nie nadają się do opisu zależności wysokości bariery rotacji grupy metylowej od miejsca podstawienia. W tej sytuacji bardzo pożądanym jest stworzenie modeli pozwalających na analizę danych doświadczalnych i przewidywanie wielkości barier w dotychczas niezbadanych układach.

Półempiryczny model bariery rotacji grupy metylowej zaproponowany przez Pitzera⁹⁹ przypisuje zahamowanie rotacji działaniu dwóch czynników, a mianowicie: "intrinsic barrier" (zwanej w tej pracy barierą pitzerowską) oraz oddziaływaniom niezwiązanym. Niewielka zawada przestrzenna w propenie i trans-2-butenie prowadzi wg. Pitzera do bardzo bliskich wysokości barier w tych cząsteczkach, przy czym w obu bardziej stabilna jest orientacja (a) grup metylowych

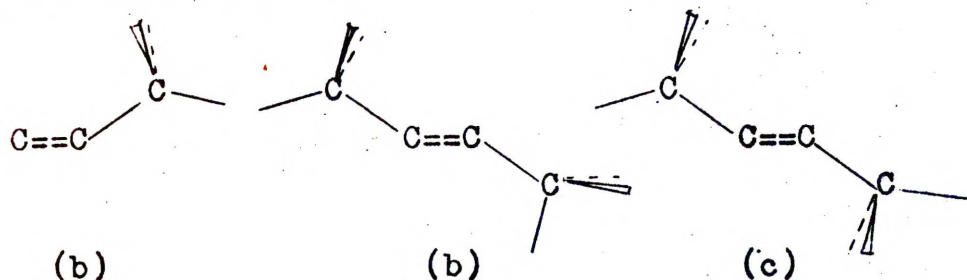


(a)

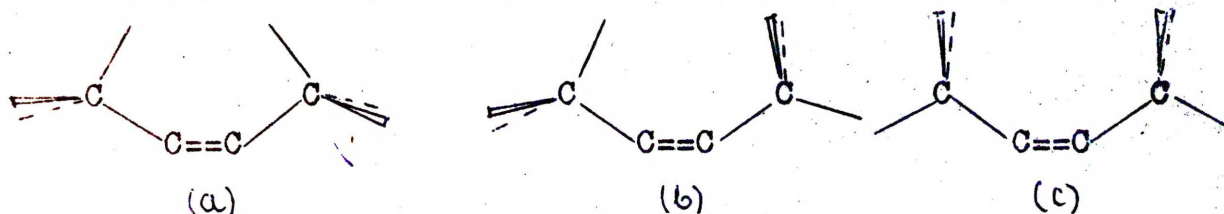


(a)

niż orientacje (b) i (c)



Analogiczna orientacja (a) w cis-2-butenie jest co prawda stabilizowana przez barierę pitzerowską podobnie jak konformacja (a) trans-2-butenu, ale silne oddziaływania steryczne w tej



formacji podwyższają jej energię w porównaniu do energii mniej korzystnych ze względu na barierę pitzerowską orientacji (b) i (c). Ponieważ wysokość bariery jest ex definitione równa różnicy energii konformacji (a) i (b), więc bariera w cis-2-butenie jest mniejsza od bariery w trans-izomerze oraz w propenie.

100

Podobne rozważania stosował Beaudet analizując wpływ efektów sterycznych na barierę, natomiast Hsu i Flygare⁸⁹ negowali wpływ efektów sterycznych na różnicę barier w cis- i trans-pentadienie (3) i (4). W tej sytuacji wydawało się celowe przeprowadzenie analizy wpływu oddziaływań niezwiązanych na bariery rotacji grupy metylowej nie dla monometylowanych butadienów i akrolein lecz również dla innych monopodstawionych propenów.

VI. Dobór parametrów do obliczeń.

Obliczenia optymalnej geometrii i energii naprężenia dieniów (1)-(6), enali (7), (9)-(11), enonów (8), (12), (13), oraz propenów (14)-(21) (p. wzory na stronach 18-20) wykonano w oparciu o rozszerzony model klasyczny przedstawiony w rozdziałach I.2. i II przy pomocy programu omówionego w Aneksie. Przedstawianą teoretyczną analizę konformacyjną układów sprzężonych przeprowadzono przy założeniu, że efekty elektronowe wymuszają płaskość drugiego obok s-trans stabilnego izomeru butadienu i akroleiny. Jak wynika z prac przedyskutowanych w rozdziałach IV.2. i V, dotychczas brak jest danych pozwalających na jednoznaczne i pewne rozwiązanie problemu płaskości tego izomeru.

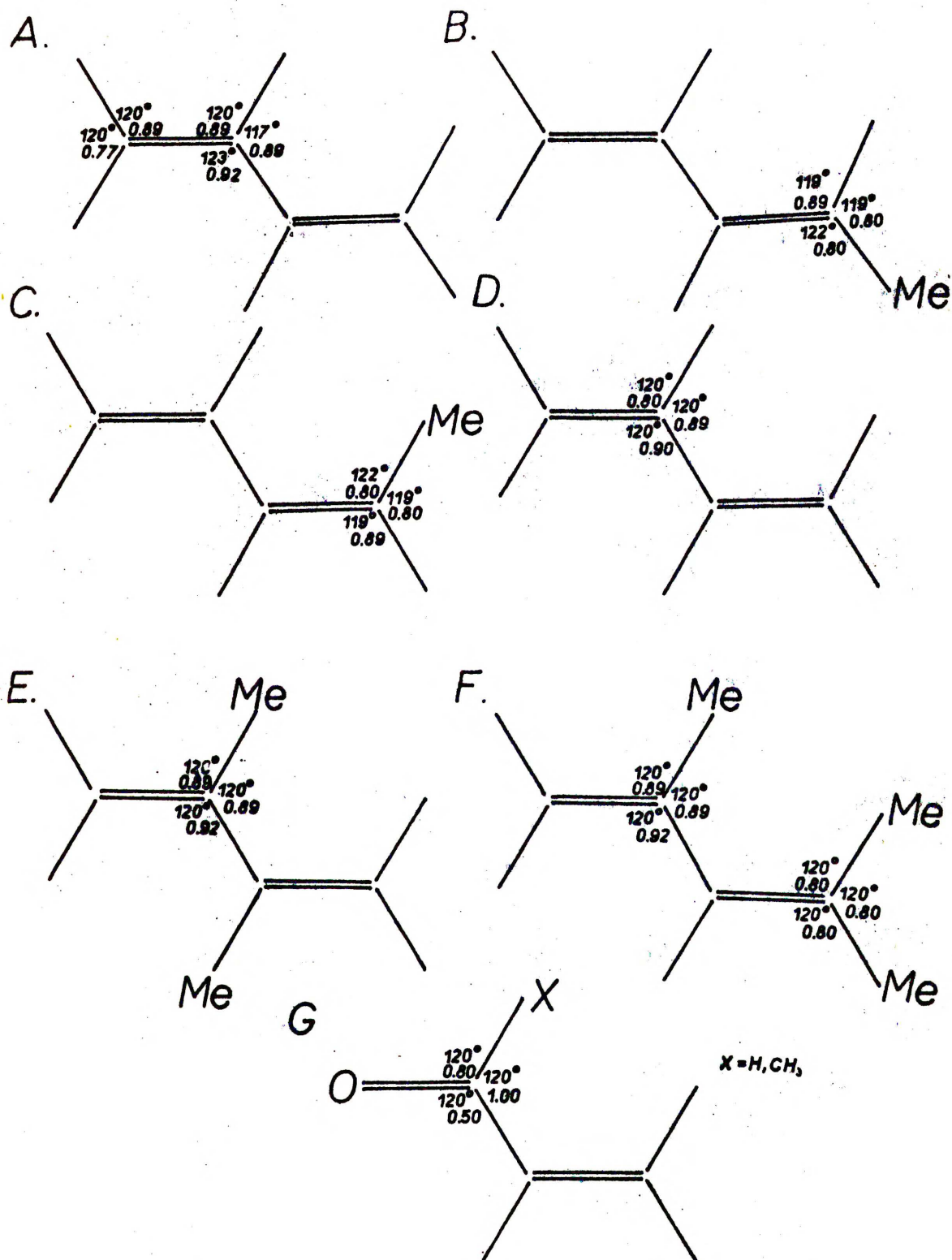
Jak wspomniano we wstępie, obliczenia przeprowadzone w niniejszej pracy pozwoliły na ocenę wpływu efektów sterycznych w badanych cząsteczkach z pominięciem efektów elektronowych. Podział na efekty steryczne i elektronowe jest naturalny w ramach modelu klasycznego mimo, że ściśle biorąc, wszystkie oddziaływania w cząsteczkach są oddziaływaniami elektronowymi. W modelu klasycznym różnice w oddziaływaniach elektronowych uwzględniane są pośrednio poprzez odpowiednie wartości parametrów użytych do obliczeń takich jak stałe siłowe, zerowe parametry geometryczne, pitzerowskie bariery rotacji V_0 oraz współczynniki A_i w funkcji opisującej obrót wokół wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$, natomiast różnice w oddziaływaniach sterycznych wchodzi do obliczeń explicite. Poniżej przedstawiono parametry użyte do obliczeń oraz sposób ich wyboru.

VI.1. Stałe siłowe.

Pole siłowe butadienu obliczane było wielokrotnie¹²⁰⁻¹²³, jednak ze względu na niejednoznaczność wyznaczenia stałych siłowych wyniki podawane przez różnych autorów różnią się znacznie. Np. rozciągająca stała siłowa k_c sp^2 $^{-c}$ sp^2 wynosi $6,2 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ wg. Popowa i Kogana¹²¹ i $4,1 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ wg. Koptewa ze współpracownikami¹²⁰. Krytyczna analiza pola siłowego sprzężonych dienów przeprowadzona przez Aleksaniana i Sobolewa¹²³ pozwoliła na stwierdzenie 1) że pole to w ogóle nie może być ściśle wyznaczone oraz 2) że pole siłowe dienów zależy od konfiguracji cząsteczki. Z tego powodu w niniejszej pracy stałe siłowe oraz inne parametry potrzebne do obliczeń sprzężonych dienów dobierano w dość dowolny sposób przyjmując bardzo przybliżone wartości. Było to uzasadnione słabą zależnością wyników analizy konformacyjnej od wielkości stałych siłowych²⁷ oraz tym, że obliczenia przeprowadzano dla serii pokrewnych związków przy czym w wynikach interpretowano jedynie duże zmiany jakościowe wywołane wprowadzeniem podstawnika.

Założone pole siłowe butadienu i jego pochodnych metylowych zostało podane w Tabeli III i na rys. 2. Ze względu na brak odpowiednich danych takie same stałe siłowe stosowano do obliczeń różnych konformerów, co jest szczególnie kontrowersyjne w przypadku silnie skręconych izomerów. Mimo to nie wydaje się, aby błędy spowodowane niewłaściwym wyborem stałych siłowych mogły być większe od błędów wynikających z niedokładności innych parametrów użytych do obliczeń.

Pole siłowe akroleiny wyznaczano w pracach¹²⁴⁻¹²⁷. Również dla tej cząsteczki nie jest możliwe ściśle obliczenie stałych



Rys. 2. Zerowe wielkości kątów walencyjnych (w stopniach) i deformacyjne stałe siłowe (w jedn. 10^{11} erg/rad²).

siłowych¹²⁷. Zdając sobie sprawę z niejednoznaczności pola siłowego akroleiny w pracach^{125,126} podano jedynie niektóre najważniejsze stałe. W niniejszej pracy do obliczeń metylowanych akrolein konstruowano ich pola siłowe z odpowiednich danych dla akroleiny i alkenów¹²⁸, natomiast do obliczeń ketonów winylowych przyjęto zgodnie z¹²⁹, że $k_{C=O}$ aldehydu jest o około $0,8 \times 10^2 \text{ Nm}^{-1}$ większa od $k_{C=O}$ ketonu. Założone wartości stałych siłowych sprzężonych enali i enonów zostały zebrane w Tabeli III i na rys. 2. Są one bardzo przybliżone i stosują się do nich te same zastrzeżenia, które dotyczyły pól siłowych sprzężonych dienów.

Tabela III.

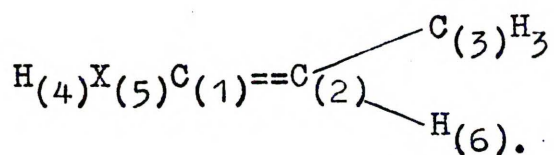
Zerowe długości wiązań i stałe siłowe butadienu, akroleiny i ich pochodnych metylowych.

Wiązanie	R (10^{-2} pm)	K_R (10^2 Nm^{-1})
C-H alkilowe i winylowe	1,09	5,1
C=C	1,341	8,2
=C-C=	1,463	4,8
-C-C=	1,501	4,5
C-H aldehyd.	1,12	4,8
C=O aldehyd.	1,21	10,1
C=O keton	1,22	9,3

Również wartości stałych siłowych cis- i trans-chloro- i bromopropenów, 2-butenów oraz nitryli krotonowych (p. Tabela IV); które przyjęto do obliczeń wysokości barier rotacji grupy metylowej są bardzo przybliżone.

Tabela IV.

Stale siłowe i geometria zerowa ^{x/} monopodstawionych propenów o wzorze ogólnym



Rozciągające stałe siłowe podano w 10^{-2} Nm^{-1} , zginające stałe siłowe - w 10^4 Jrad^{-2} , zerowe długości wiązań w 10^{-2} pm , zaś zerowe wielkości kątów w stopniach ^{xx/}.

wiąza- nie lub kąt	X = Cl		X = Br		X = CN		X = H	
	st. sił.	par. zer.	st. sił.	par. zer.	st. sił.	par. zer.	st. sił.	par. zer.
C ₁ C ₂	8,6	1,33	8,6	1,33	8,2	1,33	8,6	1,34
C ₁ H ₄ C ₂ H ₆	5,3	1,09	5,3	1,09	5,3	1,09	5,1	1,09
C ₂ C ₃	4,2	1,50	4,2	1,50	4,2	1,50	4,2	1,50
C ₁ X ₅	3,6	1,71	3,1	1,85	5,7	1,42	5,1	1,09
C=N	-	-	-	-	16	1,16	-	-

Tabela IV cd.

ką t	X = Cl		X = Br		X = CN		X = H	
	st. sił.	par. zer.	st. sił.	par. zer.	st. sił.	par. zer.	st. sił.	par. zer.
H ₄ C ₁ X ₅	0,50	119	0,56	119	0,90	119	0,77	120
H ₄ C ₁ C ₂	0,50	120	0,50	120	0,89	120	0,89	120
X ₅ C ₁ C ₂	0,80	121	0,80	121	0,90	121	0,89	120
C ₁ C ₂ C ₃	0,90	122	0,90	122	0,90	122	0,90	122
C ₁ C ₂ H ₆	0,92	119	0,92	119	0,92	119	0,92	119
C ₃ C ₂ H ₆	0,89	119	0,89	119	0,89	119	0,89	119
C ₁ C≡N	-	-	-	-	-	-	-	-

x/ Parametry dla grupy metylowej wynoszą: $\nu_{\text{CCH}}=110^\circ$, $\nu_{\text{HCH}}=109^\circ$,
 $k_{\text{CCH}}=0,65 \times 10^4 \text{ Jrad}^{-2}$ i $k_{\text{HCH}}=0,54 \times 10^4 \text{ Jrad}^{-2}$.

xx/ Wielkości parametrów wybrano na podstawie danych przytoczonych w monografii¹³⁷.

VI.2. Geometria zerowa.

Jak wspomniano we wstępie, podana przez Jacoba²⁷ i Allingera²⁸ ze współpracownikami metoda wyznaczania geometrii zerowej nie prowadzi do jednoznacznych wyników, ponieważ obliczone zerowe długości wiązań i wielkości kątów zależą od założonych wartości innych parametrów użytych do obliczeń. W związku z tym, przeprowadzane w^{28,34} uściślanie zerowych długości wiązań z dokładnością do dziesiątych części pm a wartości kątów - do dziesiątych części stopnia, nie wydaje się celowe. Również róż-

nicowanie parametrów zerowych dla wiązania $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ i kąta $HC_{sp^3}H$ w zależności od ilości podstawników alkilowych na węglach wydaje się nieuzasadnione, zwłaszcza, że wyniki analizy konformacyjnej słabo zależą od geometrii zerowej²⁷. W związku z tym również w przypadku parametrów zerowych założono bardzo przybliżone wartości długości wiązań i wielkości kątów a w wynikach interpretowano jedynie duże zmiany w serii analogicznych związków. Założone wartości parametrów zerowych podano w Tabelach III i IV oraz na rys. 2.

VI.3. Wysokości pitzerowskiej bariery rotacji grupy metylowej.

Wartość V_0 dla wszystkich badanych związków z wyjątkiem ketonu metylowinylowego wyznaczono przyjmując propen za układ wzorcowy. Korzystając z wzorów podanych na stronie 10 otrzymano $V_0 = 2,38$ kcal/mol.

Istotne trudności pojawiły się przy analizie wysokości bariery ketonu metylowinylowego (8). Zgodnie z oczekiwaniami wartość V_0 wyznaczona dla acetaldehydu - 1,20 kcal/mol - nie była odpowiednia dla ketonu (8). W związku z tym wyznaczano wartość V_0 korzystając z doświadczalnej bariery dla konformacji s-trans ketonu metylowinylowego. Otrzymany wynik ($V_0 \cong 0$) jest bardzo interesujący, gdyż wskazuje on na brak istotnej preferencji w wyborze orientacji grupy metylowej z punktu widzenia bariery pitzerowskiej. Nie zgadza się to z rezultatami otrzymanymi dla innych związków nienasyconych, dla których zasłonięta orientacja wiązania CH grupy metylowej i wiązania podwójnego jest bardziej stabilna nawet przy niekorzystnych oddziaływaniach sterycznych¹⁴. Wydaje się, że obniżenie bariery rotacji w metakroleinie, które

zostanie omówione poniżej, również jest spowodowane zmniejszeniem bariery pitzerowskiej wywołanym czynnikami elektronowymi.

Ze względu na brak odpowiednich danych, wartość V_0 wyznaczoną dla konformeru s-trans ketonu metylowinyłowego zastosowano do obliczeń innych konformerów tej cząsteczki.

VI.4. Współczynniki w funkcjach oddziaływań niezwiązanych.

Funkcje oddziaływań van der Waalsowskich zaproponowane przez różnych autorów różnią się znacznie i brak jest jakichkolwiek kryteriów ich prawidłowości. Np. siła odpychania dwóch atomów wodoru oddalonych o 1,5 pm wynosi 5,5 kcal/mol wg. Bartella¹³⁰ i 38 kcal/mol wg. Allingera ze współpracownikami²⁸. Niejednoznaczność funkcji oddziaływań niezwiązanych spowodowana jest między innymi

- 1) niewielką ilością danych doświadczalnych dotyczących obiektów innych niż gazy szlachetne,
- 2) wykorzystaniem danych uzyskanych dla atomów gazów szlachetnych do opisu oddziaływań fragmentów cząsteczek wieloatomowych,
- 3) ograniczeniem się do 3-parametrowej funkcji opisującej te oddziaływania,
- 4) pominięciem kątowej zależności oddziaływań sterycznych.

W związku z przytoczonymi powyżej argumentami wydaje się, że niemożliwe jest ściśle wyznaczenie współczynników w funkcjach oddziaływań niezwiązanych i dokładność podawanych w literaturze funkcji jest przeceniana. Z tego powodu w niniejszej pracy wybrane funkcje traktowane są jako bardzo przybli-

zone i, jak wspomniano w dyskusji innych parametrów, w wynikach interesować się będziemy jedynie zmianami jakościowymi w serii związków.

Do opisu oddziaływań niezwiązanych atomów węgla i wodoru wykorzystano funkcje, które Parczewski i Gołębiwski uznali za optymalne dla butadienu, dwufenylu i styrenów^{8, 130, 131}. Obliczenia dla cis- i trans-pentadienów wykonano dwukrotnie wykorzystując obok wymienionych powyżej funkcje zaproponowane przez Wiberga¹³ (tzw. zbiór II). Oddziaływania O..C i O..H opisywano zgodnie ze sposobem stosowanym przez Masona i Kreevoya³² w taki sam sposób jak odpowiednio oddziaływania C..C i C..H. Jest to równoważne założeniu, że oddziaływania steryczne atomu tlenu są takie same jak oddziaływania steryczne atomu węgla.

Dobór funkcji oddziaływań niezwiązanych dla atomów F, N, Cl, Br wykraczał poza zakres niniejszej pracy, toteż obliczenia barier rotacji grupy metylowej w propenach (14), (15), (17)-(19), (21) wykonano wykorzystując zaproponowane przez grupę Allingera¹⁴ funkcje potencjalne oddziaływań wymienionych powyżej heteroatomów z atomami węgla i wodoru. Niestety, zbiór funkcji podany przez tych autorów jest niespójny z funkcjami oddziaływań atomów wodoru i węgla, z których korzystano w niniejszej pracy, gdyż reprezentuje on za słabe oddziaływania atomów i za małe promienie van der Waalsowskie. Z tego powodu dla związków (14), (15), (17) uzyskano mało dokładne wyniki, zaś prowadzenie obliczeń dla fluoropochodnych było w ogóle niecelowe. Użyte w niniejszej pracy funkcje oddziaływań niezwiązanych podano w Tabeli V.

Tabela V.

Funkcje oddziaływań niezwiązanych, z których korzystano w niniejszej pracy (E w kcal/mol, r w 10^{-2} pm).

Atomy oddziaływujące i wzór opisujący oddziaływanie.	A	B	C
Zbiór I			
wzór 6			
H...H	6600	4,08	49,2
C...C i O...C	38000	3,52	476
N...H	52000	5,04	255
C...N	83000	4,25	244
Cl...H	95000	4,52	189
C...Cl	151000	3,88	775
Br...H	113000	4,30	300
Br...C	178000	3,72	1150
wzór 7			
C...H i O...H	45000	2,04	125
Zbiór II			
H...H $V=A \left[(1 - e^{-B(r-C)^2})^2 - 1 \right]$	0,35	3,5	2,3
C...H (wzór 6)	0	0	125
C...C (wzór 6)	0	0	325

VI.5. Współczynniki w funkcjach opisujących obrót wokół wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$.

Współczynniki A_i w funkcji (12) wyznaczano dla butadienu i akroleiny, które służyły jako układy porównawcze do obliczeń cisoidalnych i skręconych dienów i enonów. Wartości współczynników zostały podane w Tabeli VI.

Tabela VI.

Współczynniki w funkcji opisującej zmiany E przy obrocie wokół wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ (w kcal/mol).

	A_1	A_2	A_3	A_4
butadien	2,85	-0,37	2,34	0,14
akroleina	3,95	-0,40	3,47	0,09

VI.6. Wysokość pitzerowskiej bariery rotacji wokół wiązania $C=C - V_0^{(2)}$.

W silnie zatłoczonych układach sprzężonych zaobserwowane bariery rotacji wokół wiązania $C_{sp^2}=C_{sp^2}$ w etylenie¹³². Brak jest odpowiednich danych dla układów badanych w niniejszej pracy. W związku z tym w obliczeniach przyjęto wartość $V_0^{(2)}$ dla etylenu równą 40 kcal/mol. Użycie mniejszych wartości bariery powinno prowadzić do zwiększenia skręcenia grup winylowych w konformacjach nieplanarnych związków (6), (12) i (13)

VII. Wyniki.

Obliczenia przeprowadzone dla cząsteczek wymienionych w rozdziale III pozwoliły na ocenę wpływu efektów sterycznych na następujące własności:

- 1) budowę w porównaniu z cząsteczką modelową,
- 2) wysokość bariery rotacji grupy metylowej,
- 3) wysokość bariery izomeryzacji s-cis--s-trans i równowagę między izomerami.

VII.1. Wpływ efektów sterycznych na geometrię cząsteczek.

Wpływ efektów sterycznych wywołanych wprowadzeniem grupy metylowej na budowę przestrzenną cząsteczki zostanie omówiony na przykładzie metylopodstawionych butadienów. Rezultaty zamieszczone na rys. 5-20 w Aneksie II będą porównane z wynikami doświadczalnymi, które są dość liczne dla tej grupy związków, podczas gdy brak jest odpowiednich danych dla pochodnych tlenowych.

Butadien (1).

Wyniki dla cząsteczki butadienu, który służy jako układ porównawczy, podano na rys. 5-8.

Monometylobutadieny (2)-(4)⁵¹.

Podstawienie grupy metylowej do cząsteczki butadienu powoduje jej deformację i wzrost energii naprężenia. Efekty są najslabsze w trans-pentadienie (4), silniejsze w cis-pentadienie (3) i najsilniejsze w 2-metylobutadienie (2). Obliczone energie naprężenia i geometrie dla konformacji s-trans monometylobutadienów podano na rys. 8-13 w Aneksie II.

Obliczona długość wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ zmienia się w istotny sposób w badanych związkach, a mianowicie wynosi ona 147,2 pm w butadienie i 148,7 pm w 2-metylobutadienie. Jest to zgodne z zaobserwowanym doświadczalnie wydłużeniem centralnego wiązania w 2,3-dwumetylobutadienie (5), które zostanie omówione poniżej.

Otrzymane deformacje kątów walencyjnych w cząsteczce cis-pentadienu (3) w porównaniu z cząsteczkami butadienu (1) i trans-pentadienu (4), które mają bardzo podobną strukturę przestrzenną, są zgodne z omówionymi w części IV tej pracy wynikami doświadczalnymi Albriktsena, Cunliffa i Harrisa⁷³ oraz Hsu i Flygare'ego⁸⁹, natomiast nie można skonfrontować otrzymanych w niniejszej pracy znacznych deformacji kątów walencyjnych w 2-metylobutadienie (2) w porównaniu z butadienem (1), gdyż w tym przypadku brak jest odpowiednich danych doświadczalnych. Przedstawione wyniki opisujące deformacje 2-metylobutadienu są więc aktualnie jedynym źródłem informacji o geometrii tego związku i biorąc pod uwagę sprawdzoną doświadczalnie prawidłowość wyników obliczeniowych dotyczących pokrewnych związków (3) i (4) można wyrazić przekonanie, że uzyskają one potwierdzenie doświadczalne.

Odkształcenia geometrii 2-metylobutadienu (2) w porównaniu z geometrią butadienu zostały przedstawione w przesadzonej formie na rys. 3.

2,3-dwumetylobutadien (5)⁵².

Jak już wspomniano w rozdziale IV wyniki doświadczalne dotyczące 2,3-dwumetylobutadienu (5)⁵⁹ są niespójne i nie zgadzają się z odpowiednimi danymi doświadczalnymi⁹⁰ i teore-

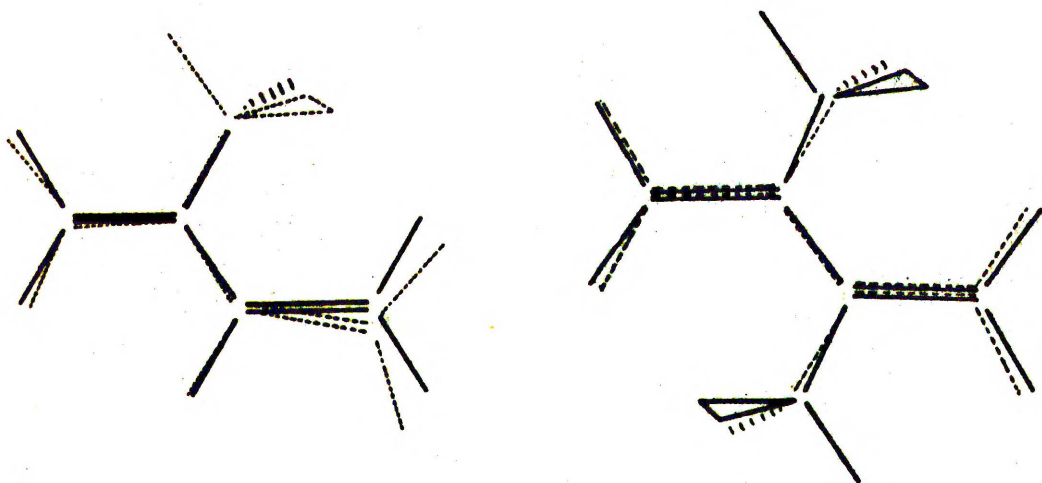
tycznymi⁵¹ dla 2-metylobutadienu. Rozstrzygnięcie powyższej kontrowersji stanowić zatem będzie sprawdzian wartości metody zastosowanej w niniejszej pracy. Z tego względu celowe jest całościowe potraktowanie problemu własności sterycznych tego związku, toteż, w odróżnieniu od schematu przyjętego w przypadku innych cząsteczek, zostaną tu omówione nie tylko dane dotyczące geometrii związku (5), lecz również jego energii naprężenia i barier rotacji.

Aten ze współpracownikami⁵⁹ stwierdzili istotne wyznaczenie wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ w (5) w porównaniu z długością tego wiązania w butadienie oraz podobne wielkości kątów walencyjnych szkieletu węglowego w obu cząsteczkach. Twierdzą oni, że rotacja grup metylowych w 2,3-dwumetylobutadienie jest prawie swobodna. Brak istotnych deformacji ^{kątów} szkieletowych w (5) w porównaniu z (1) oraz brak zahamowania rotacji grup metylowych świadczy, zdaniem wymienionych autorów, o słabych oddziaływaniach sterycznych w 2,3-dwumetylobutadienie. Dostrzegając, iż słabe oddziaływania steryczne nie powinny wywoływać wydłużenia wiązania centralnego, autorzy przyznają, że nie potrafią wytłumaczyć niezgodności tego wniosku z zaobserwowanym wynikiem doświadczalnym.

Wykonane w niniejszej pracy obliczenia optymalnej geometrii i energii naprężenia 2,3-dwumetylobutadienu przeprowadzono trzykrotnie dla ekstremalnych ustawień grup metylowych (p. rys. 14-16) uzyskując następujące wielkości energii naprężenia: 6,47 kcal/mol dla I, 10,58 kcal/mol dla II i 13,44 kcal/mol dla III. Duże różnice energii między izomerami I i II oraz II i III odpowiadają wysokim barierom rotacji grupy metylowej i

są sprzeczne z omówionym powyżej stwierdzeniem grupy Atena⁵⁹. Z drugiej strony zgodnie z oczekiwaniem różnice te są większe od wielkości bariery dla 2-metylobutadienu (2) (p. poniżej), w którym występują słabsze oddziaływania steryczne.

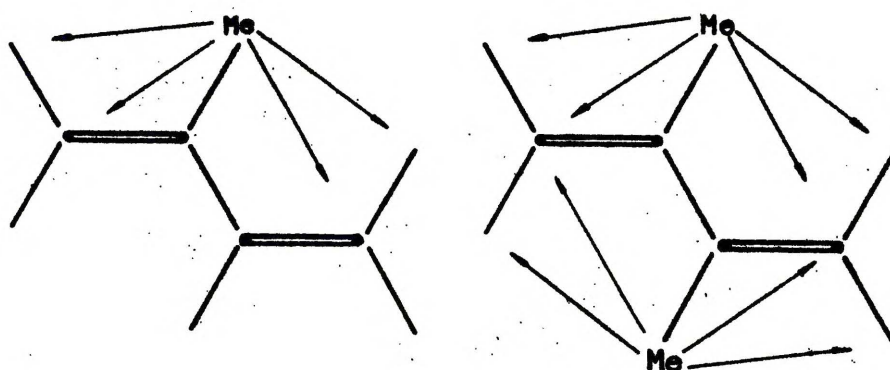
Jeżeli chodzi o deformacje steryczne w (5), to obliczenia oparte na modelu klasycznym dają w wyniku zaobserwowane doświadczalnie wydłużenie wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ pozwalając przypisać to wydłużenie oddziaływaniom niezwiązanym. Stanowi to konsekwentne i spójne rozszerzenie wyniku otrzymanego dla 2-metylobutadienu, w którym stwierdzono efekt podobny, lecz słabszy ze względu na słabsze oddziaływania steryczne.



Rys. 3. Porównanie deformacji kątów walencyjnych 2-metylobutadienu (2) i 2,3-dwumetylobutadienu (5) względem butadienu (1).

Kolejnym wnioskiem kontrowersyjnym w stosunku do koncepcji grupy Atena jest to, iż brak deformacji kątowych szkiele-

tu występuje mimo silnych oddziaływań sterycznych. Tłumaczy się to przeciwdziałaniem ze strony grupy metylowej w pozycji 3 - deformacjom wymuszonym przez grupę metylową w pozycji 2, co ilustruje poniższy rysunek, na którym porównano z 2-metylobutadieniem, pozbawionym jednej z dwóch grup metylowych.



Rys. 4. Różnice w oddziaływaniach niezwiązanych 2-metylobutadienu (2) i 2,3-dwumetylobutadienu (5).

Przedstawione powyżej argumenty świadczą o tym, że wniosek Atena, Hedberg i Hedberg o braku istotnych oddziaływań sterycznych i swobodnej rotacji grup metylowych w 2,3-dwumetylobutadienie jest nieprawidłowy.

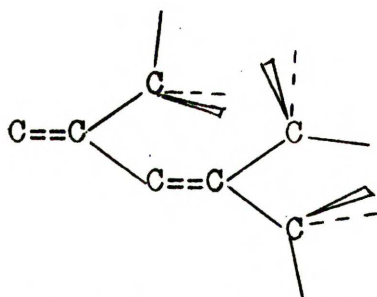
Keton metylowinylowy (8) i metylowe pochodne akroleiny (9)-(11).

W wyniku obliczeń stwierdzono, że podstawienie grupy metylowej do cząsteczki akroleiny wywołuje zależne od miejsca podstawienia deformacje steryczne analogiczne do odkształceń uzyskanych dla metylobutadienów (2)-(4). W związku z tym

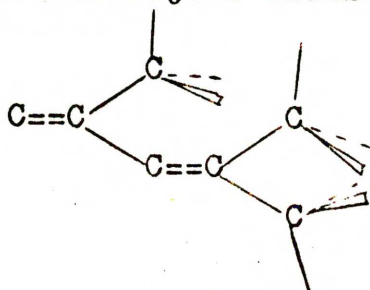
szczegółowa dyskusja nie jest niezbędna i wydaje się, że można ograniczyć się do podania samych wyników, zwłaszcza, że jak wspomniano powyżej, dla związków tych brak jest porównawczych danych doświadczalnych. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 21-37.

2,4-dwumetylopentadien-1,3⁵³ (6), cis-pent-3-en-2-on (12) i 4-metylopent-3-en-2-on (13)⁵⁶

Analizę odkształceń sprzężonych układów (2)-(5), (8)-(11) uzupełniono obliczeniami dla zatłoczonych cząsteczek (6), (12) i (13), w których można było oczekiwać deformacji niepłaskich układu wiązań sprzężonych. Obliczenia wymienionych cząsteczek wykonano dla 4 konformacji wyjściowych: płaskiej s-trans ($\varphi=0^\circ$), skróconej s-trans ($\varphi=45^\circ$), skróconej s-cis ($\varphi=135^\circ$) oraz płaskiej s-cis ($\varphi=180^\circ$). Ze względu na znaczne zużycie czasu pracy EMC rachunki przeprowadzono dla jednej orientacji grup metylowych (optymalnej dla konformacji płaskich), którą wybrano w oparciu o modele atomowe i wyniki dla



monopodstawionych metylobutadienów (p. rys. 8-13). W celu sprawdzenia prawidłowości wyboru tej orientacji dodatkowo upewniono się, że dla konformacji s-trans ($\varphi=0^\circ$) orientacja



jest o 1,6 kcal/mol mniej korzystna od wybranej ze względów energetycznych.

Zmiany energii elektronów π przy skręcaniu uwzględniano w sposób przybliżony przy pomocy metody opisanej w rozdziale II korzystając ze współczynników A_1 wyznaczonych dla układów wyjściowych - butadienu i akroleiny. Wbrew danym literaturowym ^{28,41}, w których stwierdzano, że algorytm Wiberga ¹³ nie optymalizuje współrzędnych torsyjnych, końcowe wielkości kątów torsyjnych dla form skręconych różnią się od wyjściowych (p. Tabele VII-IX). Otrzymane wielkości energii naprężenia i kątów torsyjnych zostały podane w Tabeli VII dla 2,4-dwumetylopentadienu-1,3 (6), w Tabeli VIII dla cis-pent-3-en-2-onu i w Tabeli IX dla 4-metylopent-3-en-2-onu (13), zaś obliczone optymalne geometrie tych związków przedstawiono na rys. 17-20, 38-45.

Analiza danych zestawionych w Tabelach VII-IX wskazuje, że w przypadku wszystkich badanych cząsteczek obok ekstremów energetycznych dla kątów $\psi = \varphi = 0^\circ$ i $\psi = \varphi = 180^\circ$ istnieją dodatkowe ekstrema dla kątów $\psi \cong \varphi \cong 60^\circ$ (skręcona forma s-trans) i $\psi \cong \varphi \cong 120^\circ$ (skręcona forma s-cis), przy czym energie naprężenia wskazują na większą stabilność form skręconych niż płaskich dla 2,4-dwumetylopentadienu-1,3 (6). Różnice energii na korzyść form skręconych są niewątpliwie nawet większe od podanych w Tabelach, gdyż w odróżnieniu od energii konformacji płaskich energie form skręconych obliczane były nie dla optymalnych orientacji grup metylowych, których obrót powinien dać dodatkowe obniżenie energii naprężenia. Wyznaczone na podstawie obliczeń skrócenie 2,4-dwumetylopentadienu-1,3 oraz niewielkie zmiany innych parametrów geometrycznych w porównaniu z butadienem są zgodne z wynikami dyfrakcji elektronowej izomerycznych

heksadienów⁶⁰ (p. str. 33), dla których uzyskano skręcenia rzędu 120° .

Tabela VII

Obliczone energie naprężenia płaskich i skręconych konformacji 2,4-dwumetylopentadienu-1,3 (w kcal/mol) i optymalne skręcenia konformacji niepłaskich (w stopniach).

	konformacje				różnice energii
	s-trans		s-cis		
	E_N	kąty tors.	E_N	kąty tors.	
płaski	9,3	$\psi_1 = \psi_2 = 0^\circ$	12,5	$\psi_1 = \psi_2 = 180^\circ$	3,2
skręcony	7,4	$\psi_1 = 53^\circ$ $\psi_2 = 60^\circ$	7,9	$\psi_1 = 121^\circ$ $\psi_2 = 127^\circ$	0,5
różnice energii	-1,9	-	-4,6	-	-

Niestety, brak jest bezpośrednich dowodów niepłaskości związku (6), można jedynie przyjąć, że znaczne skręcenie układu wiązań podwójnych w 2,4-dwumetylopentadienie-1,3 jest obok dużego udziału formy s-cis w mieszaninie przyczyną zmniejszenia natężenia pasm w widmach UV⁶⁷.

W odróżnieniu od otrzymanej w obliczeniach większej sta-

Tabela VIII

Obliczone energie naprężenia płaskich i skręconych konformacji cis-pent-3-en-2-onu (w kcal/mol) i optymalne skręcenia konformacji niepłaskich (w stopniach).

	konformacje				różnice energii
	s-trans		s-cis		
	E_N	kąty tors.	E_N	kąty tors.	
płaski	6,7	$\psi_1 = \psi_2 = 0^\circ$	4,1	$\psi_1 = \psi_2 = 180^\circ$	-2,6
skręcony	8,5	$\psi_1 = 44^\circ$ $\psi_2 = 62^\circ$	9,5	$\psi_1 = 113^\circ$ $\psi_2 = 127^\circ$	1,0
różnice energii	1,8	-	4,4	-	-

bilności skręconych form zatłoczonego dienu (6), dla cis-pent-3-en-2-onu (12) i 4-metylopent-3-en-2-onu (13) otrzymano większą stabilność płaskich form. Wyniki te, może z wyjątkiem rezultatu dla konformacji s-cis związku (12), dla którego różnica energii na korzyść formy płaskiej jest duża, są dużo mniej wiarogodne niż odpowiednie dane dla trójmetylobutadienu (6) ze względu na to, że nie można wykluczyć możliwości istnienia dodatkowych bardziej głębokich minimów energetycznych dla in-

nych niż zbadane kątów torsyjnych, zaś pewne dodatkowe obniżenie energii form skręconych można, podobnie jak to było omówione powyżej dla 2,4-dwumetylopentadienu-1,3, uzyskać przez obrót grup metylowych.

Tabela IX.

Obliczone energie naprężenia płaskich i skręconych konformacji 4-metylopent-3-en-2-onu (w kcal/mol) i optymalne skręcenia konformacji niepłaskich (w stopniach).

	konformacje				różnice energii
	s-trans		s-cis		
	E_N	kąty tors.	E_N	kąty tors.	
płaski	8,8	$\varphi_1 = \varphi_2 = 0^\circ$	8,6	$\varphi_1 = \varphi_2 = 180^\circ$	-0,2
skręcony	9,4	$\varphi_1 = 46^\circ$ $\varphi_2 = 63^\circ$	10,4	$\varphi_1 = 115^\circ$ $\varphi_2 = 126^\circ$	1,0
różnice energii	0,6	-	1,8	-	-

VII.2. Wpływ efektów sterycznych na barierę rotacji grupy metylowej.

VII.2.1. Monopodstawione propeny³¹.

Jak wynika z danych doświadczalnych przedstawionych na <http://rcin.org.pl>





str. 29 oraz z wyników obliczeń przeprowadzonych w niniejszej pracy, monometylopodstawione butadieny (2)-(4) mogą być traktowane jako pochodne propenu, gdyż obok analogii formalnej wykazują taką samą zależność bariery rotacji grupy metylowej od miejsca podstawienia. Jedynym wyjątkiem od stwierdzonej doświadczalnie zależności, zgodnie z którą najwyższa bariera jest obserwowana dla podstawienia w pozycji 2, najniższa dla cis-podstawienia, a bariera dla trans-podstawienia jest bardzo bliska wielkości znalezionej dla propenu - jest metakroleina⁹⁸, dla której bariera rotacji jest dużo niższa od odpowiedniej wielkości w propenie. Obliczenia przeprowadzone w ramach niniejszej pracy miały na celu zbadanie, czy zależność bariery od miejsca podstawienia jest uwarunkowana sterycznie oraz zanalizowanie czynników wywołujących obniżenie bariery w metakroleinie (9). W związku z pierwszym problemem rozszerzono zakres badanych związków dołączając doń cis- i trans-podstawione propeny (14)-(21). Obliczenia dla tych związków wykonano wykorzystując funkcje potencjalne oddziaływań niezwiązanych atomów azotu, chloru i bromu podane przez grupę Allingera¹⁴ (p. dyskusja na stronie 49). Wyniki obliczeń dla związków (14)-(21) zestawiono w Tabeli X. Z danych zamieszczonych w Tabeli wynika, że

- 1) zgodnie z doświadczeniem obliczone bariery rotacji dla cis-podstawionych propenów są niższe od odpowiednich wielkości dla izomerów trans, dla których bariery są bardzo bliskie wielkości bariery w propenie. Efekt ten powstaje dzięki oddziaływaniom niezwiązanym. Wniosek ten potwierdzają obliczenia dla pentadienów (3) i (4) wykonane przy użyciu dwóch róż-

nych funkcji oddziaływań niezwiązanych.

Tabela X

Energie naprężenia i wysokości barier rotacji grupy metylowej w monopodstawionych propenach (w kcal/mol). Doświadczalne wysokości barier podano w Tabeli II.

podstawnik i typ podstawienia	energia naprężenia		różnica (obliczona wysokość bariery)
	I	II	
$C \equiv N$ trans	0,46	2,45	1,99
$C \equiv N$ cis	1,27	2,84	1,57
Cl trans	-0,04	1,95	1,99
Cl cis	0,34	2,00	1,66
Br trans	-0,08	1,91	1,99
Br cis	0,71	2,13	1,42
 trans	6,58	8,34	1,76
 cis	9,92	11,20	1,28
 trans	8,33	10,09	1,76
 cis	10,14	9,93	-0,21
CHO trans	1,07	3,04	1,97
CHO cis	2,72	3,88	1,36
CHO 2-	2,51	5,24	2,73
$CH_2=CH$ trans	{ I 0,95 II 0,98	{ 2,93 3,35	{ 1,98 2,38
$CH_2=CH$ cis	{ I 2,98 II 3,49	{ 3,90 4,16	{ 0,92 0,57
$CH_2=CH$ 2-	2,60	6,24	3,54

nych zestawów funkcji oddziaływań niezwiązanych.

2) Obliczone bariery dla 2-metylobutadienu (2) i metakroleiny (9) są większe od wielkości bariery w propenie, co jest zgodne z wynikiem doświadczalnym jedynie dla pierwszego związku. Z danych tych wynika, że wzrost obliczonej bariery dla podstawienia w pozycji 2 w porównaniu z propenem jest wywołany efektami sterycznymi. Niezgodność obliczonej bariery dla metakroleiny z wielkością doświadczalną świadczy o występowaniu istotnych efektów elektronowych, których nie uwzględnia się w modelu klasycznym. Aby uzyskać zgodność bariery doświadczalnej i obliczonej dla (9) należałoby dla tego związku przyjąć znacznie niższą wartość pitzerowskiej bariery rotacji V_0 niż w wyjściowym propenie. Z analogiczną sytuacją mamy do czynienia w przypadku ketonu metylowinylowego (8) (p. poniżej).

3) Dla trans-podstawionych propenów (4), (11), (18)-(21), w których podstawnik jest oddalony od reszty cząsteczki, uzyskano bardzo dobrą zgodność obliczonych i doświadczalnych barier.

4) Zadawalające są również wyniki uzyskane dla nitrylu ciskrotonowego (17) oraz cis-pentadienu (3).

5) Obliczone wysokości barier dla cis-chloro-, cis-bromo- i cis-metylopodstawienia (14), (15) i (16) są dużo mniej dokładne niż odpowiednie wielkości dla innych badanych związków. Jest to zgodne z oczekiwaniami (p. dyskusja na str. 49).

6) Dla wszystkich badanych związków z wyjątkiem cis-2-butenu (16) rotamer (I) jest bardziej stabilny, co zgadza się z wynikami doświadczalnymi. Na podstawie widm mikrofalowych stwierdzono, że cząsteczka cis-2-butenu (16)¹³⁶ ma konformację (a), podczas gdy z obliczeń stwierdzono nieznacznie większą stabilność konformacji (b); to odstępstwo od zaobserwowanej regularności nie

ma, jak się wydaje istotnego znaczenia, gdyż różnica energii naprężeń obu rotamerów leży w granicach błędu obliczeniowego. W tym miejscu należy przypomnieć (p. str. 39), że półempiryczne obliczenia kwantowo-chemiczne dały w przypadku cis-2-buteny całkowicie fałszywy wynik.

7) Zgodnie z sugestiami Pitzera⁹⁹, rotacja obu grup metylowych w trans-2-butenie nie jest sprzężona, tzn. bariery obliczone dla różnych orientacji grup metylowych są równe.

Bliskość barier rotacji grup metylowych w trans podstawionych propenach i niepodstawionym propenie jest zrozumiała, gdyż oddziaływania niezwiązane są znikomo małe na dużych odległościach. Przy mniejszych odległościach oddziaływujących atomów, założone funkcje potencjalne opisują oddziaływania van der Waalsowskie jedynie w bardzo przybliżony sposób, toteż, zgodnie z oczekiwaniem, obliczone wielkości barier dla cis-chloro- i cis-bromopropenów są mniej dokładne. Mimo, że użyte do obliczeń funkcje potencjalne oddziaływań niezwiązanych atomu azotu są również niezadawalające, ich niedokładność jest skompensowana przez znaczną odległość tego atomu od reszty cząsteczki w przypadku nitrylu cis-krotonowego (17).

Reasumując, należy stwierdzić, że bariery rotacji grup metylowych silnie zależą od oddziaływań niezwiązanych, które determinują omówioną w rozdziale IV zależność wysokości bariery od miejsca podstawienia dla tak różnych podstawników jak CH_3 , $\text{CH}=\text{CH}_2$, Cl , Br , $\text{C}\equiv\text{N}$. Jedynie w przypadku metakroleiny ($\text{X}=\text{CHO}$) zależność ta nie jest spełniona i bariera dla tej cząsteczki jest mniejsza od odpowiedniej wielkości w propenie. Zjawisko to jest najprawdopodobniej spowodowane występowaniem silnych

efektów elektronowych w związku (9). Jest to obok równowagi s-cis--s-trans w 2,4-dwumetylopentadienie-1,3 jeden z niewielu przypadków niestosowności prostego modelu klasycznego do badania sprzężonych dienów, enali i enonów.

VII.2.2. Bariera rotacji grupy metylowej w ketonie metylowinylowym (8).

Jak wspomniano w rozdziale VI.3 obliczenia przeprowadzone dla konformacji s-trans związku (8) wskazują, że wysokość pitzerowskiej bariery rotacji grupy metylowej V_0 jest bardzo mała i zahamowanie rotacji spowodowane jest głównie oddziaływaniami sterycznymi. Ten bardzo interesujący wynik jest niezgodny z odpowiednimi danymi doświadczalnymi dla prostych związków nienasyconych, dla których zasłonięta orientacja wiązania podwójnego i wiązania CH grupy metylowej jest bardziej stabilna mimo niekorzystnych oddziaływań sterycznych¹⁴.

Obliczenia dla konformacji s-cis i skręconej ($\varphi=90^\circ$) ketonu metylowinylowego wykonano korzystając - w braku innych danych - z wielkości V_0 dla konformacji s-trans. Obliczone wysokości barier wynoszą 1,75 kcal/mol dla konformacji s-trans, 0,42 kcal/mol dla konformacji s-cis i 0,42 kcal/mol dla skręconej konformacji. Mimo drastyczności przyjętych założeń wydaje się, że wywołane przez efekty steryczne obniżenie bariery w konformacji s-cis w porównaniu z odpowiednią wielkością dla konformacji s-trans jest tak duże, że nie powinno być ono zniwelowane przez efekty elektronowe. Znaczny udział konformeru s-cis ketonu (8) w mieszaninie pozwala żywić nadzieję na szybkie sprawdzenie powyższego.

stwierdzenia na drodze doświadczalnej.

VII.3. Wpływ efektów sterycznych na barierę izomeryzacji s-cis--s-trans i równowagę między izomerami.

Spośród wyników otrzymanych w niniejszej pracy najmniej dokładne dotyczą bariery izomeryzacji s-cis--s-trans oraz równowagi między izomerami, ponieważ zależą one od założonego kształtu krzywej $E_{\varphi}(\varphi)$. Wpływ efektów sterycznych na barierę izomeryzacji s-cis--s-trans i równowagę między izomerami zbadano na przykładzie ketonu metylowinylowego (8), natomiast dla 2,4-dwumetylopentadienu-1,3 (6) rozpatrzono w tym aspekcie jedynie problem równowagi.

Keton metylowinylowy (8),

Porównanie energii naprężenia trzech konformacji związku (8) obliczonych dla optymalnej orientacji grupy metylowej z odpowiednimi danymi dla akroleiny (7) zestawiono w Tabeli XI. Z przytoczonych danych wynika, że wprowadzenie grupy metylowej na węglu karbonylowym związku (7) powoduje obniżenie bariery s-cis--s-trans oraz wzrost udziału formy s-cis w mieszaninie. Ten ostatni wniosek zgadza się z przedstawionymi w rozdziale IV wynikami oznaczeń populacji konformerów w ketonach winyloowych, natomiast, zgodnie z oczekiwaniami, doświadczalne i obliczone różnice energii obu konformerów ketonu metylowinylowego różnią się znacznie ze względu na małą dokładność obliczeń oraz to, iż wielkość doświadczalna zmierzona została w roztworze, podczas gdy obliczone różnice energii odnoszą się do izolowanej cząsteczki.

Tabela XI

Energie naprężenia E_N trzech konformacji ketonu metylowinylo-
wego (8) obliczane dla optymalnej orientacji grupy metylowej
oraz różnice między nimi (w kcal/mol). Doświadczalna wartość
 $\Delta E_{s-cis--s-trans}$ wynosi dla związku (8) 0,55 kcal/mol.⁹³

	E_N s-trans	E_N s-cis	E_N $\psi = 90^\circ$
akroleina ^{x/}	0	2,06	7,02
keton metylo- winylowy	1,30	2,63	7,20

^{x/} Związek porównawczy, dla którego dobierano współczynniki
 A_1 tak, by obliczone wartości różnic energii zgadzały się
z doświadczalnymi.

2,4-dwumetylopentadien-1,3 (6).

Również w przypadku związku (6) stwierdzono przesunię-
cie równowagi w kierunku większego udziału konformera s-cis
w porównaniu ze związkiem macierzystym - butadienem. Dla (1)
 $\Delta E_{s-cis--s-trans}$ wynosi 2,3 kcal/mol (wielkość wyznaczona
na podstawie widm w podczerwieni), natomiast obliczona różni-
ca energii między niepłaskimi izomerami s-cis i s-trans
jest równa 0,5 kcal/mol. Jak i poprzednio wynik ten przypi-
sano efektom sterycznym. Niestety, mała dokładność obliczeń
spowodowała, że przesunięcie w kierunku większego udziału

łu formy s-cis było niewystarczająco duże, toteż otrzymano mimo wszystko większą stabilność skróconej formy s-trans, podczas gdy na podstawie widm w podczerwieni stwierdzono nieznacz-
ną przewagę formy s-cis⁹². Tak więc widać, że model klasycz-
ny prawidłowo odzwierciedla tendencje zmian wywołanych efek-
tami sterycznymi, nie może jednak zapewnić bardziej dokładnych
oszacowań ilościowych.

Podsumowanie

- 1) Dokonano przeglądu metod doświadczalnych i teoretycznych stosowanych w analizie konformacyjnej sprzężonych dienów, enali i enonów oraz przedyskutowano aktualne poglądy na temat czynników wpływających na barierę rotacji grupy metylowej.
 - 2) Rozszerzono klasyczny model obliczeń przez uwzględnienie zmiany energii elektronów π przy skręcaniu układu wiązań podwójnych.
 - 3) Na podstawie podanego w literaturze algorytmu opracowano program optymalizacji energii naprężenia cząsteczki w funkcji jej geometrii.
 - 4) Przeprowadzone obliczenia szeregu metylopodstawionych dienów, enali i enonów oraz cis- i trans-podstawionych propenów pozwoliły na ocenę wpływu efektów sterycznych na
 - (a) geometrię cząsteczki w porównaniu z cząsteczką modelową,
 - (b) barierę izomeryzacji s-cis--s-trans i równowagę między izomerami
 oraz
 - (c) barierę rotacji grupy metylowej.
- ad a) Stwierdzono, że w monometylobutadienach i 2,3-dwumetylobutadienie występują deformacje płaskie cząsteczek, zaś 2,4-dwumetylopentadien-1,3 jest w porównaniu z butadienem skrzyżony; natomiast w odróżnieniu od 2,4-dwumetylopentadienu-1,3 konformacje płaskie zatłoczonych cząsteczek cis-pent-3-en-2-onu i 4-metylopent-3-en-2-onu są bardziej stabilne od konformacji skrzyżonych
- ad b) Obliczenia dla ketonu metylowinylowego, 2,4-dwumetylopentadienu-1,3, cis-pent-3-en-2-onu i 4-metylopent-3-en-2-

onu wykazały, że efekty steryczne powodują przesunięcie równowagi s-cis--s-trans w kierunku większego udziału konformeru s-cis w porównaniu z butadienem i akroleiną.

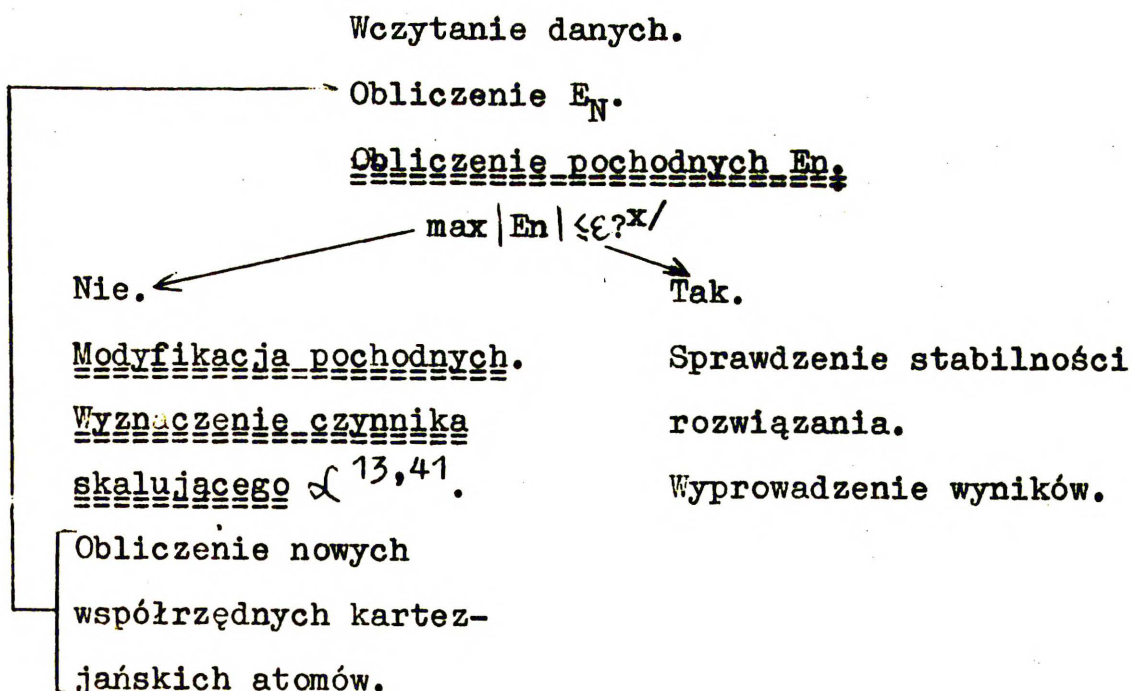
ad c) Analiza wysokości barier rotacji grupy metylowej w cis- i trans-podstawionych propenach oraz 2-metylobutadienie i metakroleinie pozwoliła na stwierdzenie, że efekty steryczne wywołują obniżenie bariery przy podstawieniu w pozycji cis w porównaniu z barierami w izomerach trans i niepodstawionym propenie, natomiast podstawienie w pozycji 2 powoduje uwarunkowany sterycznie wzrost bariery. Niezgodne z tym jest zaobserwowane doświadczalnie obniżenie bariery w metakroleinie, które, jak się wydaje, jest wywołane wykraczającymi poza ramy modelu klasycznego efektami elektronowymi.

Obliczenia dla ketonu metylowinylowego wykazały, że w odróżnieniu od innych związków nienasyconych wysokość bariery pitzerowskiej jest bliska zera, tzn., że całkowita bariera uwarunkowana jest prawie wyłącznie efektami sterycznymi.

Aneks I. Opis programu do wyznaczania optymalnej geometrii.

Jak już wspomniano we wstępie, Wiberg¹³ oraz Némethy i Scheraga³⁸ zaproponowali niezależnie od siebie dwa algorytmy wyznaczania optymalnej geometrii cząsteczek. Program Némethy'ego i Scheragi przeznaczony jest do przybliżonych obliczeń makrocząsteczek. Bardziej uniwersalny jest algorytm podany przez Wiberga, który zastosowano do obliczeń przeprowadzonych w niniejszej pracy. Pierwotny dosyć niewygodny w użyciu algorytm został zmodyfikowany przez Nowińskiego¹³³. Wprowadzone zmiany pozwoliły na znaczne przyspieszenie i ułatwienie obliczeń.

Program minimalizuje metodą gradientową¹³⁴ energię naprężenia cząsteczki wyrażoną wzorem (1). Schemat blokowy programu został podany poniżej:



W schemacie podkreślono bloki zmodyfikowane w oryginalnym programie. ϵ jest z góry zadana stała.

mie Wiberga, do którego K. Nowiński wprowadził następujące zmiany:

1) Numeryczne obliczanie pochodnych wg. Wiberga prowadzone było ze stałą wielkością kroku, a mianowicie, obliczano energię naprężenia cząsteczki dla każdej współrzędnej kartezjańskiej x^i dla położenia $x_0^i \pm \Delta x$ ($\Delta x = 1 \text{ pm}$) i wyznaczano przybliżoną wartość pochodnej

$$\frac{\partial E_N}{\partial x^i} = \frac{E_N(x_0^i + \Delta x) - E_N(x_0^i - \Delta x)}{2 \Delta x}$$

W omawianym programie Δx nie jest wielkością stałą, lecz zmniejsza się w kolejnych cyklach ($\Delta x = 1/t$, gdzie t jest numerem cyklu). Pozwala to na dokładniejsze obliczanie coraz mniejszych pochodnych w kolejnych cyklach.

2) W oryginalnym programie Wiberga czynnik skalujący $\alpha^{13,41}$ dobierany był w dowolny sposób przez przeprowadzającego obliczenia. Prowadziło to do przedłużania obliczeń przy za małych wielkościach α lub do rozbieżności całej procedury przy zbyt dużych wartościach czynnika skalującego. W opisywanym programie przyjmuje się, że energia naprężenia jest w pobliżu ekstremum funkcją kwadratową parametru p , przy czym wartość tego parametru w ekstremum funkcji odpowiada optymalnej wartości czynnika skalującego α .

3) W przypadku występowania tzw. wąwozów, to znaczy, gdy krzywe izoenergetyczne mają postać zbliżoną do bardzo wydłużonych elips, znaczne przyspieszenie obliczeń można uzyskać korzystając ze zmodyfikowanego wektora pochodnych E_N' zamiast E_N . Kierunek wektora E_N' wyznacza się¹³⁴ jako średnią ważoną kierunku pochodnych w dwóch kolejnych cyklach.

Tabulogram programu zastosowanego do obliczeń dienów i propenów załączono poniżej. Inne wersje programu różnią się od przytoczonej jedynie postacią procedury F, w której wyznacza się wielkość oddziaływań niezwiązanych.

Sposób korzystania z programu.

Kolejność wprowadzania danych:

tytuł problemu ψ ,

na-ilość atomów, p1-ilość wiązań, p2-ilość kątów walencyjnych,

p3-ilość współrzędnych niezwiązanych, p4-ilość kątów dwuściennej,

k-ilość grup metylowych, nb-ilość rodzajów oddziaływań

niezwiązanych, lo-numer pierwszej współrzędnej torsyjnej opi-

sującej obrót wokół wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ (współrzędne te nale-

ży podać bezpośrednio jedną po drugiej); gdy $lo \neq 0$, $A_1, A_2, A_3,$

A_4 -współczynniki w funkcji (12) opisującej zmiany energii

torsyjnej przy obrocie wokół wiązania $C_{sp^2}-C_{sp^2}$.

ein [1:3xna]-macierz współrzędnych kartezjańskich atomów,

dla każdego wiązania podane są numery atomów końcowych, stałe

siłowe w jedn. 10^5 dyn/Å, zerowa długość wiązania w 10^{-2} pm -

ogółem 4 liczby,

dla każdego kąta podane są numery tworzących go atomów, przy

czym atom przy wierzchołku musi być wymieniony jako drugi, sta-

łe siłowe w jedn. 10^{11} erg/rad², oraz zerowa wielkość kąta w

stopniach - ogółem 5`liczb,

dla współrzędnych niezwiązanych podane są numery atomów i typ

oddziaływania, np. oddziaływania H...H - numer 1, C...H - numer

2, C...C - numer 3 itd. - ogółem 3 liczby. Numery oddziaływań

muszą być zgodne z kolejnością podania stałych odpowiadają-

cych tym oddziaływaniom w macierzy typ,

dla współrzędnych niepłaskich podane są numery atomów tworzą-

cych kąt torsyjny $i \setminus j - k \setminus l$ (w kolejności i,j,k,l lub l,k,j,i), wysokość bariery potencjalnej w kcal/mol lub stała siłowa w jedn. 10^{11} erg/rad², krotność bariery, zerowa wartość kąta torsyjnego w stopniach - ogółem 7 liczb,

W programie powyższe wielkości charakteryzujące energię deformacji współrzędnych wewnętrznych są elementami wektora oznaczonego symbolem Ster,

typ [1:4xnb]-dla każdego rodzaju współrzędnych niezwiązanych podane zostały parametry A,B,C,D funkcji opisującej oddziaływanie van der waalsowskie.

Postać wyników:

Tytuł problemu Ψ ,

macierze ein, Ster i typ z opisem,

wartości na,p1,p2,p3,p4,k,nb,lo z opisem,

gdy lo \neq 0, cztery współczynniki A_i z opisem,

energia naprężenia cząsteczki.

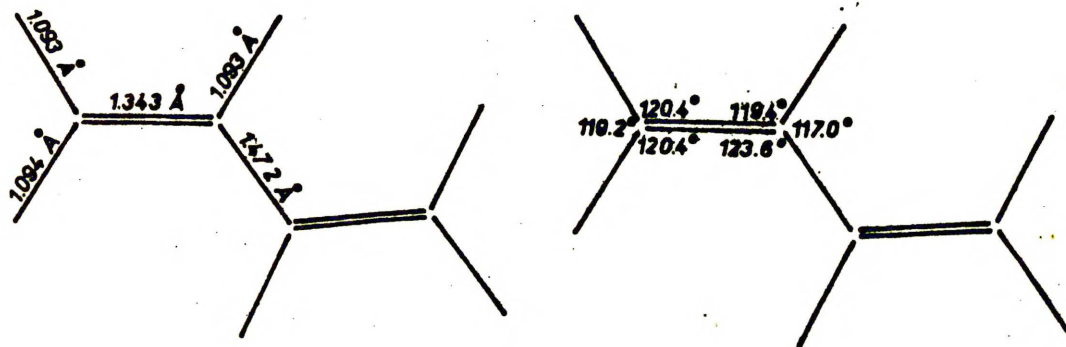
W pierwszym cyklu oraz po zakończeniu obliczeń wyprowadzane są: macierz pochodnych i wielkości wszystkich współrzędnych wewnętrznych oraz przyczynków do energii naprężenia od poszczególnych współrzędnych wewnętrznych. Dodatkowo wyprowadzana jest wielkość energii naprężenia w bieżącym i poprzednim cyklu oraz różnica między nimi. Te same informacje mogą być po włączeniu klucza KB wyprowadzone w dowolnym cyklu. Wyniki pośrednie mogą być wyprowadzone na taśmę perforowaną. Pozwala to na przerwanie obliczeń praktycznie w dowolnym momencie i kontynuowanie ich od miejsca, w którym przerwano obliczenia.

Program jest napisany w języku Gier-Algol IV, a obliczenia wykonano na maszynie GIER w Zakładzie Obliczeń Numerycznych Uniwersytetu Warszawskiego.

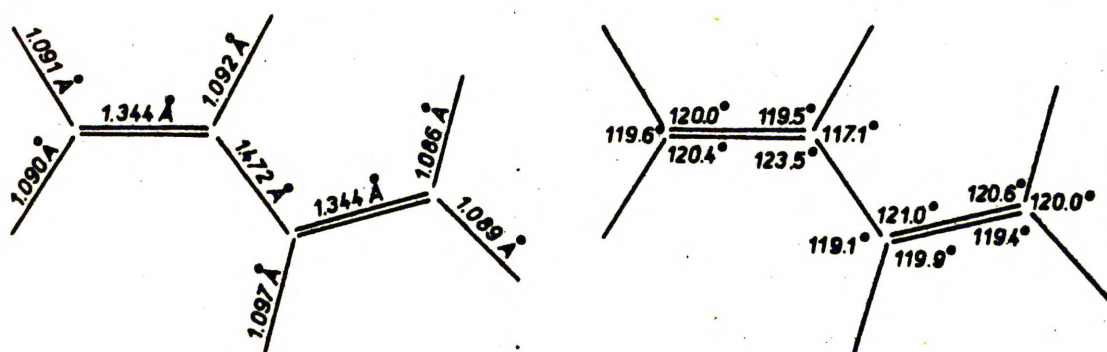
Labulogram programu:

Aneks II.

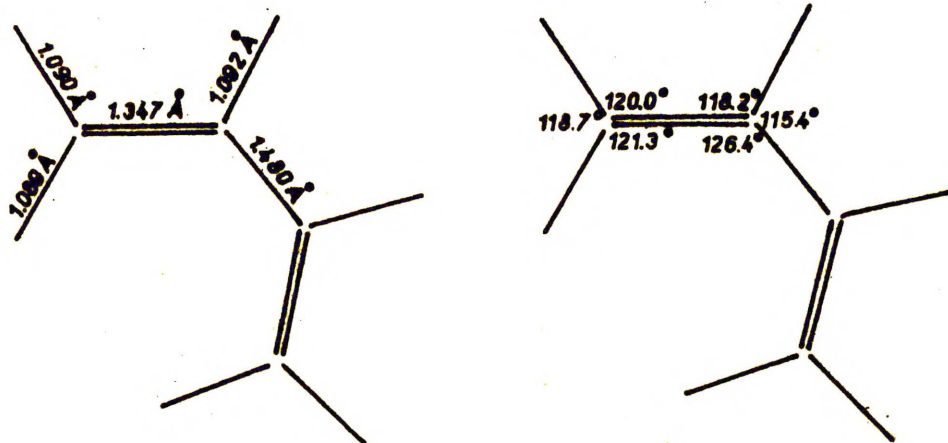
Optymalne energie naprężenia E_N i geometrie związków (1)-(13) zbadanych w niniejszej pracy.



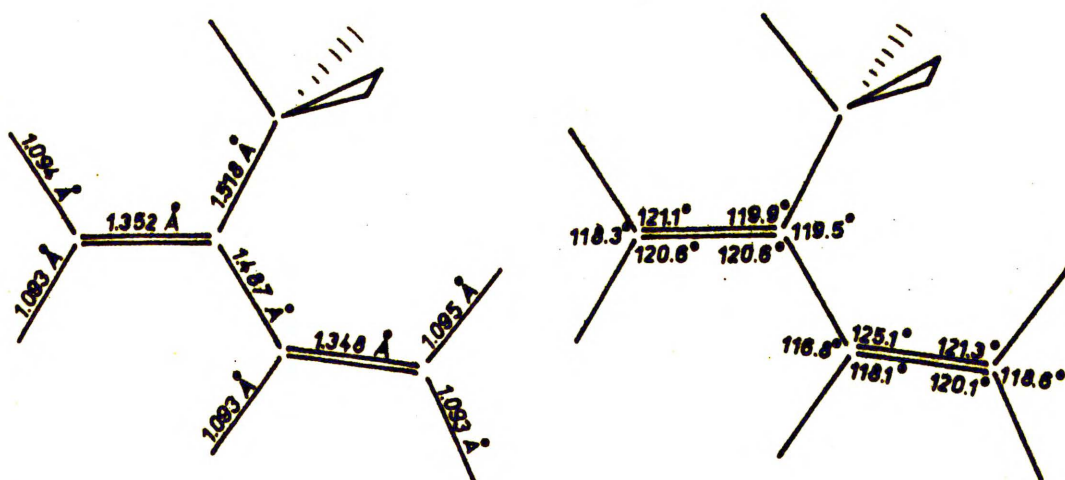
Rys. 5. Butadien (1). Konformacja s-trans. $E_N = 0$ kcal/mol.



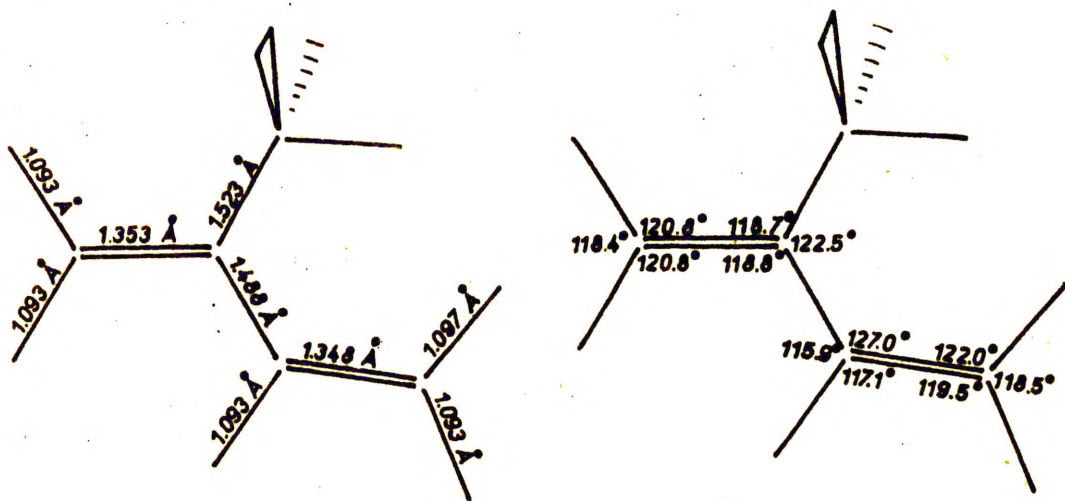
Rys. 6. Butadien (1). Konformacja skrecona $\psi = 90^\circ$.
 $E_N = 4,9$ kcal/mol.



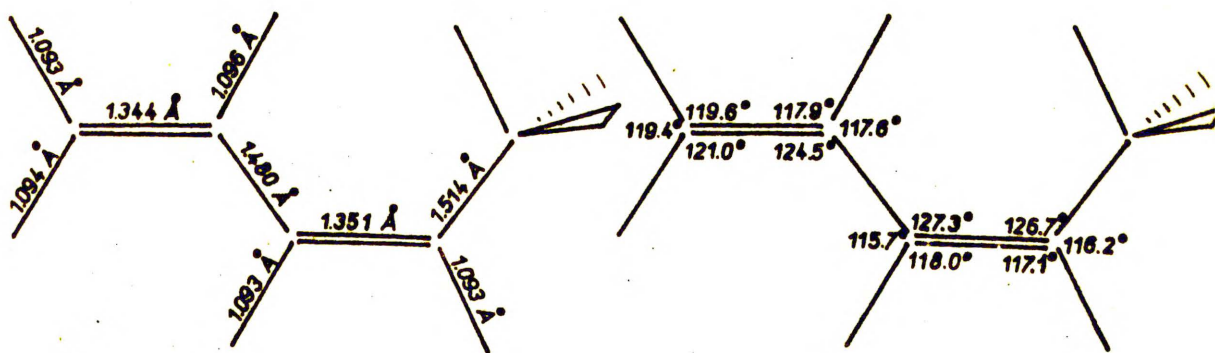
Rys. 7. Butadien (1). Konformacja s-cis. $E_N = 2,3$ kcal/mol.



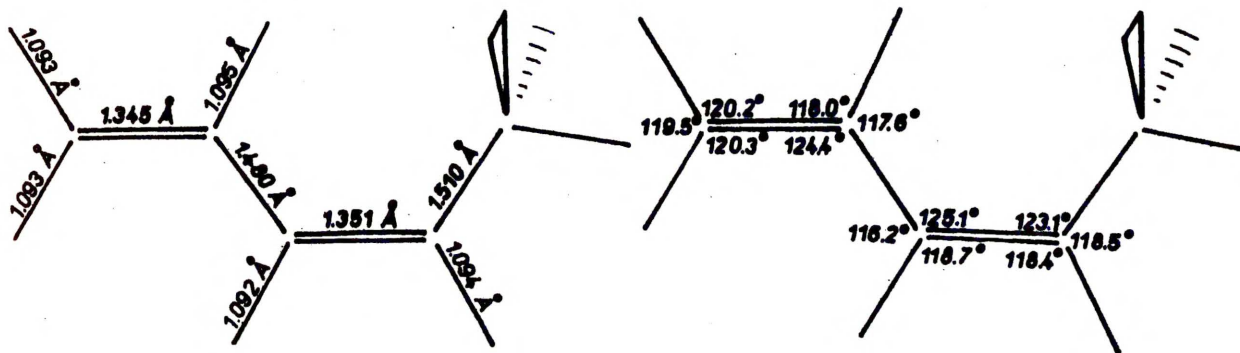
Rys. 8. 2-metylobutadien I (2). $E_N = 2,60$ kcal/mol.



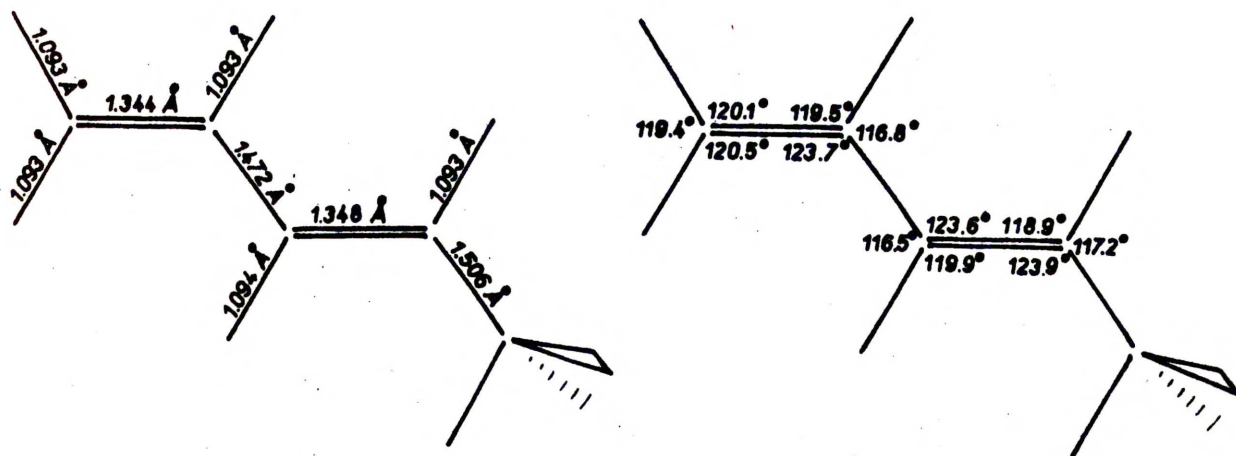
Rys. 9. 2-metylobutadien II (2). $E_N = 6,24$ kcal/mol.



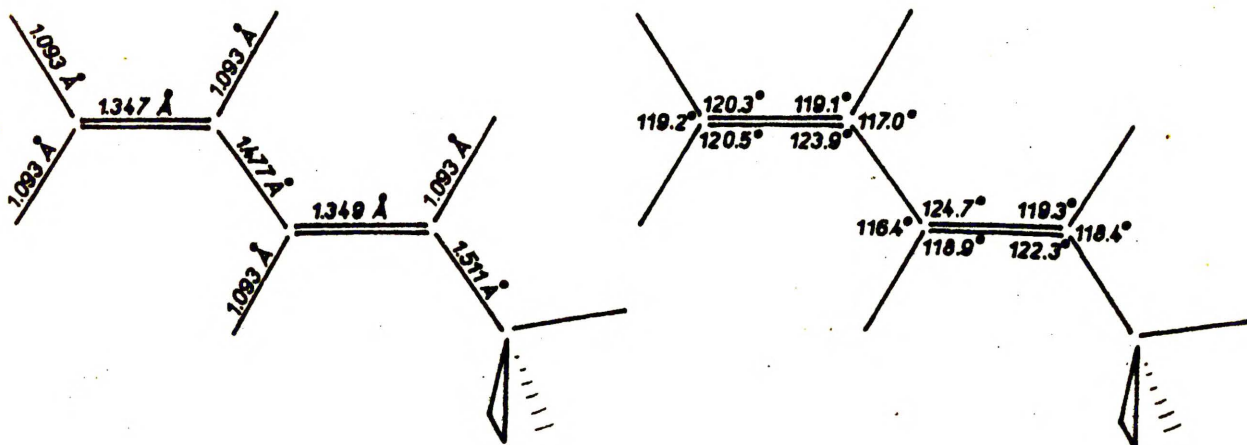
Rys. 10. cis-Pentadien I (3). $E_N = 2,98$ kcal/mol.



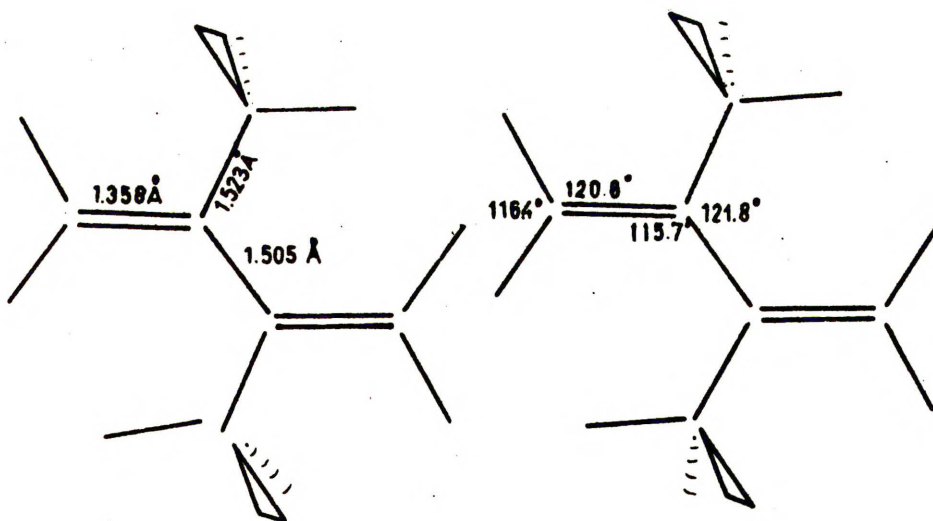
Rys. 11. cis-Pentadien II (3). $E_N = 3,90$ kcal/mol.



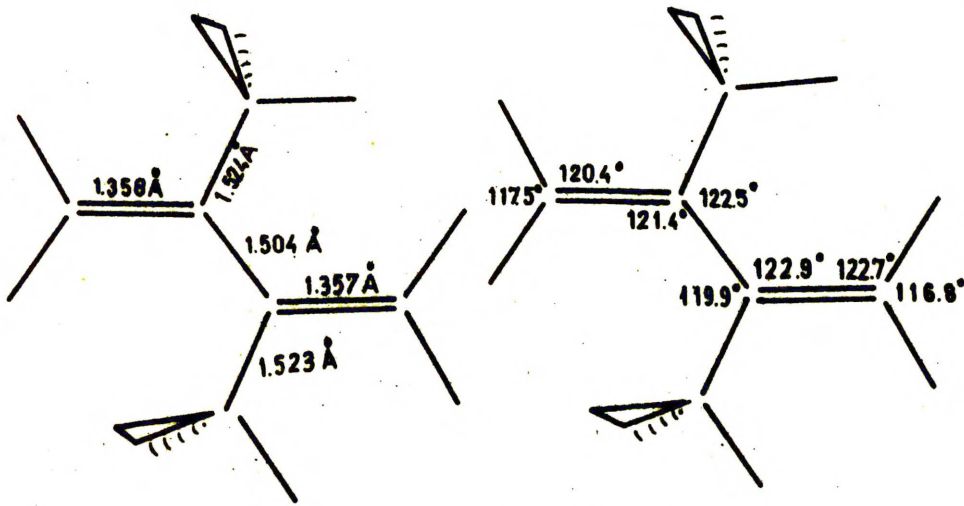
Rys. 12. trans-pentadien I (4). $E_N = 0,95$ kcal/mol.



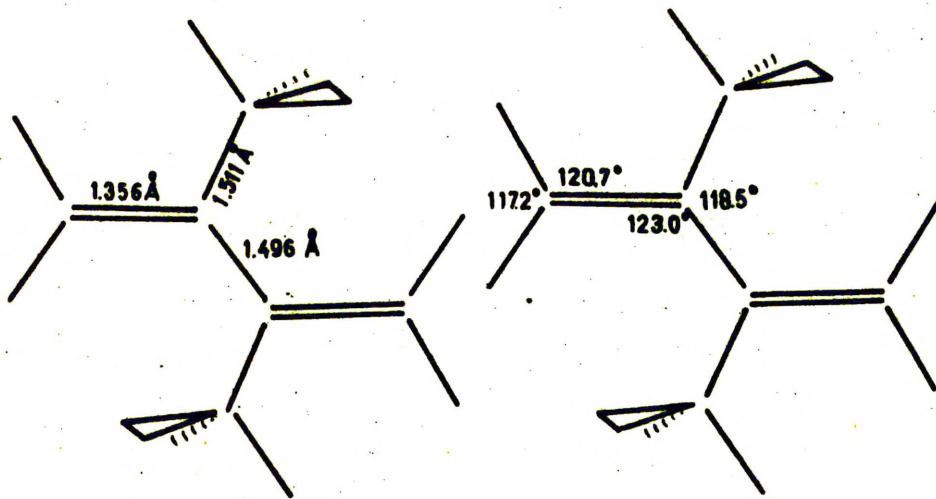
Rys. 13. trans-Pentadien II (4). $E_N = 2,93$ kcal/mol.



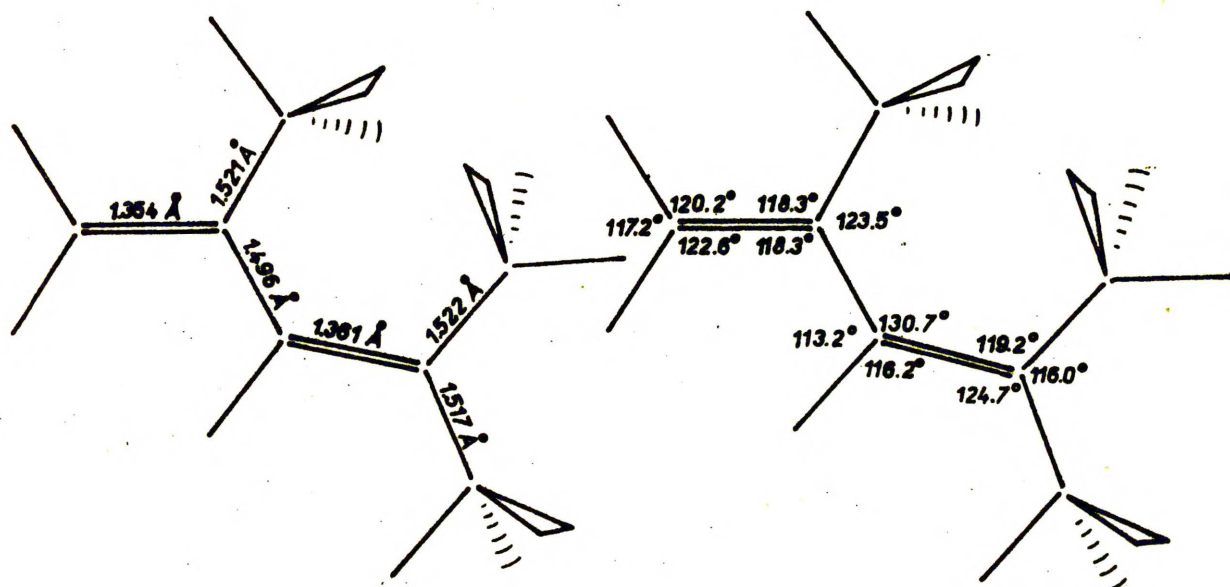
Rys. 14. 2,3-dwumetylobutadien III (5). $E_N = 13,44$ kcal/mol.



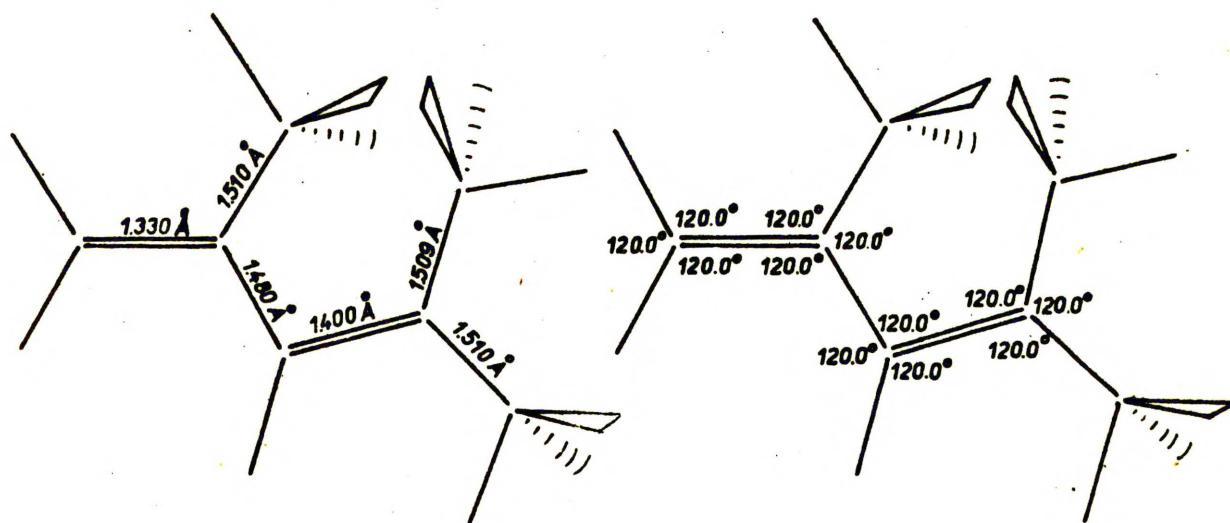
Rys. 15. 2,3-dwumetylobutadien II. $E_N = 10,58$ kcal/mol.



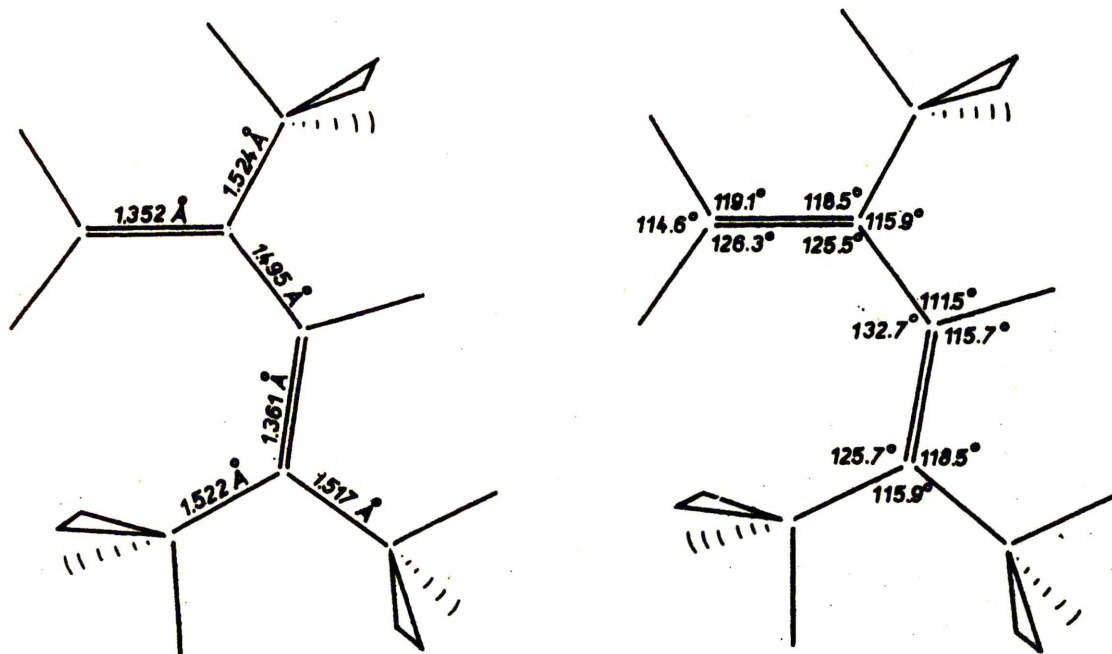
Rys. 16. 2,3-dwumetylobutadien I. $E_N = 6,47$ kcal/mol.



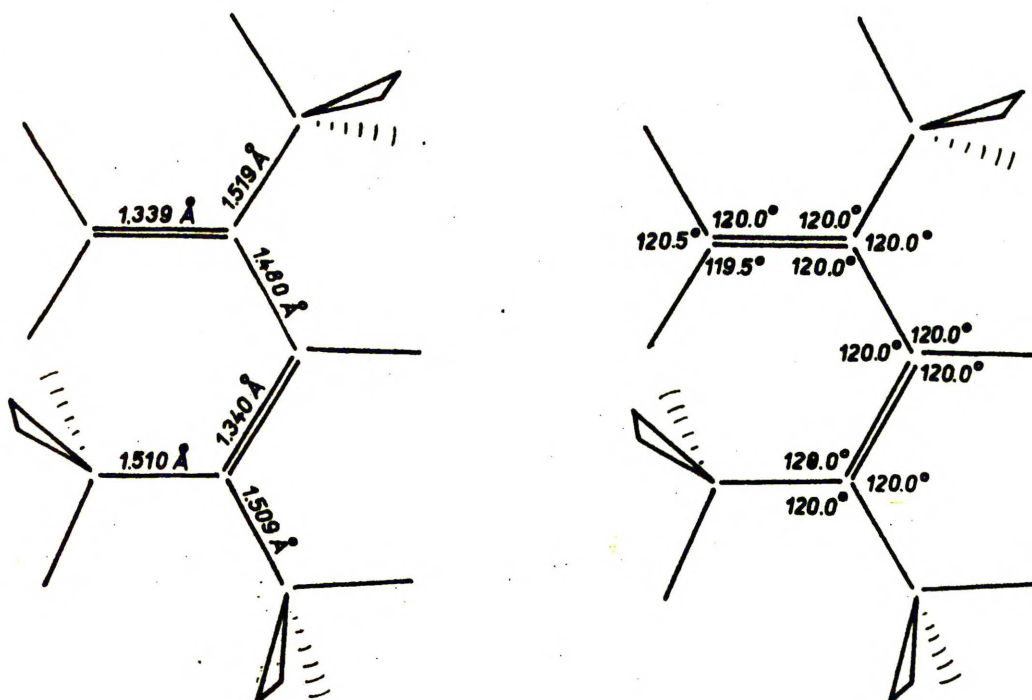
Rys. 17. 2,4-dwumetylopentadien-1,3 (6). Konformacja płaska s-trans. $E_N = 9,3$ kcal/mol.



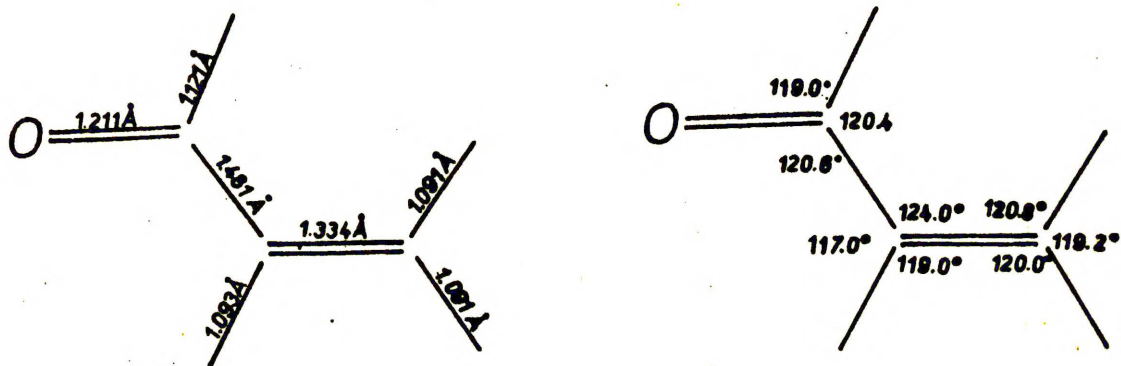
Rys. 18. 2,4-dwumetylopentadien-1,3 (6). Konformacja skrecona s-trans. $E_N = 7,4$ kcal/mol.



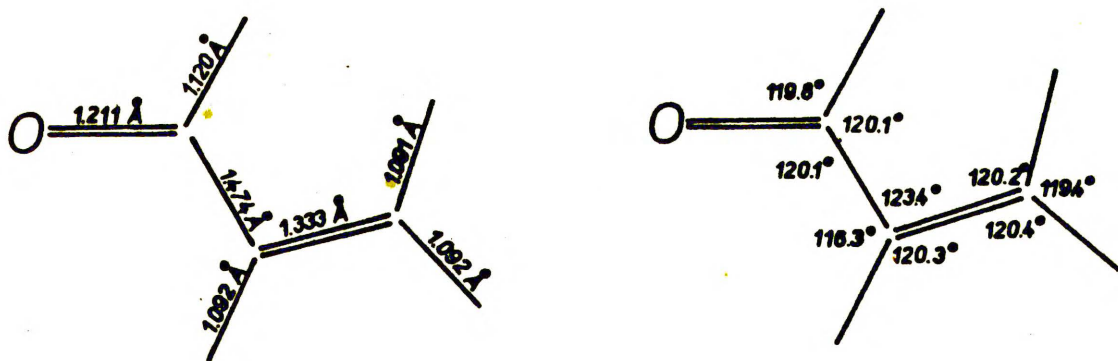
Rys. 19. 2,4-dwumetylopentadien-1,3. Konformacja skręcona s-cis. $E_N = 7,9$ kcal/mol.



Rys. 20. 2,4-dwumetylopentadien-1,3 (6). Konformacja płaska s-cis. $E_N = 12,5$ kcal/mol.

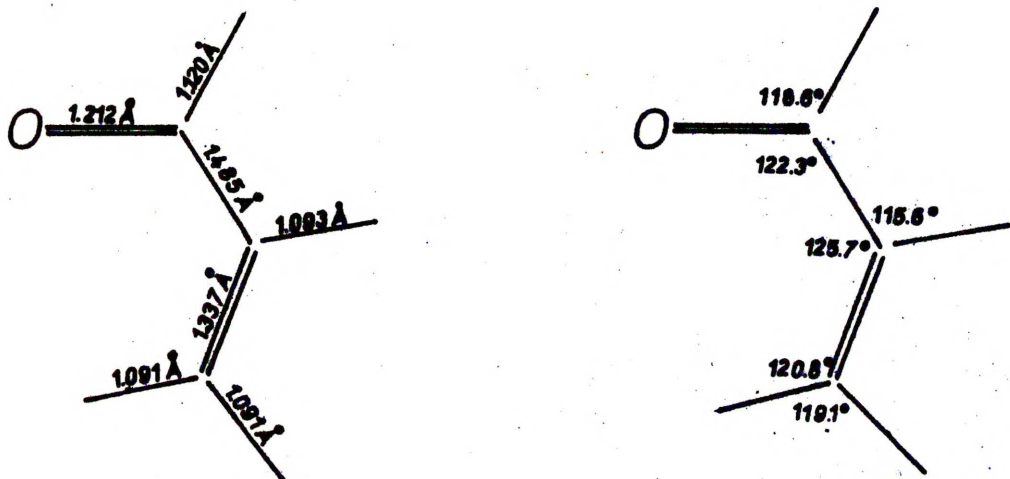


Rys. 21. Akroleina s-trans (ζ). $E_N = 0$ kcal/mol.

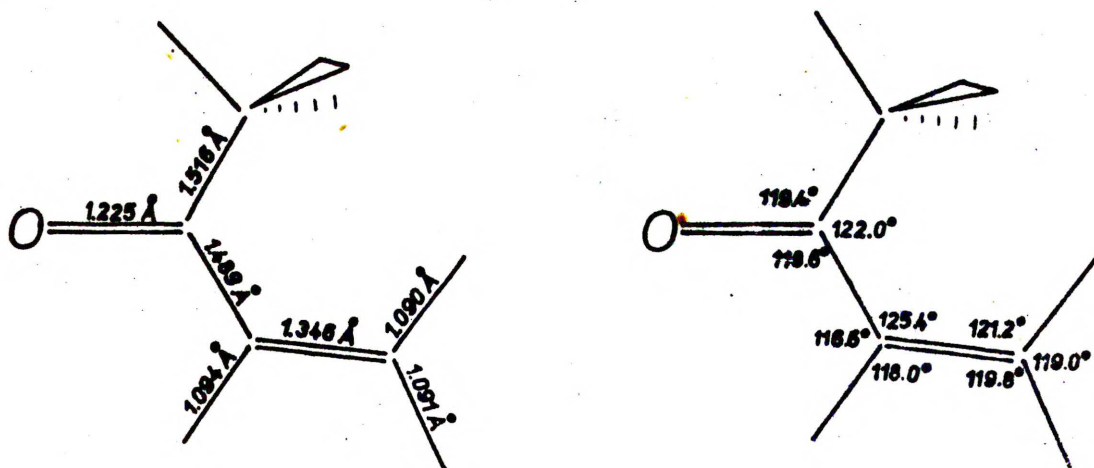


Rys. 22. Akroleina (ζ). Konformacja skręcona $\varphi = 90^\circ$.

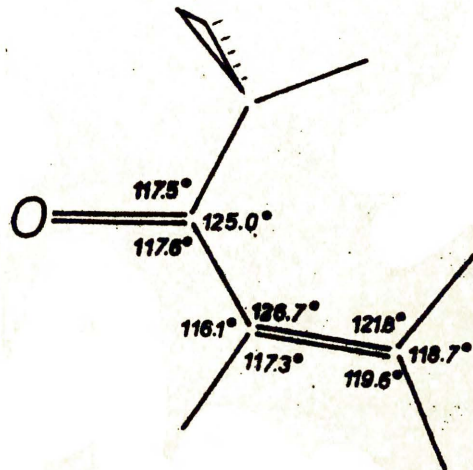
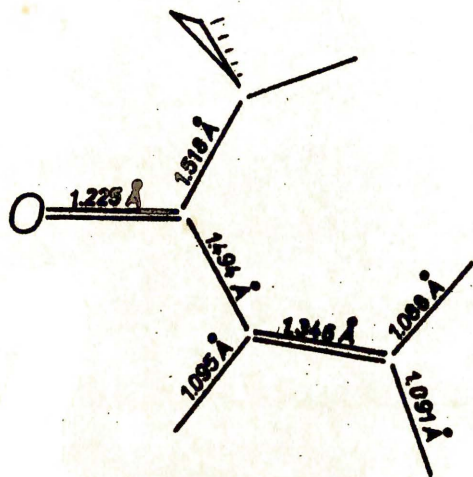
$E_N = 7,1$ kcal/mol.



Rys. 23. Akroleina (7). Konformacja s-cis. $E_N = 2,1$ kcal/mol.

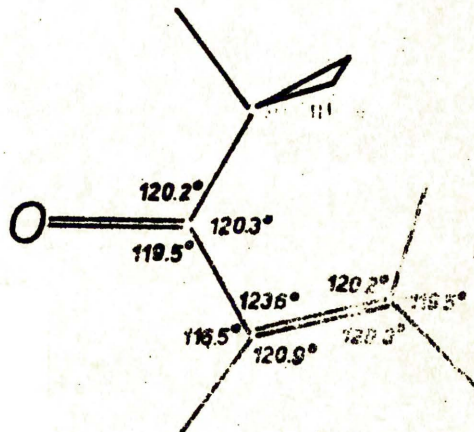
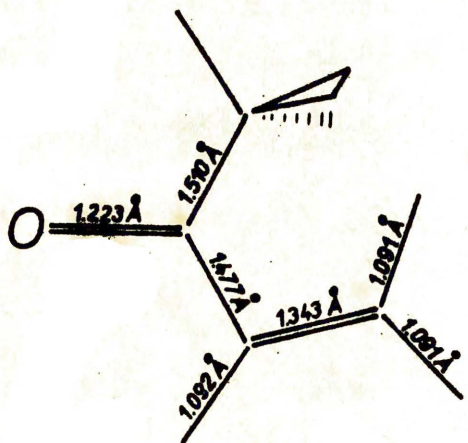


Rys. 24. Keton metylowinylowy I (8). Konformacja s-trans.
 $E = 1,3$ kcal/mol.



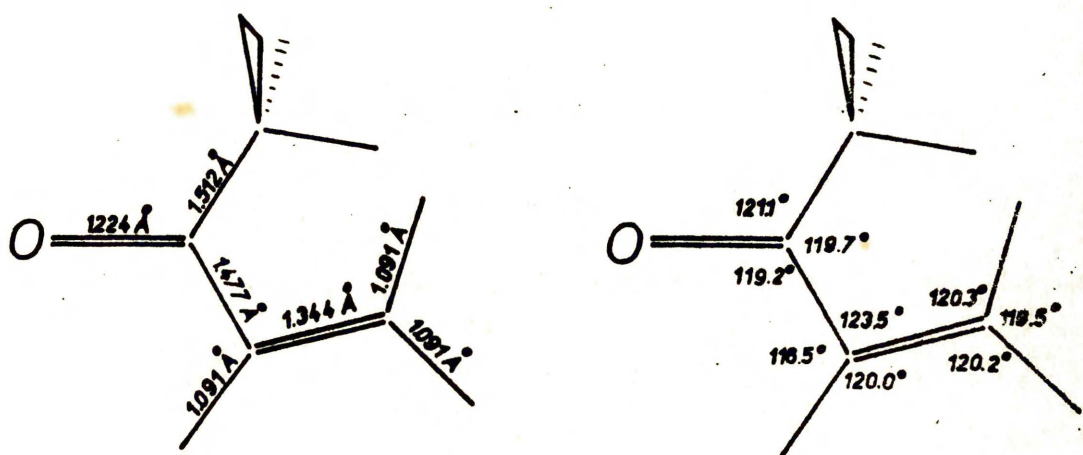
Rys. 25. Keton metylowinylowy II. Konformacja s-trans.

$E_N = 3,05$ kcal/mol.

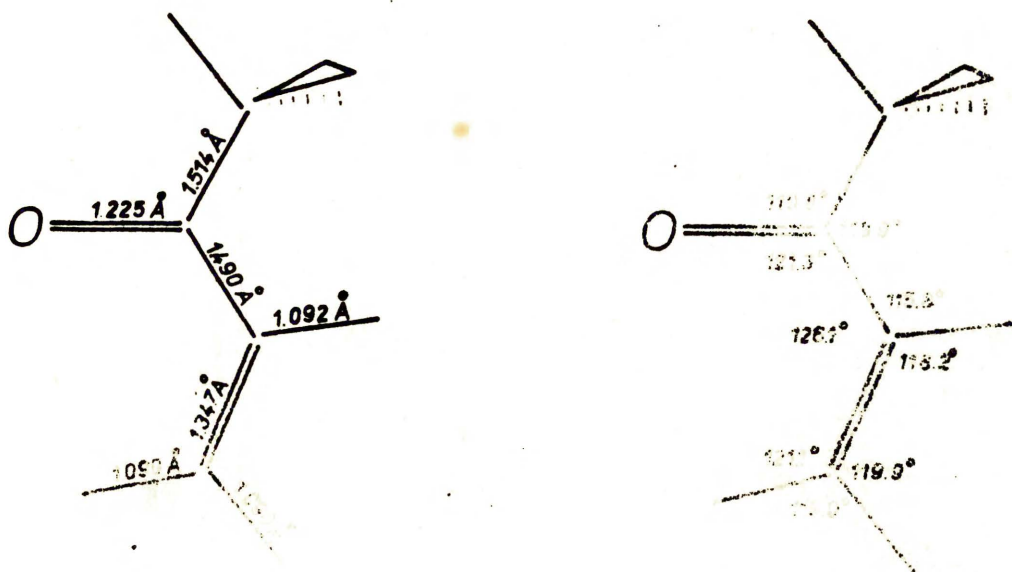


Keton metylowinylowy II. Konformacja s-trans $E_N = 3,05$ kcal/mol

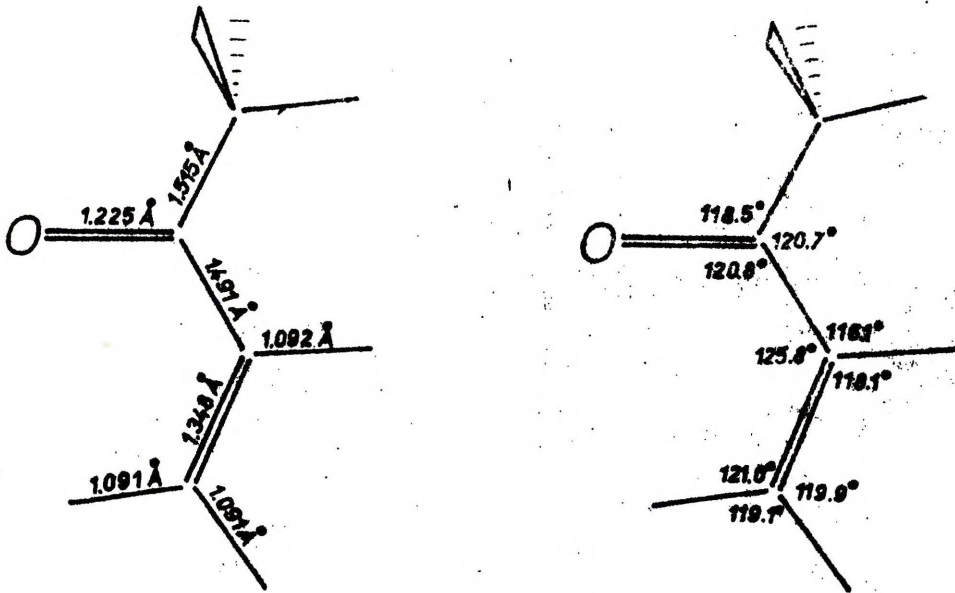
$E_N = 7,20$ kcal/mol



Rys. 27. Keton metylowinylowy II. Konformacja skręcon.
 $E_N = 7,62$ kcal/mol.

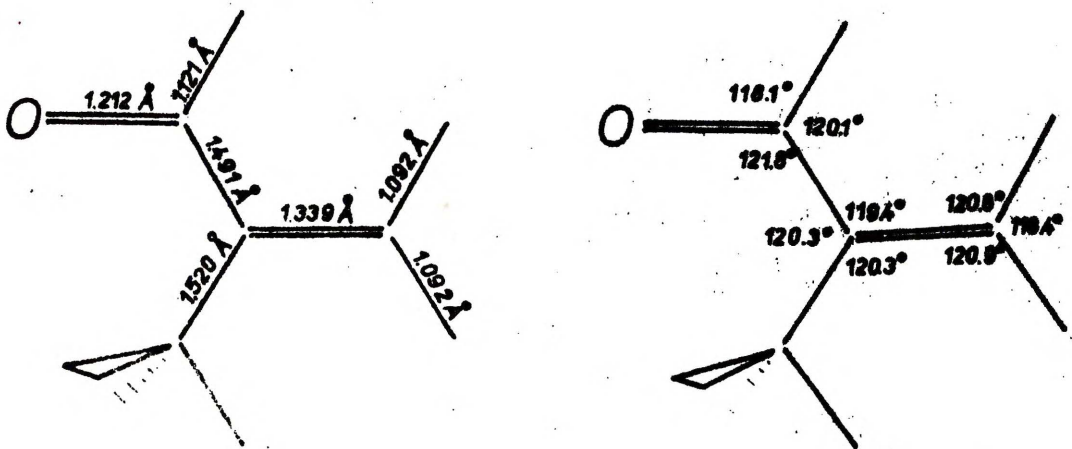


Rys. 28. Keton metylowinylowy I. Konformacja s-cis.
 $E_N =$ kcal/mol.

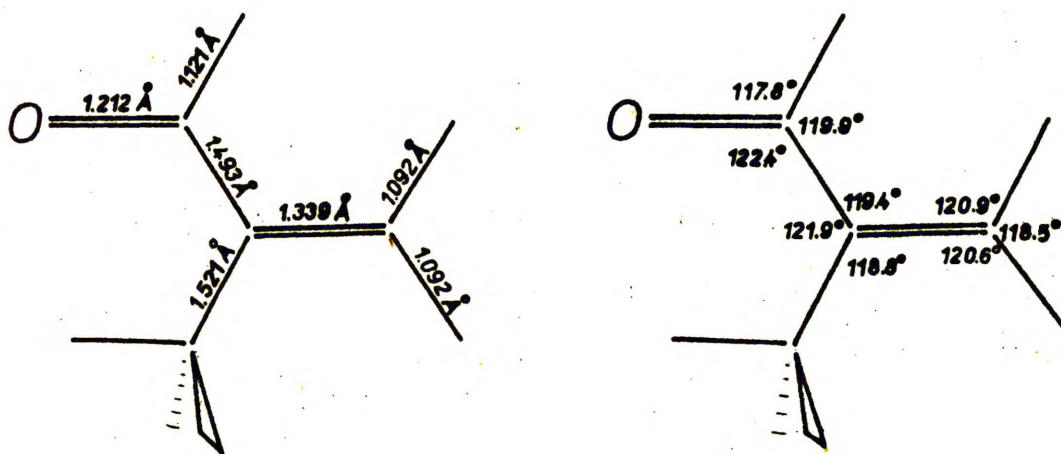


Rys. 29. Keton metylowinyłowy II. Konformacja s-cis.

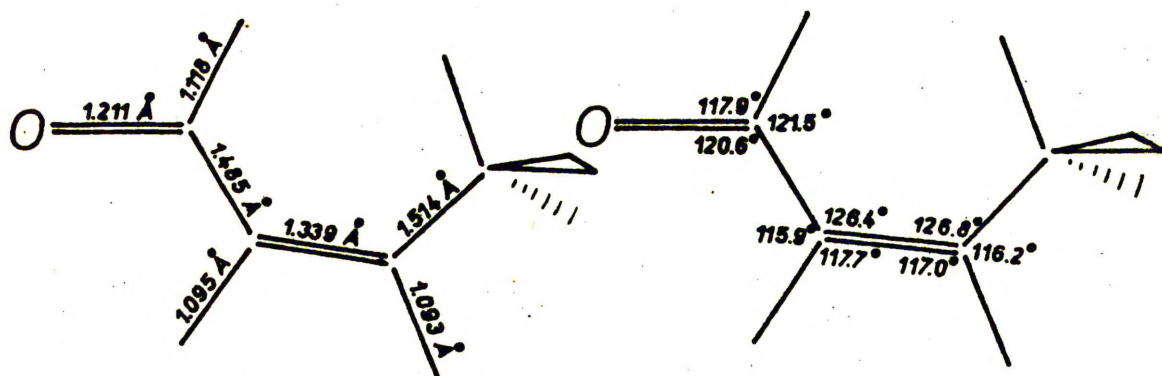
$E_N = 3,05$ kcal/mol.



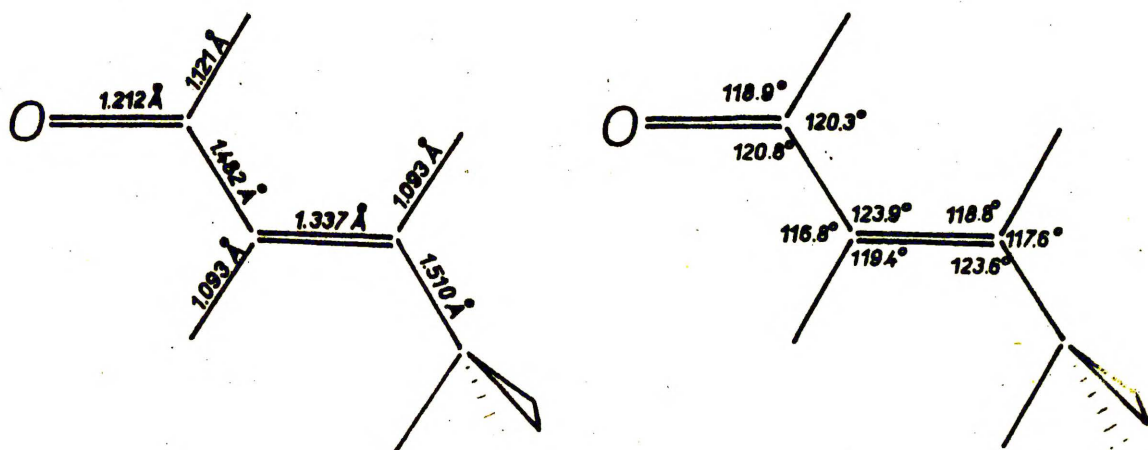
Rys. 30. Keton metylowinyłowy I (II). $E_N = 2,54$ kcal/mol.



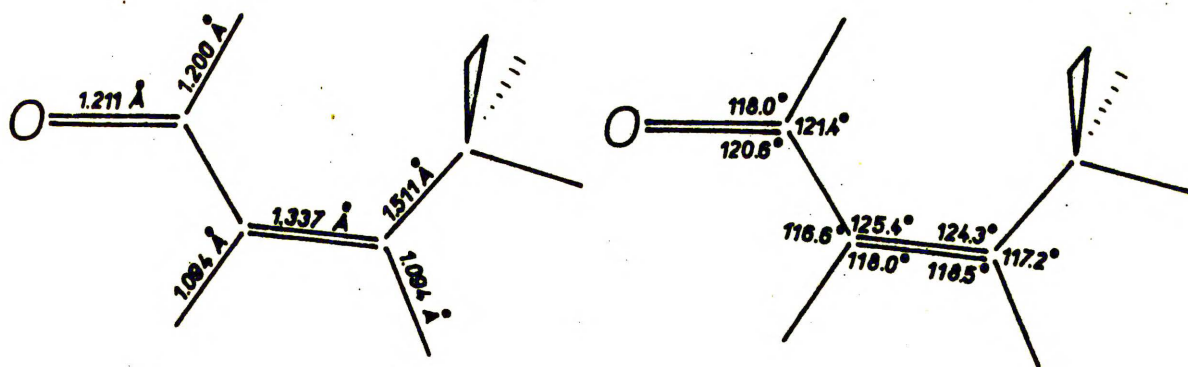
Rys. 31. Metakroleina II. $E_N = 5,24$ kcal/mol.



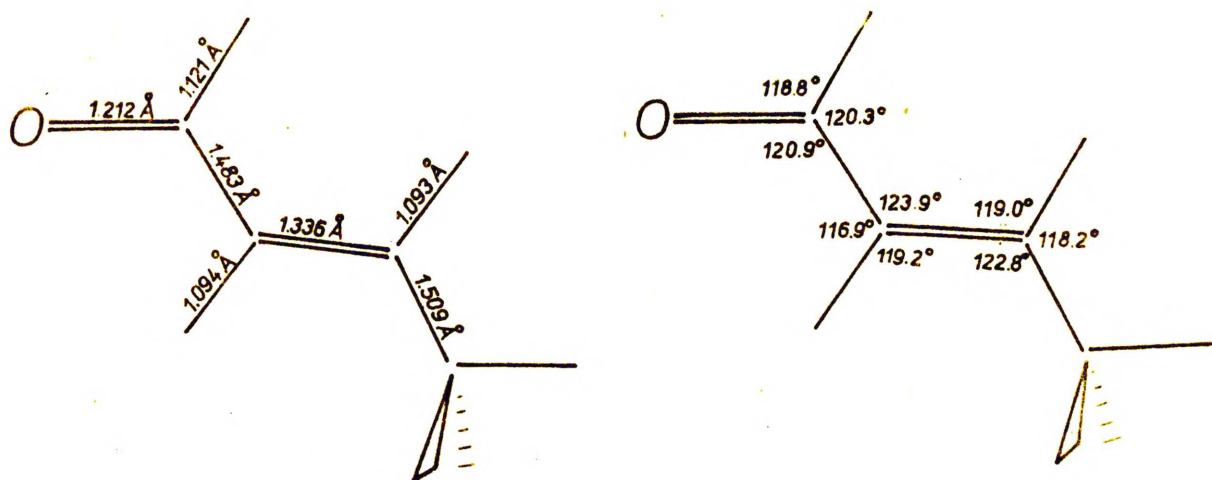
Rys. 32. Aldehyd cis-krotonowy (10) I. $E_N = 2,72$ kcal/mol.



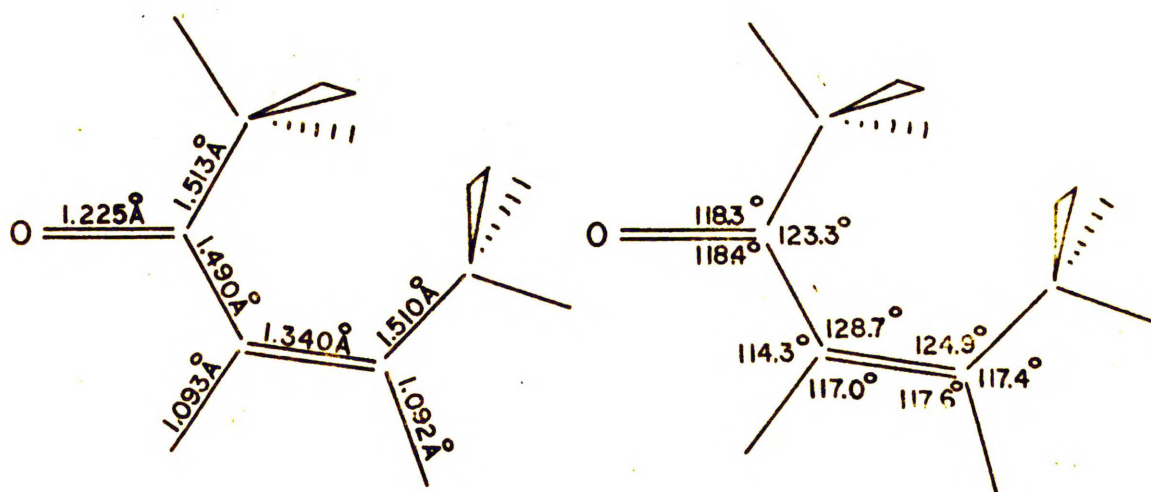
Rys. 33. Aldehyd cis-krotonowy II. $E_N = 3,88$ kcal/mol.



Rys. 34. Aldehyd trans-krotonowy I (11). $E_N = 1,07$ kcal/mol.

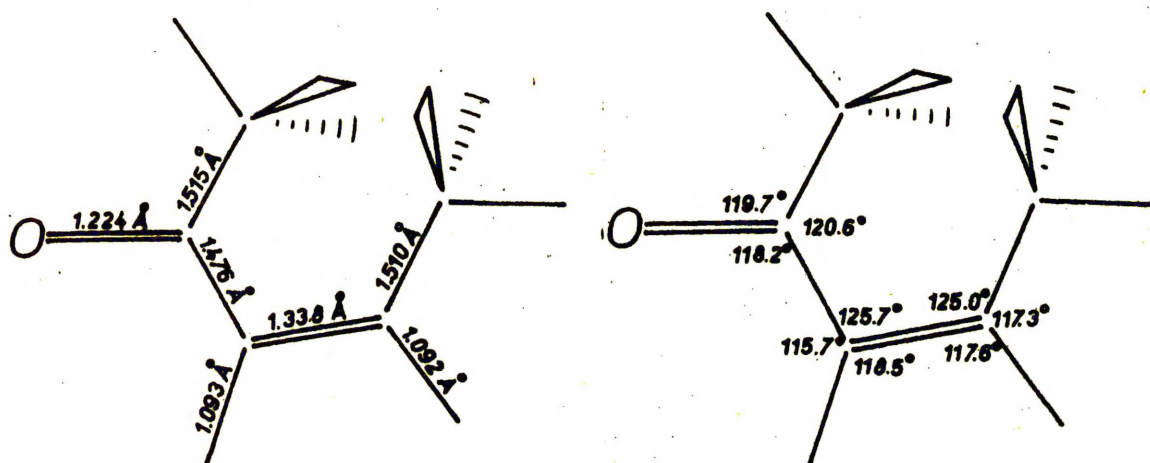


Rys. 35. Aldehyd trans-krotonowy II. $E_N = 3,04$ kcal/mol.



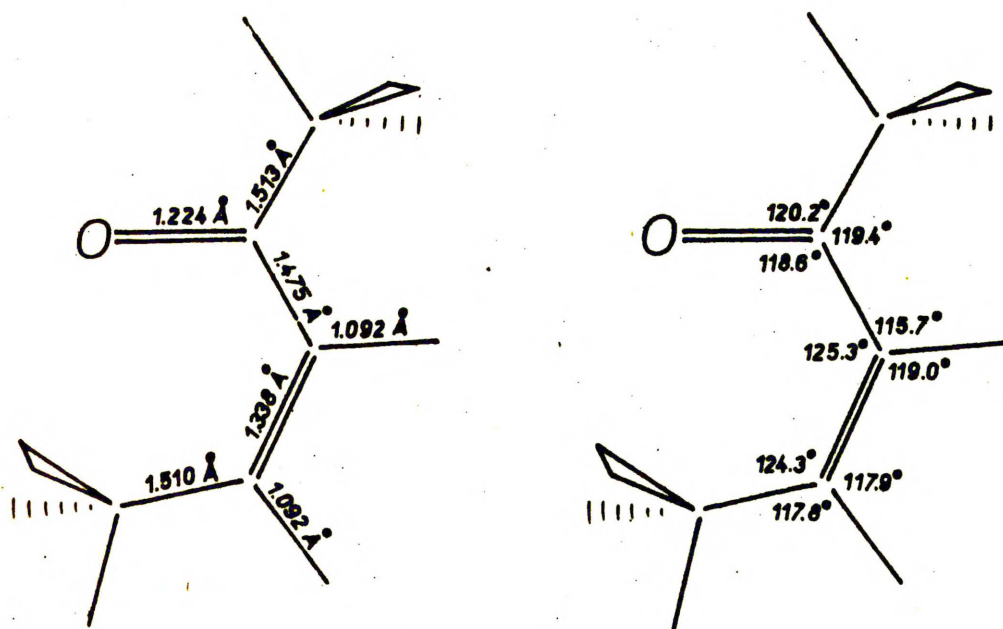
Rys. 36. Cis-pent-3-en-2-on (12). Konformacja płaska s-trans.

$E_N = 6,7$ kcal/mol.



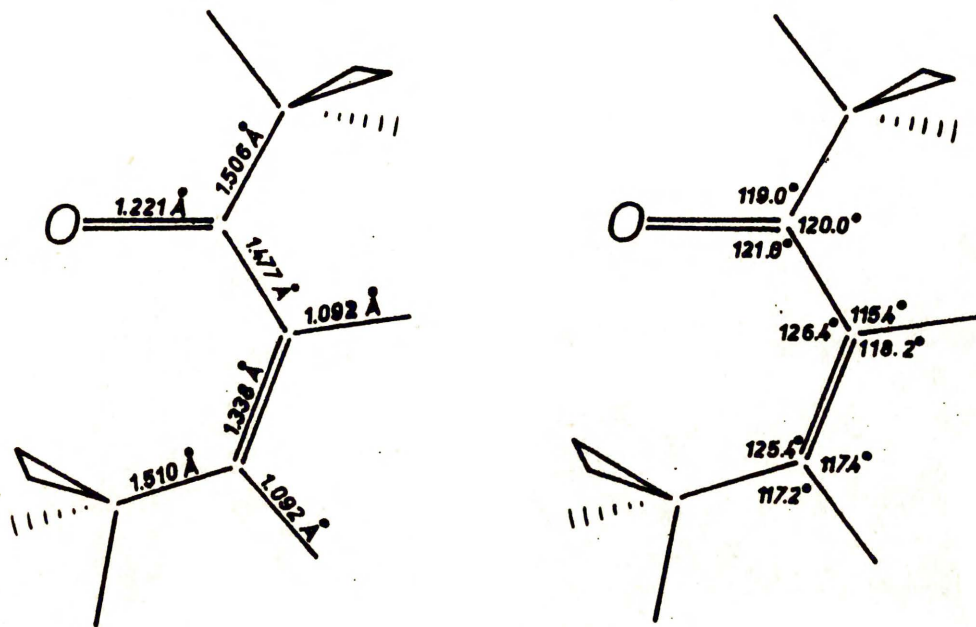
Rys. 37. cis-Pent-3-en-2-on. Konformacja skręcona s-trans.

$E_N = 8,5$ kcal/mol.



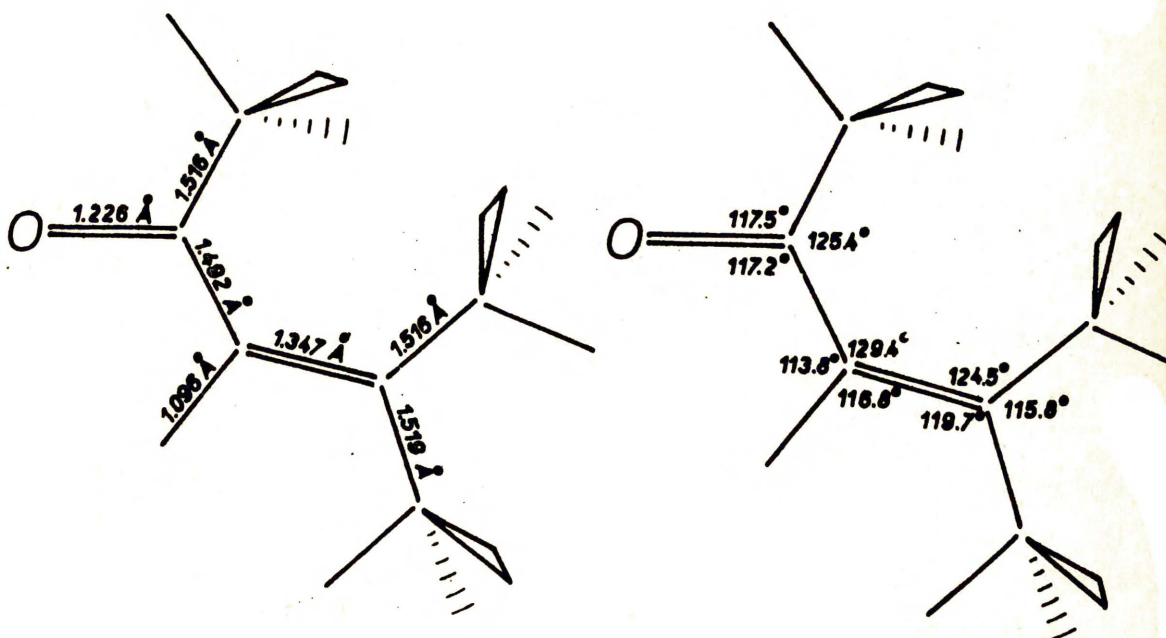
Rys. 38. cis-Pent-3-en-2-on. Konformacja skręcona s-cis.

$E_N = 9,5$ kcal/mol.



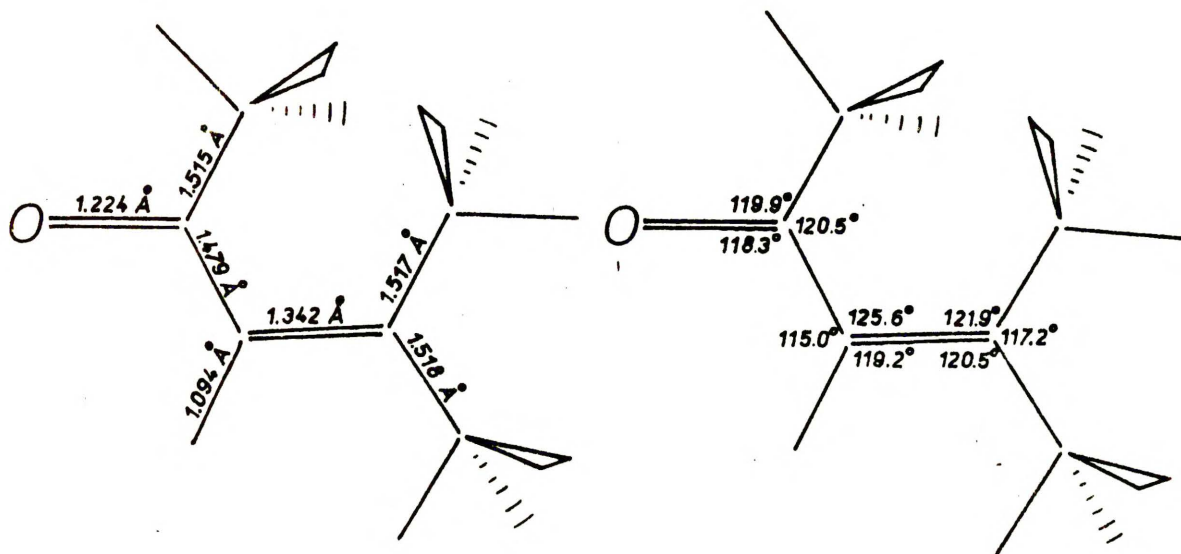
Rys. 39. cis-Pent-3-en-2-on. Konformacja płaska s-cis.

$E_N = 4,1$ kcal/mol.



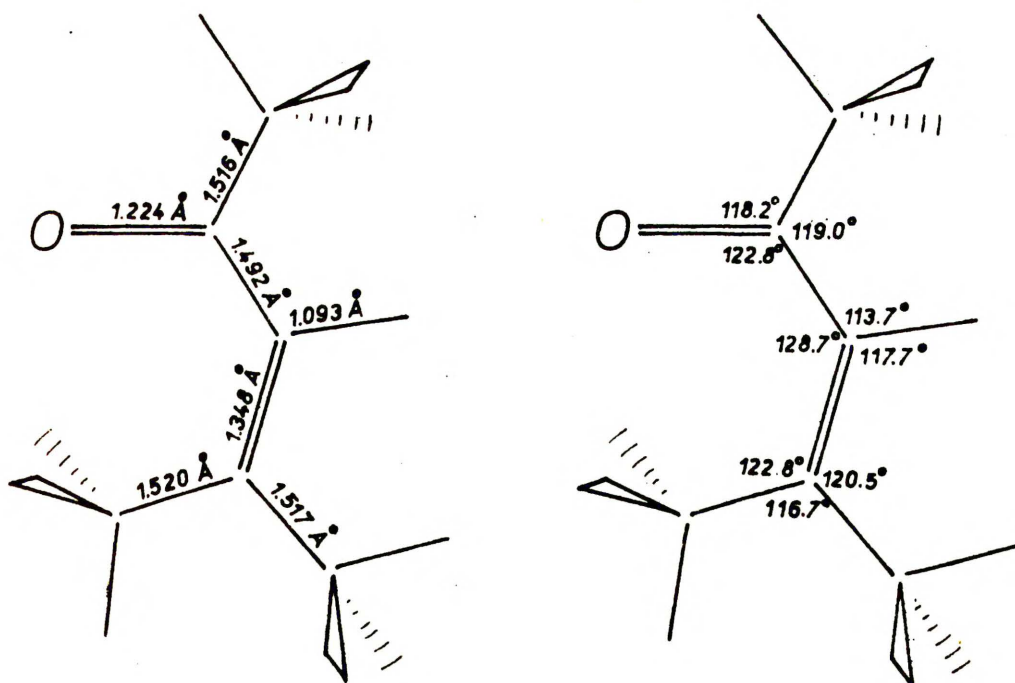
Rys. 40. 4-metylopent-3-en-2on (13). Konformacja płaska

s-trans. $E_N = 8,8$ kcal/mol.



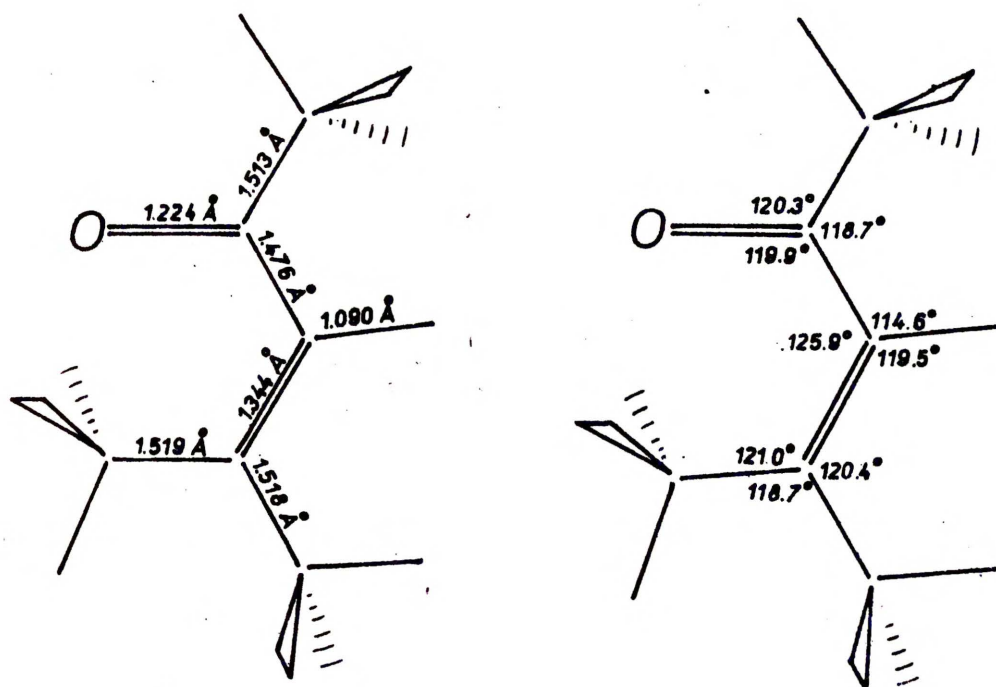
Rys. 41. 4-metylopent-3-en-2-on. Konformacja skręcona s-trans.

$E_N = 9,4$ kcal/mol.



Rys. 42. 4-metylopent-3-en-2-on. Konformacja skręcona s-cis.

$E_N = 10,4$ kcal/mol.



Rys. 43. 4-metylopent-3-en-2-on. Konformacja płaska s-cis.

$E_N = 8,6$ kcal/mol.

Literatura.

- 1) J.M. Lehn, "Conformational Analysis", Academic Press, Inc., New York, 1971, str. 129.
- 2) E. Clementi, J.Chem.Phys., 46, 3842 (1967), Chem. Rev., 68, 341 (1968).
- 3) N.C. Baird, M.J.S. Dewar, J.Chem.Phys., 50, 1262 (1969), N.C. Baird, M.J.S. Dewar, R. Sustman, J.Chem.Phys., 50, 1275 (1969).
- 4) J.A. Pople, D.F. Santry, G.A. Segal, J.Chem.Phys., 43, S 129 (1965), J.A. Pople, G.A. Segal, J.Chem.Phys., 43, S 136 (1965), J.A. Pople, 43, S 229 (1965).
- 5) R. Priser, R.G. Parr, J.Chem.Phys., 21, 466 (1953), 23, 711 (1955), J.A. Pople, Proc. Roy. Soc. (London), A68, 81 (1954).
- 6) a) R. Hoffmann, J.Chem.Phys., 39, 1397 (1963).
b) R. Hoffmann, J.Chem.Phys., 40, 2474, 2480, 2745 (1964).
- 7) J.P. Lowe, R.G. Parr, J.Chem.Phys., 44, 3001 (1966), 45, 3059 (1966), 51, 832 (1969).
- 8) a) A. Gołębiewski, A. Parczewski, Acta Phys. Polon., A37, 879 (1970), Z. Naturforsch., 25, 1710 (1970),
b) A. Parczewski, Tetrahedron, 26, 3539 (1970).
- 9) I. Fischer-Hjalmars, Tetrahedron, 19, 1805 (1963).
- 10) T.L. Hill, J.Chem.Phys., 14, 465 (1946).
- 11) F.H. Westheimer, J.E. Mayer, J.Chem.Phys., 14, 733 (1946), F.H. Westheimer, J.Chem.Phys., 15, 252 (1947), M. Rieger, F.H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., 72, 19 (1950).
- 12) A.J. Kitajgorodsky, Tetrahedron, 9, 183 (1960), 14, 230 (1960).
- 13) K.B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc., 87, 1070 (1965).
- 14) E. Eliel, N.L. Allinger, S. Angyal, G.A. Morrison, "Conformational Analysis", Interscience Publ., Inc., New York, 1965, rozdziały I i VII.
- 15) H.A. Scheraga, Advan. Phys. Org. Chem., 6, 103 (1968).

- 14) W.C. Herndon, J. Feuer, L.H. Hall, Tetrahedron Letters, (1968)2625, J.R. De La Vega, Y. Fang, E.F. Hayes, Intern. J. Quantum Chem., IIIS 113(1969), M.S. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 91, 3122(1969).
- 15) W. Kauzmann, "Quantum Chemistry", Academic Press, 1957, New York, str. 504.
- 18) D.A. Brant, P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 87, 2788(1965).
- 19) N.L. Allinger, J.A. Hirsch, M.A. Miller, Tetrahedron Letters, 3729(1967), N.L. Allinger, J.A. Hirsch, M.A. Miller, I.J. Tyminski, J. Am. Chem. Soc., 91, 337(1969).
- 20) J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley, New York, 1954, str. 31.
- 21) J.O. Hirschfelder, R.B. Bird, H. Spatz, Trans. ASME, 71, 921(1949).
- 22) L.S. Bartell, J. Chem. Phys., 32, 827(1960).
- 23) L.S. Majanc, "Teorija i Rasčct Kolebanij Molekul", Akad. Nauk, 1960.
- 24) L.A. Gribow, E.M. Popow, Uspekchi Khimii, XXXV, 531(1966).
- 25) E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, "Molecular Vibrations", McGraw-Hill, New York, 1955.
- 26) T.M. Mills, "Infrared Spectroscopy and Molecular Structure", wyd. M. Davies, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1963, str. 187.
- 27) E.J. Jacob, H.B. Thompson, L.S. Bartell, J. Chem. Phys., 47, 3736(1967).
- 28) N.L. Allinger, M.A. Miller, F.A. VanCatledge, J.A. Hirsch, J. Am. Chem. Soc., 89, 4347(1967).
- 29) R.A. Scott, H.A. Scheraga, J. Chem. Phys., 42, 2209(1965).
- 30) G. Heublein, R. Kümstedt, P. Kadura, H. Dawczynski, Tetrahedron, 26, 81(1970).

- 31) H. Dodziuk, w przygotowaniu do druku.
- 32) M.M. Kreevoy, E.A. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 4851 (1957).
E.A. Mason, M.M. Kreevoy, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5808 (1959).
- 33) T.L. Hill, *J. Chem. Phys.*, 16, 399 (1948).
- 34) N.L. Allinger, J.A. Hirsch, W.A. Miller, I.J. Tyminski,
J. Am. Chem. Soc., 90, 5773 (1968).
- 35) C. Shieh, D. McNally, R.H. Boyd, *Tetrahedron*, 25, 2574 (1968).
- 36) W.G. Daszewski, *Zhurn. Strukt. Khim.*, 11, 489 (1970).
- 37) J.B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4854 (1964).
- 38) G. Némethy, H.A. Scheraga, *Biopolymers*, 3, 155 (1965).
- 39) R.H. Boyd, *J. Chem. Phys.*, 49, 2574 (1968).
- 40) S. Senent, J.H. Hernando, J.V. Santos, *Anal. Real Soc. Espan. Fisica Quimica*, LV, 133 (1969).
- 41) J.E. Williams, P.J. Stang, P. von Schleyer, "Annual Review in Physical Chemistry", 19, 531 (1968).
- 42) R.A. Scott, H.A. Scheraga, *Biopolymers*, 4, 237 (1966).
- 43) N.M. Zaripow, W.G. Daszewskij, W.A. Naumow, *Izv. AN SSSR, Ser. Khimija*, 9, 1963 (1970).
- 44) P.E. McMahon, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 197 (1965).
- 45) T.W. Bates, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1825 (1967), 64, 12 (1968).
- 46) T.W. Bates, W.H. Stockmayer, *Macromolecules*, 1, 17 (1968).
- 47) G. Némethy, H.A. Scheraga, *Biopolymers*, 3, 155 (1965).
- 48) D.A. Brant, P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2791 (1965).
- 49) T. Ooi, R.A. Scott, G. Vanderkooi, H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 46, 4410 (1967).
- 50) J.F. Yan, G. Van derkooi, H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 49, 2713 (1968).
- 51) H. Dodziuk, *J. Mol. Struct.*, 10, 275 (1971).
- 52) H. Dodziuk, *J. Mol. Struct.*, w druku.

- 53) H. Dodziuk, wysłane do druku.
- 54) H. Dodziuk, w przygotowaniu do druku.
- 55) H. Dodziuk, w przygotowaniu do druku.
- 56) H. Dodziuk, w przygotowaniu do druku.
- 57) W. Hagen, M. Traetteberg, *Topics in Struct. Chem.*, 1967, str. 113
- 58) K. Kuchitsu, T. Fukuyama, Y. Morino, *J. Mol. Struct.*,
1, 462 (1968).
- 59) C. F. Aten, L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.*,
90, 2463 (1968).
- 60) M. Traetteberg, *Acta. Chem. Scand.*, 24, 2295 (1970).
- 61) G. J. Szasz, N. Sheppard, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 358 (1953).
- 62) R. L. Erskine, E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, 3425 (1960).
E. S. Waight, R. L. Erskine, "Steric Effects in Conjugated
Systems" wyd. G. W. Gray, Butterworths, London, 1958, str. 73.
- 63) J. Kossanyi, *Bull. Soc. Chim. France*, 701 (1965).
- 64) F. H. Cottee, B. P. Straugham, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc.*,
B, 1146 (1967).
- 65) E. A. Cherniak, C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, 45, 104 (1966).
- 66) a) R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1123 (1941), 64, 72, 76,
(1942), L. F. Fieser, M. Fieser, "Steroids", Reinhold, New
York, 1959, N. L. Allinger, J. C. Tai, *J. Am. Chem. Soc.*, 87,
2081 (1965).
b) H. Suzuki, "Electronic Absorption Spectra and Geomet-
ry of Organic Molecules", Academic Press, New York, 1967,
str. 350, 438, 405.
- 67) W. H. Forbes, R. Shilton, A. Balasubramanian, *J. Org. Chem.*,
29, 3527 (1964).
- 68) E. A. Braude, "Determination of Organic Structures by Phy-
sical Methods" wyd. E. A. Braude, F. C. Nachod, t. I, Academic

- Press, New York, 1955, E.A. Braude, F. Sondheimer, J. Chem. Soc., 3754(1955),
- 69) H. Wynberg, A. DeGroot, D.W. Davies, Tetrahedron Letters, 1083(1963), D. Craig, J.J. Shipman, R.B. Forbes, J. Am. Chem. Soc., 83, 2885(1961).
- 70) W.N. Leonow, G.A. Kogan, S.N. Ananczenko, I.W. Torgow, Izv. AN SSSR, Ser. Khim., 7, 1647(1970).
- 71) E.A. Braude, C.J. Timmons, J. Chem. Soc., 3766(1955). H.H. Jaffé, M. Orchin, "Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy", John Wiley, New York, 1962, str. 200-201, 212.
- 72) M. Karplus, J. Am. Chem. Soc., 85, 2870(1963).
- 73) P. Albriktsen, A.V. Cunliffe, R.K. Harris, J. Magn. Resonance, 2, 150(1970).
- 74) M. Bacon, G.E. Maciel, Mol. Phys., 21, 247(1971).
- 75) R.T. Hobgood, J.H. Goldstein, J. Mol. Spectrosc., 12, 76(1964).
- 76) A.A. Bothner-By, R.K. Harris, J. Am. Chem. Soc., 87, 3451(1965), A.A. Bothner-By, D. Jung, J. Am. Chem. Soc., 90, 2342(1968), A.A. Bothner-By, R.K. Harris, J. Am. Chem. Soc., 87, 3445(1965).
- 77) J.B. Stothers, D.H. Marr, Can. J. Chem., 43, 596(1965).
- 78) C.J. Timmons, Chem. Commun., 22, 576(1965), F.H. Cottee, C.J. Timmons, J. Chem. Soc., B, 326(1968).
- 79) L. Kozerski, praca doktorska.
- 80) D. Purdela, J. Magn. Resonance, 5, 37(1971).
- 81) M.S. DeGroot, J. Lamb, Proc. Roy. Soc. (London), A242, 36(1957).
- 82) R.A. Pethrick, E. Wyn-Jones, Trans. Faraday Soc., 66, 2483(1970).
- 83) E. Wyn-Jones, Tetrahedron Letters, 907(1971).
- 84) A.L. Segre, L. Zetta, A. Di Corato, J. Mol. Spectrosc., 32, 296(1969).
- 85) W.I. Tiulin, informacja prywatna.

- 86) W.G. Fatel, R.K. Harris, F.A. Miller, R.E. Witkowski, *Spectrochim. Acta*, 21, 231 (1965).
- 87) D.J. Marais, N. Sheppard, B.P. Stoicheff, *Tetrahedron*, 17, 163 (1962).
- 88) A.R.H. Cole, *Spectrochim. Acta*, A23, 909 (1967).
- 89) S.L. Hsu, W.H. Flygare, *J.Chem.Phys.*, 52, 1053 (1970).
- 90) S.L. Hsu, W.H. Flygare, M.K. Kemp, J.M. Pochan, R.C. Benson, *J.Chem.Phys.*, 50, 1482 (1969).
- 91) M. Suzuki, K. Kozima, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 42, 2183 (1969).
- 92) E.W. Sobolew, W.T. Aleksanian, T.I. Naryszkińska, *Zhur.Strukt. Khim.*, IV, 354 (1963).
- 93) A.J. Bowles, W.O. George, W.H. Maddams, *J.Chem.Soc.*, B, 810 (1969).
- 94) E.W. Sobolew, A.W. Bobrow, *Optika i Spektroskopiya*, 17, 135 (1964).
- 95) J. Dąbrowski, K. Kamińska-Trela, *Spectrochim. Acta*, 22, 211 (1966).
- 96) J. G. Aston, G. Szasz, H.W. Wooley, F.G. Brickwedde, *J.Chem.Phys.*, 14, 67 (1946).
- 97) E.B. Reznikowa, W.I. Tiulin, W.M. Tatevskij, *Optika i Spektroskopiya*, 13, 364 (1962).
- 98) M. Suzuki, K. Kozima, *J.Mol.Spectrosc.*, 38, 314 (1971).
- 99) W.G. Dauben, K.S. Pitzer, "Steric Effects in Organic Chemistry" wyd. N. Newman, John Wiley, New York, 1955, str. 58.
- 100) Y.S. Huang, R.A. Beaudet, *J.Chem.Phys.*, 52, 935 (1970).
- 101) D.R. Lide, Jr., *Tetrahedron*, 17, 125 (1962).
- 102) G.J. Gleicher, obliczenia omówione w pracy (59).
- 103) S. Djeszati, W.I. Tiulin, W.M. Tatevskij, *Vestn. MGU*, 2, 14 (1967).
- 104) P.D. Foster, V.M. Rao, R.F. Curl, Jr., *J.Chem.Phys.*, 43, 1064 (1965).

- 105) C.J. Timmons, B.P. Straugham, W.H. Forbes, R. Shilton, referat przedstawiony na IVth Interational Meeting of the European Molecular Spectroscopy Group, Bolonia, (1959).
- 106) L.K. Evans, E.S. Waight, J.Chem.Soc., 815(1941).
- 107) N.L. Allinger, M.A. Miller, J.Am.Chem.Soc., 86, 2811(1964), E.M. Evleth, J.Chem.Phys., 46, 4151(1967).
- 108) M.J.S. Dewar, A.J. Harget, Proc.Roy.Soc.(London), A315, 443(1970).
- 109) R.S. Berny, J.Chem.Phys., 26, 1660(1957).
- 110) L. Radon, J.A. Pople, J.Am.Chem.Soc., 92, 4786(1970).
- 111) B. Dumbacher, Theor.Chim.Acta (Berl.), 23, 346(1972), U. Pincelli, B. Cadioli, B. Lévy, Chem.Phys.Letters, 13, 249(1972).
- 112) R.S. Becker, K. Inuzuka, J. King, J.Chem.Phys., 52, 5164(1970).
- 113) F.L. Pilar, J.Chem.Phys., 47, 5357(1967).
- 114) M. Jungen, H. Labhart, Theor.Chim.Acta, 9, 345(1968).
- 115) O.J. Sovers, C.W. Kern, R.M. Pitzer, M. Karplus, J.Chem.Phys., 49, 2592(1968), E. Clementi, D.R. Davies, 45, 2593(1966), R.E. Wyatt, R.G. Parr, J.Chem.Phys., 43, 8217(1965), 44, 1529(1966).
- 116) I.R. Epstein, N. Lipscomb, J.Am.Chem.Soc., 92, 6094(1970).
- 117) W.L. Jorgensen, L.C. Allen, J.Am.Chem.Soc., 93, 567(1971).
- 118) J.R. Hoylan, J.Chem.Phys., 49, 2563(1968), J.Am.Chem.Soc., 90, 2227(1968).
- 119) R. Hoffmann, J.Chem.Phys., 39, 1397(1963).
- 120) G.S. Koptev, I.N. Panchenko, W.M. Tatewskij, I.A. Pentin, Vestn. MGU, Khim., 22, 3(1967).
- 121) E.M. Popow, G.A. Kogan, Optika i Spektroskopiya, 17, 670(1964).
- 122) N.W. Tarasowa, L.M. Swierdłow, Optika i Spektroskopiya,

- 18, 587(1965).
- 123) W.T. Aleksanian, E.W. Sobolew, Dokł. AN SSSR, 150, 1062(1963).
- 124) A.R. Kiazimowa, S.I. Subbotin, W.J. Tiulin, Optika i Spektroskopiya, XXVII, 237(1969).
- 125) S. Cyvin, J.Mol.Struct., 4, 51(1969).
- 126) W.I. Wachlujewa, J.M. Swierdłow, Izv. Vuzow, Fizika, 7, 46(1968).
- 127) L.M. Epsztein, E.M. Popow, Teoret. i Eksper. Khim., III, 407(1967).
- 128) L.M. Swierdłow, N.L. Pachomowa, Dokł. AN SSSR, 91, 51(1953).
- 129) P. Cossee, J.H. Schachtschneider, J.Chem.Phys., 44, 97(1966), L.M. Epsztein, Zhur. Strukt. Khim., 8, 273(1967).
- 130) W.G. Daszewskij, A.J. Kitajgorodskij, Teor. i Eksper. Khimiya, 3, 43(1967).
- 131) J. Dąbrowski, L. Kozerski, nieopublikowane dane.
- 132) S. Kondo, Y. Sakurai, E. Hirota, Y. Morino, J.Mol.Spectroscopy, 34, 231(1971).
- 133) K. Nowiński, informacja prywatna.
- 134) A.A. Pierwozwanski, "Poisk", Nauka, Moskwa, 1970, str. 135.
- 135) S. Djessati, A.R. Kiazimowa, W.I. Tiulin, I.A. Pentin, Vestn. MGU, 5, 16(1968).
- 136) S. Kondo, Y. Sakurai, E. Hirota, Y. Morino, J.Mol.Spectrosc., 34, 231(1970).



B Org 66/72

BIBLIOTEKA
INSTYTUTU CHEMII ORGANICZNEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK
w Warszawie

B. Org. 66/72
O-B66-72