

Wojciech Bocian

**ZWIĄZKI MEZOJONOWE TYPU A, STRUKTURA I ZALEŻNOŚCI
SPEKTRALNE**

A-91-6
L. n. 123
1. 150

Praca doktorska.

wykonana w latach 1991-1995.
przedstawiona Radzie Naukowej
Instytutu Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk.

Promotor: Prof. dr hab. Lech Stefaniak

Warszawa, styczeń 1996.

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.202/96





B Org. 202/96

Promotorowi, profesorowi Lechowi Stefaniakowi dziękuję za inspirację oraz życzliwą opiekę nad realizacją tematu.

Doktorowi Jarosławowi Jaźwińskiemu dziękuję za liczne rady oraz dyskusje w trakcie realizacji niniejszej pracy.

Wyniki uzyskane w niniejszej pracy zostały częściowo opublikowane.

PUBLIKACJE O ZASIĘGU MIĘDZYNARODOWYM:

1. W. Bocian, J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak, and G.A. Webb, "Multinuclear Magnetic Resonance Study of Some Mesoionic 1,3-Diphenyltetrazoles with Various Exocyclic Groups", *Magn. Res. Chem.*, 32, 284 (1994).
2. W. Bocian, J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak, and G.A. Webb, "A Multinuclear NMR Study of Some Mesoionic 1,3-Dimethyltetrazoles, 1- and 2-Methyltetrazoles and Related Compounds", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1327 (1994).
3. W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, and G.A. Webb, "Multinuclear NMR Study of Some Mesoionic 3-Phenyl-1-thia-2,3,4-triazol-3-ium-5-ylmethanides with Various Exocyclic Groups", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1467 (1994).
4. W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, and G.A. Webb, "A Multinuclear Magnetic Resonance Study of Some Mesoionic 1,3,4-Triazoles", *Magn. Reson. Chem.*, 33, 134 (1995).
5. W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, "Multinuclear ^{77}Se , ^{15}N , ^{14}N , ^{13}C and ^1H NMR Study of Mesoionic 1,3,4-Triazolium-5-Selenolates and Related Compounds", *Polish J. Chem.*, 69, 85 (1995).
6. W. Bocian, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, and G.A. Webb, "A Multinuclear Magnetic Resonance Study of Some Mesoionic Oxatriazoles Containing Nitrogenous Exocyclic Groups", *Chem. Heterocycl. Comp.*, 9, 1260 (1995).
7. W. Bocian, L. Stefaniak, J.W. Wiench and G.A. Webb, "A Nitrogen NMR Study of a Thiatriazole", *Polish J. Chem.*, 70, 65 (1996).
8. W. Bocian, L. Stefaniak, J.W. Wiench and G.A. Webb, "A Multinuclear Magnetic Resonance Study of Some Mesoionic 1,2,3-Triazoles and Related Compounds", *Magn. Reson. Chem.*, (1995), w druku.
9. W. Bocian, J. Jaźwiński, O. Staszewska, J.W. Wiench, L. Stefaniak,

"A multinuclear NMR study of some sydnones, isosydnones and isothiosydnones", *Chem. European J.*, wysłano do druku.

PUBLIKACJE O ZASIĘGU KRAJOWYM:

1. W. Bocian, L. Stefaniak, "Inadequate-1D i dynamiczny NMR mezojonowych 3-fenylo-1-tio-2,3,4-triazolo-5-metylidów", *Inst. Fiz. Jądr.*, Rap. Nr 1658, Kraków str. 363-368 (1994).
2. W. Bocian, L. Stefaniak, "Wielojądrowy ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N i ^{17}O NMR jako niezastąpione narzędzie identyfikacji struktury i przegrupowań sydnonów i izosydnonów", *Inst. Fiz. Jądr.*, Rap. Nr 1695, Kraków str. 268-270 (1995).
3. J.W. Wiench, W. Bocian and L. Stefaniak, "Obliczenia *Ab Initio* Stałych Ekranowania Jąder ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O i ^{33}S NMR Związków Mezojonowych Typu A z Egzocyklicznym Wiązaniem Iminowym", *Inst. Fiz. Jądr.*, Kraków (1995) w druku.
4. W. Bocian, L. Stefaniak and J.W. Wiench "Wielojądrowy ^1H , ^{13}C , ^{14}N i ^{15}N NMR Oraz Obliczenia *Ab Initio* Pochodnych 1-Tia-3,4-diazolu". *Inst. Fiz. Jądr.*, Kraków (1995) w druku.

WYSTĄPIENIA NA SEMINARIACH I SYMPOZJACH:

1. W. Bocian, L. Stefaniak, poster: "Inadequate-1D i dynamiczny NMR mezojonowych 3-fenylo-1-tio-2,3,4-triazolo-5-metylidów". XXVI Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego I Jego Zastosowań, Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków 1-2 grudnia 1993.
2. W. Bocian J. Jaźwiński. L. Stefaniak poster: "Próba uściślenia struktury mezojonowej metodami NMR na przykładzie mezojonowych 1,3,4-triazoli z atomem selenu w grupie egzocyklicznej". III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa 17-19

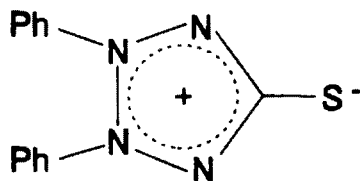
- listopada 1994r.
3. W. Bocian, L. Stefaniak, poster: "Wielojądrowy ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N i ^{17}O NMR jako niezastąpione narzędzie identyfikacji struktury i przegrupowań sydnonów i izosydnonów", XXVII Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i Jego Zastosowań, Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków 1-2 grudnia 1994r.
 4. J.W. Wiench, W. Bocian and L. Stefaniak, poster: "Obliczenia *Ab Initio* Stałych Ekranowania Jąder ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O i ^{33}S NMR Związków Mezojonowych Typu A z Egzocyklicznym Wiązaniem Iminowym", XXVIII Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i Jego Zastosowań, Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków 4-6 grudnia 1995r.
 5. W. Bocian, L. Stefaniak and J.W. Wiench, poster: "Wielojądrowy ^1H , ^{13}C , ^{14}N i ^{15}N NMR Oraz Obliczenia *Ab Initio* Pochodnych 1-Tia-3,4-diazolu", XXVIII Ogólnopolskie Seminarium na temat Magnetycznego Rezonansu Jądrowego i Jego Zastosowań, Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków 4-6 grudnia 1995r.

SPIS TREŚCI

1.	WSTĘP	7
2.	ZWIĄZKI MEZOJONOWE - HISTORIA I STRUKTURA	8
3.	KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH	11
4.	NOMENKLATURA ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH	12
5.	REAKCJE CHEMICZNE ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH	14
5.1.	Reakcje 1,3-cykloaddycji	14
5.2.	Reakcje nukleofilowego podstawienia w grupie egzocyklicznej	18
5.3.	Reakcje podstawienia elektrofilowego	20
5.4.	Tautomeria walencyjna związków mezojonowych	21
5.5.	Tautomeria prototropowa związków mezojonowych	27
5.6.	Reakcje izomeryzacji związków mezojonowych	30
5.7.	Podstawowe metody syntezy pierścienia mezojonowego	31
6.	MOMENTY DIPOŁOWE ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH	33
7.	ANALIZA STRUKTURALNA ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH METODĄ RENTGENOGRAFICZNĄ	35
8.	SPEKTROSKOPIA IR I UV-VIS ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH	38
9.	BADANIA STRUKTURY ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH METODAMI WIELOJĄDROWEJ SPEKTROSKOPII NMR	42
10.	CEL I ZAKRES PRACY	48
11.	WYNIKI WŁASNE	50
11.1.	1,3-Difenylo-1,2,4-triazole.	50
11.2.	3-Fenylo-1,2,4-triazole.	56
11.3.	3-Fenylo-1-oks-1,2,4-triazole.	64
11.4.	N-[1-metylo-5-(3-tia-1,2,4-triazolio)] anilid.	68
11.5.	1,3,4-Triazole.	73
11.6.	1,2,3-Triazole.	81
11.7.	3-Morfolino-1-oks-1,2,3-diazole.	88
11.8.	1-oks-1,2,3-diazole i 1-tia-1,2,3-diazole.	94
12.	CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	98
12.1.	Wykonanie pomiarów.	98
12.2.	Synteza związków.	100
13.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	107
14.	LITERATURA	110

1. WSTĘP

Minęło już ponad 100 lat od zsyntetyzowania pierwszego związku mezojonowego [dehydrodityzonu (1)] przez Fischera i Besthorna¹ w 1882 roku.



(1)

Mimo to związki mezojonowe stanowią nadal mało znaną klasę pięciocłonowych układów heteroaromatycznych. Obserwuje się rosnące zainteresowanie tymi związkami jako substratami w syntezie skomplikowanych wielopierścieniowych układów heterocyklicznych. Niektóre ze związków mezojonowych znalazły zastosowanie jako środki ochrony roślin oraz nowoczesne leki. Znane są pochodne antybiotyków z grupy penicyliny i cefalosporyny, zawierające jako grupę funkcyjną mezojonowy pierścień 1,3,4-tiadiazol-5-tiolu². Pochodne 3-morfolinosydnoniminy stosowane są jako leki obniżające ciśnienie krwi (np. produkowany przez Polfę preparat molsidomina). Izosydnony zaczyna się wykorzystywać w terapii antynowotworowej³, a 1-tia-3,4-diazole jako środki bakterio i grzybobójcze.

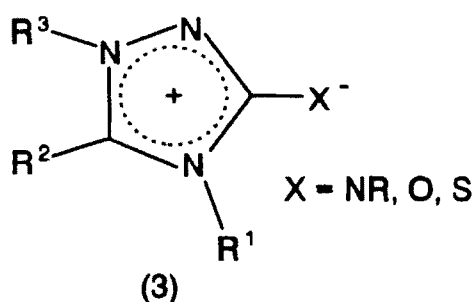
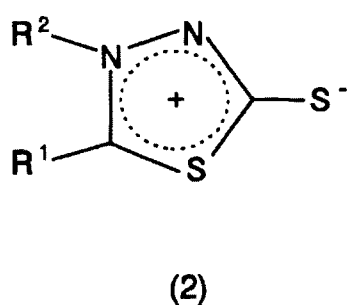
Związki mezojonowe dzięki swojej niezwyklej budowie wzbudzają rosnące zainteresowanie chemików i fizyków, zainteresowanych poznaniem natury wiązań chemicznych i właściwości fizycznych układów tego typu. Ostatnio szczególnie dużo notuje się prac w dziedzinie spektroskopii NMR. Na podkreślenie zasługuje fakt, że zdecydowana większość prac ze spektroskopii NMR jąder ¹³C, ¹⁴N, ¹⁵N, ¹⁷O i ⁷⁷Se związków mezojonowych powstała w zespole profesora Lecha Stefaniaka, w tym praca doktorska Wiktora Koźmińskiego pt.: "Związki mezojonowe - struktura i zależności spektralne". dotycząca struktury i spektroskopii NMR związków mezojonowych typu B oraz praca niniejsza opisująca związki mezojonowe typu A.

Można sądzić, że również w przyszłości związki mezojonowe cieszyć się będą nie słabnącym zainteresowaniem. Znajdą one prawdopodobnie

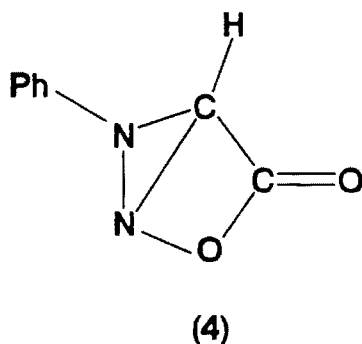
zastosowanie w konstrukcji nowych "egzotycznych" materiałów, gdyż już dziś zarejestrowane zostały pierwsze patenty opisujące wykorzystanie związków mezojonowych jako składników niewodnego elektrolitu w bateriach elektrolitycznych⁴, lub też jako fotoprzewodników w elektrofotografii⁵. Postulowana jest również możliwość syntezy polimerowych półprzewodników na bazie związków mezojonowych.

2. ZWIĄZKI MEZOJONOWE - HISTORIA I STRUKTURA.

Jak już wspomniano pierwszym zsyntetyzowanym związkiem mezojonowym był dehydrodityzon (1), następnymi były 1,3,4-tiadiazol-5-tiol otrzymany przez Buscha w 1895 r. (2) oraz kilka pochodnych 1,3,4-triazoli (3) otrzymanych przez tego samego uczonego w latach 1895-1905⁶.

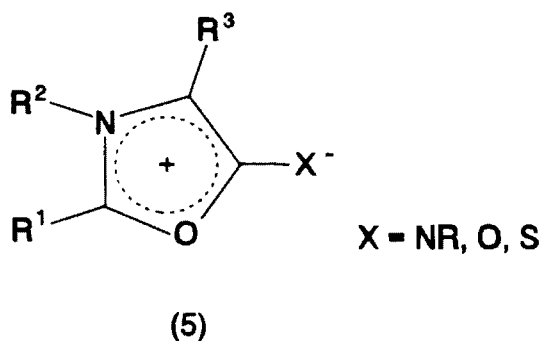


W 1935 r. Earl i Mackney⁷ otrzymali w drodze cyklodehydracji N-nitroso-N-fenyloglicyny związek mezojonowy, któremu nadali nazwę "Sydnon" na cześć uniwersytetu w Sydney, w którym pracowali. Związkowi temu przypisano - podobnie jak poprzednim - strukturę bicykliczną (4).



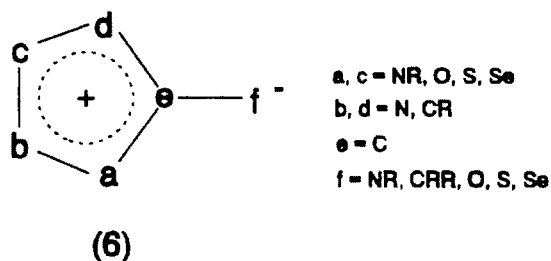
Trzy lata później Schönberg⁸ związkom (2) i (3) przypisał struktury będące

rezonansowymi hybrydami kilku polarnych form kanonicznych. W 1949 r. Baker i Ollis⁹ stwierdzili, że sydnony oraz związki (2) i (3) należą do nowej klasy układów heterocyklicznych, dla których zaproponowali nazwę "meso-ionic" od połączenia angielskich słów "mesomeric" i "ionic". Przewidzieli również możliwość syntezy kolejnych związków tego typu. Huisgen w 1964r. opisał syntezę muchnonów (5) i ich reakcje 1,3-cykloaddycji prowadzące do nowych układów heterocyklicznych¹⁰. Od tego czasu notowany jest burzliwy rozwój chemii związków mezojonowych.



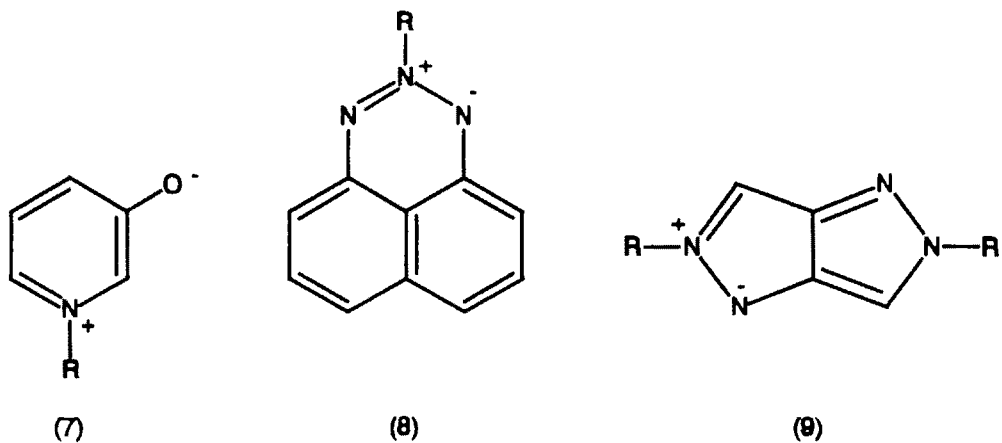
W roku 1976 Ollis i Ramsden² zaproponowali definicję związku mezojonowego, według której "mezojonowym" można nazwać związek heterocykliczny, pięcio- lub sześcioczłonowy posiadający sekstet elektronów π związanych z atomami pierścienia i którego nie można w sposób zadawalający opisać pojedynczą kowalencyjną lub polarną strukturą.

W 1979 roku Ramsden¹¹ opublikował pracę zbiorczą systematyzującą dotychczasowe dane o związkach mezojonowych. W pracy tej dokonał uściślenia definicji związków mezojonowych tylko do układów pięcioczłonowych, dających się opisać ogólnym wzorem (6), w którym litery: a, b, c, d, e, f reprezentują atomy lub grupy atomów węgla, azotu, tlenu, siarki i selenu.



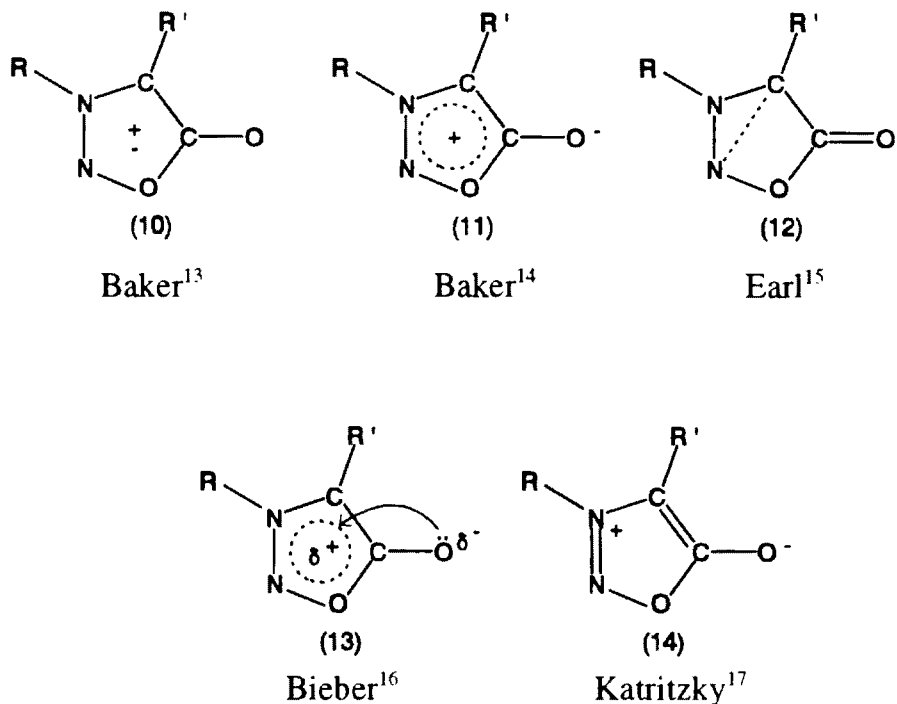
Związki mieszczące się w poprzedniej definicji, określone zostały natomiast

mianem mezomerycznych betain. Do grupy tej należą związki mezojonowe (6) oraz inne pięcio- i sześciocłonowe związki heterocykliczne (np. 7-9) nie dające się jednak opisać wzorem (6).



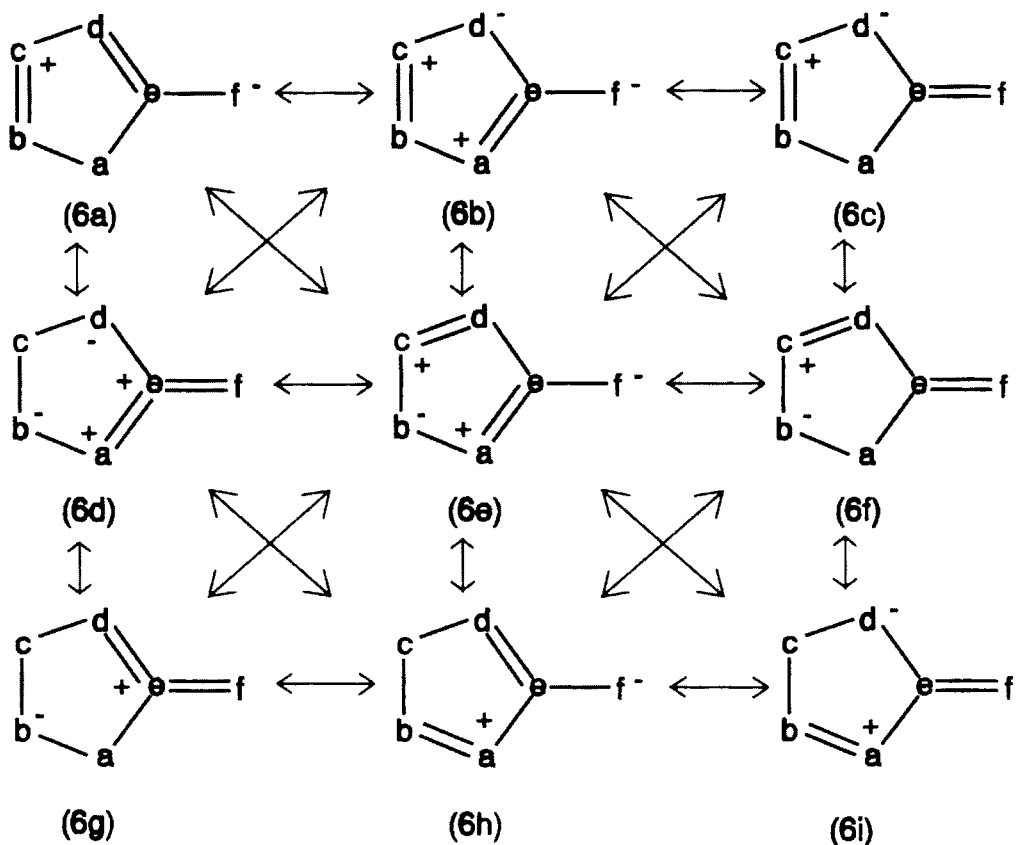
Wzór (6) dość dobrze odzwierciedla większość własności fizykochemicznych związków mezojonowych, nie jest jednak jedynym możliwym do zaproponowania, co powoduje że spory nad precyzyjnym zdefiniowaniem struktury związków mezojonowych trwają do dnia dzisiejszego.

Opierając się na przykładzie sydnonów można wyróżnić pięć różnych struktur (oprócz bicyklicznej (4)) proponowanych w literaturze¹²:



Obecnie najczęściej używanymi są jednak struktury (11) i (14), przy czym

struktura (11) jest zgodna z ogólnym wzorem (6) i należy ją traktować jako hybrydę kilku rezonansowych dipolarnych i tetrapolarnych form kanonicznych¹¹ o różnej wadze (Schemat 1):



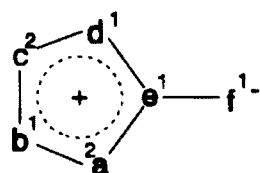
(Schemat 1)

Struktura (14) odpowiada natomiast pojedynczej strukturze rezonansowej (6a). Wiele najnowszych badań opartych zwłaszcza na rezonansie NMR jąder azotu wskazuje, że niektóre ze związków mezojonowych dają się dość dobrze opisać właśnie tą pojedynczą strukturą (np: sydnony)¹⁸.

3. KLASYFIKACJA ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH.

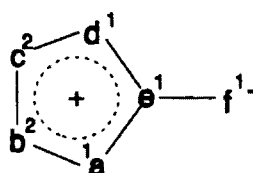
Ollis i Ramsden² wyodrębnili dwa typy związków mezojonowych typ A i typ B, różniące się między sobą strukturą elektronową. Różnice między oboma typami związków mezojonowych najlepiej obrazują wzory (15) i (16), w których litery: a, b, c, d, e, f reprezentują atomy lub grupy atomów: węgla, azotu, tlenu, siarki i selenu, natomiast indeksy cyfrowe podają ilości

uwspólnionych elektronów π :



(15)

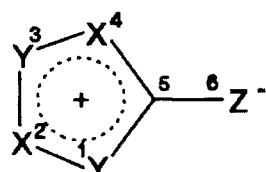
typ A



(16)

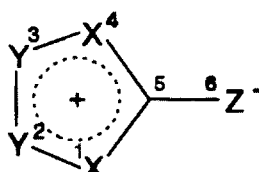
typ B

Oraz wzory (17) i (18) w których X jest donorem jednego, a Y dwu elektronów π :



(17)

typ A



(18)

typ B

X = N, CR
Y = NR, O, S, Se
Z = NR, CRR, O, S, Se

Na podstawie tych ogólnych wzorów można dehydrodityzon (1) zakwalifikować do związków mezojonowych typu B, natomiast 1,3,4-tiadiazol (2) i 1,3,4-triazol (3) do typu A.

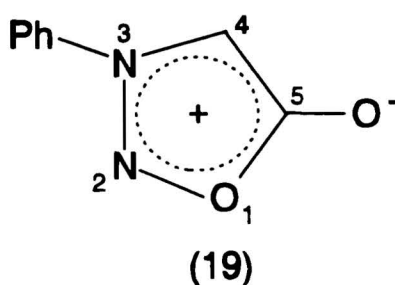
Związki mezojonowe są również klasyfikowane w oparciu o ilość i rodzaj heteroatomów w pierścieniu pięciocłonowym. Klasyfikacja ta bazuje na klasyfikacji pięciocłonowych związków heteroaromatycznych. Związki mezojonowe dzieli się zgodnie z tą klasyfikacją na: tetrazole, triazole, diazole, oksatriazole, tiatriazole itp.

4. NOMENKLATURA ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH.

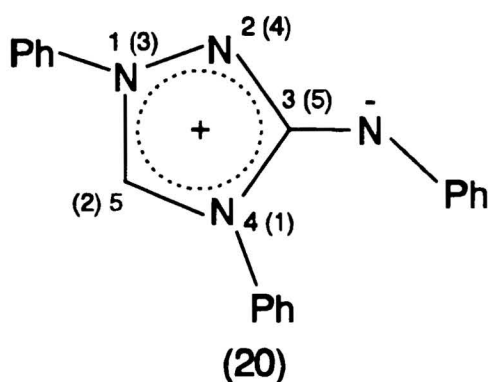
Obecnie w użyciu jest wiele różnych metod nazewnictwa związków mezojonowych. Związane jest to głównie z różnymi koncepcjami ich budowy (struktury 10-14).

Jak już wspomniano w rozdziale 2, obecnie przyjmuje się, że związki mezojonowe najlepiej opisują struktury (11) i (14), tak więc nomenklatura stosowana w niniejszej pracy opiera się na tych dwóch strukturach. Związek

mezojonowy traktowany jest jako związek heteroaromatyczny posiadający dodatnie i ujemne centrum jonowe w jednej strukturze. Nazwa takiego związku zgodnie z zaleceniami IUPAC składa się z dwu części: jako pierwsza wymieniana jest nazwa grupy kationowej, czyli heterocyklicznego pierścienia pięciocząłowego z końcówką "-io", a następnie nazwa grupy anionowej, czyli grupy egzocyklicznej. Zgodnie z tą nomenklaturą związki (19) i (20) posiadają następujące nazwy:



3-fenylo-5-(1,2,3-oksadiazolio) oksylan



N-[1,4-difenylo-3-(1,2,4-triazolio)] anilid

W celu ujednoczenia nazewnictwa wszystkich klas związków mezojonowych oraz zgodności z ogólną strukturą (6), w pracach opisujących w sposób systematyczny związki mezojonowe wprowadzono modyfikację nazewnictwa polegającą na tym, że numeracja atomów w pierścieniu pięciocząłowym zaczyna się zawsze od atomu w pozycji **a** we wzorze (6). Zgodnie z tą



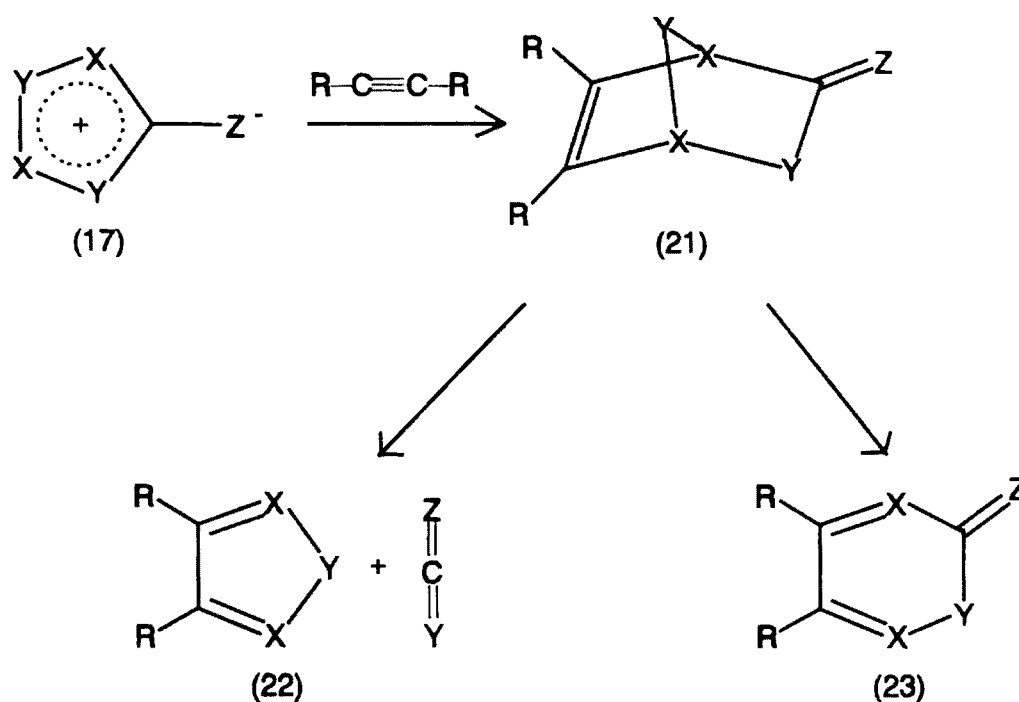
modyfikacją związek (20) będzie miał nazwę: N-[1,3-difenylo-5-(1,3,4-triazolio)] anilid. Konwencja ta stosowana jest również w poniższej pracy.

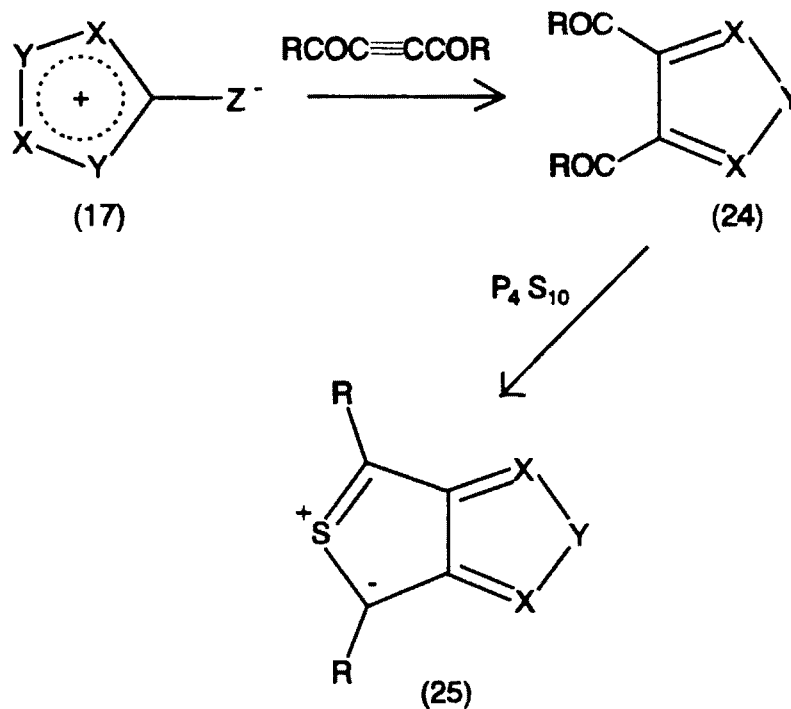
Oprócz nazw systematycznych wiele związków mezojonowych posiada szeroko stosowane nazwy zwyczajowe np.: sydnon (19), izosydnon (49), nitron (20), muchnon (5), dehydroditizon (1) itp.

5. REAKCJE CHEMICZNE ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH.

5.1 Reakcje 1,3-cykloaddycji.

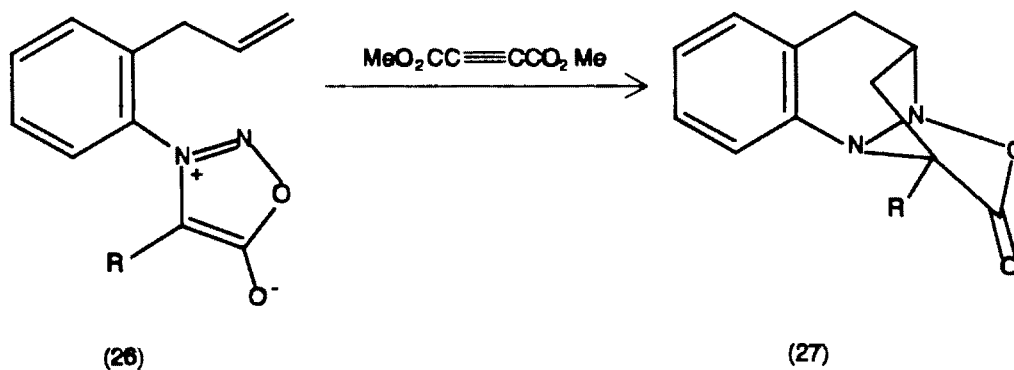
Reakcje 1,3-cykloaddycji są najszerszej wykorzystywanymi reakcjami związków mezojonowych. Znalazły one szerokie zastosowanie w syntezie wielu pięcio- i sześcioczłonowych układów heterocyklicznych. Między innymi można tą drogą otrzymać z wysoką wydajnością pochodne pirolu, furanu, tiofenu, pirazolu, izotiazolu itp. Najszerszą grupę reakcji stanowią reakcje związków mezojonowych typu A z alkinami, alkenami oraz heterokumulenami^{2,11,19,20}. Reakcje te przedstawione są na schematach 2 i 3:





(Schemat 3)

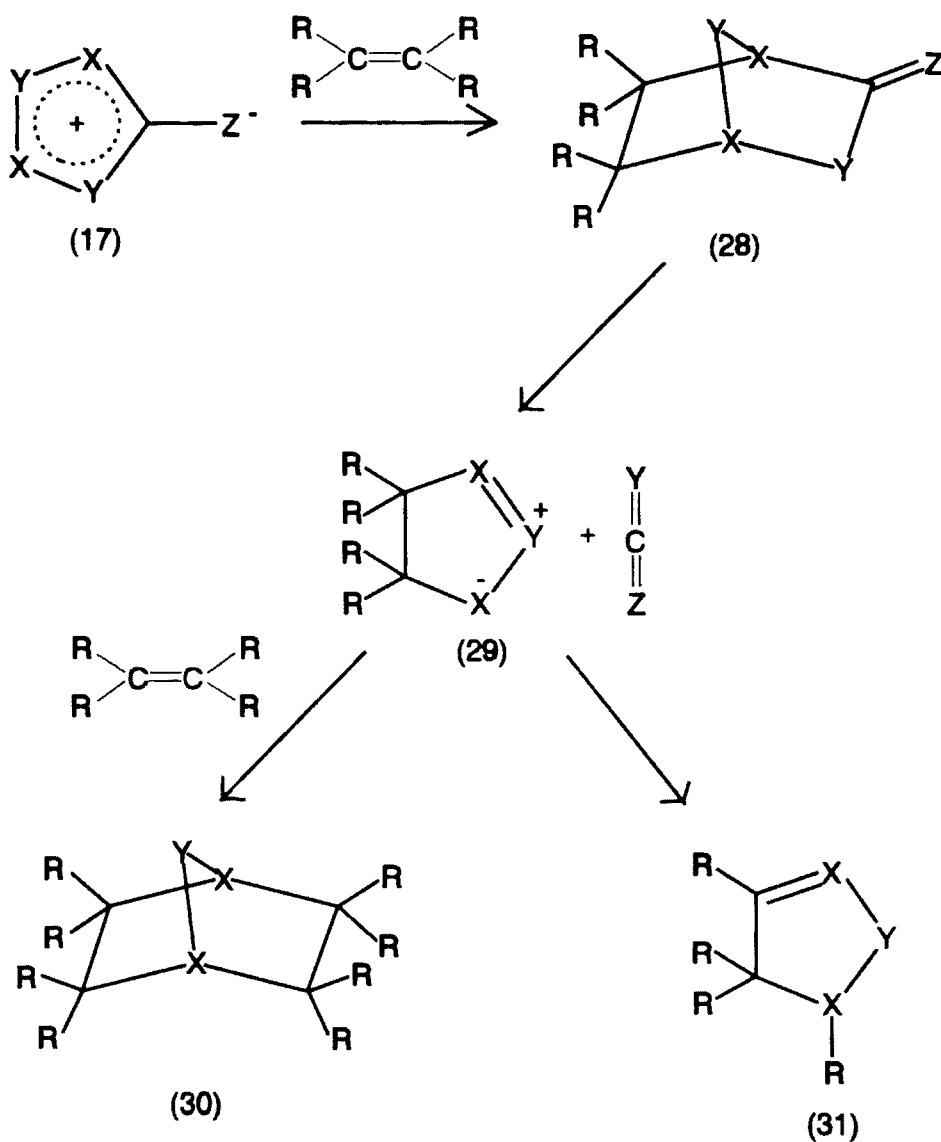
Produktem przejściowym addycji alkinów (Schemat 2) jest bicykliczny związek (21), który może rozpaść się do pięcioczłonowego związku (22), lub izomeryzować do układu sześcioczłonowego (23). Możliwa jest też synteza układów wielopierścieniowych (Schemat 4)^{21,22}:



(Schemat 4)

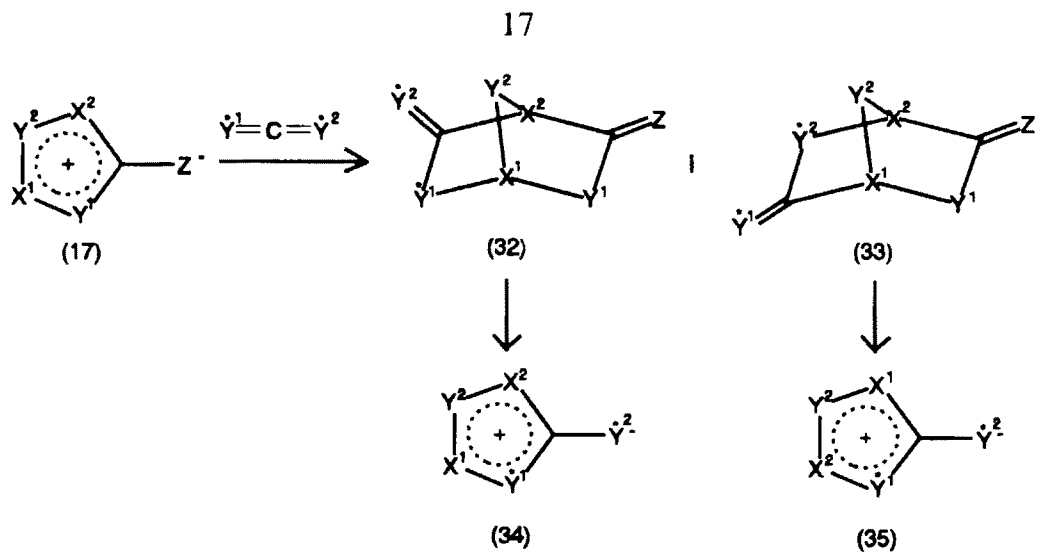
Addycja alkenów (Schemat 5) prowadzi do adduktu (28), a następnie w drodze

retroaddycji do betainy (29). Betaina ta może ulec izomeryzacji do związku (31) lub może przyłączyć drugą cząsteczkę alkenu tworząc związek (30).



(Schemat 5)

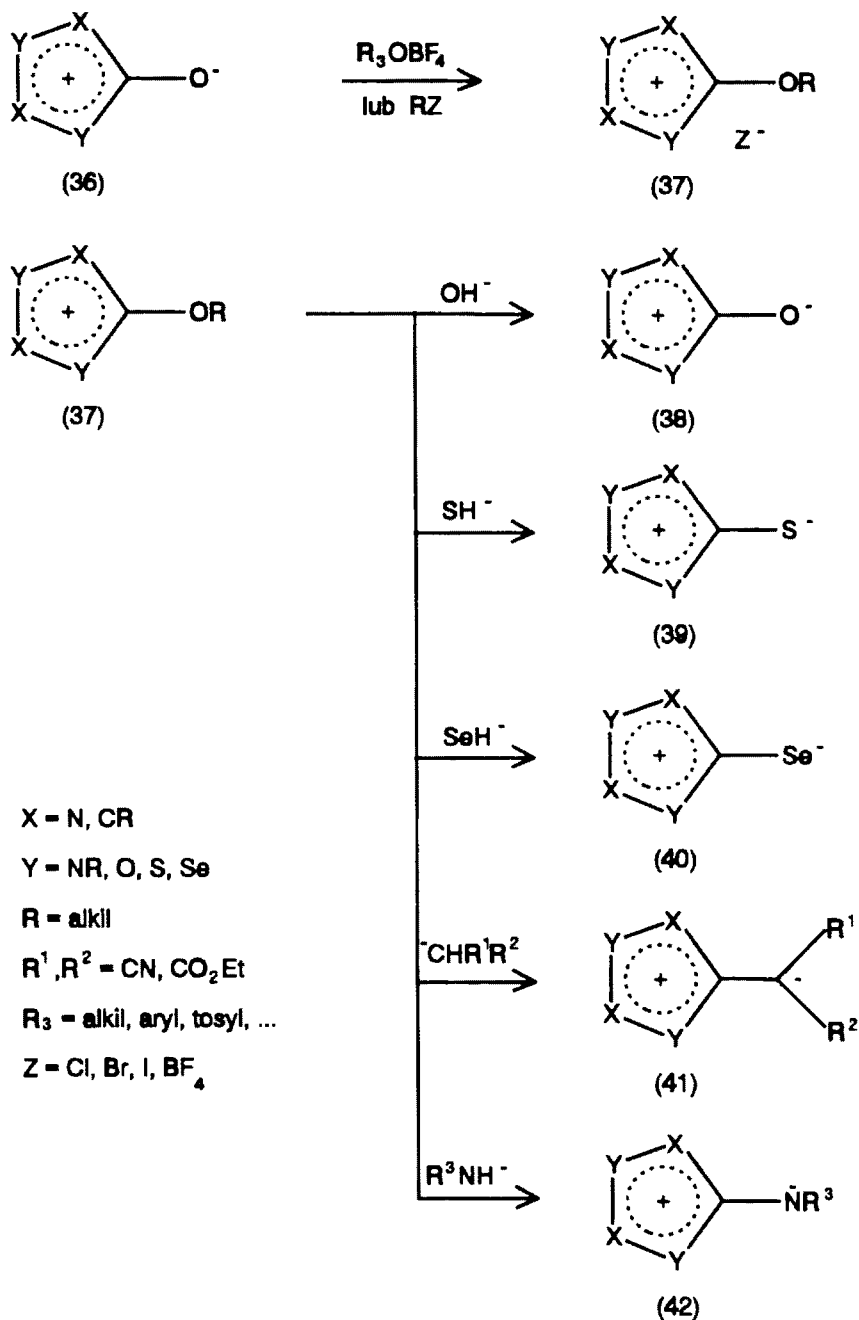
Reakcje 1.3-cykloaddycji związków mezojonowych z heterokumulenami (Schemat 6), mogą być stosowane do otrzymania nowych układów mezojonowych:



(Schemat 6)

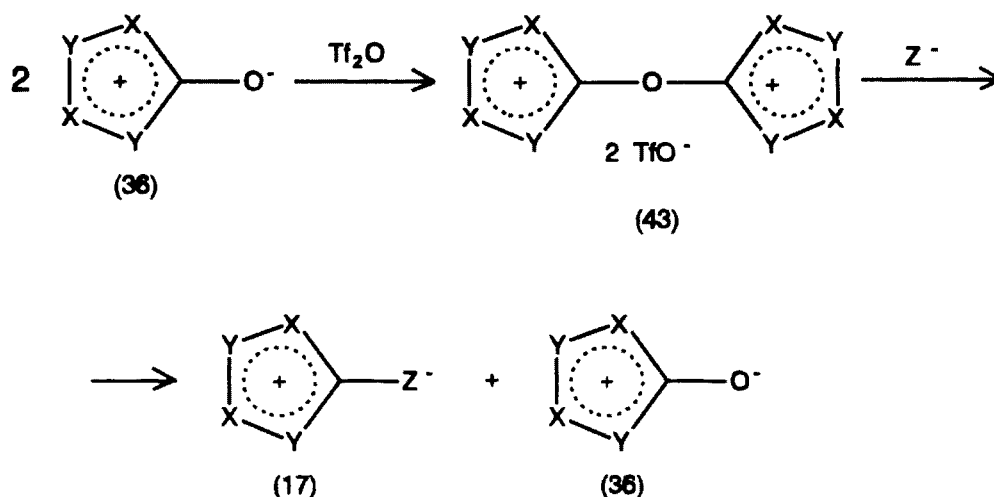
5.2 Reakcje nukleofilowego podstawienia w grupie egzocyklicznej.

Reakcje nukleofilowego podstawienia alkilowanej grupy egzocyklicznej stanowią dogodną, a często jedyną znaną metodę otrzymywania szeregu mezojonowych pochodnych różniących się grupami egzocyklicznymi (Schemat 7)^{23,24}. Najbardziej reaktywne w tego typu reakcjach są związki mezojonowe typu A z egzocyklicznym atomem tlenu (36) .



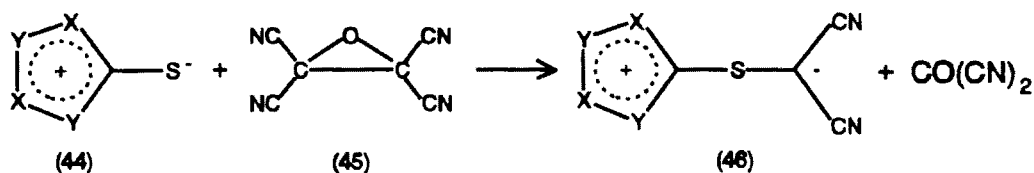
(Schemat 7)

W przypadku mniej aktywnych związków mezojonowych typu A i typu B stosuje się modyfikację powyższej metody używając zamiast alkilowej soli mezojonowej (37), podwójną sól symetrycznego eteru (43), otrzymaną w drodze reakcji związku mezojonowego z bezwodnikiem trifluorometanosulfonowym (Tf_2O) (Schemat 8)^{25,26}.



(Schemat 8)

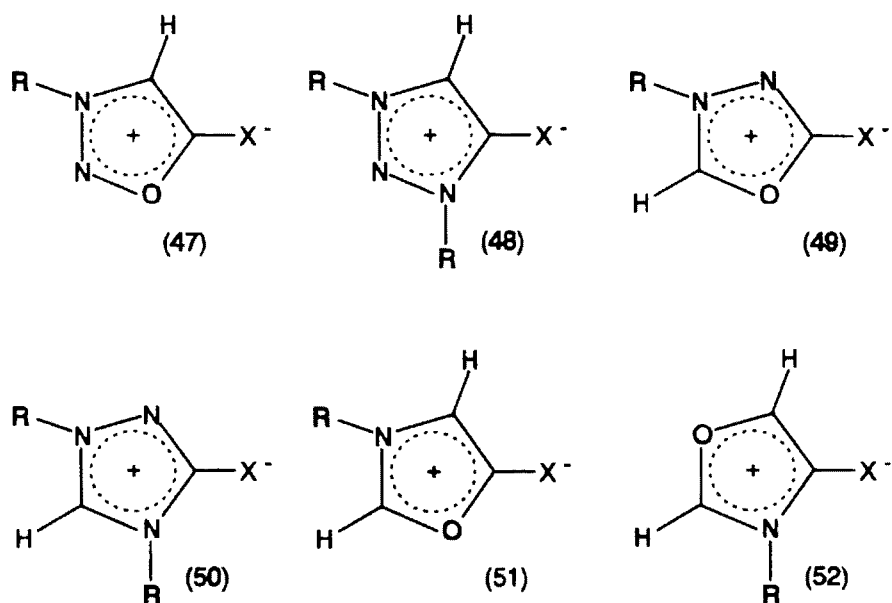
Reakcje nukleofilowego podstawienia wykorzystuje się również do syntezy mezojonowych ylidów²⁷. W tym przypadku czynnikiem nukleofilowym jest sam związek mezojonowy (44), który w reakcji z tlenkiem tetracyjanoetylenu (45) tworzy mezojonowy ylid (46) (Schemat 9).



(Schemat 9)

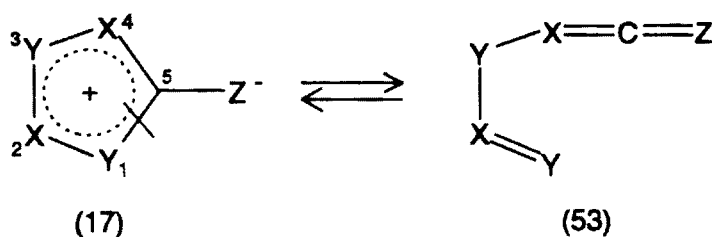
5.3 Reakcje podstawienia elektrofilowego.

Związki mezojonowe posiadają sześć elektronów zdelokalizowanych w obrębie pierścienia pięciocłonowego, dzięki czemu zgodnie z regułą Hückla ($4n+2$) powinny wykazywać charakter aromatyczny. I rzeczywiście dla związków mezojonowych posiadających niepodstawiony atom węgla w pierścieniu np.: niepodstawione w pozycji 4 sydnony (47) i 1,2,3-triazole (48), niepodstawione w pozycji 2 izosydnony (49) i 1,3,4-triazole (50) oraz niepodstawione w pozycji 2 lub 4 muchnony (51) i izomuchnony (52), obserwuje się typowe reakcje podstawienia elektrofilowego na aromatycznym atomie węgla. Przykładem mogą być reakcje halogenowania, nitrowania, sulfonowania, acylowania i alkilowania, szeroko wykorzystywane do otrzymywania różnych pochodnych sydnonów i muchnonów^{12,19,20}.



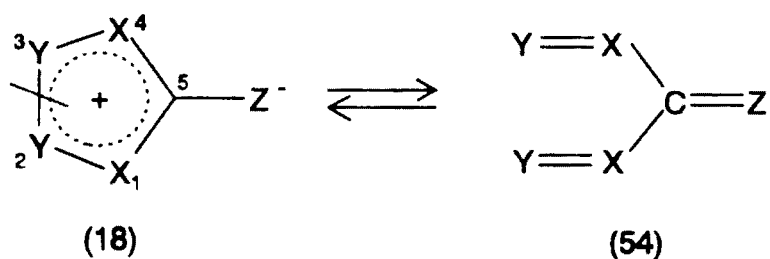
5.4 Tautomeria walencyjna związków mezojonowych.

W związkach mezojonowych postuluje się istnienie tautomerii walencyjnej typu pierścień - forma liniowa. Jej schemat odmienny jest dla związków mezojonowych typu A i typu B. W przypadku związków mezojonowych typu A zachodzi ona poprzez rozrywanie wiązania pomiędzy atomami 1-5 zgodnie ze schematem 10:



(Schemat 10)

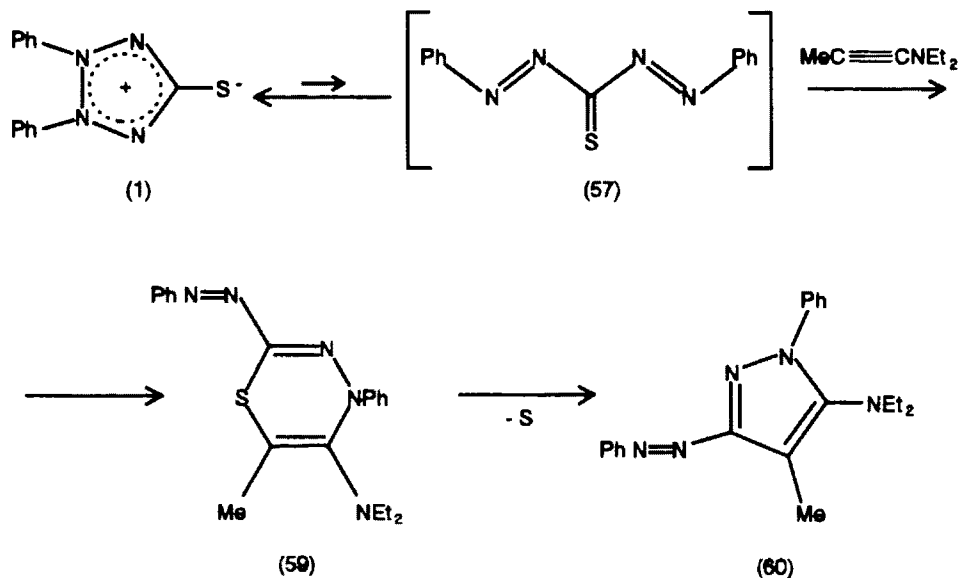
Dla związków mezojonowych typu B postuluje się natomiast możliwość rozrywania wiązania pomiędzy atomami 2-3 (Schemat 11):



(Schemat 11)

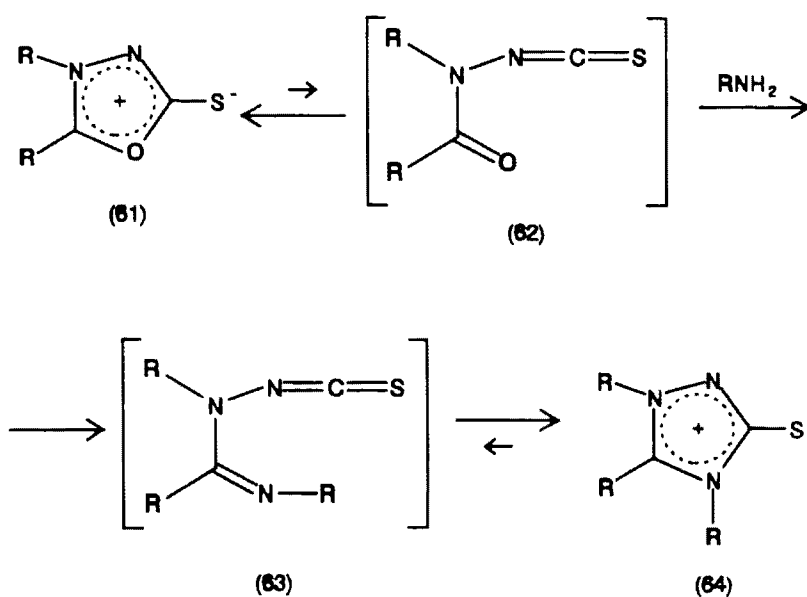
Nie są jednak znane przypadki występowania obok siebie obu form - cyklicznej i łańcuchowej - w porównywalnych ilościach. Znane są natomiast przypadki występowania związków tylko w jednej formie: łańcuchowej albo cyklicznej. Przykładem może być związek (55) występujący w postaci trójketonu i jego siarkowy analog (56) znany tylko w postaci cyklicznej

Z bogatymi w elektrony alkinami zachodzi natomiast reakcja Diels-Aldera, również prawdopodobnie poprzez stadium liniowe (57), prowadząc do adduktu (59), a po eliminacji atomu siarki do pirazolu (60) (Schemat 13)³⁰.



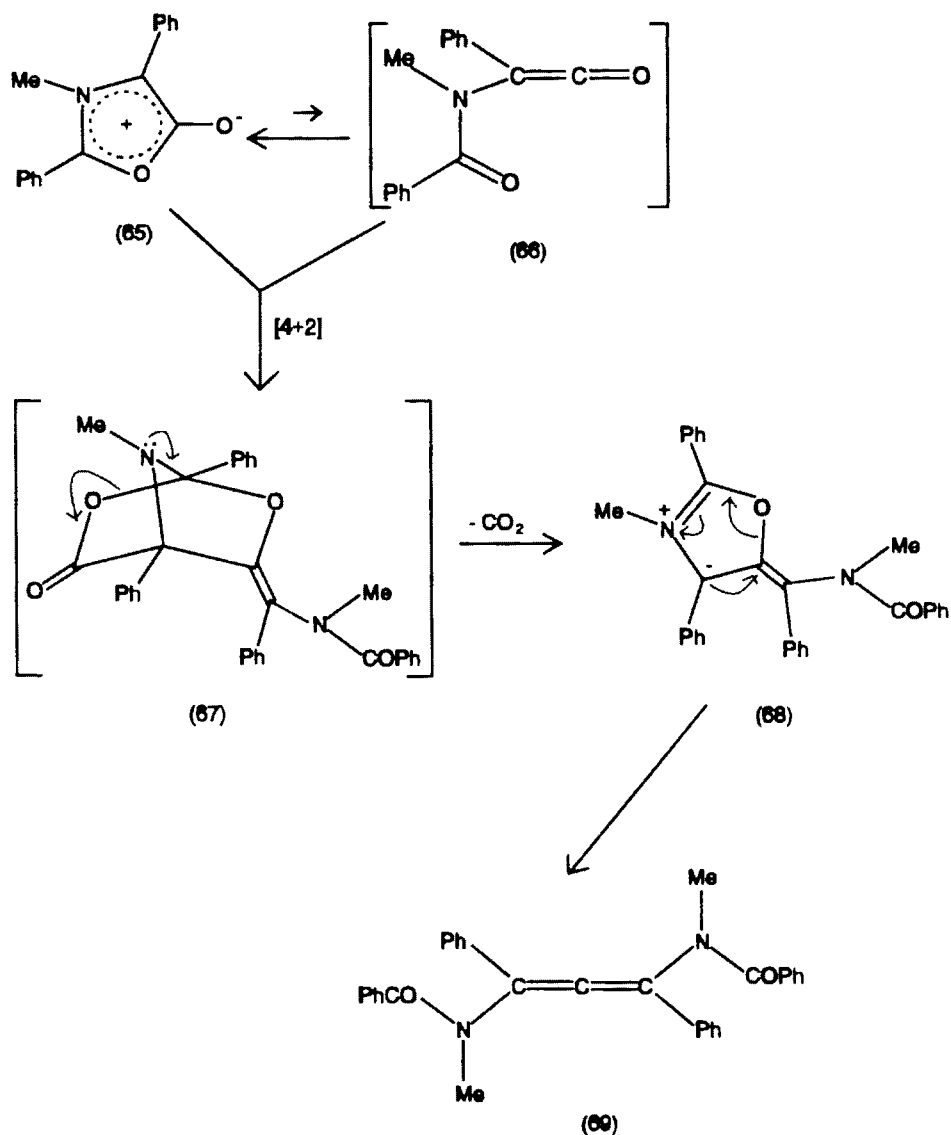
(Schemat 13)

Innym przykładem tego typu reakcji jest reakcja izosydnonu (61) z aminami, prowadząca przez tautomeryczne liniowe stadia przejściowe (62) i (63) do mezojonowego 1,3,4-trizolu (64) (Schemat 14)³¹.



(Schemat 14)

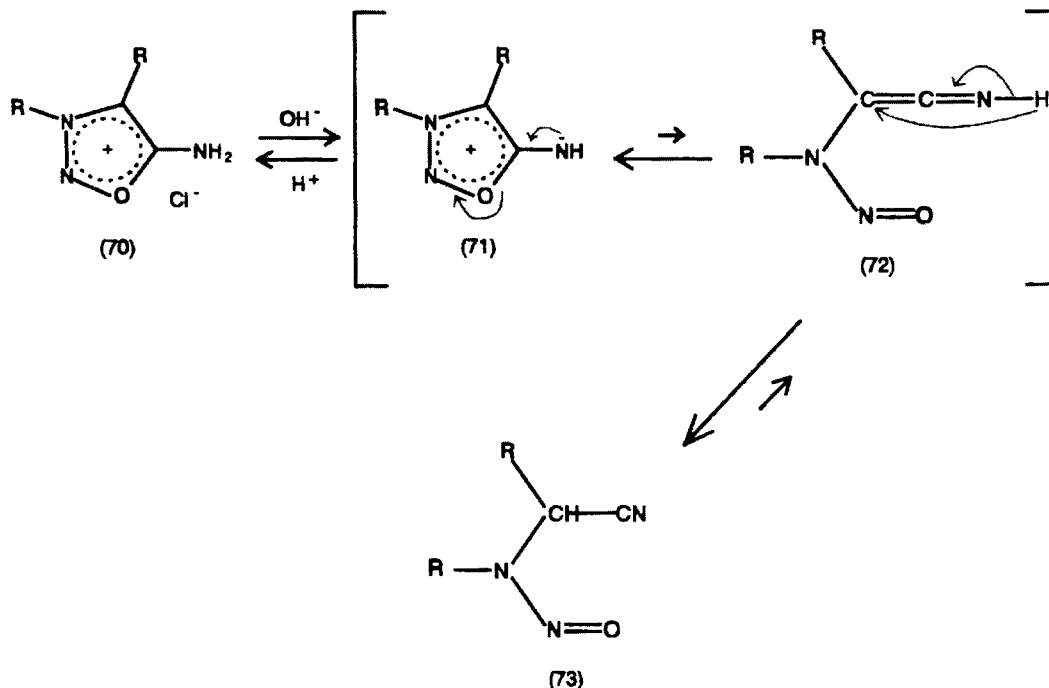
Obecność liniowego tautomeru postulowana jest również w niektórych reakcjach cykloaddycji. Cykliczna mezojonowa forma muchnonu (65) może ulec cykloaddycji [4+2] z liniowym tautomerem muchnonu (66), tworząc cykloaddukt (67), a następnie w drodze eliminacji CO₂ związek (69)^{32,33}.



(Schemat 15)

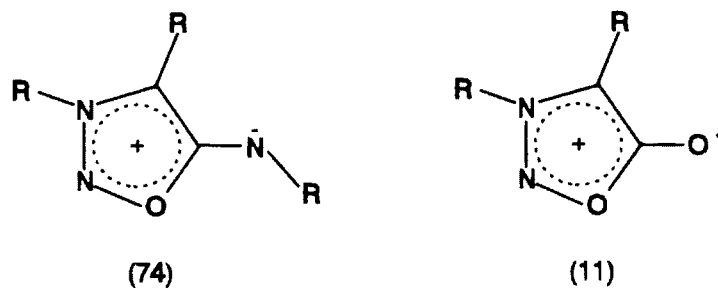
Również przebieg niektórych reakcji izomeryzacji związków mezojonowych zachodzi prawdopodobnie poprzez tautomeryczne liniowe stadium. Stefaniak i współpracownicy^{18,34,35,36} udowodnili przy pomocy spektroskopii ¹⁵N, ¹⁴N i ¹³C, że cykliczny chlorowodorek sydnoniminy (70) w

środowisku alkalicznym zobojętnia się do wolnej sydnoiminy (71), która poprzez liniowy tautomer (72) natychmiast izomeryzuje do nitrylo-N-nitozoaminy (73) (Schemat 16).



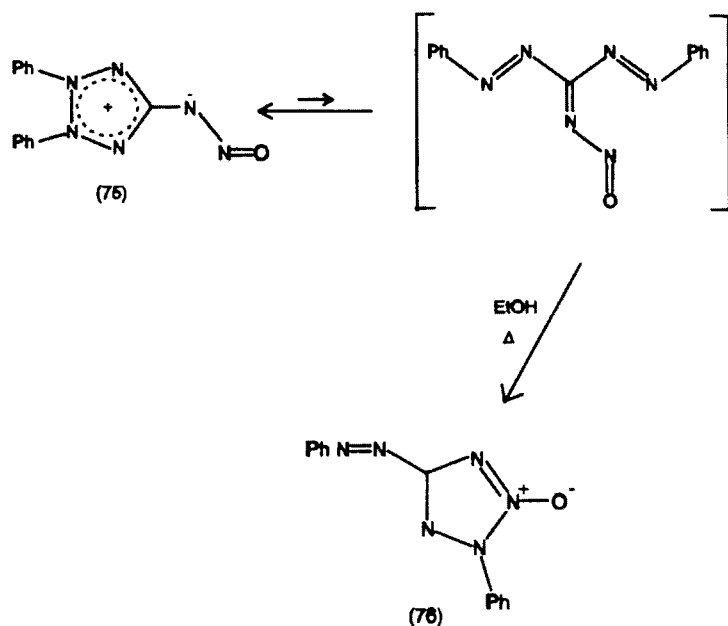
(Schemat 16)

W przypadku podstawionych w grupie aminowej sydnoimin (74) oraz sydnonów (11), prawdopodobnie brak obecności ruchliwego atomu wodoru w grupie egzocyklicznej wyklucza możliwości zajścia analogicznej izomeryzacji.



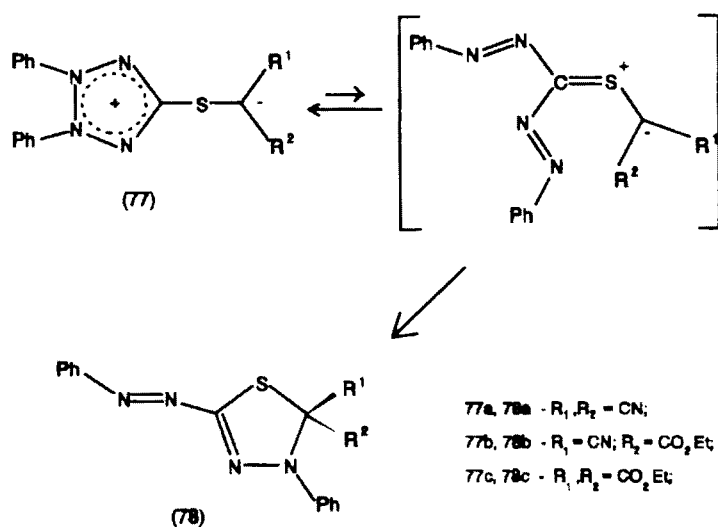
Podobne reakcje izomeryzacji zachodzą dla mezojonowych tetrazoli typu B z stosunkowo dużymi grupami egzocyklicznymi. Tetrazol (75) we wrzącym

etanolu izomeryzuje do związku (76)² (Schemat 17).



(Schemat 17)

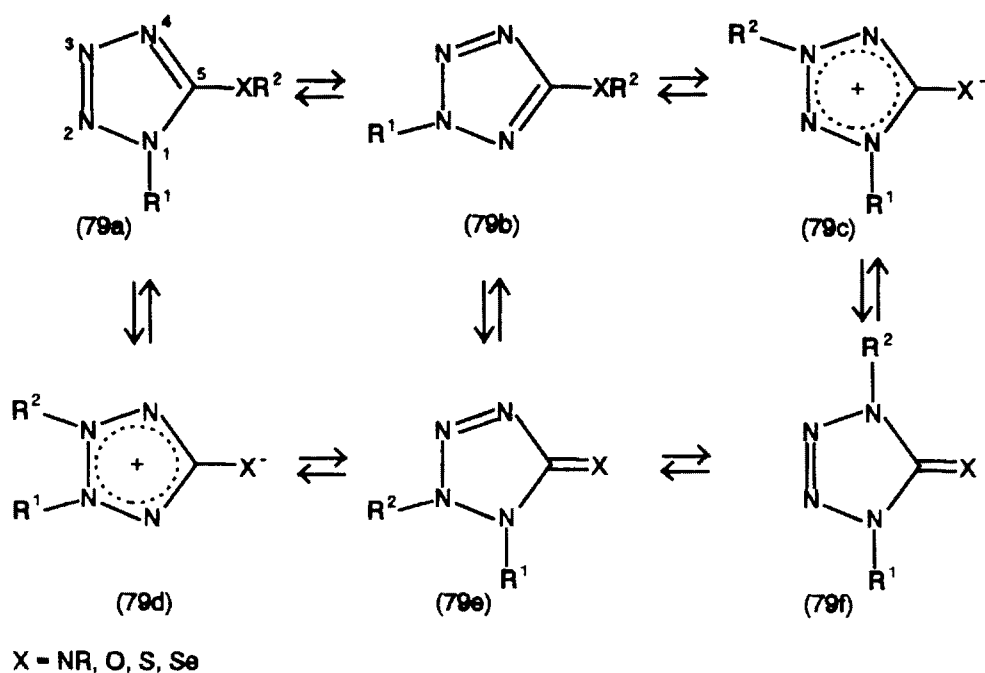
Natomiast związek (77) może istnieć w postaci mezojonowej lub w postaci izomerycznego tiadiazolu (78)³⁷ (Schemat 18). Koźmiński udowodnił za pomocą spektroskopii NMR jąder ¹⁵N, ¹⁴N, ¹³C i ¹H, że izomeria tego związku zależy od podstawników R₁, R₂ oraz od odczynu środowiska w którym rozpuszczono związki³⁸. W DMSO obserwowane były tylko struktury 77a, 77b i 78c, natomiast w kwasie trifluorooctowym (TFA) struktury 77a, 77b i 78c.



(Schemat 18)

5.5 Tautomeria prototropowa związków mezojonowych.

Najdokładniej zbadanym obiektem (z uwzględnieniem struktur mezojonowych) pod kątem tautomerii prototropowej jest tetrazol podstawiony w pozycji 5 grupą aminową, tlenową lub siarkową (Schemat 19). Teoretycznie możliwe jest występowanie tetrazolu w sześciu strukturach tautomerycznych:



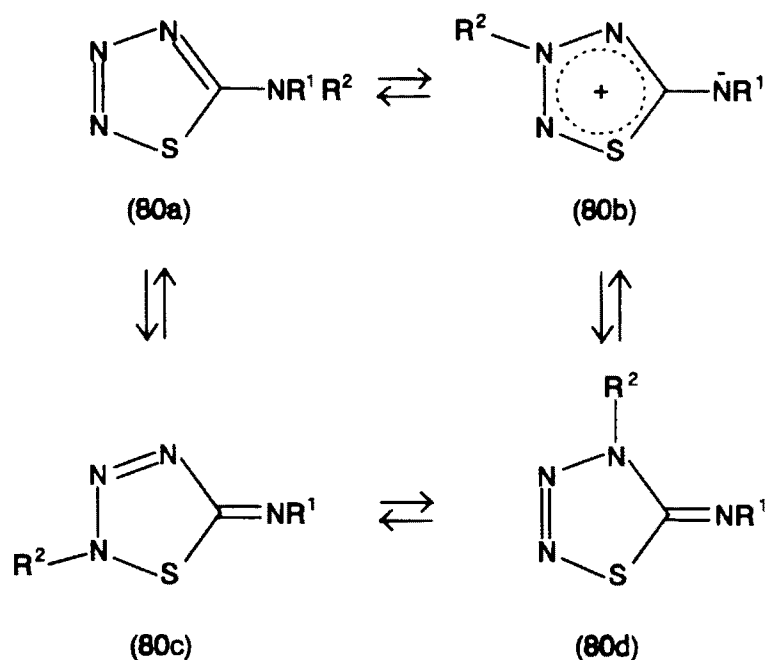
(Schemat 19)

Henry i inni³⁹ na podstawie widm UV sugerują, że w roztworach 1- i 2-metylo-5-aminotetrazolu dominują formy (79a) i (79b) ($X=NH$, $R_1=Me$, $R_2=H$), w przypadku 2-metylo-5-N-metyloaminotetrazolu ($X=NMe$, $R_1=H$, $R_2=Me$), opierając się na zbieżności jego widma UV z widmem mezojonowego 1,3-dimetylo-5-aminotetrazolu sugerują formę (79c) oraz dla niepodstawionego 5-aminotetrazolu ($X=NH$, $R_1=R_2=H$) przewidują istnienie równowagi (79a)⇌(79b). Najnowsze pomiary wykonane techniką ¹⁵N i ¹⁴N NMR⁴⁰ potwierdzają, że w roztworach DMSO 1- i 2-metylo-5-aminotetrazolu dominują formy (79a) i (79b) oraz sugerują że w roztworze DMSO niepodstawionego 5-aminotetrazolu przeważa forma (79a). Jednocześnie dla 1- i 2-metylo-5-N-acetylo-aminotetrazolu ($X=NAc$, $R_1=Me$, $R_2=H$) wyklucza się struktury

mezojonowe na rzecz struktur (79a) i (79b). Pomiary NMR wykonane w kwasie trifluorooctowym dowodzą, że protonowanie 1-metylo-5-aminotetrazolu zachodzi w pozycji 3 prowadząc jednak do struktury soli mezojonowej (79c) ($X=\text{NH}_2$, $R_1=\text{Me}$, $R_2=\text{H}$). Natomiast niepodstawiony 5-aminotetrazol po sprotonowaniu posiada strukturę (79f) ($X=\text{NH}_2^+$, $R_1=R_2=\text{H}$).

Analogiczne pomiary wykonano także dla 5-hydroksy- i 5-merkaptotetrazolu. Dla związków niepodstawionych ($X=\text{S}$ lub O , $R_1=R_2=\text{H}$) przypisano struktury (79f), natomiast dla metylowych pochodnych oraz związków sprotonowanych zaproponowano identyczne struktury tautomeryczne jak dla analogicznych 5-aminotetrazoli.

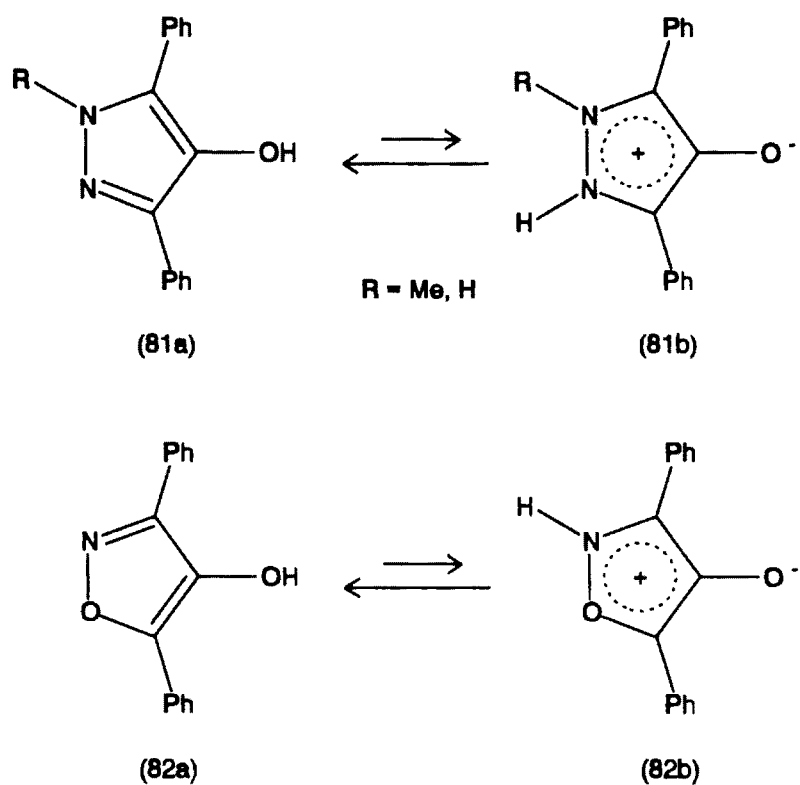
Dla 5-amino-1,2,3,4-tiazolu ($R_1=\text{H}$, $R_2=\text{H}$ lub Me) (Schemat 20) Lieber i inni⁴¹ na podstawie widm UV wykluczyli mezojonową strukturę (80b) i postulowali dominację formy (80d).



(Schemat 20)

Nye i Tan^{42,43} w oparciu o spektroskopię IR i UV (Schemat 21) stwierdzili, że 1-metylo-4-hydroksy-3,5-difenylopirazol oraz 4-hydroksy-3,5-difenyloizoksazol występują w roztworach i w stanie stałym w postaci

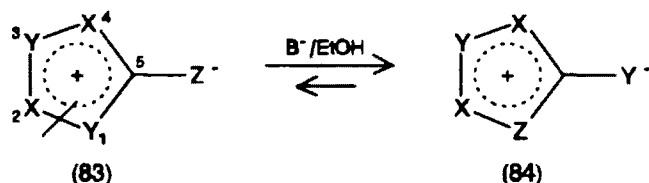
tautomerów (81a) i (82a). Udało się jedynie wykryć śladowe ilości tautomeru (81b) oraz całkowity brak (82b). Koźmiński⁴⁴ w oparciu o pomiary ¹⁵N i ¹³C NMR potwierdził, że 1-metylo-4-hydroksy-3,5-difenylopirazol w roztworach CDCl₃ występuje w postaci tautomeru (81a).



(Schemat 21)

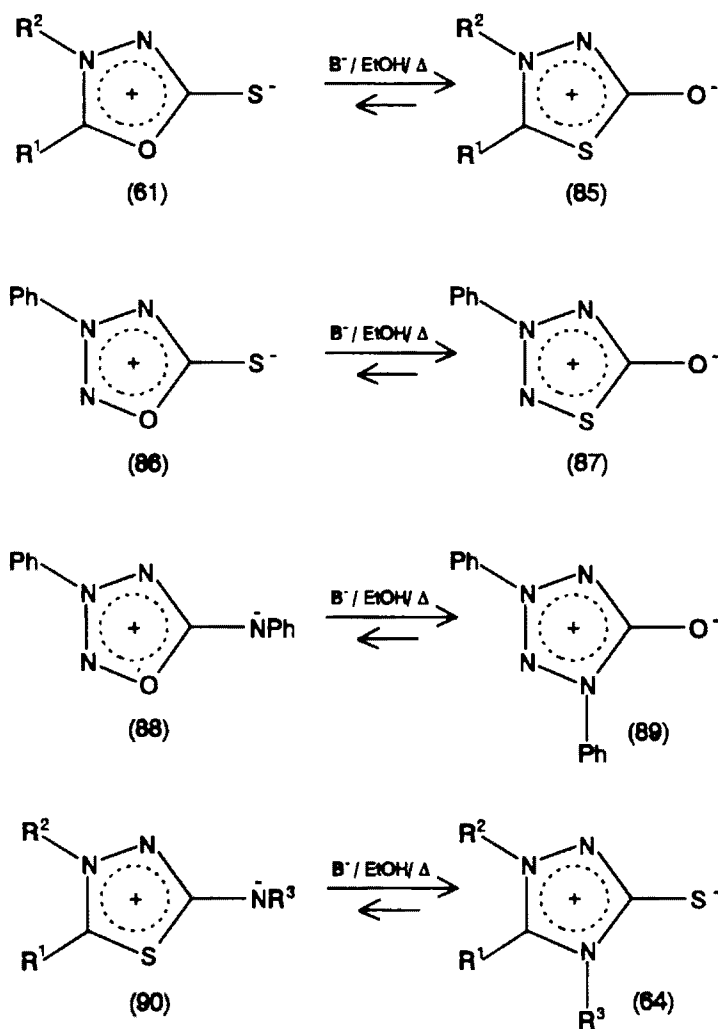
5.6 Reakcje izomeryzacji związków mezojonowych.

Reakcje izomeryzacji charakterystyczne są dla związków mezojonowych typu A. Ogólny przebieg tych reakcji obrazuje schemat 22.



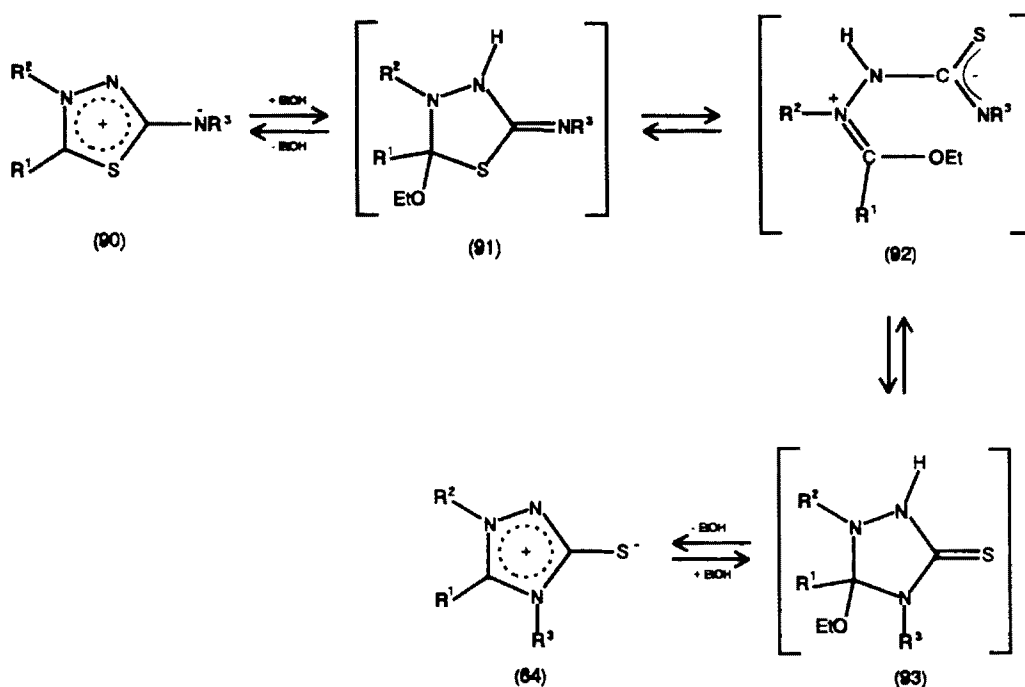
(Schemat 22)

Reakcje te są często podstawowym sposobem syntezy wielu związków mezojonowych. Przy ich pomocy można na przykład otrzymać związki 85⁴⁵, 87⁴⁶, 89⁴⁷, 64⁴⁸ (Schemat 23).



(Schemat 23)

Reakcje izomeryzacji związków mezojonowych (Schemat 24) przebiegają poprzez acykliczne stadium przejściowe (92). Nie jest to jednak typowy dla związków mezojonowych tautomer walencyjny (53) lub (54), gdyż w reakcji udział bierze cząsteczka alkoholu oraz zerwaniu ulega wiązanie 1-2. Prawdopodobny mechanizm izomeryzacji 1,3,4-tiadiazolu zobrazowano na schemacie 24⁴⁸:



(Schemat 24)

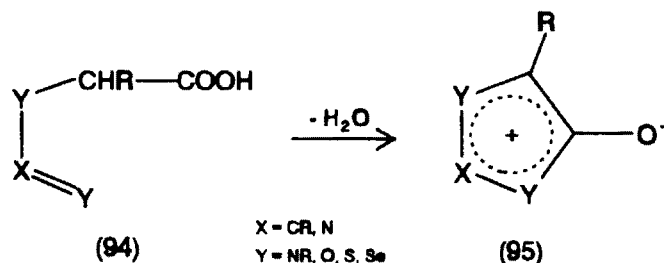
5.7 Podstawowe metody syntezy pierścienia mezojonowego^{2,11,12,19,20}.

Oprócz już omówionych metod syntezy pierścieni mezojonowych w drodze 1.3-cykloaddycji (rozd. 5.1) oraz reakcji izomeryzacji (rozd. 5.4 i 5.6) wyróżnić można jeszcze kilka innych ogólnych metod syntezy:

a) Wewnątrzcząsteczkowe reakcje izomeryzacji.

Najczęściej wykorzystywaną reakcją jest reakcja eliminacji cząsteczki wody (Schemat 25). Reakcję tą prowadzi się wobec środka odwadniającego.

najczęściej bezwodnika octowego lub N,N'-dicykloheksylokarbodiimidu.

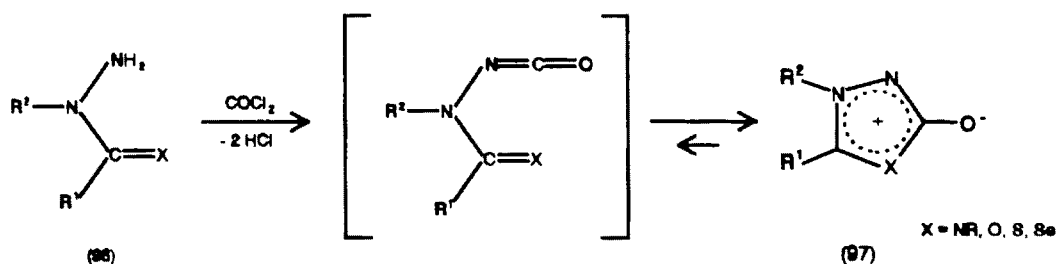


(Schemat 25)

Znane są również liczne modyfikacje powyższej metody. Drogą tą można otrzymać związki mezojonowe posiadające w pozycji 4 atom węgla np.: sydnony, 1,2,3-triazole, 1,3-oksazole (muchnony), 1,3-diazole, 1,2,3-tiadiazole, 1,3-tiazole itp.

b) Synteza związków mezojonowych poprzez ich liniowy tautomer.

Liniowe tautomery związków mezojonowych otrzymuje się najczęściej z odpowiednio podstawionych hydrazyn (96). Drogą tą syntetyzuje się pochodne 1,3,4-oksadiazolu (izosydnony), 1,3,4-tiadiazolu i 1,3,4-triazolu (Schemat 26).

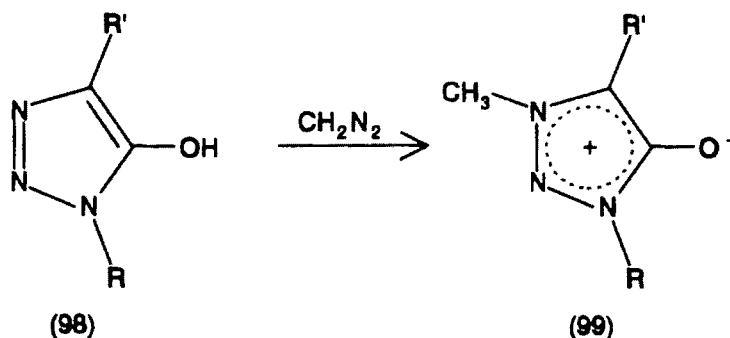


(Schemat 26)

c) Alkilowanie związków heterocyklicznych.

Dobierając odpowiedni odczynnik alkilujący oraz warunki reakcji można

tą metodą otrzymać niektóre pochodne 1,2,3-triazolu, 1,2,3-tiadiazolu i 1,3,4-tiadiazolu np. (Schemat 27):



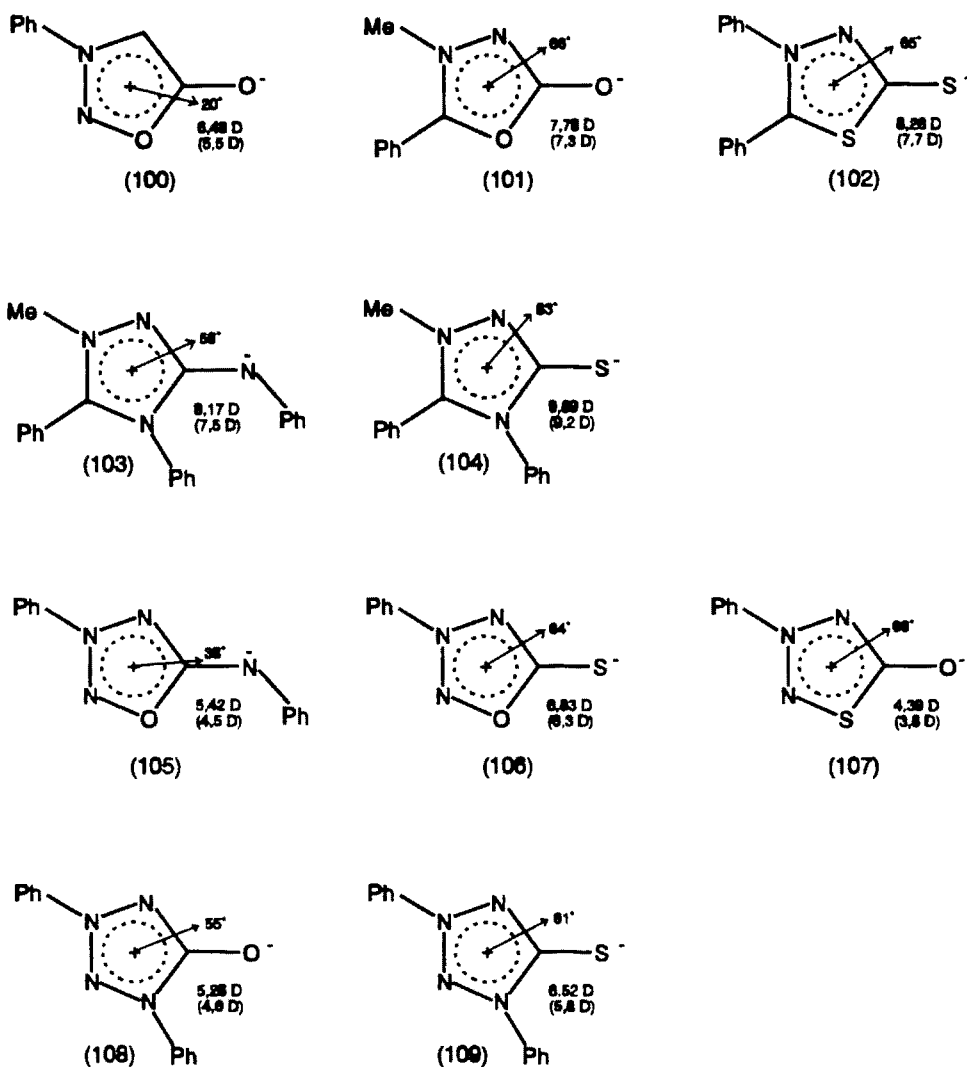
(Schemat 27)

Oprócz tych ogólnych metod syntezy znanych jest oczywiście jeszcze wiele innych metod specyficznych tylko dla pojedynczych struktur mezojonowych^{2,11,12,19,20}.

6. MOMENT DIPOŁOWY ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH.

Wielkość momentu dipolowego jest dobrym sprawdzianem postulowanej polarnej struktury związków mezojonowych. Pierwsze zmierzone wartości momentu dipolowego około 6.5 D dla sydnonów były istotnym przyczynkiem do zaproponowania im dipolarnych struktur mezojonowych^{49,50}. Mimo trudności eksperymentalnych (zła rozpuszczalność większości związków mezojonowych w rozpuszczalnikach niepolarnych) zmierzono momenty dipolowe dla dość dużej liczby związków mezojonowych typu A. Wartości momentu dipolowego dla tych związków wahają się w przedziale od 3,7 D do 9,9 D (schemat 28)^{51,52,53}. Na schemacie 28 oprócz bezwzględnych wartości momentu dipolowego podane są (w nawiasach) wyliczone wartości momentu dipolowego dla pierścienia heterocyklicznego bez podstawników oraz kierunek wektora momentu dipolowego (strzałka) wraz z kątem jaki tworzy z osią

wiązania N3-R.



(Schemat 28)

Wartości momentów dipolowych badanych związków zmieniają się w sposób dość przypadkowy i jak na razie brak jest ogólnych reguł pozwalających powiązać je z konkretną strukturą mezojonową. Interesujący jest natomiast kierunek wektora momentu dipolowego, gdyż prawdopodobnie dość dobrze obrazuje rozkład ładunku wewnątrz cząsteczki^{51,52}.

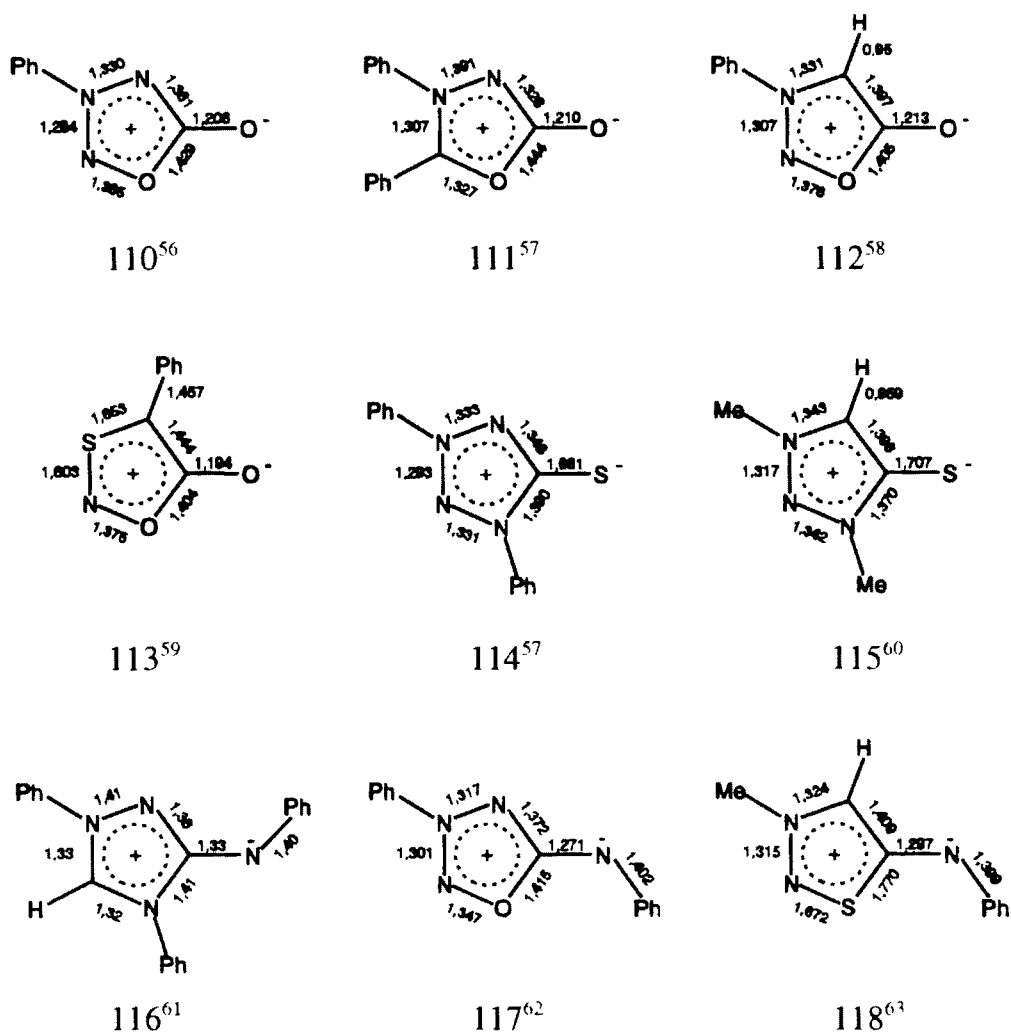
7. ANALIZA STRUKTURALNA ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH METODĄ RENTGENOGRAFICZNĄ.

Rentgenografia należy do bezpośrednich metod badania struktury cząsteczek. Pozwala ona rozstrzygnąć wiele kwestii związanych ze strukturą związków mezojonowych. Dokonując analizy długości wiązań i geometrii cząsteczki możemy ocenić aromatyczny charakter pierścienia heterocyklicznego oraz wytypować struktury rezonansowe o najwyższej "wadze". Należy jednak zdawać sobie sprawę, że wszystkie uzyskane tą drogą informacje odnoszą się wyłącznie do substancji w stanie krystalicznym, tym bardziej że związki mezojonowe ze względu na swą wysoką polarność oraz skłonność do tautomerii, w roztworach mogą przyjmować zupełnie odmienne struktury.

Pomiary krystalograficzne w pełni potwierdzają aromatyczny charakter pierścienia mezojonowego. Na schemacie 29 podane zostały długości wiązań chemicznych wyznaczone metodami krystalograficznymi dla związków mezojonowych typu A. Analizując je można zaobserwować, że długości wiązań w pierścieniu heterocyklicznym są pośrednie między wiązaniem podwójnym i pojedynczym (Tabela 1) oraz są wzajemnie uśrednione, co jest typową cechą związków aromatycznych.

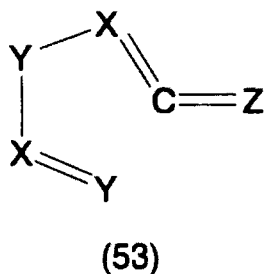
Tabela 1:

Wiązanie	Typowe długości wiązania ^{54,55}	
	podwójne	pojedyncze
C - C	1,34	1,54
C - N	1,28	1,47
C - O	1,20	1,41
C - S	1,56	1,81
N - N	1,25	1,45
N - O	1,21	1,45



(Schemat 29)

Od powyższej reguły wyłamuje się jednak wiązanie pomiędzy atomami 1-5, które zawsze jest wiązaniem najdłuższym w swojej klasie, zbliżając się do typowego wiązania pojedynczego. Fakt ten każe w ogólnej strukturze związku mezojonowego (6) uwzględnić również niecykliczne struktury rezonansowe z otwartym pierścieniem heterocyklicznym np. (53):



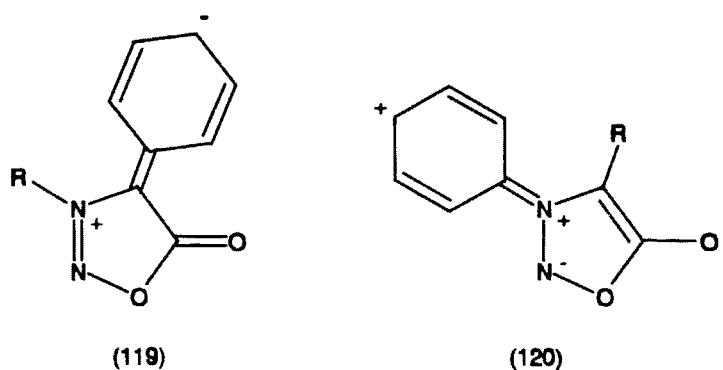
Niektórzy autorzy próbowali na tej podstawie podważać aromatyczny charakter związków mezojonowych^{62,64}, w świetle obecnych badań nie wydaje się to jednak być uzasadnione.

W związkach mezojonowych opisanych ogólnym wzorem (6) z ładunkiem ujemnym zlokalizowanym w grupie egzocyklicznej spodziewać się należy, że wiązanie pomiędzy atomem C5 i grupą egzocykliczną będzie miało charakter wiązania pojedynczego. Tymczasem z danych krystalograficznych wynika, że długość tego wiązania odpowiada raczej wiązaniu podwójnemu. Wskazuje to na udział struktur rezonansowych typu (6c), (6d), (6f), (6g) i (6i) z podwójnym wiązaniem w grupie egzocyklicznej (Schemat 1).

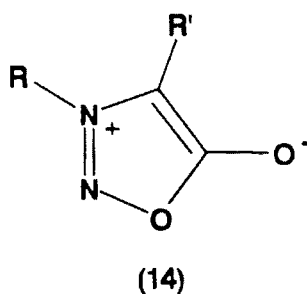
We wszystkich zmierzonych związkach mezojonowych z grupami fenyłowymi jako podstawnikami, płaszczyzny pierścieni fenyłowych są skręcone względem płaskiego pierścienia mezojonowego, ponadto długości wiązań (fenyłowy atom węgla - atom z pierścienia heterocyklicznego), ściśle odpowiadają wiązaniom pojedynczym. Wskazuje to na brak sprzężenia elektronowego pomiędzy pierścieniami benzenowymi, a pierścieniem heterocyklicznym.

8. SPEKTROSKOPIA IR I UV-VIS ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH.

Najwięcej prac opisujących spektroskopię IR i UV-VIS ukazało się dla sydnonów (10-14). Alkilo sydnony w widmach UV-VIS wykazują silne pasma absorpcyjne w okolicy 290 nm⁶⁵, po zastąpieniu podstawnika alkilowego aromatycznym obserwuje się przesunięcie batochromowe (do 50 nm przy dwu grupach fenylowych⁶⁶). Przesunięcie to wywołane jest sprzężeniem pierścieni fenylowych z heterocyklicznym pierścieniem mezojonowym poprzez struktury rezonansowe (119) i (120)⁶⁷.

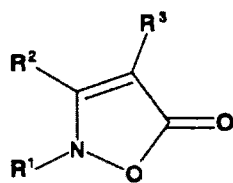


Obserwuje się również znaczne przesunięcie hipochromowe (około 20 nm) przy zmianie rozpuszczalników niepolarnych na polarne (cykloheksan → woda)⁶⁸. Tłumaczone jest ono występowaniem silnie polarnej mezojonowej struktury (14) oraz tworzeniem wiązań wodorowych⁶⁹.

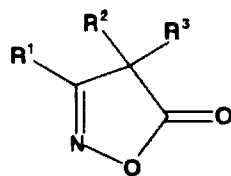


W widmach IR sydnonów obserwuje się intensywne pasma w zakresie 1750 - 1770 cm⁻¹ ¹² pochodzące od drgań wiązania C₅=O_{exo}. Zakres ten zbliżony jest do zakresu absorpcji typowych grup karbonylowych¹² w estrach (1735-1750 cm⁻¹) i γ-laktonach (≈1770 cm⁻¹), jak również do absorpcji grupy karbonylowej w związku (121) (1760 cm⁻¹) i (122) (1793-1808 cm⁻¹)

posiadających zbliżoną budowę do sydnonów⁷⁰.

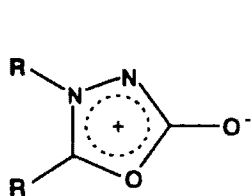


(121)



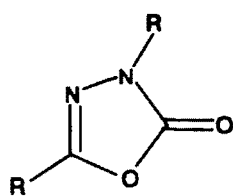
(122)

Podobne zakresy absorpcji egzocyklicznej grupy C=O obserwuje się również dla innych związków mezojonowych (Schemat 30):



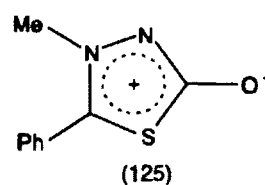
(123)

1750-1755 cm^{-1} ⁷¹



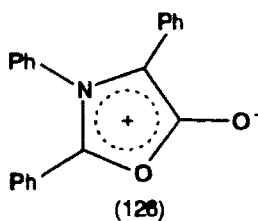
(124)

1775-1795 cm^{-1} ⁷²



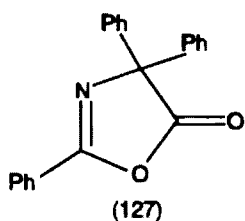
(125)

1660 cm^{-1} ⁷³



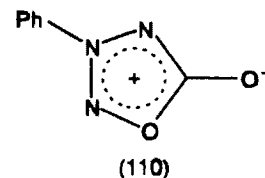
(126)

1690-1700 cm^{-1} ³²



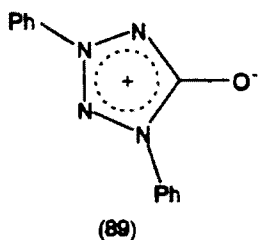
(127)

1800-1820 cm^{-1} ³²



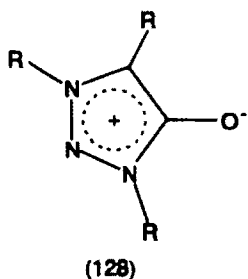
(110)

1780 cm^{-1} ⁷⁴



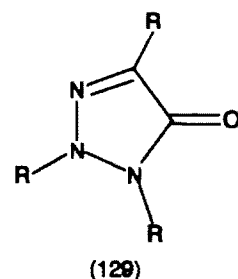
(89)

1695 cm^{-1} ⁷⁵



(128)

1627-1646 cm^{-1} ¹²



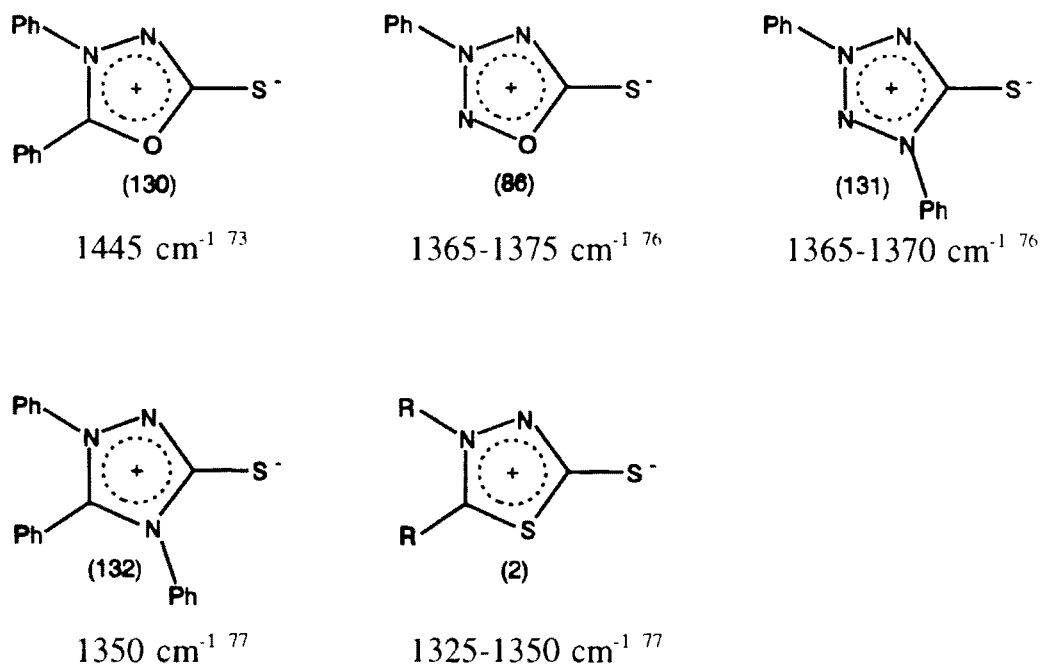
(129)

1660-1667 cm^{-1} ¹²

(Schemat 30: Zakresy absorpcji egzocyklicznego wiązania C=O)

We wszystkich przypadkach egzocykliczne wiązanie C=O posiada maksimum absorpcji w zakresie typowej grupy karbonylowej. Porównując jednak parami pasma absorpcji IR związków mezojonowych z podobnymi strukturalnie związkami heterocyklicznymi niemezojonowymi (związki 68 i 124; 65 i 126; 128 i 129), można zauważyć że grupy karbonylowe w związkach niemezojonowych absorbują przy trochę wyższych częstotliwościach. Tłumaczone jest to wpływem polarnej struktury mezojonowej (6) na wartość absorpcji wiązania C=O w związkach mezojonowych¹².

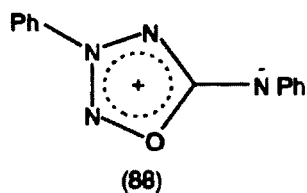
Pomiary IR związków mezojonowych z grupami egzocyklicznymi innymi niż tlen wydają się również potwierdzać istnienie charakteru podwójnego wiązania pomiędzy pierścieniem mezojonowym i tymi grupami. W przypadku związków mezojonowych z atomem siarki jako grupą egzocykliczną obserwuje się silne pasma absorpcji w zakresie 1325-1445 cm⁻¹ (Schemat 31), jest to zakres drgań grupy C=S.



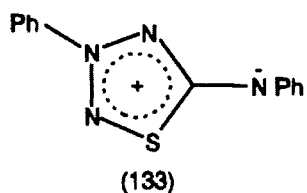
(Schemat 31: Zakresy absorpcji egzocyklicznego wiązania C=S)

Dla związków mezojonowych z azotową grupą egzocykliczną (Schemat 32) obserwuje się silne pasma absorpcji w zakresie 1550-1680 cm⁻¹ pochodzące

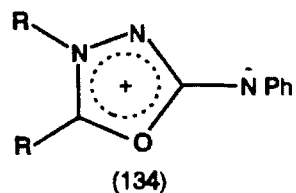
prawdopodobnie od drgań egzocyklicznego ugrupowania C=N.



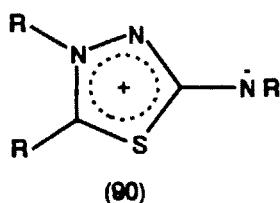
1675-1680 cm^{-1} ²³



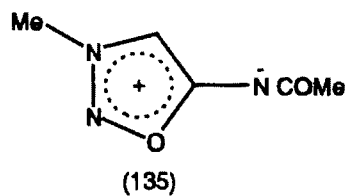
1580-1590 cm^{-1} ²³



1630-1670 cm^{-1} ⁷⁸



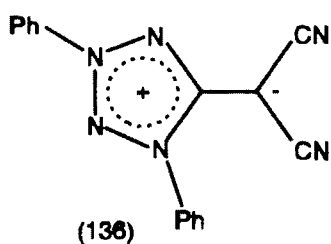
1550-1580 cm^{-1} ⁴⁸



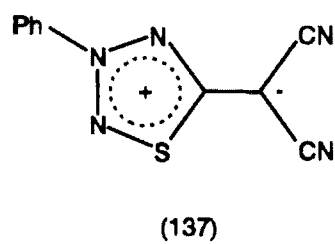
1558 cm^{-1} ⁷⁹

(Schemat 32: Zakresy absorpcji egzocyklicznego wiązania C=N)

Również dla związków z atomem węgla w pozycji 6 (Schemat 33) obserwuje się silną absorpcję w zakresie 1500-1550 cm^{-1} odpowiadającą drganiom wiązania C=C.



1545 cm^{-1} ²⁴

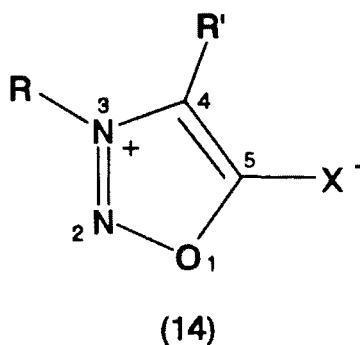


1500 cm^{-1} ²⁴

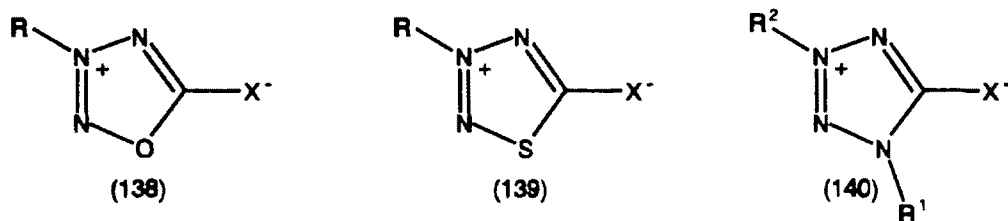
(Schemat 33: Zakresy absorpcji egzocyklicznego wiązania C=C)

9. BADANIA STRUKTURY ZWIĄZKÓW MEZOJONOWYCH METODAMI WIELOJĄDROWEJ SPEKTROSKOPII NMR.

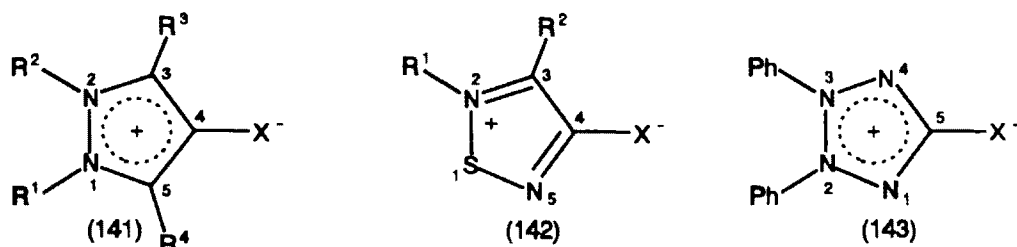
Związki mezojonowe z powodu dużego nagromadzenia heteroatomów w pierścieniu heterocyklicznym nie są łatwym obiektem do badań metodami klasycznej spektroskopii NMR. Powstało stosunkowo dużo prac zawierających dane spektroskopowe protonowego, a w mniejszym stopniu także węglowego rezonansu magnetycznego^{12,19}. Jednak z punktu widzenia struktury związków mezojonowych dane te nie przedstawiają większej wartości. Dopiero rozwój nowoczesnych technik NMR, pozwalających rejestrować jądra ¹⁴N, ¹⁵N, ¹⁷O i ⁷⁷Se oraz stosować zaawansowane techniki pomiarowe takie jak: INVGATE, INEPT, ¹H-¹⁵N-COLOC, ¹H-¹³C-HETCOR czy ¹³C-INADEQUATE, pozwolił na wiarygodny i nieosiągalny innymi metodami sposób, badać struktury tak egzotycznych związków chemicznych jak struktury mezojonowe. Pierwsze tego typu badania zapoczątkował Stefaniak w cytowanych już pracach (rozd. 5.4), opisujących strukturę i tautomerię sydnonów (11) i sydnonimin (70)^{18,34,35,36,80}. Udowodnił on cykliczną strukturę sydnonów i soli sydnonimin oraz zaproponował schemat przegrupowania jakiemu ulegają wolne sydnoniminy. Udowodnił ponadto, że ładunek dodatni zlokalizowany jest na atomie azotu N3 w pierścieniu heterocyklicznym oraz, że protonowanie sydnonimin zachodzi zawsze na egzocyklicznym atomie azotu. Zgodnie z tymi pracami sydnony najlepiej opisuje struktura (14) z możliwością niewielkiego udziału struktur rezonansowych typu (6c) i (6f).



Innymi związkami mezojonowymi szczegółowo badanymi powyższymi technikami były również: 1-oksa-2,3,4-triazole (138)^{81,82,83}, 1-tia-2,3,4-triazole (139)^{81,82,83,84} i 1,2,3,4-tetrazole (140)^{85,86,87} wszystkie z grupy A, oraz 4-hydroksypirazole (141)^{44,88}, 1,2,5-tiadiazole (142)⁸⁹ i 2,3-difenylotetrazole (143)^{38,86,87,90,91} z grupy B.



Związki mezojonowe typu A badane technikami wielojądrowego NMR.

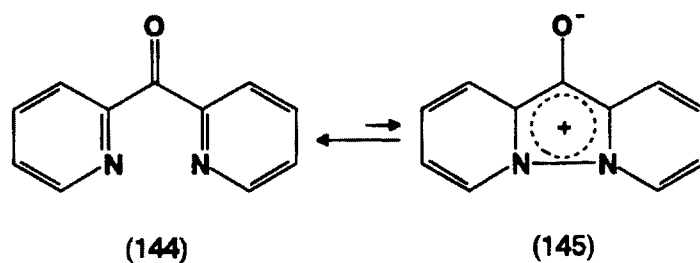


Związki mezojonowe typu B badane technikami wielojądrowego NMR.

(Schemat 34)

Dla wszystkich badanych związków mezojonowych dokonano pełnych przypisań sygnałów do odpowiednich atomów w widmach ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N i ^{17}O NMR. Dla związków typu A (Schemat 34) potwierdzono dominującą cykliczną strukturę mezojonową, wykluczając znaczącą zawartość tautomeru liniowego (rozdz. 5.4) oraz na podstawie pomiarów szerokości połówkowej sygnałów ^{14}N NMR udowodniono, że ładunek dodatni zlokalizowany jest we wszystkich badanych związkach na atomie azotu N3 w pierścieniu heterocyklicznym. W przypadku związków mezojonowych typu B zidentyfikowano zarówno związki istniejące w postaci cyklicznej mezojonowej jak również potwierdzono istnienie niektórych z nich w postaci tautomerów

niemezojonowych^{38,88} (Schematy 18 i 35).



(Schemat 35)

Udowodniono ponadto, że 4-hydroksypirazole (141) i 2,3-dipodstawione tetrazole (143) posiadają ładunek dodatni zdelokalizowany w obrębie pierścienia heterocyklicznego, natomiast w 1,2,5-tiadiazolach (142) występuje lokalizacja ładunku dodatniego na atomie azotu N2.

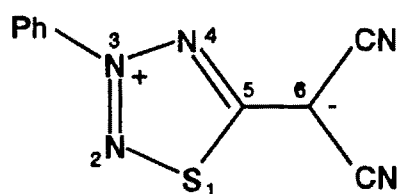
Opierając się na pomiarach NMR metylowych pochodnych związków mezojonowych oraz na pomiarach protonowanych związków udowodniono, że wszystkie badane związki mezojonowe ulegają protonowaniu i metylowaniu wyłącznie w grupie egzocyklicznej. Ponadto na podstawie porównania wartości przesunięć chemicznych NMR atomów azotu w wolnych oraz w protonowanych lub metylowanych związkach mezojonowych, wobec braku istotnych różnic ich przesunięć chemicznych, wyciągnięto wnioski, że ładunek ujemny zlokalizowany jest wyłącznie w grupie egzocyklicznej.

Dla kilku pochodnych 1-tia-2,3,4-triazolu (139) i 1-oksa-2,3,4-triazolu (138) zarejestrowano widma ¹³C i ¹⁵N NMR w fazie stałej metodą CP-MAS. Widma te w granicach wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych, dały te same wartości przesunięć chemicznych jak analogiczne widma w roztworze, wyciągnięto na tej podstawie wniosek że mezojonowe 1-tia i 1-oksa-triazole posiadają identyczne struktury w cieczy i w kryształach⁵³.

Przeprowadzone były również obliczenia *ab initio* stałych ekranowania atomów azotu dla sydnonu, 1-oksa-2,3,4-triazolu oraz tetrazoli typu A i B. Mimo zastosowania nieuniknionych uproszczeń (zastąpiono grupy fenyłowe

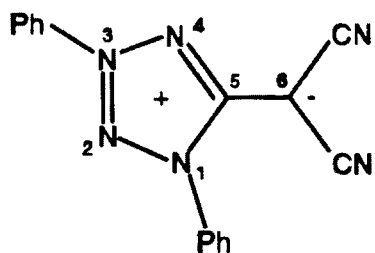
atomami wodoru, wykorzystano geometrię cząsteczek z danych krystalograficznych oraz nie uwzględniono w obliczeniach efektów oddziaływań międzycząsteczkowych), uzyskano wyniki zgodne z danymi eksperymentalnymi w stopniu pozwalającym na ustalenie kolejności sygnałów w widmach ^{15}N NMR⁹². Obliczenia te potwierdziły wiarygodność zakładanych struktur mezojonowych.

Stosunkowo najmniej prac dotyczyło charakteru wiązania egzocyklicznego. Dotychczasowe dane NMR wskazują, że w związkach mezojonowych z atomem węgla w pozycji 6 wiązanie egzocykliczne ma charakter raczej wiązania podwójnego. Przemawia za tym fakt zaobserwowania dwu nierównocennych grup CN w widmach ^{13}C i ^{15}N związku (146), co świadczy o obecności zahamowanej rotacji wokół wiązania C5-C6⁸⁴.

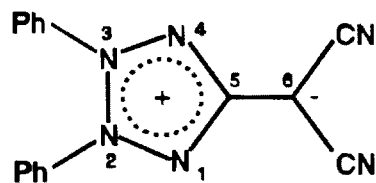


(146)

Podwójny charakter tego wiązania zdają się również potwierdzać wartości stałych sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ pomiędzy atomami C5 i C6 w związkach (147) i (148) wynoszące około 96-98 Hz⁸⁶.



(147)



(148)

Ciekawych informacji o charakterze wiązań w cząsteczce związku mezojonowego mogą dostarczyć również pomiary wartości stałych sprzężenia

węgiel-azot i azot-azot. Pomiaru stałych sprzężenia węgiel-azot wykonano dla 1,3,4-triazolu (64)⁹³, 1,3,4-tiadiazolo-5-anilidu (90)⁹³, chlorowodoru sydniminy (168)⁸⁰ i 1-tia-2,3,4-triazolo-5-anilidu (133)⁹⁴, natomiast pomiary stałych sprzężenia azot-azot wykonano dla sydnimin (168)⁹⁵, 1-oksa-2,3,4-triazolo-5-sulfidu (86)⁹⁴ i 1-tia-2,3,4-triazolo-5-oksylanu (87)⁹⁴.

Interesujące jest, że wartości stałych sprzężenia przez jedno wiązanie bardzo niewiele zmieniają się dla poszczególnych związków oraz w przypadku stałych sprzężenia pomiędzy atomami z pierścienia heterocyklicznego, nie obserwuje się ich istotnych zmian podczas protonowania związku (Tabela 2).

Tabela 2:

Wiązanie	Wartości stałych sprzężenia.	
	$^1J(^{15}\text{N}-^{15}\text{N})$	$^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$
N2 - N3	14 - 16 Hz	-
N3 - N4	16 - 17 Hz	-
N1 - C2	-	~ 19 Hz
C2 - N3	-	16 - 19 Hz
N3 - C4	-	~ 12.5 Hz
N4 - C5	-	2,0 - 3,0 Hz
C5 - N1	-	~ 4 Hz
C5 - N _{egzo.}	-	~ 12,5 Hz
C5 - N _{egzo.} (sól)	-	23 - 24 Hz

Niestety z uwagi na dużą fragmentaryczność, brak znajomości znaku stałej sprzężenia oraz skąpy materiał porównawczy, należy na razie zachować daleko idącą ostrożność w interpretacji tych danych. Można jedynie przypuszczać, że

struktury elektronowe pierścieni heterocyklicznych powyższych związków mezojonowych są do siebie zbliżone oraz bardzo nieznacznie zmieniają się podczas protonowania.

10. CEL I ZAKRES PRACY.

Podstawowym celem pracy było uściślenie struktury związków mezojonowych typu A oraz wykazanie olbrzymiej przydatności technik wielojądrowego rezonansu magnetycznego do rozwiązywania problemów strukturalnych w związkach heterocyklicznych.

Głównym problemem dotyczącym struktury związków mezojonowych jest wybór struktur rezonansowych najlepiej odzwierciedlających ich rzeczywistą budowę. Z wyborem tym ściśle powiązany jest problem ustalenia rzędowości odpowiednich wiązań chemicznych oraz rozkład i stopień separacji ładunku elektrycznego w cząsteczce związku mezojonowego.

Zagadnienie rzędowości wiązań chemicznych daje się dość dobrze rozwiązać metodą pomiaru wartości stałych sprzężenia J w jądrowym rezonansie magnetycznym (wartości tych stałych poprzez jedno wiązanie dość dobrze korelują z długością i rzędem wiązania chemicznego)^{96,97}.

W przypadku gdy mamy do czynienia z zahamowaną rotacją częściowo podwójnego wiązania chemicznego niezastąpione stają się pomiary temperaturowe widm dynamicznych NMR. Z pomiarów takich możemy uzyskać wartości bariery rotacji ΔG^\ddagger .

Metodami NMR daje się również rozwiązać zagadnienie rozkładu i stopnia separacji ładunków elektrycznych. Wykorzystuje się w tym celu pomiary szerokości połówkowej sygnałów NMR jąder "kwadropolowych" głównie ^{14}N i ^{17}O . Szerokość połówkowa sygnałów NMR jąder "kwadropolowych" zależy bowiem między innymi od wartości dodatniego ładunku elektrycznego zlokalizowanego wokół jądra (rozdz. 11.1).

Na podstawie analizy przesunięć chemicznych można natomiast ustalić miejsce lokalizacji ładunku ujemnego, gdyż wzrost jego gęstości wywołuje wzrost ekranowania danego jądra.

Związki mezojonowe ulegać mogą tautomerii walencyjnej oraz różnym przegrupowaniom (punkt 5.4.). Istotnym problemem staje się więc również możliwość identyfikacji poszczególnych tautomerów i produktów

przegrupowań oraz określenie które z badanych form dominują w roztworach badanych związków. Niezastąpione w tym przypadku okazują się techniki rezonansu magnetycznego jąder ^{15}N oraz w mniejszym stopniu ^{13}C .

Innym ważnym zagadnieniem było ustalenie miejsca protonowania podczas tworzenia soli związków mezojonowych. Najdogodniejszą metodą badawczą w tym przypadku są pomiary ^{15}N i ^{13}C NMR związków przed i po protonowaniu. Na podstawie znacznych różnic w położeniu sygnałów NMR atomów ulegających protonowaniu oraz obecności charakterystycznej stałej sprzężenia $^1J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$, można w sposób jednoznaczny ustalić miejsce protonowania.

Istotną częścią pracy było również porównanie danych eksperymentalnych z danymi dotyczącymi struktury i parametrów NMR uzyskanymi z obliczeń *ab initio* metodą GIAO.

Ostatnim celem pracy było stworzenie zbioru danych oraz dopracowanie technik NMR (eksperymentalnych i obliczeniowych) umożliwiających między innymi szybkie i bezbłędne rozróżnienie i identyfikację związków heteroaromatycznych (na przykładzie związków mezojonowych).

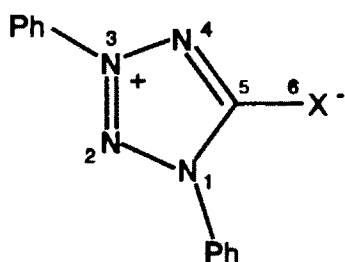
Wykonanie pracy wymagało dokonania syntezy związków badanych i modelowych, w tym wielu wcześniej nieznanymi oraz przeprowadzenia pomiarów i interpretacji widm ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O i ^{77}Se NMR. Przeprowadzone zostały również obliczenia *ab initio* stałych ekranowania NMR, geometrii cząsteczki, rzędowości wiązań, rozkładu ładunków i momentów dipolowych.

W celu wyznaczenia parametrów termodynamicznych procesu rotacji grupy egzocyklicznej, konieczne było stworzenie własnego oprogramowania komputerowego (na komputery zgodne z IBM PC) pozwalającego edytować widma NMR (program WBNMR) oraz symulować i dopasowywać do widm eksperymentalnych widma dynamiczne DNMR (program WBSIMP). Komercyjne programy komputerowe były trudno dostępne i nie dopasowane do istniejącej w naszej pracowni konfiguracji aparatury pomiarowej.

11. WYNIKI WŁASNE.

11.1 1,3-Difenylotetrazole.

W tabeli 3 zestawione są wyniki pomiarów ^{13}C , ^{14}N i ^{15}N NMR 1,3-difenylotetrazoli:

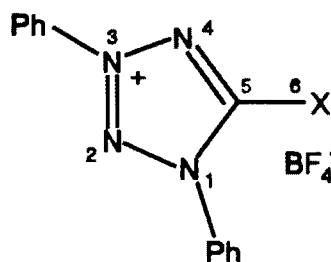


(149a) X = O;

(149c) X = S;

(149e) X = C(CN)₂;

(149f) X = C(CN)(COOEt).



(149b) X = OEt;

(149d) X = SEt;

(Schemat 36)

Przypisania sygnałów w widmach ^{15}N NMR dokonano na podstawie ogólnych reguł obowiązujących dla azoli⁹⁸. Reguły te można sprowadzić do trzech podstawowych zasad:

1. Atomy azotu typu pirolowego >N-R posiadają zakres przesunięć chemicznych w przedziale od -100 do -280 ppm.
2. Atomy azotu typu pirydynowego =N- posiadają zakres przesunięć chemicznych w przedziale od -60 do -145 ppm.
3. Atom azotu posiadający w swoim najbliższym sąsiedztwie inne atomy azotu posiada zakres przesunięć chemicznych przesunięty o około 50 ppm (na każdy sąsiadujący atom azotu) w kierunku wyższych częstotliwości w stosunku do identycznego atomu azotu posiadającego w swoim najbliższym sąsiedztwie jedynie atomy węgla⁹⁹.

Tabela 3: Parametry spektralne ^{15}N , ^{14}N , ^{13}C i ^1H NMR 1,3-difenylotetrazoli^a.

Nr.	Przesunięcia chemiczne ^{15}N NMR [ppm]. (Szerokości połówkowe sygnałów ^{14}N [Hz]).					Przesunięcia chemiczne ^{13}C i (^1H) NMR [ppm].		
	N-1	N-2	N-3	N-4	-CN	C-5	C-6	Inne
149a	-163,1 (1760)	-52,4 (2940)	-108,9 (360)	-121,4	-	158,8	-	-
149b	-158,4	-36,8	-103,4 (550)	-112,7	-	160,6 ^b	-	74,6 (5,0) $-\text{CH}_2-$ 14,0 (1,6) $-\text{CH}_3$
149c	-135,8	-34,9	-99,2 (1800)	-83,9	-	173,3	-	-
149d	-139,8	-26,8	-93,2 (3600)	-83,8	-	162,7 ^c	-	28,8 (3,6) $-\text{CH}_2-$ 14,2 (1,5) $-\text{CH}_3$
149e	-161,4	-34,7	-97,9 (1100)	-104,6	-114,8	160,9	24,8	117,1 $-\text{CN}$
149f	-158,1 (1200) ^f	-37,0 (1800) ^f	-97,5 ^d (1730) (650) ^f	-97,5 ^d	-116,6	159,9	47,6	165,1 ^e $>\text{C}=\text{O}$ 119,1 $-\text{CN}$ 58,2 (3,9) $-\text{CH}_2-$ 14,5 (1,1) $-\text{CH}_3$

^a Pomiary zarejestrowano w DMSO- d_6 używając nitrometanu (0 ppm) jako wzorca zewnętrznego w widmach ^{15}N i ^{14}N oraz sygnału rozpuszczalnika jako wzorca w widmach ^{13}C i ^1H (po przeliczeniu względem TMS).

^b Stała sprzężenia $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-^{13}\text{C})$ około 3 Hz (tryplet).

^c Stała sprzężenia $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-^{13}\text{C})$ około 6,3 Hz (tryplet).

^d W widmie ^{15}N obserwuje się nałożenie dwu sygnałów.

^e Stała sprzężenia $^3\text{J}(\text{}^1\text{H}-^{13}\text{C})$ około 3,6 Hz (tryplet).

^f Pomiary ^{14}N wykonane w acetonie- d_6 .

Zgodnie z powyższymi zasadami sygnał atomu azotu leżący przy najniższej częstotliwości $-163 \div -140$ ppm w widmach ^{15}N NMR związków (149a-149f) przypisany został atomom azotu N-1 (są to atomy typu pirolowego posiadające w najbliższym sąsiedztwie tylko jeden atom azotu N-2 (Schemat 36)). Przypisanie to dodatkowo potwierdzone zostało poprzez rejestrację widma ^{15}N NMR związku (149a) selektywnie znaczonego atomami ^{15}N w pozycji 1. W drodze analogicznego postępowania sygnał azotowy leżący przy najwyższej częstotliwości $-52 \div -26,8$ ppm przypisany został atomom azotu N-2 (atomy azotu typu pirydynowego sąsiadujące w cząsteczce z dwoma atomami azotu N-1 i N-3). Podobne wartości przesunięć chemicznych atomów N-2 były wcześniej obserwowane dla zbliżonych budową pochodnych 1,2,3,4-oksa i 1,2,3,4-tiatriazolu^{81,82,84}.

Powyższe trzy zasady nie są jednak wystarczające do pewnego przypisania sygnałów azotowych atomów N-3 i N-4. Należy się spodziewać zbliżonych wartości przesunięć chemicznych ^{15}N NMR obu atomów azotu (sygnał NMR pirolowego atomu azotu N-3 jest silnie przesunięty przez dwa sąsiadujące z nim atomy azotu N-2 i N-4 w kierunku wyższych częstotliwości, do zakresu typowego dla pirydynowych atomów azotu N-4). Rzeczywiście w widmach badanych tetrazoli obserwuje się dwa sygnały azotowe w zakresie od -93 do -121 ppm. Do ich prawidłowego przypisania wykorzystano następującą zasadę:

4. Szerokość połówkowa sygnałów NMR jąder kwadrupolowych (np. jąder ^{14}N) maleje wraz ze wzrostem wartości ładunku dodatniego zlokalizowanego wokół danego jądra¹⁰⁰.

Zasadę tę można w sposób ścisły opisać następującym równaniem:

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{T_q} = \left(\frac{eQ}{\hbar}\right)^2 \frac{3}{8} (eq_{\max}) \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \tau_c$$

gdzie: $\Delta \nu_{1/2}$ - szerokość połówkowa sygnału NMR jądra kwadrupolowego;

T_q - czas relaksacji kwadrupolowej; Q - elektryczny moment kwadrupolowy;

q_{\max} - maksymalna wartość gradientu pola elektrycznego.

η - parametr asymetryczności pola elektrycznego; τ_c - czas korelacji.

Jak łatwo się zorientować - analizując powyższe równanie - należy zachować dużą ostrożność w porównywaniu szerokości połówkowych sygnałów NMR, gdyż zależą one od wielu czynników. W praktyce należy przestrzegać następujących reguł:

- a) Aby zminimalizować wpływ różnicy gradientów pola elektrycznego wokół jądra, można porównywać ze sobą jedynie atomy o możliwie podobnej strukturze (np. o tej samej rzędowości) i zlokalizowane w podobnym otoczeniu.
- b) Aby zminimalizować wpływ różnicy czasów korelacji, można porównywać ze sobą jedynie sygnały NMR atomów znajdujących się w obrębie jednej cząsteczki w podobnych pozycjach przestrzennych. Pomiarów powinny być prowadzone w identycznych warunkach, a najlepiej rejestrować wszystkie sygnały w trakcie pojedynczego eksperymentu. Obostrzenia te związane są z tym, że czas korelacji jest miarą szybkości przestrzennego ruchu danego jądra, a więc zależy od szybkości rotacji cząsteczki. Rotacja cząsteczki jest funkcją jej rozmiarów i geometrii. Silnie zależy również od lepkości roztworu, która z kolei zależy od rodzaju rozpuszczalnika, temperatury i stężenia.

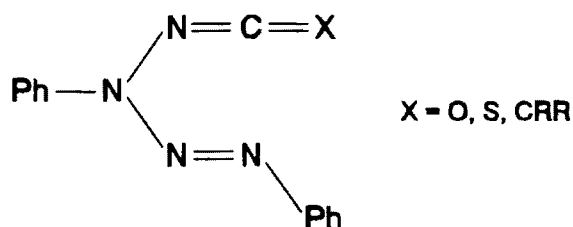
Wszystkie powyższe warunki zostały spełnione dla pomiarów ^{14}N NMR związków (149a-149f) (tabela 3). W zarejestrowanych widmach ^{14}N związków (149a) i (149f) obserwuje się dwa bardzo szerokie sygnały (~ 2000 Hz) w zakresie $-158 \div -163$ ppm i $-37 \div -52$ ppm oraz po jednym stosunkowo wąskim sygnale (~ 400 Hz) w zakresie $-97 \div -109$ ppm, natomiast w przypadku związków (149b-149e) zarejestrowany został tylko jeden sygnał ^{14}N w zakresie $-93 \div -104$ ppm. Pozostałe sygnały nie są obserwowane z powodu ich zbyt dużej szerokości.

Wąskie sygnały ^{14}N NMR znajdujące się w zakresie $-93 \div -109$ ppm przypisane zostały atomom azotu N-3, gdyż zgodnie z możliwymi do zaproponowania strukturami mezomerycznymi (Schemat 1) ładunek dodatni może być zlokalizowany na atomach N-3 i N-1, a nie na N-4. Odróżniono na tej podstawie (z dokładnością do pomijalnie małych efektów izotopowych $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$) sygnały ^{15}N atomów N-3 i N-4. W widmach ^{15}N NMR związków (5) i (6) obserwuje się jeszcze po jednym sygnale znajdującym się w zakresie -110

÷ -117 ppm, typowym dla egzocyklicznych grup nitrylowych^{38,84}.

W celu potwierdzenia prawidłowości przypisań sygnałów zarejestrowano widma ¹⁵N sprzężone z protonami. W widmach tych obserwuje się poszerzenie (około 2÷3 Hz) sygnałów przypisanych wcześniej atomom N-1 i N-3. Poszerzenie to wywołane jest obecnością niewielkiej stałej sprzężenia (1,5 ÷ 2,0 Hz) poprzez trzy wiązania z atomami wodorów w pozycji orto podstawników fenylowych.

Związki (149a), (149c), (149e) i (149f) oprócz typowej struktury mezojonowej mogą istnieć (przynajmniej teoretycznie) także w postaci niecyklicznego tautomeru (150):

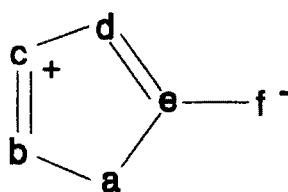


(150)

Tautomer ten posiada ugrupowanie azowe -N=N- o charakterystycznym przesunięciu chemicznym ¹⁵N NMR w zakresie od +150 do +100 ppm⁹⁰. Fakt że w badanych związkach (149a), (149c), (149e) i (149f) nie obserwuje się żadnych sygnałów azotowych w zbliżonym zakresie świadczy, że związki te w roztworach występują tylko w postaci cyklicznych tautomerów mezojonowych. Tezę tę potwierdza również fakt bardzo dużej zbieżności azotowych przesunięć chemicznych związków (149a) i (149b) oraz (149c) i (149d) (związki (149b) i (149d) są etylowymi pochodnymi odpowiednich związków mezojonowych wskutek czego mogą występować wyłącznie w formie cyklicznej). Podobieństwo widm NMR tych związków pozwala ponadto sądzić, że struktura elektronowa ich heteroaromatycznych pierścieni jest zbliżona. Można na tej podstawie przypuszczać, że ładunek ujemny zlokalizowany jest w przeważającej części w grupie egzocyklicznej. Tezę tę

potwierdza również fakt występowania w widmach ^{13}C NMR związków (149e) i (149f) sygnałów egzocyklicznych atomów węgla C-6 w nietypowym wysokopolowym zakresie ($45 \div 25$ ppm). Można to wytłumaczyć ekranującym wpływem dużego ładunku ujemnego zlokalizowanym na tych atomach. O obecności ładunku ujemnego w grupie egzocyklicznej świadczą również reakcje alkilowania związków (149a) i (149c) zachodzące zawsze na atomach grupy egzocyklicznej [związki (149b) i (149d)].

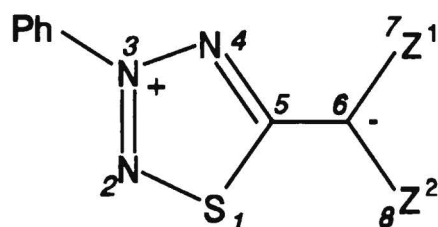
Na podstawie powyższych rozważań oraz dyskusji o wpływie lokalizacji ładunku dodatniego na szerokości połówkowe sygnałów ^{14}N NMR dla badanych tetrazoli (149a), (149c), (149e) i (149f) można zaproponować jako najbardziej prawdopodobną strukturę typu (6a):



(6a)

11.2 3-Fenylo-1-tia-2,3,4-triazole.

Wyniki pomiarów azotowych 1-tia-2,3,4-triazoli (151a-151i) zestawione są w tabeli 4 (wszystkie pomiary wykonano w CDCl_3).



- (151a) - $Z^1 = Z^2 = \text{CN}$;
- (151b) - $Z^1 = \text{CN}$; $Z^2 = \text{CO}_2\text{Et}$;
- (151c) - $Z^1, Z^2 = -\text{CO}_2\text{C}(\text{Me})_2\text{CO}_2-$;
- (151d) - $Z^1 = Z^2 = \text{CO}_2\text{Et}$;
- (151e) - $Z^1 = \text{COMe}$; $Z^2 = \text{CO}_2\text{Et}$;
- (151f) - $Z^1 = Z^2 = \text{COMe}$;
- (151g) - $Z^1 = \text{COMe}$; $Z^2 = \text{COPh}$;
- (151h) - $Z^1 = Z^2 = \text{COPh}$;
- (151i) - $Z^1 = \text{COMe}$; $Z^2 = \text{CONHPh}$;

Sygnaly NMR atomu N-3 w widmach ^{15}N NMR przypisano w oparciu o pomiary wykonane techniką INEPT. W widmach tych optymalizowanych na stałą sprzężenia 2 Hz obserwuje się sygnały pochodzące tylko od atomów N-3 sprzęgających się z protonami orto grup N-fenyłowych (-71 ÷ -82 ppm). Jednocześnie w widmach ^{14}N NMR obserwuje się stosunkowo wąskie sygnały NMR o tym samym przesunięciu chemicznym, co potwierdza tezę, że ładunek dodatni w 1-tia-2,3,4-triazolach zlokalizowany jest na atomie N-3^{81,84}. Atomowi N-4 przypisano sygnały leżące w widmach ^{15}N w zakresie -80 ÷ -87 ppm, natomiast atomowi N-2 sygnały z zakresu -31 ÷ -50 ppm. Obu przypisań dokonano na podstawie analogii z wcześniej opisanymi pochodnymi

1-tia-2,3,4-triazoli^{81,84}. Pozostałe sygnały w widmach azotowych przypisano atomom azotu z grup egzocyklicznych na podstawie charakterystycznych wartości przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia (-CN δ = -116 ÷ -120 ppm; -CONH- δ = -257 ppm, $^1J(\text{NH})$ = 88 Hz).

Tabela 4: Dane spektralne ^{15}N i ^{14}N NMR pochodnych 1-tia-2,3,4-triazolu^a.

Nr.	Przesunięcia chemiczne ^{15}N NMR [ppm]. (Szerokości w połowie wysokości sygnałów ^{14}N NMR [Hz]) {Stale sprzężenia $J(\text{NH})$ z protonami orto grup N-fenylowych [Hz]}			
	N-2	N-3	N-4	Inne
151a	-50,6	-70,9 (~700) $\{^3J\ 2,1\}$	-81,6	<u>CN</u> : -116,6; -110,5
151b	-39,9	-76,9 (287) $\{^3J\ 2,0\}$	-85,9	<u>CN</u> : -119,6
151c	-38,3	-78,2 (368) $\{^3J\ 2,1\}$	-81,1	-
151d	-40,3	-78,2 (420) $\{^3J\ 2,1\}$	-83,3	-
151e	-32,1	-80,9 (377) $\{^3J\ 2,2\}$	-78,2 $\{^4J\ 1,5\}$	-
151f	-31,3	-82,8 (217) $\{^3J\ 2,3\}$	-83,2 $\{^4J\ 1,3\}$	-
151g	-37,1	-82,3 (430) $\{^3J\ 2,0\}$	-81,5	-
151h	-35,9	-80,6 (452) $\{^3J\ 2,0\}$	-80,0	-
151i	-31,2	-82,1 (334) $\{^3J\ 2,6\}$	-87,4 $\{^4J\ 1,5\}$	<u>CONH</u> : -257,6 $\{^1J\ 88,6\}$ ^b

^a Pomiary zarejestrowano w CDCl_3 , używając nitrometanu (0 ppm) jako wzorca zewnętrznego.

^b Stała sprzężenia $^1J(\text{NH})$ w grupie amidowej.

W tabeli 5 umieszczone są wartości przesunięć chemicznych związków 151a, 151b i 151d zarejestrowane w roztworze DMSO-d₆ (dane zaczerpnięte z literatury⁸⁴). Na atomach N-1 i N-2 obserwuje się dość duży efekt rozpuszczalnikowy sięgający 10 ppm. Efekt ten wywołany jest prawdopodobnie wysoce polarną naturą związków mezojonowych.

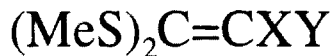
Tabela 5: Dane spektralne ¹⁵N NMR pochodnych 1-tia-2,3,4-triazolu rejestrowane w roztworze DMSO-d₆.

Związek	Przesunięcia chemiczne ¹⁵ N NMR [ppm].			
	N-2	N-3	N-4	-CN
151a	-39,3	-70,4	-78,6	-113,4; -108,1
151b	-34,8	-75,0	-83,4	-113,9
151d	-40,2	-77,5	-97,6	-

Przypisania sygnałów ¹³C i ¹H NMR (tabela 6) dokonano na podstawie charakterystycznych wartości przesunięć chemicznych oraz analizy sprzężeń homo- i heteroatomowych. Na uwagę zasługuje silna zmienność przesunięcia chemicznego sygnału węgla C-6 w zależności od podstawników Z¹, Z², od 40 ppm dla Z¹,Z² = -CN do 108 ppm dla Z¹,Z² = COMe. Zmienność ta wywołana jest najprawdopodobniej dużymi różnicami w gęstości ładunku ujemnego zlokalizowanym na egzocyklicznym atomie węgla C-6. Wartości przesunięcia chemicznego węgla C-5 zmieniają się natomiast bardzo niewiele i leżą w charakterystycznym zakresie dla cyklicznej mezojonowej struktury (175 ÷ 182 ppm). Są dzięki temu dobrym identyfikatorem struktury mezojonowej.

Wykorzystując technikę INADEQUATE zarejestrowano stałe sprzężenia ¹J(¹³C-¹³C) pomiędzy atomami węgla C-5 i C-6 oraz pomiędzy pozostałymi atomami węgla w grupie egzocyklicznej (tabela 7). Duża wartość stałej sprzężenia ¹J(C5-C6) (od 93 do 75 Hz) wskazuje na podwójny charakter wiązania pomiędzy atomem C-5 z pierścienia mezojonowego i atomem C-6

grupy egzocyklicznej. Potwierdzeniem tej tezy są zbliżone wartości stałych sprzężenia w związkach modelowych (152a-152b) poprzez typowo podwójne wiązanie (od 83 do 78 Hz) (Tabela 8).



(152a) X = Y = CN

(152b) X = CN; Y=CO₂Et

(152c) X = Y = CO₂Et

Tabela 6: Dane spektralne ¹H i ¹³C NMR pochodnych 1-tia-2,3,4-triazolu^a.

Nr.	Przesunięcia chemiczne ¹³ C NMR [ppm]. (Przesunięcia chemiczne ¹ H NMR [ppm]).					
	C-5	C-6	>C=O	-CN	-CH ₂ -	-CH ₃
151a	182,0	40,8	-	116,7 114,1	-	-
151b	177,9	65,4	169,5	115,2	61,8 (4,371)	14,3 (1,393)
151c	176,1	80,1	167,5 158,1	-	61,0 (4,395) 59,2 (4,367)	26,3 (1,787)
151d	177,1	85,3	170,3 163,1	-	59,3 (4,421)	14,0 (1,430) 14,0 (1,415)
151e	174,6	98,1	191,2 164,1	-	-	25,5 (2,715) 14,2 (1,479)
151f	175,4	108,3	192,6 192,3	-	-	31,9 (2,848) 26,4 (2,726)
151g	174,4	106,8	192,0 191,1	-	-	24,8 (2,612)
151h	175,1	106,2	192,6 186,5	-	-	-
151i	176,7	96,7	192,4 167,0	-	-	31,7 (2,850)

^a Pomiary zarejestrowano w CDCl₃ z użyciem TMS jako wzorca.

Tabela 7: Stałe sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ NMR w pochodnych 1-tia-2,3,4-triazolu^a, oraz bariery rotacji i długości wiązań C5-C6.

Nr.	Wartości stałych sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ [Hz].				ΔG^* [kJ/mol]	Długość wiązania ^c C-5,C-6 [Å]
	C-5,C-6	C-6,C-7	C-6,C-8	CO-Me		
151a	92,7	97,2	99,1	-	70±6	1,402 ¹⁰¹
151b	89,2 (89,1) ^b	94,2	88,8	-	-	1,398 ¹⁰¹
151c	83,1	74,4	80,9	-	74±3	-
151d	82,0	83,0	86,2	-	75±5	-
151e	78,6 (78,7) ^b	62,6 (62,3) ^b	82,9 (82,8) ^b	44,5	-	-
151f	75,1	60,2	60,5	44,3; 42,6	91±4	-
151g	75,6	60,4	62,2	44,1	-	-
151h	75,6	61,3	63,7	-	89±7	1,395
151i	82,6	-	-	-	-	-

^a Pomiary zarejestrowano w CDCl_3 z dodatkiem 2% $\text{Cr}(\text{Acac})_3$ dla skrócenia czasów relaksacji atomów węgla czwartorzędowego.

^b Pomiary zarejestrowano bez dodatku $\text{Cr}(\text{Acac})_3$.

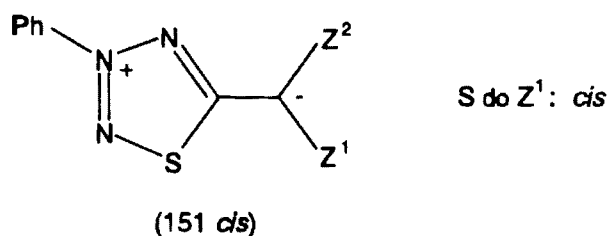
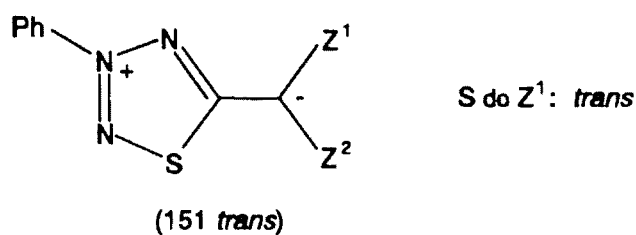
^c Długości wiązań wyznaczone z pomiarów X-ray.

Tabela 8: Stałe sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ NMR w związkach modelowych posiadających podwójne wiązanie $\text{C}=\text{C}$.

Nr.	Wartości stałych sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ [Hz].		
	$>\text{C}=\text{C}<$	C-CN	C-CO ₂ Et
152a	83,3	94,9	-
152b	79,0	88,3	83,1
152c	78,4	-	80,0

Wszystkie powyższe dane eksperymentalne ^1H , ^{13}C , ^{14}N i ^{15}N NMR potwierdzają cykliczną mezojonową strukturę pochodnych 1-tia-2,3,4-triazolu z węglową grupą egzocykliczną.

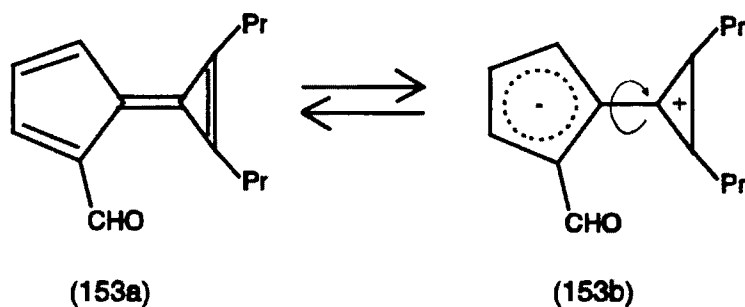
W widmach ^1H , ^{13}C i ^{15}N NMR w temperaturze pokojowej w związkach z symetryczną grupą egzocykliczną (151a, 151c, 151d, 151f i 151h) obserwuje się różnicowanie przesunięć chemicznych podstawników Z^1 i Z^2 (tabela 5 i 6) oraz różnicowanie stałych sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ pomiędzy atomem węgla C-6, a atomem węgla w grupie Z^1 lub Z^2 (tabela 7). Efekty te wywołane są nierównocnością pozycji *cis* i *trans* względem atomu siarki S-1. Z tych samych powodów dla związków z niesymetrycznymi grupami egzocyklicznymi należy spodziewać się istnienia dwu konformerów rotacyjnych (Schemat 37). W praktyce w widmach NMR obserwowalny jest jednak tylko jeden uprzywilejowany energetycznie izomer.



(Schemat 37)

W podwyższonych temperaturach obserwuje się w widmach NMR związków (151a, 151c, 151d, 151f i 151h) typowe efekty dynamiczne. prowadzące do uśrednienia odpowiednich par sygnałów w skutek szybkiej rotacji grupy egzocyklicznej wokół wiązania C5-C6. Opierając się na zarejestrowanych w kilkunastu różnych temperaturach (od 20 do 170 °C)

widmach dynamicznych ^1H i ^{13}C NMR, policzono wartości swobodnej energii aktywacji ΔG^\ddagger procesu rotacji grupy egzocyklicznej (tabela 7). Wartości ΔG^\ddagger mieszczą się w przedziale $70 \div 90$ kJ/mol, charakterystycznym dla procesu zahamowanej rotacji wokół częściowo podwójnego wiązania, np. pochodna kallicenu¹⁰² posiada barierę rotacji $\Delta G^\ddagger = 84$ kJ/mol (Schemat 38).



(Schemat 38)

Wartości ΔG^\ddagger rosną dość regularnie przechodząc od związku (151a) do (151h) w kierunku przeciwnym zmieniają się długości wiązania C5-C6 (tabela 7). Można na tej podstawie domniemywać, że również rzędowość wiązania egzocyklicznego rośnie proporcjonalnie od związku (151a) do (151h).

Jednocześnie interesujące jest, że kierunek zmian wartości stałej sprzężenia $^1\text{J}(\text{C5-C6})$ jest przeciwny do przewidywanego równaniem Freia-Bernsteina¹⁰³, wiążącym wartość stałej sprzężenia $^1\text{J}(\text{C,C})$ z rzędowością wiązania (poprzez stopień hybrydyzacji S atomów węgla):

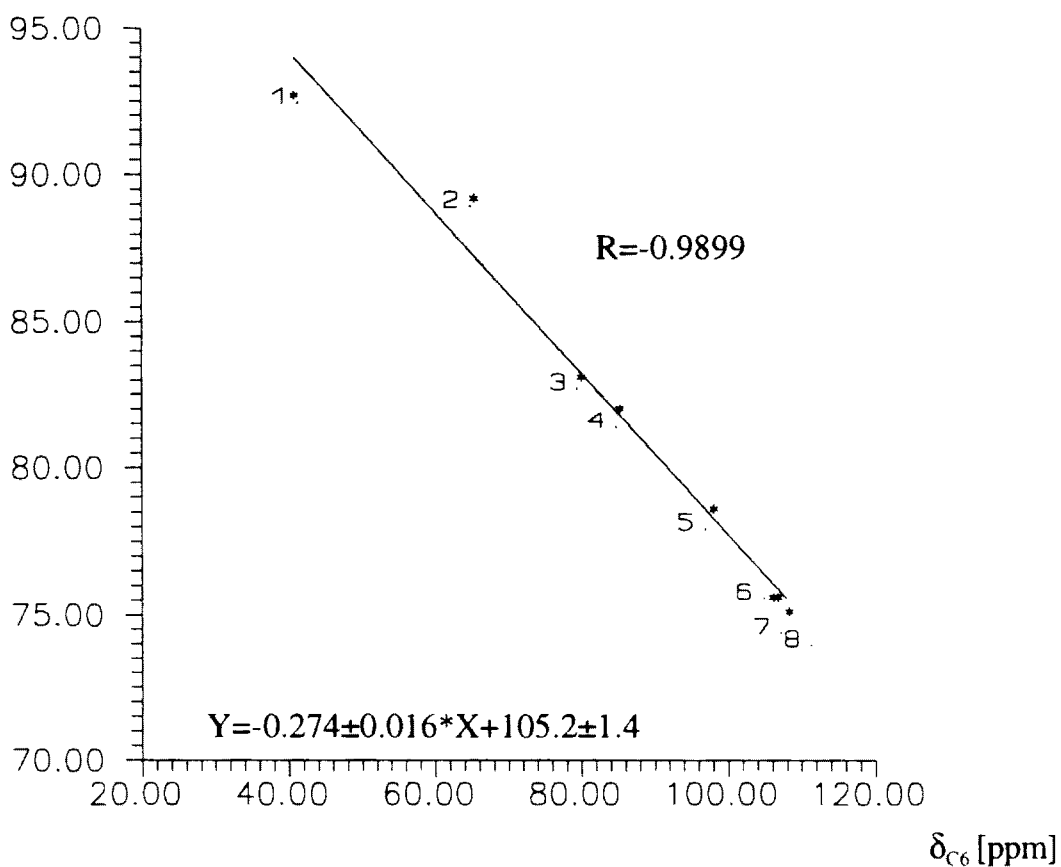
$$^1\text{J}(\text{C}_A, \text{C}_B) = 575,5 S_A S_B - 3,44$$

gdzie: S_A, S_B są charakterami S zhybryzowanych orbitali węglowych tworzących wiązanie.

Obserwuje się spadek wartości stałych sprzężenia $^1\text{J}(\text{C5-C6})$ ze wzrostem bariery rotacji wokół wiązania C5-C6, a zatem wzrostem jego rzędowości. Fakt ten można wytłumaczyć silnym wpływem zmian wartości elektroujemności podstawników na wartość stałej sprzężenia¹⁰⁴. Tezę tę potwierdza fakt dobrej korelacji ($R=-0,9899$) stałej sprzężenia $^1\text{J}(\text{C5-C6})$ z przesunięciem chemicznym

węgla C-6 (Schemat 39). Przesunięcie chemiczne tego węgla silnie zależy od gęstości ładunku ujemnego na nim zlokalizowanego, a więc pośrednio także od elektroujemności podstawników Z^1 i Z^2 .

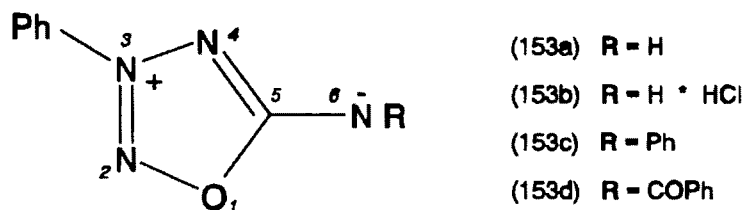
$^1J(C5-C6)$ [Hz]



(Schemat 39)

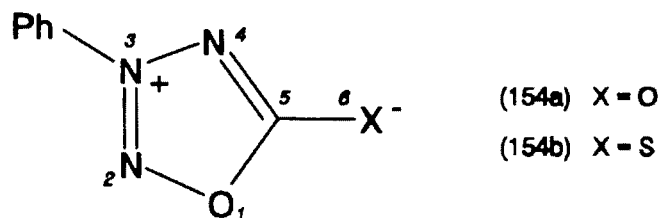
11.3 3-Fenylo-1-oksa-2,3,4-triazole.

Proste oksatriazole z atomem tlenu lub siarki w grupie egzocyklicznej były już wcześniej (w zespole prof. Stefaniaka) przedmiotem intensywnych badań strukturalnych z wszechstronnym użyciem metod NMR (rozdz. 9). Przedmiotem poniższych studiów są dotąd niebadane metodami NMR oksatriazole z rozbudowanymi grupami egzocyklicznymi zawierającymi w pozycji 6 atom azotu (Schemat 40):



(Schemat 40)

W tabeli 9 zawarte są dane uzyskane z pomiarów ^{14}N i ^{15}N NMR. Przypisanie sygnałów w widmach azotowych odpowiednim atomom azotu dokonano na podstawie porównania przesunięć chemicznych sygnałów w widmach związków z opublikowanymi danymi dla wcześniej badanych oksatriazoli (154a) i (154b) (Schemat 41)^{81,82}.



(Schemat 41)

Porównanie takie było możliwe dzięki temu, że wszystkie oksatriazole posiadają sygnały azotowe w dobrze zdefiniowanych i znacznie od siebie

oddalonych zakresach spektralnych. Ponadto sygnały NMR azotowych grup egzocyklicznych znajdują się w typowych położeniach dla analogicznych ugrupowań w wcześniej badanych związkach mezojonowych^{18,40,91}. Fakt że w widmach ¹⁴N NMR badanych związków obserwuje się zwykle tylko jeden sygnał odpowiadający swym przesunięciem chemicznym sygnałowi ¹⁵N przypisanemu atomowi azotu N-3 (z dodatnim ładunkiem) jest potwierdzeniem poprawności przypisań sygnałów w widmach ¹⁵N NMR (szerokość połówkowa sygnałów ¹⁴N NMR maleje gdy na danym jądrze zlokalizowany jest ładunek dodatni (rozd. 11.1)). Dla dodatkowego potwierdzenie przypisań dokonano syntezy i pomiarów NMR związku (153c) wzbogaconego w izotop ¹⁵N w pozycji N-2, dzięki czemu w widmach ¹⁵N zaobserwowano bardzo znaczny wzrost intensywności sygnału NMR atomu azotu N-2.

Tabela 9: Dane spektralne ¹⁴N i ¹⁵N NMR dla 1-oksa-2,3,4-triazoli^a.

Związek (gr. egzocykliczna)	Przesunięcia chemiczne ¹⁵ N NMR [ppm] (Szerokości sygnałów ¹⁴ N NMR [Hz])			
	N-2	N-3	N-4	Inne
153a (NH ⁻)	-17 ^b (900)	-71 ^b (40)	-145 ^b (640)	-242 ^b (540)
153b (NH ₂ Cl ⁻)	-4,4	-69,7 (640)	-139,3	-296,5
153c (N ⁻ Ph)	-18,2	-72,4 (450)	-143,3	-210,0
153d (N ⁻ COPh)	-8,6	-71,0 (430)	-133,0	-210,8
154a (O ⁻) ^c	-8,8 (905)	-71,6 (50)	-154,8 (865)	-
154b (S ⁻) ^c	12,9 (1200)	-64,5 (70)	-107,5 (1200)	-

^a Pomiar wykonano w DMSO-d₆ (zw. 153b-153d) i w acetonie-d₆ (zw. 153a, 154a i 154b).

^b Dane uzyskane z widm ¹⁴N NMR.

^c Dane literaturowe⁸²

Tabela 10: Dane spektralne ^1H i ^{13}C NMR dla 1-oksa-2,3,4-triazoli^a.

Związek (gr. egzocykliczna)	Przesunięcia chemiczne ^{13}C NMR [ppm] (Przesunięcia chemiczne ^1H NMR [ppm])					
	C-5	1'	2'	3'	4'	Inne
153a (NH ⁻)	167,2	134,2	121,3 (8,04)	130,2 (7,70)	133,4 (7,78)	- (7,1)
153b (NH ₂ Cl ⁻)	172,0	133,0	122,7 (8,17)	131,3 (7,78)	135,9 (7,88)	-
153c (N ⁻ Ph)	162,4	134,0	121,6 (8,11)	130,3 (7,73)	133,8 (7,80)	C1'' 145,1 C2'' 122,9 (7,27) C3'' 128,9 (7,33) C4'' 122,5 (7,03)
153d (N ⁻ COPh)	171,2	133,8	122,0 (8,19)	130,4 (7,78)	134,3 (7,85)	CO 172,5 C1'' 136,3 C2'' 129,1 (8,15) C3'' 128,2 (7,49) C4'' 132,1 (7,57)
154a (O ⁻) ^b	166,2	139,9	122,0 (7,49)	131,5 (7,76)	134,5 (7,82)	-
154b (S ⁻) ^b	193,4	131,2	122,5 (8,18)	131,2 (7,79)	135,1 (7,86)	-

^a Pomiar wykonano w DMSO-d₆.

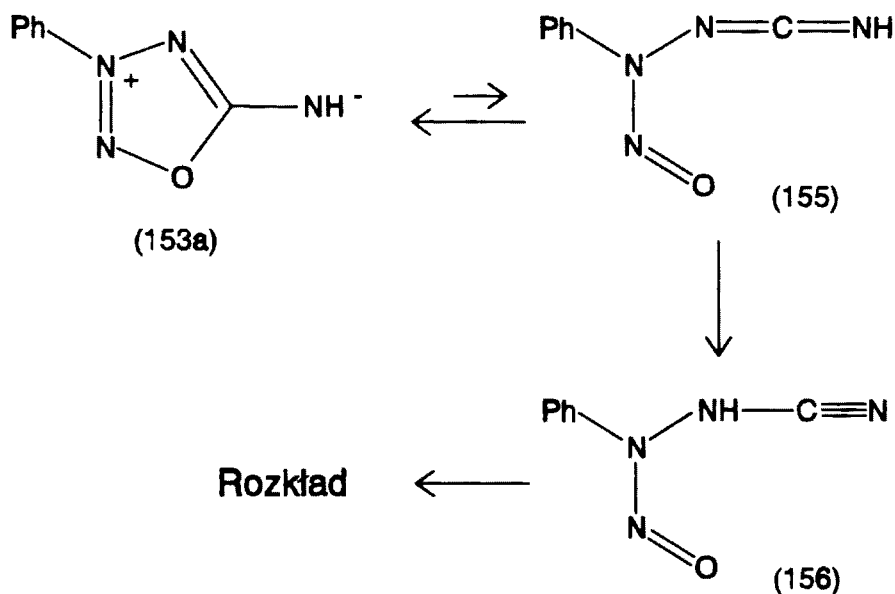
^b Dane literaturowe⁸²

Tabela 10 zawiera rezultaty pomiarów ^1H i ^{13}C NMR. Podobnie jak w przypadku wcześniej badanych oksatriazoli (154a) i (154b) sygnał w widmach ^{13}C NMR leżący przy najwyższej częstotliwości przypisany został atomowi C-5. Jedynym wyjątkiem jest związek (153d), który posiada sygnał ^{13}C węgla grupy karbonylowej przy nieco wyższej częstotliwości niż sygnał atomu C-5. Poprawność tych przypisań potwierdzona została rejestracją widm węglowych sprzężonych z protonami. W widmach tych jedynie sygnały atomów C-5 charakteryzują się brakiem stałej sprzężenia. Przypisanie sygnałów fenyłowych atomów węgla i wodoru dokonano na podstawie analizy sprzężeń oraz porównań ze związkami (154a) i (154b).

Związek (153a) jest trwały w stanie stałym, jednak po rozpuszczeniu ulega rozkładowi w ciągu kilkudziesięciu minut. Dlatego też nie udało się zarejestrować widm ^{15}N NMR dla tego związku, a uzyskane dane azotowe pochodzą jedynie z widm ^{14}N NMR nie wymagających długotrwałej rejestracji.

Na podstawie zgromadzonych danych (tabele 9 i 10) można stwierdzić, że wszystkie badane związki posiadają cykliczną mezojonową strukturę z ładunkiem dodatnim zlokalizowanym na atomie azotu N-3. Związek (153b) jest protonowaną pochodną związku (153a). Porównując ich azotowe przesunięcia chemiczne można jednoznacznie stwierdzić, że protonowaniu ulega wyłącznie egzocykliczny atom azotu N-6. Brak istotnych różnic w przesunięciach chemicznych pozostałych atomów azotu stanowi istotną przesłankę, że ładunek ujemny w badanych związkach mezojonowych (153a), (153c) i (153d) jest zlokalizowany w przeważającej części na egzocyklicznym atomie azotu N-6.

Związek (153a) ulega w roztworze prawdopodobnie izomeryzacji (poprzez niecykliczny tautomer (155)) do nietrwalej nitryloaminy (156) (Schemat 42). Tego typu izomeryzacja była już wcześniej obserwowana w izosydnonach z niepodstawioną aminową grupą egzocykliczną (rozdz. 5.4).



(Schemat 42)

11.4 N-[1-metylo-5-(3-tia-1,2,4-triazolio)] anilid.

Dane eksperymentalne uzyskane z pomiarów ^1H , ^{13}C , ^{14}N i ^{15}N NMR badanego triazolu (157) zawarte są w tabeli 11.

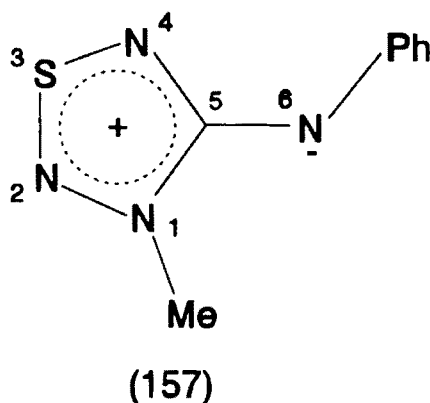


Tabela 11: Dane spektralne ^1H , ^{13}C , ^{14}N i ^{15}N NMR dla N-[1-metylo-5-(3-tia-1,2,4-triazolio)] anilidu^a.

Atom	Przesunięcie Chemiczne [ppm]	Szerokość w połowie wysokości ^{14}N [Hz]	Stałe sprzężenia [Hz]
N-1	-156,2	400	$^2J_{\text{NH}}$ 2,0
N-2	-10,1	1200	$^3J_{\text{NH}}$ 2,4
N-4	-162,1	600	-
C-5	161,2	-	-
N-6	-214,6	800	-
CH_3	39,5	-	$^1J_{\text{CH}}$ 143,6
CH_3	3,90	-	-

^a Pomiar wykonano w CDCl_3 .

Przypisanie sygnałów ^{15}N NMR dokonano na podstawie analizy wartości przesunięć chemicznych i sprzężeń obserwowanych w nieodsprężonym od

protonów widmie ^{15}N NMR. W widmie tym sygnały o przesunięciach chemicznych -156,2 ppm i -10,1 ppm występują w postaci kwartetów ze stałą sprzężenia odpowiednio 2,0 Hz i 2,4 Hz, pochodzącą od protonów grupy metylowej w pozycji 1. Sygnały te przypisane zostały atomom N-1 i N-2, przy czym sygnał leżący przy niższej częstotliwości o przesunięciu chemicznym -156,2 ppm przypisany został atomowi azotu N-1 (atom azotu typu pirolowego), natomiast sygnał leżący przy najwyższej częstotliwości (-10,1 ppm) przypisany został atomowi azotu N-2 (atom azotu typu pirydynowego). Atom azotu leżący przy najniższej częstotliwości w widmie ^{15}N NMR (-214,6 ppm) przypisany został egzocyklicznemu atomowi azotu N-6, przez analogię do przesunięcia chemicznego egzocyklicznego atomu azotu w oksatriazolach (tabela 9). Pozostały sygnał o przesunięciu chemicznym -162,1 ppm przypisany został atomowi N-4.

Sygnały w widmach ^{13}C i ^1H NMR przypisane zostały na podstawie ich charakterystycznych wartości przesunięć chemicznych. Na uwagę zasługuje wartość przesunięcia chemicznego węgla C-5 (161,2 ppm), charakterystyczna dla cyklicznej formy mezojonowej z azotową grupą egzocykliczną (tabela 10).

W celu określenia lokalizacji ładunków w cząsteczce zarejestrowano widma ^{14}N NMR. W widmach tych najwęższym obserwowanym sygnałem jest sygnał pochodzący od atomu N-1. Można na tej podstawie przewidywać, że ładunek dodatni zlokalizowany jest na tym atomie azotu.

W tabeli 12 i 13 zestawiono rezultaty obliczeń *ab initio* metodą GIAO dla związku analogicznego z badanym metodami NMR, w którym zastąpiono podstawnik metylowy i fenyłowy atomami wodoru. Również ze względu na potrzebną moc obliczeniową nie uwzględniono korelacji elektronowej. Z tego też względu obliczone wartości azotowych przesunięć chemicznych należało przemnożyć przez eksperymentalnie wyznaczony czynnik odpowiedzialny za korelację elektronową, czynnik ten dla związków mezojonowych wynosi $0,6^{92.105}$.

W obliczeniach uwzględniono możliwość występowania badanego związku w dwu możliwych izomerach rotacyjnych (Schemat 43), dla których policzono

Tabela 13: Długości i rzędy wiązań policzone metodą SCF dla izomeru *cis* i *trans*.

Wiązanie	Długości wiązań [Å] ^a		Rząd wiązania	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
N1-N2	1,305	1,287	1,51	1,57
N1-C5	1,415	1,413	1,32	1,30
N2-S3	1,547	1,557	1,59	1,56
S3-N4	1,553	1,569	1,51	1,47
N4-C5	1,367	1,360	1,49	1,52
C5-N6	1,257	1,257	1,96	1,95

^a Kąt wiązania N1-C5-N6 wynosi 126,5° dla izomeru *cis* i 119,4° dla *trans*.

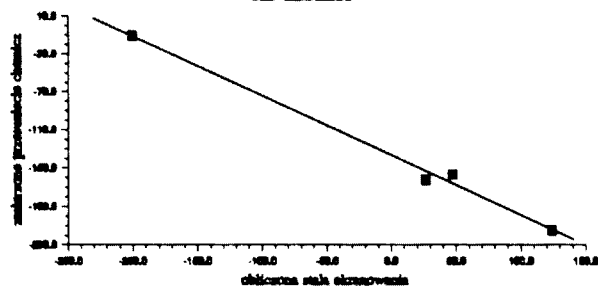
Obliczone długości wiązań niewiele się różnią w izomerach *cis* i *trans*, obserwowana jest natomiast duża różnica w wartości kąta N1-C5-N6. Obserwowana jest różnica w wartości energii elektronowej między oboma izomerami (izomer *trans* posiada ją mniejszą o około 6,24 kcal/mol).

Na tej podstawie oraz obserwowanej lepszej korelacji dla izomeru *trans* obliczonej stałej ekranowania z wyznaczonym eksperymentalnie przesunięciem chemicznym (Schemat 44), można sądzić że w roztworze dominuje izomer *trans*.

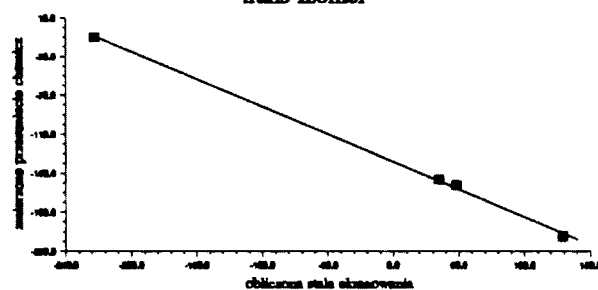
Obliczone rzędy wiązań są podobne do wyznaczonych wcześniej metodą rentgenograficzną dla innych związków mezojonowych^{56,61,63}. Potwierdza się również częściowo podwójny charakter wiązania egzocyklicznego C5-N6.

Otrzymany z obliczeń rozkład ładunku wskazuje, że ładunek dodatni zlokalizowany jest w głównej mierze na atomie S-3 oraz w mniejszej części na atomach C-5 i N-1. Ładunek ujemny zlokalizowany jest natomiast głównie na atomach N-4 i N-6 oraz w małym stopniu na N-2. Obliczony rozkład ładunku dość dobrze pokrywa się z rozkładem wyznaczonym metodami NMR.

cis izomer

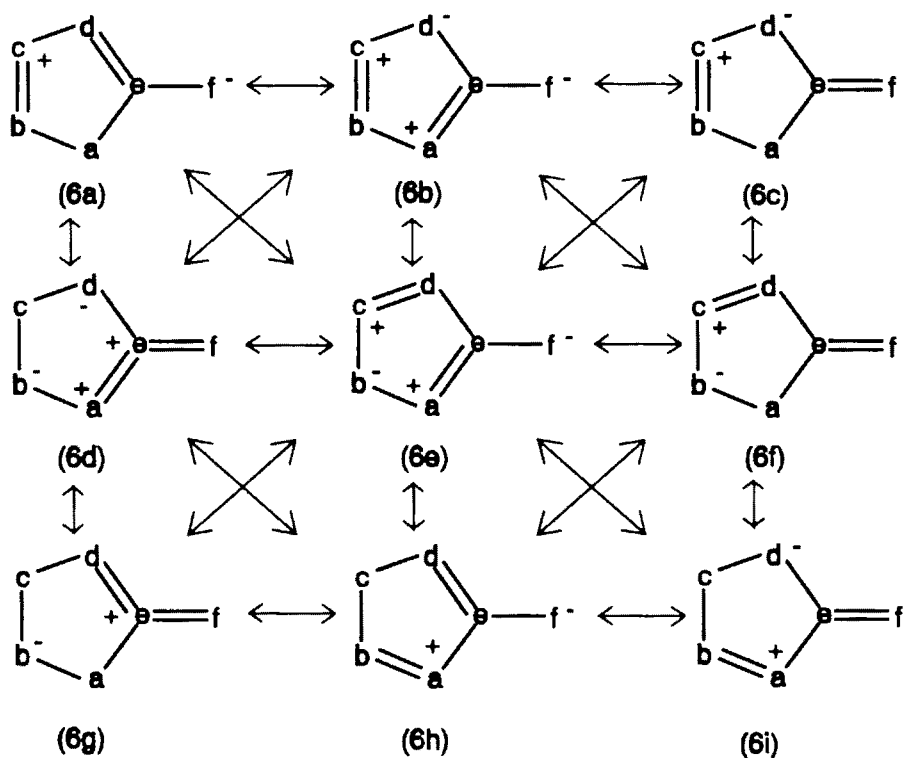


trans izomer



(Schemat 44)

Z przytoczonych faktów eksperymentalnych i obliczeniowych wynika, że badanego tiatriazolu nie da się w sposób zadawalający opisać pojedynczą strukturą rezonansową. Prawdopodobnie największy wkład mają struktury typu: (6a), (6c), (6f) i (6g) oraz w mniejszym stopniu pozostałe ze Schematu 1.

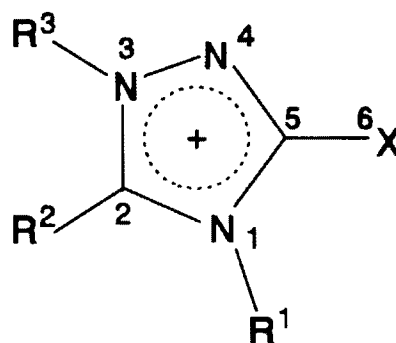


(schemat 1)

11.5 1,3,4-Triazole.

Przesunięcia chemiczne i inne dane spektralne ^{14}N i ^{15}N NMR 1,3,4-triazoli (Schemat 45) zestawione zostały w tabeli 14.

	R_1	R_2	R_3	X
158	Ph	H	Ph	N^-Ph
159a	Ph	Ph	Ph	S^-
159b	CH_3	Ph	Ph	S^-
159c	Ph	CH_3	Ph	S^-
159d	Ph	Ph	CH_3	S^-
159e	CH_3	Ph	CH_3	S^-
159f	Ph	CH_3	CH_3	S^-
159g	CH_3	CH_3	CH_3	S^-
160a	Ph	Ph	CH_3	Se^-
160b	Ph	CH_3	CH_3	Se^-
161	Ph	CH_3	CH_3	SeI_2^-
162a	Ph	Ph	Ph	$\text{C}^-(\text{CN})_2$
162b	Ph	Ph	Ph	$\text{C}^-(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$
163	Ph	H	Ph	$\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph} \cdot \text{I}^-$
164a	Ph	Ph	Ph	$\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$
164b	CH_3	Ph	Ph	$\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$
164c	Ph	Ph	CH_3	$\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$
164d	CH_3	Ph	CH_3	$\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$
164e	Ph	CH_3	CH_3	$\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$
164f	CH_3	CH_3	CH_3	$\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$
165a	Ph	Ph	CH_3	$\text{SeCH}_3 \cdot \text{I}^-$
165b	Ph	CH_3	CH_3	$\text{SeCH}_3 \cdot \text{I}^-$



(Schemat 45)

Przypisania sygnałów w widmach ^{15}N NMR odpowiednim atomom azotu dokonano opierając się na zasadzie, że sygnał NMR atomu azotu typu "pirolowego" jest położony przy niższej częstotliwości niż sygnał atomu azotu typu "pirydynowego" (rozd. 11.1). Na tej podstawie sygnały w widmach ^{15}N NMR leżące przy najwyższej częstotliwości przypisano atomowi azotu N-4 (typu pirydynowego). Z pozostałych dwu atomów azotu N-1 i N-3 (typu pirolowego) atom N-3 będzie leżał przy nieco wyższej częstotliwości, na

Tabela 14: Parametry spektralne ^{14}N i ^{15}N NMR 1,3,4-triazoli^a.

Związek	Przesunięcia chemiczne ^{15}N NMR [ppm]. (Szerokości w połowie wysokości sygnałów ^{14}N NMR [Hz]) (Stałe sprzężenia J(NH) [Hz])			
	N-1	N-3	N-4	Inne
158 $-\text{N}^-\text{Ph}$	-210,5 -209,4 ^b	-170,9 -165,7 ^b	-155,8 -139,6 ^b	-235,7 -298,7 ^b
159a $-\text{S}^-$	-182,5	-164,1 {3,1} ^c	-102,5	-
159b $-\text{S}^-$	-200,9 {1,7} ^c	-165,6 {3,2} ^c	-100,9	-
159c $-\text{S}^-$	-183,2	-165,5 {2,0} ^c	-105,0	-
159d $-\text{S}^-$	-186,0 (1700)	-176,6 {2,1} ^c	-102,5 {1,8} ^d	-
159e $-\text{S}^-$	-205,0 (1800) {1,7} ^c	-178,7 {2,1} ^c	-100,8 {1,9} ^d	-
159f $-\text{S}^-$	-186,3 (1800) -191,2 ^b	-179,1 -170,5 ^b	-104,3 {1,8} ^d -96,6 ^b	-
159g $-\text{S}^-$	-205,3 {1,9} ^c	-181,3	-103,0 {1,8} ^d	-
160a $-\text{Se}^-$	-180,9	-171,3 {2,3} ^c	-92,9 {2,0} ^d	-
160b $-\text{Se}^-$	-181,3 (600) {1,6} ^c	-173,7 {2,2} ^c	-94,5 {1,9} ^d	-
161 $-\text{SeI}_2^-$	-184,3 {1,7} ^c	-166,2 {2,4} ^c	-77,8 {2,1} ^d	-
162a $-\text{C}^-(\text{CN})_2$	-204,9	-163,4	-122,1	-116,0
162b $-\text{C}^-(\text{CN})\text{CO}_2\text{Et}$	-198,1	-161,8 {1,9} ^c	-121,7	-108,3
163 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph} \cdot \text{I}^-$	-203,6	-164,2	-123,3	-315,9
164a $-\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$	-191,9	-157,3	-98,2	-
164b $-\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$	-206,1 {2,2} ^c	-158,1 {2,3} ^c	-95,6	-
164c $-\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$	-193,8 (2000)	-168,3 {2,0} ^c	-98,4 {2,0} ^d	-
164d $-\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$	-208,3 {1,8} ^c	-169,5	-95,4 {1,9} ^d	-
164e $-\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$	-194,5 (2100)	-169,9	-99,3 {1,9} ^d	-
164f $-\text{SCH}_3 \cdot \text{I}^-$	-208,9 (1000)	-171,1 (1500)	-96,7 {1,8} ^d	-
165a $-\text{SeCH}_3 \cdot \text{I}^-$	-188,9	-165,4 {2,2} ^c	-91,6 {2,1} ^d	-
165b $-\text{SeCH}_3 \cdot \text{I}^-$	-189,4 {1,7} ^c	-167,0 {2,5} ^c	-92,0 {2,1} ^d	-

^a Pomiary wykonane w DMSO- d_6 ; ^b Pomiary wykonane w TFA;

^c $^2\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ kwartet, sprzężenie z protonami CH_3 ; ^d $^3\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ kwartet, sprzężenie z protonami CH_3 ;

^e $^3\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ tryplet, sprzężenie z protonami orto w grupie fenylowej.

wskutek odsłaniającego oddziaływania sąsiadującego z nim atomu azotu N-4. Przepisanie powyższe potwierdzone zostało analizą sprzężeń z protonami. W zarejestrowanych widmach INEPT optymalizowanych na stałą sprzężenia 2 Hz, obserwowano tylko sygnały atomów azotu sprzęgające się z protonami bezpośrednio sąsiadujących grup metylowych. W widmach INEPT związków z jedną grupą metylową w pozycji 1 (159b) i (164b) zaobserwowano tylko sygnał NMR atomu azotu N-1, dla związku z grupą metylową w pozycji 2 (159c) sygnały atomów azotu N-1 i N-3 i dla związków z grupą metylową w pozycji 3 (159d), (160a), (164c) i (165a) sygnały atomów azotu N-3 i N-4. Dla związków z kilkoma grupami metylowymi obserwowano odpowiednio większą liczbę sygnałów NMR. Dodatkowym potwierdzeniem poprawności przypisań sygnałów azotowych w widmach ^{15}N NMR, były widma związków (159g) i (164f) zarejestrowane techniką INEPT z selektywnym naświetlaniem, pozwalającą skorelować ze sobą sygnały w widmach ^{15}N i ^1H NMR.

Odrębnego potraktowania wymagało przypisanie atomów azotu w grupach egzocyklicznych. W przypadku związku (158) z grupą egzocykliczną $-\text{N}^{\ominus}\text{Ph}$ sygnał azotowy leżący przy najniższej częstotliwości (-235,7 ppm) przypisano atomowi azotu w grupie egzocyklicznej, wykorzystując fakt braku jakichkolwiek stałych sprzężenia w widmie sprzężonym ^{15}N NMR. Sąsiedni sygnał NMR (-210,5 ppm) przypisano natomiast atomowi azotu N-1 opierając się na wartości obserwowanej stałej sprzężenia (dublet 7,5 Hz) z protonem w pozycji 2, jak również na wartości przesunięcia chemicznego charakterystycznego dla wszystkich badanych triazoli. Dla związków (162a) i (162b) atomy azotu w egzocyklicznych grupach nitrylowych przypisano sygnałom leżącym w widmie NMR przy najwyższej częstotliwości w zakresie typowym dla tych grup (tabela 4 i 5).

W tabeli 15 zestawione zostały dane spektralne ^{13}C NMR 1,3,4-triazoli. Sygnały w widmach ^{13}C NMR węgla C-2 i C-5 przypisane zostały na podstawie analizy sprzężeń w sprzężonych widmach węglowych.

Tabela 15: Parametry spektralne ^{13}C NMR 1,3,4-triazoli^a.

Związek	Przesunięcia chemiczne ^{13}C NMR [ppm].					
	C-2	C-5	R ₁ ^b	R ₂ ^b	R ₃ ^b	Inne
158 -N ⁻ Ph	150,4	153,9	-	-	-	
159a -S ⁻	148,1	169,8	-	-	-	
159b -S ⁻	147,8	169,2	32,2	-	-	
159c -S ⁻	148,0	168,8	-	12,4	-	
159d -S ⁻	147,6	169,6	-	-	36,9	
159e -S ⁻	147,3	169,0	32,0	-	36,8	
159f -S ⁻	147,2	168,4	-	10,7	36,1	
159g -S ⁻	146,9	167,8	30,8	9,8	35,7	
160a -Se ⁻	148,9	161,0	-	-	37,0	
160b -Se ⁻	148,7	159,3	-	10,7	36,3	
161 -Se ₂ ⁻	153,2	145,8	-	10,9	37,8	
162a -C ⁻ (CN) ₂	148,8	155,9	-	-	-	C ⁻ 22,1 ^d CN 119,4
162b -C ⁻ (CN)CO ₂ Et	148,7	155,7	-	-	-	C ⁻ 44,2 ^e CN 121,9 CO 166,3
163 -N(CH ₃)Ph · I ⁻	141,1	153,4	-	-	-	41,7 ^c
164a -SCH ₃ · I ⁻	152,1	156,1	-	-	-	14,4 ^c
164b -SCH ₃ · I ⁻	152,2	155,4	33,1	-	-	14,6 ^c
164c -SCH ₃ · I ⁻	151,8	155,2	-	-	38,2	14,2 ^c
164d -SCH ₃ · I ⁻	151,8	154,6	33,2	-	38,5	14,6 ^c
164e -SCH ₃ · I ⁻	153,2	153,9	-	10,8	37,9	14,3 ^c
164f -SCH ₃ · I ⁻	152,9	153,1	32,6	10,8	37,9	14,8 ^c
165a -SeCH ₃ · I ⁻	152,2	149,2	-	-	38,4	8,4 ^c
165b -SeCH ₃ · I ⁻	153,3	147,5	-	10,7	37,8	8,2 ^c

^a Pomiary wykonano w DMSO-d₆;

^b Dane dla podstawnika -CH₃; ^c Dane dla egzocyklicznej grupy -CH₃;

^d ¹J(C5,C6)=96,8 Hz, ¹J(C6,CN)=98,0 Hz;

^e ¹J(C5,C6)=91,4 Hz, ¹J(C6,CN)=93,5 Hz;

Na sygnale atomu węgla C-2 widoczna jest niewielka stała sprzężenia z protonami grupy metylowej $^2J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ lub fenyłowej $^3J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ przyłączonej do węgla C-2. Sygnał atomu C-2 jest jednocześnie jedynym obok sygnału C-5, sygnałem występującym w wysokopolowej części widma ^{13}C NMR związku (159g) i (164f). Dla sygnału węgla C-5 w związkach od (158) do (162b), nie obserwuje się żadnych stałych sprzężenia z protonami, natomiast w widmach NMR pozostałych związków (od 163 do 165b) sygnał NMR atomu C-5 charakteryzuje się niewielką stałą sprzężenia $^3J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (kwartet) z protonami egzocyklicznej grupy metylowej.

Sygnały NMR atomów węgla z egzocyklicznych grup w związkach (162a) i (162b) przypisane zostały na podstawie ich charakterystycznych wartości przesunięć chemicznych. Atomy C^- posiadają zakres przesunięć chemicznych bardzo przesunięty w kierunku niskiej częstotliwości, charakterystycznej dla węgli C^- we wszystkich badanych związkach mezojonowych (tabela 3 i 6). Sygnały ^{13}C NMR grup metylowych przypisane zostały na podstawie analizy ich pozycji w związkach posiadających jedną grupę metylową (159b), (159c) i (159d).

We wszystkich przypadkach wyniki pomiarów NMR potwierdzają dominację cyklicznej formy mezojonowej. Znacząca obecność ewentualnego acyklicznego tautomeru jest wykluczona ze względu na brak istotnych różnic w wartościach przesunięć chemicznych pomiędzy związkami mezojonowymi (związki od 158 do 162b) i ich metylowymi pochodnymi (związki od 163 do 165b) z zablokowaną możliwością tautomerii.

Protonowanie związku (158) tylko nieznacznie zmieniło przesunięcia chemiczne atomów pierścieniowych, co świadczy o tym, że elektronowa struktura pierścienia mezojonowego nie ulega zmianom pod wpływem protonowania lub metylowania, a co za tym idzie nie ulega istotnym zmianom rozkład ładunku w obrębie pierścienia mezojonowego. Podczas protonowania lub metylowania bardzo mocno zmieniają się natomiast przesunięcia chemiczne atomów grupy egzocyklicznej. Na przykład w związkach (158) i (163) obserwuje się zmianę przesunięcia chemicznego egzocyklicznego atomu azotu

podczas protonowania lub metylowania o blisko 80 ppm w stronę niższych częstości, co stanowi dowód że zarówno protonowanie jak i metylowanie zachodzi na egzocyklicznym atomie azotu. Pozostałe związki mezojonowe (od 158 do 160b) również ulegają metylowaniu wyłącznie w grupie egzocyklicznej. Fakty te świadczą o tym, że ładunek ujemny zlokalizowany jest na atomach grupy egzocyklicznej. Potwierdzeniem tego są również wartości przesunięć chemicznych egzocyklicznych atomów selenu (tabela 16). W metylowych pochodnych (165a) i (165b) przesunięcia chemiczne ^{77}Se NMR są typowe dla mieszanych alifatyczno-aromatycznych selenoeterów (około 200ppm)¹⁰⁹, podczas gdy w związkach mezojonowych (160a) i (160b) wartości te są bliskie 20 ppm i nie mają odpowiedników w dotychczasowej literaturze. Obserwowany znaczny wzrost ekranowania atomów selenu, przechodząc od metylowej pochodnej do wolnego związku mezojonowego, jest najprawdopodobniej wywołany wzrostem "gęstości elektronowej" na atomie selenu.

Tabela 16: Parametry spektralne ^{77}Se NMR 5-seleno-1,3,4-triazoli.

Związek	δ ^{77}Se NMR [Hz] ^a	Stałe sprzężenia [Hz] ^b			
		$^3\text{J}(\text{Se-N3})$	$^1\text{J}(\text{Se-C5})$	$^1\text{J}(\text{Se-CH}_3)$	$^2\text{J}(\text{Se-CH}_2)$
160a -Se ⁻	24,9	5,1	228,9	-	-
160b -Se ⁻	19,6	4,9	227,1	-	-
161 -SeI ₂ ⁻	334,1			-	-
165a -SeCH ₃ · I ⁻	198,6	5,5	164,3	56,0	10,5 ^c
165b -SeCH ₃ · I ⁻	193,9	5,5	163,3	55,9	10,7 ^d

^a Przesunięcie chemiczne δ ^{77}Se standaryzowane względem wzorca $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ (0 ppm).

^b Stałe sprzężenia obserwowane w postaci linii satelitarnych w widmach ^{15}N , ^{13}C i ^1H NMR.

^c δ ^1H NMR grupy CH₃ = 2,62 ppm; ^d δ ^1H NMR grupy CH₃ = 2,54 ppm;

Również wartości przesunięć chemicznych atomu węgla C-6 w związkach (162a) i (162b), równe odpowiednio 22,1 ppm i 44,2 ppm, są typowe dla tego typu ugrupowań w związkach mezojonowych, posiadających ładunek ujemny

zlokalizowany na atomie węgla grupy egzocyklicznej (rozdz. 11.1 i 11.2).

W celu ustalenia miejsca lokalizacji ładunku dodatniego wykonano pomiary szerokości połówkowej sygnałów ^{14}N NMR. We wszystkich badanych związkach obserwowano dość szerokie sygnały ^{14}N (1000 ÷ 2000 Hz) atomów azotu N-1 oraz w kilku wypadkach także atomów N-3. Z uwagi na tak duże wartości szerokości połówkowej sygnałów ^{14}N można sądzić, że ładunek dodatni jest prawdopodobnie zdelokalizowany w obrębie pierścienia mezojonowego pomiędzy pozycjami N-1 i N-3 (rozdz. 11.1).

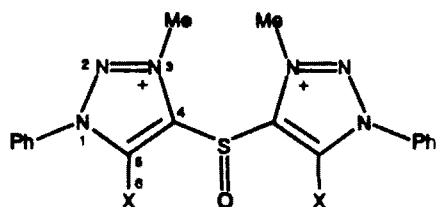
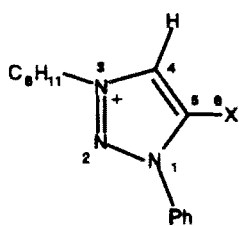
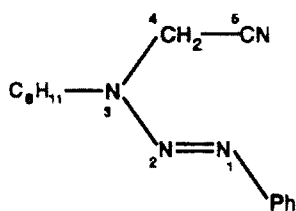
Dla związków (162a) i (162b) zmierzono wartości stałych sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ między pierścieniowym atomem C-5 i atomem C-6 w grupie egzocyklicznej. Wartości tych stałych wynoszące 98,0 Hz i 93,5 Hz, są zbliżone do obserwowanych wcześniej w 1-tia-2,3,4-triazolach (rozdz. 11.2) i tak jak poprzednio wskazują na charakter częściowo podwójnego wiązania. Można sądzić, że wiązanie pomiędzy grupą egzocykliczną i pierścieniem mezojonowym ma charakter wiązania częściowo podwójnego również w pozostałych pochodnych mezojonowego triazolu. Świadczą o tym efekty dynamiczne obserwowane w widmach NMR triazolu z azotową grupą egzocykliczną (158) oraz wartości stałych sprzężenia $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ w związkach z atomem selenu w grupie egzocyklicznej (tabela 16). W związkach (160a) i (160b) obserwuje się stałą sprzężenia $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ pomiędzy atomami C-5 i Se o wartości ~230 Hz. Tak duża jej wartość¹¹⁰ tłumaczona może być wyłącznie dużym udziałem struktur mezomerycznych z podwójnym wiązaniem pomiędzy pierścieniem pięciocłonowym i grupą egzocykliczną (Schemat 1). Potwierdzeniem tego są wartości stałych sprzężenia $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ obserwowane w metylowych pochodnych (165a) i (165b), posiadających niższy rząd wiązania. Wynoszą one odpowiednio ~165 Hz (stała sprzężenia pomiędzy atomami C-5 i Se) oraz ~56 Hz (stała sprzężenia pomiędzy atomem selenu i atomem węgla egzocyklicznej grupy metylowej).

W związkach (160a), (160b), (165a) i (165b) obserwuje się stałą sprzężenia $^3J(^{77}\text{Se}-^{15}\text{N})$ pomiędzy egzocyklicznym atomem selenu i pierścieniowym atomem azotu N-3, o wartości 4,9 ÷ 5,5 Hz. Stanowi to dowód

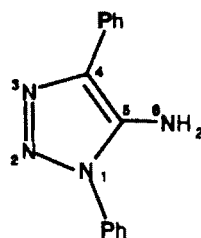
na wysoce sprzężony charakter wiązań w obrębie całej cząsteczki związku mezojonowego. Jest to drugi znany przypadek zarejestrowania stałej sprzężenia selen-azot poprzez trzy wiązania¹¹¹.

11.6 1,2,3-Triazole.

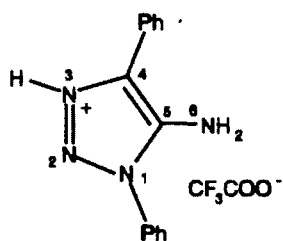
Przesunięcia chemiczne ^{15}N NMR, stałe sprzężenia $J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ i szerokości połówkowe sygnałów ^{14}N jedenastu badanych pochodnych mezojonowego 1,2,3-triazolu (Schemat 46) zestawione zostały w tabeli 17.

(166a) - X = $-\text{O}^-$ (166b) - X = $-\text{OEt}^+ \text{BF}_4^-$ (166c) - X = $-\text{NH}_2^+ \text{CF}_3\text{COO}^-$ (166e) - X = $-\overset{+}{\text{N}}(\text{CS-NHPh})$ (166f) - X = $-\text{NH-CS-NHPh}^+ \text{CF}_3\text{COO}^-$ (166g) - X = $-\overset{+}{\text{N}}\text{CO-NHPh}$ (166h) - X = $-\overset{+}{\text{N}}\text{CS-NHPh}$ 

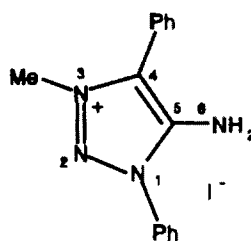
(166d)



(166i)



(166j)



(166k)

(Schemat 46)

Tabela 17: Parametry spektralne ^{14}N i ^{15}N NMR 1,2,3-triazoli^a.

Związek	Przesunięcia chemiczne ^{15}N NMR [ppm]. (Szerokości w połowie wysokości sygnałów ^{14}N NMR [Hz]) ^b (Stałe sprzężenia J(NH) [Hz])				
	N-1	N-2	N-3	N-6	N-8
166a ^b	-153,9 {2,0} ^d	-75,1 {2,4} ^e	-143,8 (1240) {2,9} ^f	-	-
166b ^b	-147,9	-45,1	-134,4 (1200)	-	-
166c ^c	-157,7 {1,8} ^d	-64,1	-116,7 (1500)	-329,5	-
166d	-14,0	63,4	-211,8	-131,4	-
166e	-147,0 {2,5} ^d	-69,4	-121,3 (600) {5,07} ^g	-190,2 {5,0} ^h	-239,9 {92,0} ^j {1,8} ^d
166f ^c	-150,8	-48,2	-116,7 (1600)	-279,0	-240,5 {92,1} ^j
166g	-157,1	-78,2	-120,4 (1000)	-229,9	-262,6
166h	-145,5	-68,3	-121,7 (650)	-179,0	-236,4 {92,6} ^j
166i	-144,9	-30,8	-40,2	-346,4 {80,4} ⁱ	-
166j ^c	-150,9 {1,9} ^d	-64,3	-150,6 (1500)	-342,1	-
166k	-158,7 {1,8} ^d	-66,1 {2,5} ^e	-142,3 (1000) {2,2} ^f	-331,8 {85,8} ⁱ	-

^a Pomiar wykonany w DMSO- d_6 , ^b w CDCl_3 , ^c w TFA;

^d $^3\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ tryplet, sprzężenie z protonami orto w grupie fenylowej.;

^e $^3\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ kwartet, sprzężenie z protonami CH_3 ; ^f $^2\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ kwartet, sprzężenie z protonami CH_2 ;

^g $^2\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ dublet, sprzężenie z protonem H-4; ^h $^3\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ dublet, sprzężenie z protonem H-4;

ⁱ $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ tryplet, sprzężenie z protonami H-6; ^j $^1\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ dublet, sprzężenie z protonem H-8;

Przypisanie sygnałów w widmach ^{15}N NMR dokonano w oparciu o ogólne zasady przytoczone w rozdziale 5.1. Zgodnie z nimi atom N-2 (typu pirydynowego) będzie odsłaniany przez dwa sąsiadujące z nim atomy azotu

N-1 i N-3, dlatego też przypisano mu sygnał NMR znajdujący się przy najwyższej częstotliwości w widmie ^{15}N (~ -60 ppm). Pozostałe dwa pierścieniowe atomy azotu przypisano sygnałom leżącym w zakresie typowym dla atomów azotu typu pirolowego ($-130 \div -160$ ppm). Ich rozróżnienia dokonano w oparciu o analizę multipletowości sygnałów i wartości stałych sprzężenia z protonami bezpośrednio sąsiadujących podstawników fenylowych, metylowych lub cykloheksylowych.

Przypisania egzocyklicznych atomów azotu dokonano na podstawie analizy wartości przesunięć chemicznych. Sygnał NMR atomu azotu N-6 leży w zakresie typowym dla egzocyklicznych atomów azotu w związkach mezojonowych (tabele 9, 11 i 14), natomiast sygnał atomu N-8 występuje w zakresie typowym dla pochodnych mocznika¹¹².

Przesunięcia chemiczne atomów ^{13}C i ^1H zestawione zostały w tabeli 18. Sygnały atomów C-5 leżą w typowym zakresie dla tego typu atomów ($140 \div 160$ ppm) połączonych z tlenową lub azotową grupą egzocykliczną (tabele 3, 11 i 15). Sygnały NMR atomów C-4 przypisane zostały w drodze analizy stałych sprzężenia z sąsiadującymi grupami, sygnały egzocyklicznego atomu C-7 z ugrupowań $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{S}$ i $>\text{C}=\text{Se}$ przypisane zostały na podstawie ich charakterystycznych wartości przesunięć chemicznych oraz w przypadku grupy z atomem selenu na podstawie obserwowanej stałej sprzężenia $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}) = 203,1$ Hz.

Sygnały w widmach ^1H NMR przypisane zostały na podstawie ogólnych zasad słusznych dla związków heterocyklicznych, na przykład: sygnał atomu H-4 leży w nisko-polowym zakresie typowym dla protonów przyłączonych do atomu węgla sąsiadującego z atomem azotu w związku heterocyklicznym, natomiast sygnały atomów H-6 i H-8 posiadają przesunięcia chemiczne charakterystyczne dla protonów amidowych w pochodnych mocznika i tiomocznika.

Przypisania powyższe nie są słuszne dla związku (166d), w widmach którego obserwuje się sygnały NMR o znacznie różniących się wartościach przesunięć chemicznych w stosunku do pozostałych badanych związków

mezojonowych. Związkowi temu przypisano niemezojonową otwartołańcuchową strukturę. Przypisania tego dokonano na podstawie zbieżności wartości azotowych przesunięć chemicznych badanego związku i obserwowanych wcześniej dla niemezojonowego tautomeru iminosydnonu³⁴ oraz dla postulowanego liniowego tautomeru mezojonowego tetrazolu (rozd. 11.1). Również wartości protonowych i węglowych przesunięć chemicznych potwierdzają w pełni obecność niemezojonowej liniowej struktury (tabela 18).

Tabela 18: Parametry spektralne ¹³C i ¹H NMR 1,2,3-triazoli^a.

Związek	Przesunięcia chemiczne ¹³ C NMR [ppm]. {Stałe sprzężenia J(CH) [Hz]}			Przesunięcia chemiczne ¹ H NMR [ppm].		
	C-4	C-5	C-7	H-4	H-6	H-8
166a ^b	108,7 {3,2} ^d	157,4	-	-	-	-
166b ^b	109,4	153,8	-	-	-	-
166c ^c	111,2 {209} ^e	147,3	-	7,96	-	-
166d	33,0	115,8	-	5,62	-	-
166e	113,8 {210,3} ^e	151,2 {8,4} ^f	180,7	9,46	-	9,08
166f ^c	113,1	143,6	180,9	8,84	^h	9,4
166g	112,5 {211,0} ^e	151,6 {10,3} ^f	160,8	8,44	-	8,37
166h	113,6	151,6	175,2 (203,1) ^g	9,67	-	9,29
166i	124,6	139,3	-	-	5,80	-
166j ^c	122,6	141,3	-	-	^h	-
166k	122,6	143,9	-	-	6,93	-

^a Pomiary wykonane w DMSO-d₆, ^b w CDCl₃, ^c w TFA;

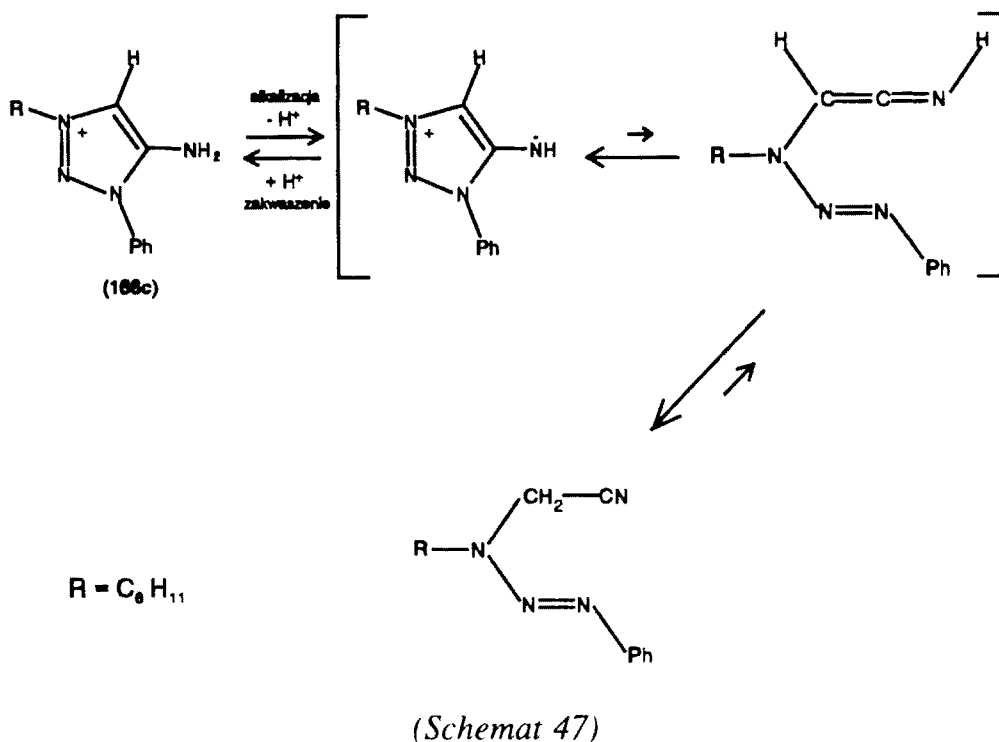
^d ³J(¹³C-¹H) kwartet, sprzężenie z protonami CH₃;

^e ¹J(¹³C-¹H) dublet, sprzężenie z protonem H-4; ^f ²J(¹³C-¹H) dublet, sprzężenie z protonem H-4;

^g ¹J(⁷⁷Se-¹³C) dublet, stała sprzężenia w postaci linii satelitarnych.

^h Sygnał uśredniony z sygnałem protonów rozpuszczalnika na wskutek szybkiej wymiany.

Związki (166c) i (166d) przechodzą w siebie podczas alkalizacji (166c → 166d) lub zakwaszania (166d → 166c). Przejściowym stadium jest najprawdopodobniej postulowany liniowy tautomer związku mezojonowego, powstający z iminotriazolu (Schemat 47). Związków pośrednich z uwagi na dużą szybkość reakcji nie udało się jednak zaobserwować.

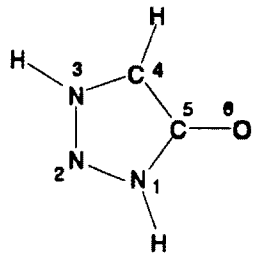
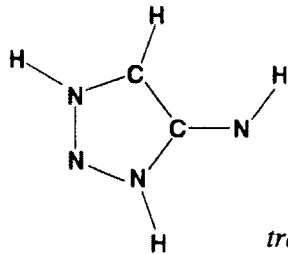
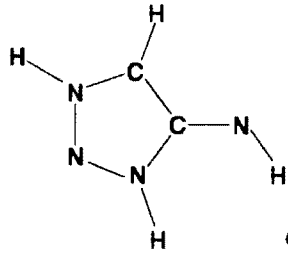
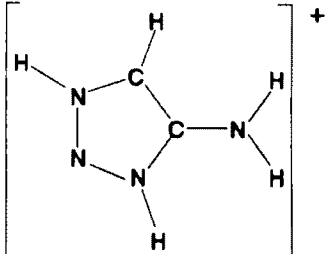
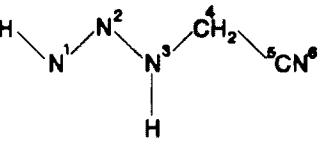


W widmach ^{14}N NMR badanych związków (tabela 17) obserwuje się tylko po jednym stosunkowo wąskim sygnale NMR przypisanym atomowi azotu N-3. Na tej podstawie oraz ze względu na obserwowane miejsce protonowania w grupie egzocyklicznej postuluje się przypisanie badanym związkom struktury typu (6a) z lokalizacją ładunku dodatniego na atomie N-3 i ładunku ujemnego na atomie w pozycji 6 (rozd. 11.1).

Proponowana struktura jest zgodna z rozkładem ładunku policzonym metodą *ab initio* z zastosowaniem procedury GIAO (tabela 19). Należy jednak uwzględnić także udział struktur typu (6c), (6f) i (6g).

Obliczone i obserwowane eksperymentalnie wartości przesunięć chemicznych są zbieżne, co stanowi niezaprzeczalny dowód poprawności przyjętej struktury

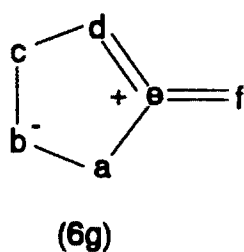
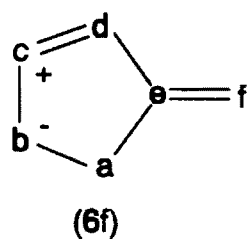
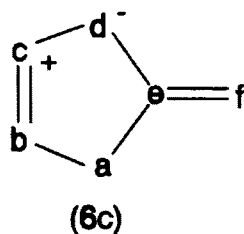
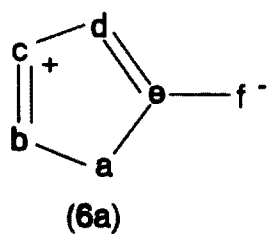
Tabela 19: Rezultaty obliczeń *ab initio* metodą GIAO modelowych struktur pochodnych 1,2,3-triazolu.

Struktury modelowe ^b	Obliczone przesunięcia chemiczne ^a [ppm] (Obliczone ładunki atomowe)					
	N-1	N-2	N-3	C-4	C-5	X-6
	-155.9 (0.03)	-85.9 (-0.19)	-135.9 (0.25)	91.9 (-0.19)	154.9 (0.49)	180.3 (-0.69)
 <i>trans</i>	-166.2 (0.04)	-87.0 (-0.19)	-134.9 (0.26)	90.2 (-0.22)	156.6 (0.37)	-255.5 (-0.65)
 <i>cis</i>	-169.1 (0.02)	-97.9 (-0.24)	-130.6 (0.27)	95.8 (-0.15)	154.7 (0.35)	-224.6 (-0.64)
	-160.1 (0.13)	-58.2 (-0.06)	-135.0 (0.26)	98.9 (-0.07)	143.8 (0.28)	-269.5 (-0.22)
	-36.9 (-0.26)	42.2 (0.03)	-212.8 (-0.07)	20.3 (-0.03)	109.3 (0.15)	-116.7 (-0.23)

^a Przesunięcia chemiczne obliczono metodą opisaną w rozdz 11.4.

^b Nie podano rzędowości wiązań.

mezojonowej dla związków (166a-166c i 166e-166k) i niemezojonowej liniowej dla związku (166d).

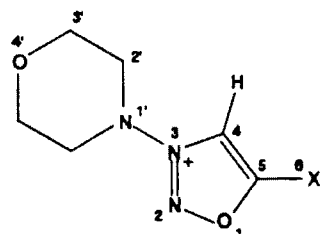
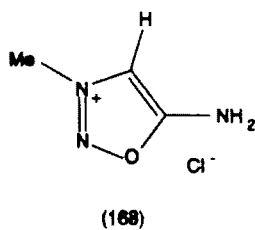
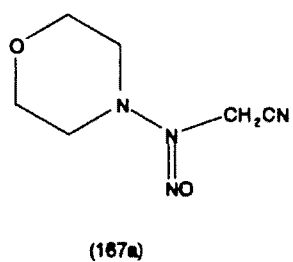


Porównanie wartości energii obliczonych dla związków modelowych z egzocyklicznym protonem w pozycji *cis* lub *trans* (w stosunku do wodoru w pozycji **1**) sugeruje, że konformacja *trans* powinna być w badanych związkach preferowana z uwagi na niższą energię izomeru *trans* (o 2,36 kcal/mol). Najniższą energię posiada jednak izomer liniowy (niższą o 17,24 kcal/mol względem izomeru *trans*), co wyjaśnia fakt natychmiastowej izomeryzacji podczas alkalizacji związku (166c) do związku (166d).

11.7 3-Morfolino-1-oksa-2,3-diazole.

1-Oksa-2,3-diazole (sydnony) były pierwszymi związkami mezojonowymi szeroko badanymi techniką wielojądrowego NMR przez Stefaniaka i współpracowników (rozd. 9). Dokonali oni pełnego przypisania sygnałów w widmach ^1H , ^{13}C , ^{14}N i ^{15}N NMR dla szeregu sydnonów z tlenowymi i azotowymi grupami egzocyklicznymi oraz różnymi podstawnikami w pozycji N-3. Ustalili miejsce protonowania w grupie egzocyklicznej, zaproponowali miejsca lokalizacji ładunków dodatniego i ujemnego odpowiednio na atomie azotu N-3 (ładunek dodatni) i atomie grupy egzocyklicznej (ładunek ujemny). Ponadto zaproponowali schemat przegrupowania jakiemu ulegają w środowisku obojętnym mezojonowe 5-imino-2,3-diazole do niemezojonowego otwartołańcuchowego tautomeru.

Przedstawione poniżej 3-morfolino-1-oksa-2,3-diazole są dotąd niebadaną grupą sydnonów z podstawnikiem morfolinowym w pozycji N-3 (Schemat 48). Sydnony te są interesujące ze względu na ich szerokie wykorzystanie w medycynie jako leków stosowanych do zwalczania nadciśnienia. W Polsce związek (167c) produkowany jest przez "WZF Polfa, Karolkowa" pod nazwą "Molsydomina".



(167b) $\text{X} = \text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$

(167c) $\text{X} = \text{N} \text{CO}_2 \text{Et}$

(167d) $\text{X} = \text{NHCO}_2 \text{Et}^+ \text{CF}_3 \text{CO}_2^-$

(Schemat 48)

Tabela 20: Parametry spektralne ^{14}N i ^{15}N NMR 1-oksa-2,3-diazoli.

Związek	Przesunięcia chemiczne ^{15}N NMR [ppm]. (Szerokości w połowie wysokości sygnałów ^{14}N NMR [Hz]) {Stałe sprzężenia J(NH) [Hz]}			
	N-2	N-3	N-1' _{Morfo.}	N-6
167a ^a	+172,2 - nitrozo	-129,1	-277,2	-111,3 - nityl
167b ^b	-30,7	-71,9 (746) {2,4} ^c	-258,6 { ^m }	-309,6
167c ^a	-42,9	-73,2 (355) {2,3} ^c	-260,3 { ^m }	-219,8
167d ^c	-22,3	-68,4 (900) {2,8} ^c	-253,8 { ^m }	-274,4
168 ^{b,d}	-15,0	-104,9	-	-309,2

^a Pomiary wykonane w DMSO- d_6 , ^b w CD_3OD , ^c w TFA;

^d Dane zaczerpnięte z literatury^{34,35};

^e $^2\text{J}(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ dublet, sprzężenie z protonem H-4; ^m multiplet.

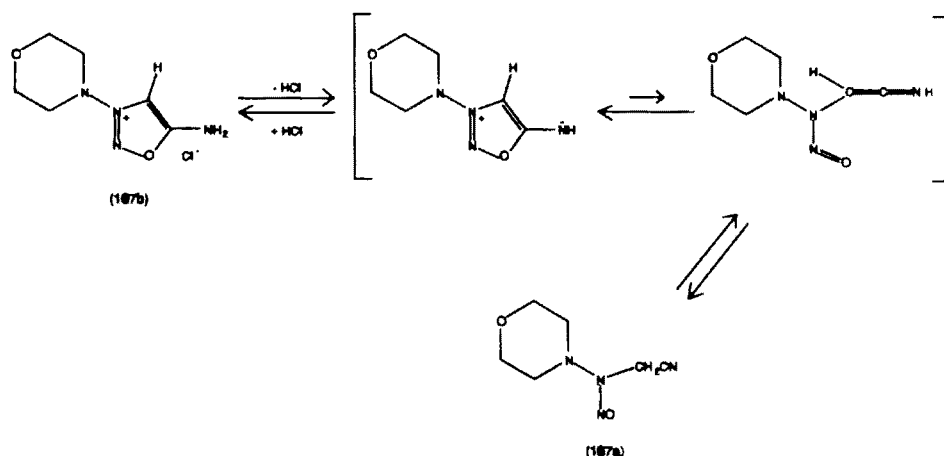
W tabeli 20 zawarte są dane uzyskane z widm ^{14}N i ^{15}N NMR dla dwu badanych morfolino-sydnoimin i ich soli oraz dla porównania dane zaczerpnięte z literatury dla chlorowodoru 3-metylo-sydnoiminy (168)^{34,35}. Przesunięcia chemiczne atomów azotu N-2 (-20 ÷ -40 ppm) w związkach (167b-167d) zbliżone są do danych literaturowych dla związku (168) ($\delta = -15$ ppm), natomiast na atomie N-3 obserwuje się spodziewany wzrost częstości rezonansowej na skutek odsłaniającego oddziaływania sąsiadującego z nim morfolinowego atomu azotu. Dla egzocyklicznego atomu azotu N-6 obserwuje się podobne wartości przesunięć chemicznych w związkach (167b) i (168) (około -309 ppm) i zbliżone w (167d) (-274,4 ppm). Wszystkie trzy związki są solami, w których protonowanie wystąpiło na atomie azotu N-6, czego dowodem jest znaczne przesunięcie protonowanego sygnału azotu w kierunku niższej częstotliwości.

Morfolinowy atom azotu N-1' przypisano na podstawie analizy sprzężeń z

protonami pierścienia morfolinowego (sygnał NMR tego atomu azotu rejestrowany jest w postaci skomplikowanego multipletu). W postaci dubletu ($2,5 \div 3$ Hz) rejestrowany jest również sygnał atomu azotu N-3 (stała sprzężenia $^2J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ z protonem H-4).

W widmach ^{14}N NMR związków (167a-167d) obserwuje się stosunkowo wąskie sygnały NMR jedynie jąder atomów N-3. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje, że ładunek dodatni w sydnonach zlokalizowany jest na atomie azotu N-3.

Zupełnie różnymi (od pozostałych) wartościami azotowych przesunięć chemicznych cechuje się związek (167a). Związkowi temu przypisano niemezojonową otwartołańcuchową strukturę (Schemat 48). Związek ten tworzy się podczas zobojętniania soli (167b), w drodze przegrupowania (rozdz. 5.4) analogicznego do innych iminosydnonów (Schemat 49).



(Schemat 49)

Przypisania sygnałów w widmach ^1H i ^{13}C NMR (tabela 21) dokonano na podstawie ogólnie stosowanych reguł, w tym z wykorzystaniem nieodsprzęganych od protonów widm ^{13}C NMR. Również te widma potwierdzają mezojonową cykliczną strukturę związków (167b-167d) i niemezojonową łańcuchową związku (167a).

Dla związków (167b-167d) zmierzone zostały wartości stałej sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ pomiędzy węglami C-4 i C-5. Wartości tych stałych sprzężenia

wynoszą około 80 Hz (wartość charakterystyczna dla podwójnego wiązania węgiel-węgiel), pozwalając potwierdzić proponowaną strukturę cząsteczki sydnonu.

Tabela 21: Parametry spektralne ^1H i ^{13}C NMR 1-oksa-2,3-diazoli.

Związek	Przesunięcia chemiczne ^{13}C NMR [ppm]. (Przesunięcia chemiczne ^1H NMR [ppm]). {Stałe sprzężenia $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ [Hz]} ^d					
	2'	3'	4	5	6	Inne
(167a) ^a	54,1 (3,22)	66,1 (3,79)	32,2 (4,84)	113,7	-	-
(167b) ^b	58,6 (3,35)	70,1 (3,67)	101,7 (7,53)	173,7 {81,8}	(4,34)	-
(167c) ^a	53,5 (3,21)	64,6 (3,59)	98,8 (7,47)	173,6 {76,2}	-	60,1 - CH_2 , 13,7 - CH_3 160,3 - >C=O (3,73 - CH_2 , 0,89 - CH_3)
(167d) ^c	54,1	65,2	104,0	165,3 {86,0}		64,0 - CH_2 , 14,3 - CH_3 151,8 - >C=O

^a Pomiary wykonane w DMSO-d_6 , ^b w CD_3OD , ^c w TFA;

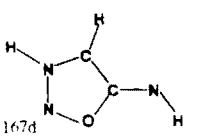
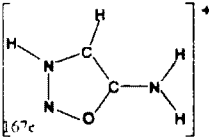
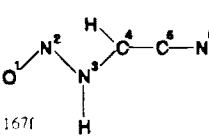
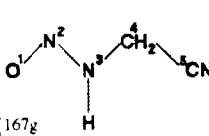
^d Stałe sprzężenia $^1\text{J}(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ pomiędzy atomami węgla C-4 i C-5.

W tabeli 22 zestawiono rezultaty obliczeń *ab initio* dla pochodnych 1-oksa-2,3-diazolu. Obliczone wartości przesunięć chemicznych dla protonowanego iminosydnonu (167e) oraz dla nitrylowej formy liniowej (167g) tylko niewiele różnią się od danych eksperymentalnych. Największą rozbieżność obserwuje się na atomie azotu N-3, spowodowana jest ona uproszczeniem struktury modelowej. W związkach badanych eksperymentalnie atom azotu N-3 sąsiaduje z morfolinowym atomem azotu, który zmienia przesunięcie chemiczne atomu N-3 o około 30 ppm w kierunku wyższych częstotliwości.

Wykonano również obliczenia teoretyczne dla związków nie obserwowalnych eksperymentalnie: wolnego iminosydnonu (167d) i jego liniowego tautomeru (167f). Interesująco przedstawia się porównanie ich względnych energii

elektronowych, z energią związku (167g) (tabela 22). Znaczna różnica energii elektronowej (-26,66 kcal/mol) między związkami (167d) i (167g) jest prawdopodobnie procesem napędowym reakcji izomeryzacji (Schemat 49). Duża różnica energii elektronowej (+21,63 kcal/mol) występuje również między związkami (167d) iminosydnon i (167f) liniowy tautomer iminosydnonu. Tak duża jej wartość dobrze tłumaczy fakt niewystępowania w mierzalnych ilościach liniowych tautomerów związków mezojonowych.

Tabela 22: Rezultaty obliczeń *ab initio* metodą GIAO modelowych struktur pochodnych 1-oksa-2,3-diazolu.

Struktury modelowe ^b	Obliczone przesunięcia chemiczne ^a [ppm] (Obliczone ładunki atomowe)						Energia ^c [kcal/mol]
	O-1	N-2	N-3	C-4	C-5	N-6	
 167d	316,9 (-0,176)	-76,4 (-0,167)	-108,6 (0,318)	88,1 (-0,171)	161,5 (0,433)	-198,1 (-0,547)	0,000
 167c	370,0 (-0,051)	-27,4 (0,059)	-110,8 (0,307)	87,8 (-0,128)	165,8 (0,429)	-256,8 (-0,199)	-
 167f	814,1 (-0,452)	115,2 (0,248)	-173,1 (-0,028)	39,0 (-0,174)	150,3 (0,314)	-152,8 (-0,280)	21,628
 167g	945,4 (-0,389)	138,5 (0,255)	-166,0 (-0,072)	20,5 (-0,030)	109,3 (0,148)	-112,2 (-0,218)	-26,659

^a Przesunięcia chemiczne obliczono metodą opisaną w rozdz 11.4.

^b Nie podano rzędowości wiązań.

^c Podano względne wartości energii elektronowej.

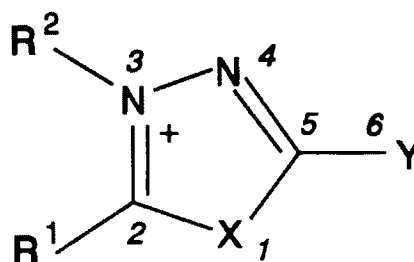
Obliczone rzędy wiązań są podobne do wyznaczonych wcześniej metodą rentgenograficzną (rozdz. 7). Dla egzocyklicznego wiązania C5-N6 w związku (156d) rząd wiązania wynosi 1,997. Charakter wiązania podwójnego ma

również wiązanie C4-C5 w związku (156e), którego rząd wynosi 1,824, potwierdzając tym samym dane uzyskane z pomiarów stałych sprzężenia $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$.

11.8 1-oksa-3,4-diazole i 1-tia-3,4-diazole.

Dane spektralne ^{14}N , ^{15}N i ^{17}O NMR badanych 1-oksa-3,4-diazoli (izosydnonów) i 1-tia-3,4-diazoli (izotiosydnonów) (Schemat 50) umieszczone są w tabeli 23.

	R_1	R_2	X	Y
169a	Ph	Ph	O	S^-
169b	Ph	CH_3	O	S^-
169c	Ph	Ph	O	O^-
169d	Ph	CH_3	O	O^-
169e	CH_3	CH_3	O	O^-
170a	Ph	Ph	S	S^-
170b	CH_3	Ph	S	S^-
170c	CH_3	CH_3	S	$\text{NH}_2 \cdot \text{I}^-$
171	CH_3	Ph	S	N^-Ph



(Schemat 50)

Przypisanie sygnałów w widmach ^{15}N NMR dokonano na podstawie analizy wartości przesunięć chemicznych (rozdz. 11.1), oraz na podstawie analizy multipletowości sygnałów w widmach INEPT. Szczególnej ostrożności wymagało przypisanie sygnałów w widmach związków (169c-169e), w których obserwuje się niewielkie różnice w wartościach przesunięć chemicznych sygnałów atomów azotu N-3 i N-4. Dlatego też dla potwierdzenia poprawności przypisań wykorzystano dodatkowo pomiary ^{14}N NMR. W widmach tych obserwuje się po jednym stosunkowo wąskim sygnałem przypisanym zgodnie z regułami (rozdz. 11.1) atomowi N-3. Obecność tych sygnałów jest jednocześnie dowodem na lokalizację ładunku dodatniego na atomie N-3..

Obserwowane wartości azotowych przesunięć chemicznych związków (169a-170c) i związku (171), dla którego dane spektralne zaczerpnięto z

literatury⁹³, w pełni potwierdzają ich mezojonową strukturę. Ponadto sygnał NMR egzocyklicznej grupy azotowej dla związku (171) występuje w postaci trypletu ze stałą sprzężenia $^1J(^{15}\text{N}-^1\text{H}) = 90 \text{ Hz}$ co dowodzi, że protonowanie zachodzi na azocie grupy egzocyklicznej.

Tabela 23: Parametry spektralne ^{14}N , ^{15}N i ^{17}O NMR 1-oksa-3,4-diazoli i 1-tia-3,4-diazoli.

Związek	Przesunięcia chemiczne ^{15}N NMR [ppm] ^a . (Szerokości sygnałów ^{14}N NMR [Hz]) ^b {Stale sprzężenia J(NH) [Hz]}			Przesunięcia chemiczne ^{17}O NMR [ppm] ^b . (Szerokości sygnałów [Hz])	
	N-3	N-4	N-6	O-1	O-6
169a	-163,9 (750)	-115,6	-	288,5 (600)	-
169b	-173,2 (500) {2,4} ^d	-116,6 {2,1} ^c	-	294,3 (400)	-
169c	-173,2 (1660) {1,7} ^e	-173,8	-	265,0 (620)	173 (490)
169d	-182,6 (730) {2,1} ^d	-175,2 {2,3} ^c	-	264,1 (670)	172,9 (380)
169e	-183,0 (410) {2,3} ^d	-182,6 {2,4} ^c	-	270,9 (260)	169,6 (220)
170a	-137,2 (1000)	-63,6	-	-	-
170b	-133,4 (900)	-66,5	-	-	-
170c	-151,9 (1200) {2,4} ^d	-107,3 {2,6} ^c	-304,1 {90,3} ^f	-	-
171	-145,5 ^c	-115,5 ^c	-184,4 ^c	-	-

^a Pomiary wykonane w DMSO- d_6 , ^b w CDCl_3 ; ^c Dane zaczerpnięte z literatury⁹³;

^d $^2J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ kwartet, sprzężenie z protonami CH_3 ; ^e $^3J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ kwartet, sprzężenie z protonami CH_2 ;

^f $^1J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ tryplet, sprzężenie z protonami NH_2 ;

^g $^3J(^{15}\text{N}-^1\text{H})$ tryplet, sprzężenie z protonami orto gr. fenyłowej.

Przypisania sygnałów w widmach ^{17}O NMR związków (169c-169e) dokonano poprzez porównanie ich wartości przesunięć chemicznych z danymi literaturowymi dla 1-oksa- i 1-tia-2,3,4-triazoli⁸² oraz wartościami przesunięć chemicznych atomów tlenu w związkach (169a) i (169b) posiadających tylko po jednym atomie tlenu w pozycji 1.

Obserwowane przesunięcia chemiczne ^{17}O NMR atomu O-1 mają typową wartość dla związków heteroaromatycznych¹¹³, podczas gdy sygnały NMR egzocyklicznego atomu tlenu znajdują się w typowym zakresie dla mezojonowego egzocyklicznego atomu tlenu (~ 170 ppm). Wartość tego przesunięcia chemicznego należy tłumaczyć ekranującym wpływem ładunku ujemnego zlokalizowanym na egzocyklicznym atomie tlenu, dzięki czemu stanowi to ważny parametr spektralny identyfikujący strukturę mezojonową.

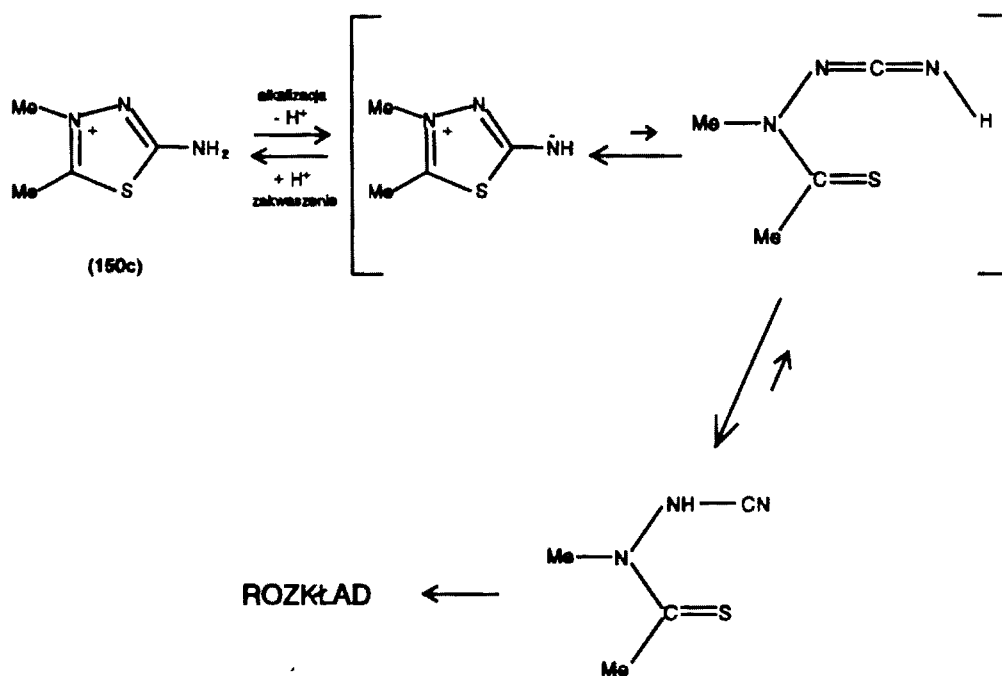
Tabela 24: Parametry spektralne ^{13}C i ^1H NMR 1-oksa-3,4-diazoli i 1-tia-3,4-diazoli.

Związek	Przesunięcia chemiczne ^{13}C NMR [ppm] ^a . (Przesunięcia chemiczne ^1H NMR [ppm]) ^a .			
	C-2	C-5	R ₁	R ₂
169a	158,9	179,4	-	-
169b	158,7	179,5	-	37,8 (3,90)
169c	155,5	159,9	-	-
169d	152,6	159,0	-	37,6 (3,78)
169e	155,0	159,6	10,4 (2,47)	35,4 (3,51)
170a	166,4	182,9	-	-
170b	168,4	181,9	15,3 (2,79)	-
170c	162,5	164,8	15,4 (2,82)	41,6 (3,87)
171	162,0 ^b	152,5 ^b	-	-

^a Pomiary wykonane w DMSO- d_6 ; ^b Dane zaczerpnięte z literatury⁹³.

Przypisania sygnałów w widmach ^1H i ^{13}C NMR (tabela 24) dokonano na podstawie ogólnie stosowanych reguł, w tym z wykorzystaniem nieodspzęganych od protonów widm ^{13}C . Widma te dostarczyły dowodów na cykliczną mezojonową strukturę badanych związków. Szczególnie istotne są przesunięcia chemiczne ^{13}C NMR atomów C-5, gdyż ich wartości są charakterystyczne dla związków mezojonowych.

Związek (170c) jest solą związku mezojonowego z egzocykliczną grupą iminową $-\text{NH}^-$. Związku tego nie udaje się jednak wydzielić w stanie wolnym, gdyż podczas zobojętniania związku (170c) obserwuje się natychmiastowy rozkład produktów. Najprawdopodobniej mamy w tym przypadku do czynienia z reakcją izomeryzacji liniowego tautomeru związku mezojonowego do nietrwałej niemezojonowej pochodnej N-nitrylowej (Schemat 51):



(Schemat 51)

12. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

12.1. Wykonanie pomiarów.

Pomiary ^{77}Se , ^{17}O , ^{15}N i ^{14}N NMR oraz częściowo ^{13}C i ^1H NMR wykonane zostały na spektrometrze BRUKER AM 500, pozostałe zaś na aparacie VARIAN GEMINI 200 BB. Typowe warunki pomiarów zestawione są w tabeli 25.

Tabela 25: Typowe wartości parametrów i warunki pomiarów NMR.^a

Jądro	SF [MHz]	PW	RD [s]	AQ [s]	NS	Użyte oprogramowanie
^1H	500,13 ^b 200 ^c	90°	0	5	16÷64	COSY.AUR, NOEMULT.AUR
^{13}C	125,76 ^b 50 ^c	30°	2	1,5÷ 2,0	1000÷ 10000	GATEDEC.AUR, DEPT.AUR, XHCORRD.AUR, COLOC.AUR, INADEQ.AUR
^{14}N	36,14	90°	0	0,1	1000÷ 10000	HAHNECHO.AUR
^{15}N	50,69	45°	10	1÷2	1000÷ 5000	INVGATE.AUR, INEPT.AUR, INEPTSW.AU ¹⁴ , INEPTCW.AUR, COLOC.AUR
^{17}O	67,80	90°	0	0,1÷ 0,01	10000÷ 100000	HAHNECHO.AUR
^{77}Se	95,38	80°	2	1÷2	16÷256	-

^a SF - częstotliwość rezonansowa; PW - Impuls wzbudzający; RD - przerwa relaksacyjna
AQ - czas akwizycji; NS - liczba zsumowanych widm.

^b Dane dotyczą aparatu BRUKER AM 500; ^c Dane dotyczą aparatu VARIAN GEMINI 200 BB

Pomiary widm ^1H i ^{13}C NMR wykonano w rurkach o średnicy 5mm przy użyciu sondy "DUAL" na aparacie BRUKER i sondy "BB" na aparacie VARIAN. Uzyskane widma kalibrowano względem sygnału TMS (większość wid ^1H) lub względem sygnału rozpuszczalnika i następnie przeliczeniu na przesunięcie chemiczne wzorca TMS (0 ppm). Do pomiarów stosowano

roztwory w rozpuszczalnikach deuterowanych o stężeniach $0,1 \div 0,3 \text{ mol/dm}^3$. Wyjątkiem były pomiary INADEQUATE stałych sprzężenia ^{13}C - ^{13}C , w których stosowano nasycone roztwory o stężeniach $0,5 \div 1,5 \text{ mol/dm}^3$ z dodatkiem do niektórych pomiarów 2% $\text{Cr}(\text{Acac})_3$ dla przyspieszenia relaksacji węgli czwartorzędowych.

Stałe sprzężenia $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ obserwowano w widmach ^{13}C NMR w postaci linii satelitarnych.

Widma dynamiczne ^1H i ^{13}C NMR 3-fenyl-1-tia-2,3,4-triazoli rejestrowano w temperaturach od 20 do 170 °C wykonując pomiar co $5 \div 10$ °C. Dla uzyskanych widm dynamicznych przeprowadzano pełną analizę krztałtu linii z dopasowaniem do widm eksperymentalnych metodą SIMPLEKS. W obliczeniach wykorzystano własne oprogramowanie (programy WBNMR i WBSIMP) bazujące na zależnościach opisanych w pracy¹¹⁵.

Pomiary ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O i ^{77}Se NMR wykonano w rurkach o średnicy 10 mm z użyciem sondy BB (^{14}N , ^{17}O , ^{77}Se NMR) i sondy dedykowanej ^{15}N z zastosowaniem roztworów o stężeniach $0,2 \div 0,5 \text{ mol/dm}^3$.

Widma ^{14}N i ^{15}N kalibrowano względem sygnału nitrometanu (0 ppm), użytego jako wzorca zewnętrznego. Stałe sprzężenia $J(^{77}\text{Se}-^{15}\text{N})$ obserwowano w postaci linii satelitarnych w widmach ^{15}N NMR rejestrowanych techniką INEPT z bardzo staranną optymalizacją parametrów pomiarowych. W pomiarach tych wykorzystano program INEPTSW.AUR¹¹⁴

Widma ^{17}O NMR kalibrowano względem sygnału H_2O , natomiast ^{77}Se względem sygnału Ph_2Se_2 po przeliczeniu na standard $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ (0 ppm).

Wyniki wszystkich pomiarów przedstawione są w skali przesunięć chemicznych δ .

W niektórych pomiarach wykorzystane zostały standardowe programy firmy BRUKER:

COSY.AUR do pomiarów widm korelacyjnych H-H,

NOEMULT.AUR do pomiarów efektu NOE w widmach ^1H ,

GATEDEC.AUR do pomiarów sprzężonych widm ^{13}C z efektem NOE,

DEPT.AUR do pomiaru widm ^{13}C z transferem polaryzacji z jąder ^1H ,

XHCORRD.AUR i COLOC.AUR do pomiaru widm korelacyjnych C-H i N-H z transferem polaryzacji odpowiednio poprzez jedno i kilka wiązań chemicznych,
 INADEQ.AUR do pomiarów stałych sprzężenia ^{13}C - ^{13}C ,
 INVGATE.AUR do pomiarów widm ^{15}N bez efektu NOE,
 INEPT.AUR do pomiaru widm ^{15}N sprzężonych z protonami z wykorzystaniem transferu polaryzacji z jąder ^1H ,
 INEPTSW.AUR do pomiaru widm ^{15}N odsprzężonych od protonów z wykorzystaniem transferu polaryzacji przez kilka wiązań chemicznych,
 INEPTCW.AUR do pomiaru widm ^{15}N z selektywnym transferem polaryzacji,
 HAHNECHO.AUR do rejestracji bardzo szerokich sygnałów ^{14}N i ^{17}O NMR.

12.2. Synteza związków.

Część związków użytych do pomiarów zsyntetyzowana została według opublikowanych procedur:

- 1) 1,3-Difenylotetrazole: (149a-149f)^{47,23,24,26}
- 2) 3-Fenyl-1-tia-2,3,4-triazole: (151a), (151b), (151d)^{84,24}; (152a-152c)^{116,117}.
- 3) 3-Fenyl-1-oksa-2,3,4-triazole: (153a), (153b), (153d)¹¹⁸; (153c)⁴⁷
- 4) N-[1-metylo-5-(3-tia-1,2,4-triazolio)] anilid (157)¹¹⁹
- 5) 1,3,4-Triazole: (158) odczynnik handlowy firmy Aldrich (Nitron); (159a-159g)^{120,121,48,122}; (162a), (162b)¹²³;
- 6) 1,2,3-Triazole: (166a)¹²⁴; (166i)¹²⁵
- 7) 3-Morfolino-1-oksa-2,3-diazole: (167a), (167b) i (167c) związki produkowane w Warszawskiej Polfie.
- 8) 1-oksa-3,4-diazole i 1-tia-3,4-diazole: (169a), (169b)^{126,31}; (169c), (169d)^{127,71}; (169e)¹²⁸; (170a), (170b)¹²⁹;

Pozostałe związki otrzymano zgodnie z własnymi procedurami:

(151c) [3-fenyl-5-(1-tia-2,3,4-triazolio)] (2',2'-dimetylo-1',3'-dioksa-4',6'-diono-5') metanid: Do roztworu 1,44 g (0,01 mol) 2,2-dimetylo-1,3-dioksa-4,6-dionu w 50 cm³ suchego acetonitrylu dodano 0,54 g (0,01 mol) metanolanu sodu, mieszano 15 min, a następnie dodano 2,0 g (0,0068 mol) tetrafluoroborku 3-fenyl-5-etoksy-1-tia-2,3,4-triazolu⁴⁶. Powstały roztwór ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 2 godz. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a stałą pozostałość rozpuszczono w mieszaninie 100 cm³ CHCl₃ i 50 cm³ wody. Oddzielono dolną warstwę (chloroformową), osuszono nad Mg(SO₄)₂, a następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Stały produkt krystalizowano z mieszaniny etanol-heptan (1:1) otrzymując 0,7 g (0,0023 mol) związku (151c), (wyd. 46%). Po rekrytalizacji z etanolu otrzymano drobne czerwone kryształy o t.t. 205 °C. (Anal: C₁₃H₁₁N₃O₄S, Obli.: C 51,3; H 3,7; N 13,8; S 10,35%. Znale.: C 51,14; H 3,63; N 13,76; S 10,50%).

(151e) [3-fenyl-5-(1-tia-2,3,4-triazolio)] (karboetoksy)acetylo metanid: Do roztworu 1,7 g (0,013 mol) acetylooctanu etylu w 10 cm³ suchego acetonitrylu dodano 0,7 g (0,013 mol) metanolanu sodu, mieszano 15 min, a następnie dodano 2,0 g (0,0068 mol) tetrafluoroborku 3-fenyl-5-etoksy-1-tia-2,3,4-triazolu⁴⁶. Powstały roztwór ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 4 godz. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a stałą pozostałość rozpuszczono w mieszaninie 100 cm³ CHCl₃ i 20 cm³ wody. Oddzielono dolną warstwę (chloroformową), osuszono nad Mg(SO₄)₂, a następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Stały produkt krystalizowano z heptanu otrzymując 0,6 g (0,002 mol) związku (151e), (wyd. 34%). Po rekrytalizacji z acetonitrylu otrzymano igielkowate czerwono-pomarańczowe kryształy o t.t. 140 °C. (Anal: C₁₃H₁₃N₃O₃S Obli.: C 53,8; H 4,6; N 14,4; S 11,1%. Znale.: C 53,61; H 4,47; N 14,42; S 11,01%).

(151f) [3-fenylo-5-(1-tia-2,3,4-triazolio)] diacetylo metanid: Do roztworu 1,0 g (0,01 mol) acetyloacetonu w 40 cm³ suchego acetonitrylu dodano 0,54 g (0,01 mol) metanolanu sodu, mieszano 15 min, a następnie dodano 1,5 g (0,005 mol) tetrafluoroborku 3-fenylo-5-etoksy-1-tia-2,3,4-triazolu⁴⁶. Powstały roztwór ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 2 godz. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a stałą pozostałość rozpuszczono w mieszaninie 100 cm³ CHCl₃ i 10 cm³ wody. Oddzielono dolną warstwę (chloroformową), osuszono nad Mg(SO₄)₂, a następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Stały produkt krystalizowano z mieszaniny benzen-heksan (1:1) otrzymując 0,4 g (0,0016 mol) związku (151f), (wyd. 31%). Po rekrystalizacji z acetonitrylu otrzymano pomarańczowe kryształy o t.t. 173 °C. (Anal: C₁₂H₁₁N₃O₂S Obli.: C 55,2; H 4,3; N 16,1; S 12,3%. Znale.: C 55,16; H 4,24; N 16,08; S 12,27%).

(151g) [3-fenylo-5-(1-tia-2,3,4-triazolio)] (acetylo)benzoilo metanid: Do roztworu 2,1 g (0,013 mol) benzyloacetonu w 80 cm³ suchego acetonitrylu dodano 0,7 g (0,013 mol) metanolanu sodu, mieszano 20 min, a następnie dodano 2,0 g (0,0068 mol) tetrafluoroborku 3-fenylo-5-etoksy-1-tia-2,3,4-triazolu⁴⁶. Powstały roztwór ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 5 godz. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a stałą pozostałość rozpuszczono w mieszaninie 100 cm³ CHCl₃ i 30 cm³ wody. Oddzielono dolną warstwę (chloroformową), osuszono nad Mg(SO₄)₂, a następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Stały produkt krystalizowano z mieszaniny benzen-heptan (1:1) otrzymując 1,4 g (0,0043 mol) związku (151g), (wyd. 64%). Po rekrystalizacji z etanolu otrzymano czerwone kryształy o t.t. 191 °C. (Anal: C₁₇H₁₃N₃O₂S Obli.: C 63,0; H 3,9; N 13,0; S 9,8%. Znale.: C 63,14; H 4,05; N 13,01; S 9,91%).

(151h) [3-fenylo-5-(1-tia-2,3,4-triazolio)] dibenzoilo metanid: Do roztworu 2,9 g (0,013 mol) dibenzylometanu w 80 cm³ suchego acetonitrylu

dodano 0,7 g (0,013 mol) metanolanu sodu, mieszano 30 min, a następnie dodano 2,0 g (0,0068 mol) tetrafluoroborku 3-fenylo-5-etoksy-1-tia-2,3,4-triazolu⁴⁶. Powstały roztwór ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 5 godz. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a stałą pozostałość rozpuszczono w mieszaninie 100 cm³ CHCl₃ i 30 cm³ wody. Oddzielono dolną warstwę (chloroformową), osuszono nad Mg(SO₄)₂, a następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Stały produkt krystalizowano z mieszaniny benzen-heptan (1:1) otrzymując 1,7 g (0,0044 mol) związku (151h), (wyd. 65%). Po rekrystalizacji z etanolu otrzymano żółte kryształy o t.t. 206 °C. (Anal: C₂₂H₁₅N₃O₂S Obli.: C 68,3; H 3,9; N 10,7; S 8,3%. Znale.: C 68,56; H 3,92; N 10,91; S 8,32%).

(151i) [3-fenylo-5-(1-tia-2,3,4-triazolio)] (acetylo)anilido metanid: Do roztworu 2,3 g (0,013 mol) acetyloacetanilidu w 30 cm³ suchego acetonitrylu dodano 0,7 g (0,013 mol) metanolanu sodu, mieszano 20 min, a następnie dodano 2,0 g (0,0068 mol) tetrafluoroborku 3-fenylo-5-etoksy-1-tia-2,3,4-triazolu⁴⁶. Powstały roztwór ogrzewano do wrzenia pod chłodnicą zwrotną przez 1 godz. Następnie rozpuszczalnik odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, a stałą pozostałość rozpuszczono w mieszaninie 80 cm³ CHCl₃ i 80 cm³ wody. Oddzielono dolną warstwę (chloroformową), osuszono nad Mg(SO₄)₂, a następnie odparowano rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Stały produkt krystalizowano z mieszaniny benzen-heksan (2:1) otrzymując 1,0 g (0,003 mol) związku (151i), (wyd. 44%). Po rekrystalizacji z etanolu otrzymano drobne żółte kryształy o t.t. 209 °C. (Anal: C₁₇H₁₄N₄O₂S Obli.: C 60,3; H 3,9; N 16,5; S 9,5%. Znale.: C 60,34; H 4,17; N 16,56; S 9,42%).

(160a) 1,2-difenylo-3-metylo-5-(1,3,4-triazolio) selenid i (160b) 1-fenylo-2,3-dimetylo-5-(1,3,4-triazolio) selenid: Do roztworu 3,0 g (0,025 mol) fenyloformamidu i 8 cm³ trójetyloaminy w 200 cm³ suchego benzenu chłodzonego na łaźni lodowej wkraplano w ciągu 2 godz. toluenowy roztwór

fosgenu (0,03 mol). Po ukończeniu reakcji (1 godz.) do mieszaniny dodano 2,0 g (0,025 mol) sproszkowanego czerwonego selenu, a następnie całość ogrzewano do wrzenia w atmosferze N_2 mieszając mieszadłem magnetycznym. Po 24 godz. mieszaninę przefiltrowano, do przesączu dodano 0,025 mol N1-benzylo-N1-metylohydrazyny (zw. 160a) lub N1-acetylo-N1-metylohydrazyny (zw. 160b) i ogrzewano do wrzenia w atmosferze N_2 przez 6 godz. Po ostudzeniu osad odsączono i przekrystalizowano z etanolu otrzymując bezbarwne kryształy.

Związek (160a) t.t. 234 °C, (wyd. 60%), (Anal: $C_{15}H_{13}N_3Se$ Obli.: C 57,35; H 4,14; N 13,38%. Znale.: C 57,11; H 3,95; N 13,09%).

Związek (160b) t.t. 232 °C, (wyd. 65%), (Anal: $C_{10}H_{11}N_3Se$ Obli.: C 47,65; H 4,36; N 16,67%. Znale.: C 47,46; H 4,28; N 16,46%).

(161) 1-fenyl-2,3-dimetylo-5-(1,3,4-triazolio) diiodoselenid: Do roztworu 1,26 g (0,005 mol) związku (160b) w 100 cm³ suchego benzenu dodano 1,27 g (0,005 mol) jodu. Po 1 godz. czerwony osad odsączono i przemyto benzenem. Otrzymano 2,4 g produktu o t.t. 71 °C (wyd. 95%) (Anal: $C_{10}H_{11}N_3I_2Se$ Obli.: C 23,74; H 2,17; N 8,31%. Znale.: C 24,30; H 2,21; N 8,47%).

(163), (164a-164i), (165a-165b) Do roztworu 0,003 mol związku wyjściowego (158), (159a-159i) lub (160a-160b) w acetonitrylu dodano 0,006 mol jodku metylu i ogrzewano do wrzenia w ciągu 4 godz. Roztwór odparowano i przekrystalizowano z bezwodnego etanolu otrzymując produkt z dobrą wydajnością (75 ÷ 90%).

(166b) sulfotlenek di-[1-fenyl-3-metylo-5-etoksy-(1,2,3-triazolo) tetrafluoroborku]: Do roztworu 0,005 mol związku (166a) w 100 cm³ CH_2Cl_2 dodano 0,005 mol Et_3OBF_4 , pozostawiono w temp. pokojowej na 24 godz. Roztwór odparowano i przekrystalizowano z acetonu, otrzymując produkt z dobrą wydajnością (80%). (Anal: $C_{32}H_{42}N_6O_3F_8B_2$ Obli.: C 52,48; H 5,78;

N 11,48%. Znale.: C 52,01; H 5,84; N 11,14%).

(166d) 1-fenyl-3-cykloheksylo-3-aminoacetonitrylotriazen: Anilinę 9,3 g (0,1 mol) rozpuszczono w mieszaninie stężonego HCl (20 cm³) i wody (20 cm³), ochłodzono do -10 °C i wkraplano mieszając 7,2 g NaNO₃ w 50 cm³ H₂O. Po upływie 1 godz. dodano 20 g octanu sodu w 100 cm³ H₂O, a następnie 0,1 mol chlorowodoru N-cykloheksylo-aminoacetonitrylu w 20 cm³ H₂O. Po upływie 1 godz. mieszaninę dwukrotnie ekstrahowano eterem. Roztwór eterowy osuszono MgSO₄, odparowano do sucha i krystalizowano z benzenu. Otrzymano czerwone kryształy (wyd. 35%), (Anal: C₁₄H₁₈N₄ Obli.: C 69,39; H 7,48; N 23,13%. Znale.: C 68,97; H 7,52; N 23,14%).

(166e)N-[1-fenyl-3-cykloheksylo-5-(1,2,3-triazolio)]-N'-fenylotioureid,
(166g)N-[1-fenyl-3-cykloheksylo-5-(1,2,3-triazolio)]-N'-fenyloureid i (166h)
N-[1-fenyl-3-cykloheksylo-5-(1,2,3-triazolio)]-N'-fenyloselenoureid: Do roztworu 0,01 mol związku (166d) w 10 cm³ acetonitrylu dodano 2 cm³ trójetyloaminy i 0,01 mol izotiocyjanianu fenylu (zw. 166e), izocyjanianu fenylu (zw. 166g) lub izoselenocyjanianu fenylu (zw. 166h). Po 5 godz. osad odsączono i przekrystalizowano z etanolu, otrzymując bezbarwny produkt. Związek (166e) (wyd. 82%), (Anal: C₂₁H₂₃N₅S Obli.: C 66,84; H 6,10; N 18,56; S 8,50%. Znale.: C 66,78; H 6,01; N 18,79%).
 Związek (166g) (wyd. 75%), (Anal: C₂₁H₂₃N₅O Obli.: C 69,81; H 6,37; N 19,39%. Znale.: C 69,26; H 6,38; N 19,46%).
 Związek (166h) (wyd. 60%), (Anal: C₂₁H₂₃N₅Se Obli.: C 59,45; H 5,43; N 16,51%. Znale.: C 58,86; H 5,38; N 16,16%).

(166k) Jodek 1,4-difenyl-3-metylo-5-amino-1,2,3-triazolu: Do roztworu 0,01 mol związku (166i) w 50 cm³ etanolu dodano 0,015 mol jodku metylu i ogrzewano do wrzenia w ciągu 5 godz. Następnie roztwór zatężono i odstawiono do krystalizacji. Otrzymany osad odsączono i przekrystalizowano z etanolu otrzymując bezbarwny drobnokrystaliczny produkt z 80%

wydajnością. (Anal: $C_{15}H_{15}N_3I$ Obli.: C 49,48; H 4,12; N 11,54%. Znale.: C 49,87; H 4,11; N 11,41%).

(170c) Jodek 2,3-dimetylo-5-amino-1,3,4-tiazolu: Do roztworu 0,1 mol 2-amino-5-metylo-1,3,4-tiazolu w 100 cm³ etanolu dodano 0,15 mol jodku metylu. Roztwór ogrzewano do wrzenia w ciągu 4 h, następnie zatężono i pozostawiono do krystalizacji. Osad odsączono i dwukrotnie rekrystalizowano z etanolu otrzymując 0,002 mol bezbarwnego produktu (170c) (wyd. 20 %). (Anal: $C_4H_8N_3SI$ Obli.: C 18,69; H 3,12; N 16,35; S 12,48%. Znale.: C 18,97; H 3,20; N 16,27; S 12,67%).

13. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W pracy zgromadzono obszerny zestaw danych eksperymentalnych wielojądrowej spektroskopii NMR dla związków mezojonowych typu A. Dane te obejmują wszystkie znane grupy związków mezojonowych posiadających w pięcioczłonowym pierścieniu cztery lub trzy atomy azotu, oraz część z dwoma atomami azotu. Większość wyników eksperymentalnych uzupełniona została porównawczymi danymi dotyczącymi struktury i parametrów NMR uzyskanych z obliczeń *ab initio* metodą GIAO.

Podsumowując analizę zgromadzonych danych można wyciągnąć następujące ogólne wnioski:

1. Zastosowane nowoczesne metody pomiarowe pozwoliły w pełni przypisać wszystkie interesujące sygnały w widmach NMR w tym ^{15}N , bez pomocy kosztownego wzbogacania w izotopy czynne magnetycznie. Poprawność powyższych przypisań potwierdzona została w wielu przypadkach obliczeniami teoretycznymi *ab initio* stałych ekranowania. Przypisania te stanowią jednocześnie dowód występowania większości badanych związków mezojonowych w postaci proponowanych struktur heteroaromatycznych.
2. W widmach azotowych obserwuje się znaczne podobieństwo przesunięć chemicznych odpowiadających sobie atomów azotu w związkach mezojonowych i odpowiednich pochodnych kationów azoliowych, które powstają z tych pierwszych drogą przyłączenia protonu lub grupy kationowej do atomu egzocyklicznego. Świadczy to o podobieństwie struktur elektronowych ich pierścieni heterocyklicznych. Związki mezojonowe można zatem traktować jako kationy azoliowe, podstawione grupą egzocykliczną o ładunku ujemnym.
3. Analiza szerokości sygnałów ^{14}N NMR dostarczyła dowodów na miejsce lokalizacji ładunku dodatniego. W związkach mezojonowych posiadających atom azotu w pozycji 1 lub 3 ładunek dodatni

zlokalizowany jest właśnie na tych atomach azotu. Gdy w cząsteczce występują atomy azotu w obu pozycjach 1 i 3 to ładunek dodatni może być zlokalizowany wyłącznie na atomie azotu N-3 (mezojonowe tetrazole) lub na obu atomach azotu N-1 i N-3 (mezojonowe 1,3,4-triazole).

Przeprowadzone obliczenia *ab initio* rozkładu ładunku w cząsteczce związków mezojonowych w pełni potwierdzają powyższe ustalenia. Dodatkowo z obliczeń tych wynika, że ładunek dodatni może być częściowo zlokalizowany również na atomie węgla C-5 i atomach siarki S-1 lub S-3 o ile takie występują.

4. W widmach NMR obserwuje się wzrost ekranowania egzocyklicznych atomów węgla (C-6), tlenu (O-6), selenu (Se-6) oraz prawdopodobnie azotu (N-6), w stosunku do analogicznych układów atomowych w związkach niemezojonowych. Wzrost ten wywołany jest najprawdopodobniej ekranującym wpływem ładunku ujemnego zlokalizowanego na tych atomach.

Lokalizację ładunku ujemnego w grupie egzocyklicznej w pełni potwierdzają przeprowadzone obliczenia *ab initio* rozkładu ładunków. Dodatkowo z obliczeń tych wynika, że ładunek ujemny może być zlokalizowany również częściowo na atomach azotu lub węgla w pozycji 4 oraz na atomie azotu N-2 o ile taki występuje w danej cząsteczce.

5. W trakcie protonowania lub metylowania związków mezojonowych zawierających atom azotu w grupie egzocyklicznej obserwuje się znaczne różnice w położeniu sygnałów rezonansu azotowego atomu N-6 (przesunięcie sygnału rezonansowego o kilkadziesiąt ppm w kierunku wyższego pola). Można na tej podstawie jednoznacznie stwierdzić, że protonowanie lub metylowanie tych związków zawsze zachodzi na egzocyklicznym atomie azotu N-6. Fakt ten stanowi jednocześnie pośredni dowód lokalizacji ładunku ujemnego na atomie azotu N-6.
6. Obserwowane wartości stałych sprzężenia poprzez jedno wiązanie

$^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ i $^1J(^{13}\text{C}-^{77}\text{Se})$ w związkach mezojonowych posiadających atom węgla lub selenu w pozycji 6 w grupie egzocyklicznej, pozwalają sądzić, że wiązania C5-C6 i C5-Se6 mają w dużej mierze charakter wiązań podwójnych. Ponadto wyznaczone wartości bariery rotacji wokół wiązania C5-C6 dla pochodnych 1-tia-2,3,4-triazolu z węglowymi grupami egzocyklicznymi ($\Delta G^\ddagger \approx 80$ kJ/mol) jednoznacznie definiują to wiązanie jako wiązanie o przeważającym charakterze wiązania podwójnego. W związkach mezojonowych z azotową grupą egzocykliczną wiązanie C5-N6 ma prawdopodobnie również charakter wiązania podwójnego, o czym świadczą zmiany szerokości wybranych sygnałów NMR obserwowane w widmach ^1H i ^{13}C NMR rejestrowanych w podwyższonej temperaturze. Za zmiany te odpowiedzialny jest prawdopodobnie proces zahamowanej rotacji grupy egzocyklicznej wokół wiązania C5-N6.

Również przeprowadzone obliczenia *ab initio* rzędowości wiązań potwierdzają, że wiązanie C5-X6 w związkach mezojonowych posiada zawsze przeważający charakter wiązania podwójnego.

7. W widmach NMR badanych związków mezojonowych nie obserwuje się jakichkolwiek innych sygnałów, które można by było przypisać hipotetycznym izomerom otwartołańcuchowym związków mezojonowych (rozd. 5.4). Nie wyklucza to oczywiście udziału tych izomerów w równowadze z mezojonowymi strukturami aromatycznymi, jednak ten ewentualny udział jest z pewnością bardzo nieznaczny. W przypadku związków mezojonowych posiadających grupę egzocykliczną $-\text{NH}^-$ zaobserwowano proces przegrupowania do związku łańcuchowego z grupą nitylową $-\text{CN}$, przebiegający prawdopodobnie poprzez tautomer liniowy.

14. LITERATURA

1. E. Fischer, E. Besthorn, *Ann.* 212, 316 (1882).
2. W.D. Ollis, C.A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 19, 1 (1976).
3. D.W. Henry, K. Ryan, E.W. Grande U.S. US 4,329,355; *Chem. Abstr.* 97, P61018m (1982).
4. K. Norilito, C. Nobnaki, S. Yukio, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho Japan Patent: 0541,246*, *Chem. Abstr.* 119, 52892 (1993).
5. *Chem. Abstr.* 115, 218829 (1991).
6. W. Baker, W.D. Ollis, *Quart. Rev.*, 11, 15 (1957).
7. J.C. Earl, A.W. Mackney, *J. Chem. Soc.* 899 (1935).
8. A. Schönberg, *J. Chem. Soc.* 824 (1938).
9. W. Baker, W.D. Ollis, V.D. Poole, *J. Chem. Soc.* 307 (1949).
10. R. Huisgen, R. Grashey, J. Saner, *The Chemistry of Alkenes*, ed. S. Patai, Interscience, New York, (1964), str. 806-878.
R. Huisgen, *Chem. Soc. Spec. Publ.*, 21, 51 (1967).
11. C.A. Ramsden, *Comprehensive Organic Chemistry*, ed. D.H.R. Barton i W.D. Ollis, tom 4 str. 1171, Pergamon Press, Oxford (1979).
12. M. Ohata, H. Kato, *Nonbenzenoid Aromatics* ed. J.P. Snyder, Academic Press, New York. 117 (1969).
13. W. Baker, W.D. Ollis, V.D. Poole, *J. Chem. Soc.*, 1542 (1950).
14. W. Baker, W. Ollis, *Chem. Ind. (London)*, 910 (1955).
15. J.C. Earl, *Nature*, 158, 910 (1946).
16. T.I. Bieber, *Chem. Ind. (London)*, 1055 (1955).
17. A.R. Katritzky, *Chem. Ind. (London)*, 1391 (1955).
18. L. Stefaniak, *Tetrahedron*, 33, 2571 (1977).
19. H.L. Gingrich, J.S. Baum, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. ed. I.J. Turchi, John Willey & Sons, vol. 45, *Oxazole*, 731 (1986).
20. C.G. Newton, C.A. Ramsden, *Tetrahedron*, 38, 2965 (1982).
21. C.A. Ramsden, *Tetrahedron*, 33, 3203 (1977).

22. H. Meier, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 60, 1087 (1977).
23. R.N. Hanley, W.D. Ollis, C.A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 741 (1979).
24. R.N. Hanley, W.D. Ollis, C.A. Ramsden, I.S. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 744 (1979).
25. S. Araki, J. Miznya, Y. Butsugan, *Chem. Letters*, 1045 (1984).
26. S. Araki, J. Miznya, Y. Butsugan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2439 (1985).
27. A.Y. Lazaris, A.N. Egorochkin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1191 (1976).
28. J.R. Common, K.T. Potts, C.L. Raston, A.F. Sierakowski, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, 31, 297 (1978).
29. W.S. McDonald, H.M.N.H. Irving, G. Raper, D.C. Rupainwar, *Chem. Comm.*, 392 (1969).
30. G.V. Boyd, T. Norris, P.F. Lindley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1673 (1976).
31. R. Grashey, N. Keramaris, M. Bauman, *Tetrahedron Lett.*, 5087 (1970).
32. H.O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr, F.C. Schaefer, *Chem. Ber.*, 103, 2581 (1970).
33. R. Huisgen, E. Funke, F.C. Schaefer, R. Knorr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6, 367 (1967).
34. L. Stefaniak, M. Witanowski, B. Kamieński, G.A. Webb, *Org. Magn. Reson.*, 13, 274 (1980).
35. L. Stefaniak, M. Witanowski, G.A. Webb, *Bull. Ac. Pol.: Chim.*, 29, 497 (1981).
36. J.D. Roberts, L. Stefaniak, G.A. Webb, M. Witanowski, *Bull. Ac. Pol.: Chim.*, 34, 81 (1986).
37. S. Araki, T. Goto, Y. Butsugan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 2979 (1988).
38. W. Koźmiński, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *J. Mol. Struct.*, 295, 15 (1993).

39. R.A. Henry, W.G. Finnegan, E. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 2894 (1954).
40. W. Koźmiński, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1327 (1994).
41. E. Lieber, J. Ramachandran, C.N.R. Rao, C.N. Pillai, *Can. J. Chem.*, 37, 563 (1959).
42. M.J. Nye, W.P. Tang, *Tetrahedron* 28, 455 (1972).
43. M.J. Nye, W.P. Tang, *Tetrahedron* 28, 463 (1972).
44. W. Koźmiński, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *J. Mol. Struct.*, 243, 369 (1991).
45. A.R. McCarty, W.D. Ollis, C.A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 732 (1979).
46. R.N. Hanley, W.D. Ollis, C.A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 732 (1979).
47. R.N. Hanley, W.D. Ollis, C.A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 736 (1979).
48. W.D. Ollis, C.A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 633 (1974).
49. J.C. Earl, E.M.W. Lake, R.J.W. Le Fevre, *J. Chem. Soc.*, 2269 (1948).
50. R.A.W. Hill, L.E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 746 (1949).
51. A.R. Mc Carthy, W.D. Ollis, A.N.M. Barnes, L.E. Sutton, C. Ainsworth, *J. Chem. Soc (B)*, 1185 (1969).
52. W. Atkin, A.N.M. Barnes, P.G. Edgerley, L.E. Sutton, *J. Chem. Soc. (B)*, 1194 (1969).
53. R.N. Hanley, W.D. Ollis, C.A. Ramsden, G. Rowalds, L.E. Sutton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 600 (1978).
54. J. March, *Chemia Organiczna, Reakcje, Mechanizmy, Budowa*, PWN Warszawa (1975) str. 21.
55. Landolt - Börnstein, Tablice II vol 7.
56. T. Ottersen, *Acta. Chem. Scand.*, A29, 799 (1975).
57. T.J. King, P.N. Preston, J.S. Suffolk, K. Turnbull, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1751 (1979).

58. H. Hope, W.E. Thiessen, *Acta Cryst.*, **B25**, 1237 (1969).
59. G.D. Andretti, G. Bocelli, L. Cavalca, P. Sgarabotto, *Gazzetta Chem. Italiana*, **102**, 23 (1972).
60. K. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **A29**, 647 (1975).
61. J.R. Cannon, C.L. Raston, A.H. White, *Aust. J. Chem.*, **33**, 2237 (1980).
62. T. Ottersen, C. Christophersen, S. Treppendhal, *Acta Chem. Scand.*, **A29**, 45 (1975).
63. V.A. Kozinskij, G.V. Zelenskaja, *J. Heter. Chem.*, **21**, 1889 (1984).
64. H. Bärninghansen, F. Jellinek, J. Munnik, A. Vos, *Acta Cryst.*, **16**, 471 (1963).
65. J.C. Earl, R.J.W. Le Fevre, I.R. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 103 (1949).
66. C.V. Greco, J. Tobias, L.B. Kier, *J. Heteroc. Chem.*, **4**, 160 (1967).
67. F.H.C. Stewart, *Chem. Rev.*, **64**, 129 (1964).
68. F.I. Metz, W.C. Stewart, *Chem. Rev.*, **64**, 129 (1964).
69. W.A. Lees, A. Buraway, *Tetrahedron* **19**, 419 (1963).
70. A.J. Boulton, A.R. Katritzky, *Tetrahedron* **12**, 41 (1961).
71. C. Ainsworth, *Can. J. Chem.*, **43**, 1607 (1965).
72. A.R. Katritzky, *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, vol. **2** p. 229, Academic Press, New York, (1963).
73. A.Y. Lazaris, *Zh. Org. Khim.*, **3**, 1902 (1967).
74. M. Hashimoto, M. Ohata, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **35**, 766 (1962).
75. J. Goerdeler, W. Roth, *Ber.* **96**, 534 (1963).
76. R.N. Hanley, W.D. Ollis, C.A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 307 (1976).
77. M. Ohata, H. Kato, T. Kaneko, *Bull. Chem. Soc. Japn.*, **40**, 579 (1967).
78. W.D. Ollis, C.A. Ramsden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 642 (1974).
79. T.M. Iwanowa, E.A. Oławniszlikowa, B.G. Iaszunski, *Chem. Get. Soedin.*, **9**, 1193 (1978).

80. L. Stefaniak, M. Witanowski, J.D. Roberts, *Spectros. Int. J.*, 2, 178 (1983).
81. J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, 26, 1012 (1988).
82. J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Bull. Pol. Ac.: Chem.*, 39, 265 (1991).
83. J. Jaźwiński, L. Stefaniak, S. Ishikawa, M. Yamaguchi, J. Lipkowski, G.A. Webb, *J. Mol. Struct.*, (1994).
84. J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Magn. Reson. Chem.*, 31, 447 (1993).
85. W. Bocian, J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, 32, 284 (1994).
86. J. Jaźwiński, W. Koźmiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Spect. Int. J.*, 12, 21 (1994).
87. W. Koźmiński, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, 32, 746 (1994).
88. W. Koźmiński, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Pol. J. Chem.*, 68, 2143 (1994).
89. W. Koźmiński, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *J. Mol. Struct.*, 323, 177 (1994).
90. W. Koźmiński, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, G.A. Webb, *Magn. Reson. Chem.*, 28, 1027 (1990).
91. W. Koźmiński, J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Magn. Reson. Chem.*, 31, 200 (1993).
92. A. Barszczewicz, M. Jaszuński, L. Stefaniak, *Chem. Phys. Lett.*, 186, 313 (1991).
93. C.A. Montanari, J.P.B. Sandall, Y. Miyata, J. Miller, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 2571 (1994).
94. J. Jaźwiński, O. Staszewska, L. Stefaniak, III Ogólnopolskie Sympozjum Chemii Organicznej, Warszawa 17-19 listopada (1994).
95. J. Jaźwiński, L. Stefaniak, *Inst. Fiz. Jądr., Rap. Nr 1695*, Kraków str. 276 (1995).
96. R.E. Wasylshen, *Annu. Repts. NMR Spectrosc.*, 7, 249 (1977).
97. P.E. Hansen, V. Wray, *Annu. Repts. NMR Spectrosc.*, 11A, (1981).

98. L. Stefaniak, M. Witanowski, G. A. Webb, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 25, 56 (1993).
99. L. Stefaniak, M. Witanowski, G.A. Webb, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* 11B, 74 (1981).
100. M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, in *Nitrogen NMR*, ed. M. Witanowski, G.A. Webb, str. 163-260, Plenum Press, London (1973).
101. J. Jaźwiński, L. Stefaniak, S. Ishikawa, M. Yamaguchi, J. Lipkowski, J. Słowińska, G.A. Webb, *J. Mol. Struct.* 344, 227 (1995).
102. H.O. Kalinowski, H. Kessler, *Top. Stereochem.* 7, 295 (1973).
103. K. Frei, H.J. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, 38, 1216 (1963).
104. Z. Biedrzycka, K. Kamieńska-Trela, *Wiadomości Chem.*, 42, 93 (1988).
105. J.W. Wiench, L. Stefaniak, A. Barszczewicz, G.A. Webb, *J. Mol. Struct.*, 327, 321 (1994).
106. W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schinder, in *NMR Basic Principles and Progress*, ed. D. Diehl, Springer-verlag, Berlin, 23, 242 (1991).
107. K.R. Roby, *Mol. Phys.*, 27, 81 (1974).
108. E.R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, 46, 1833 (1967).
109. W. Mc Farlane, R.J. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1397 (1972).
110. K. Kamieńska-Trela, Z. Biedrzycka, R. Machim, B. Krieniem, W. Lüttke, *J. Organometalic Chem.*, 314, 53 (1986).
111. D.H.R. Barton, S.I. Parekh, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 948 (1993).
112. L. Stefaniak, M. Witanowski, G.A. Webb, *Annu. Repts. NMR Spectrosc.*, 18, 570 (1986).
113. H. Dahn, M. Ung-Truong, *Helv. Chim. Acta.* 71, 241 (1988).
114. C. Glamarec, G. Remaud, J. Chattopadhyaya, *Magn. Res. Chem.*, 26, 307 (1988).
115. J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press Inc. (London) Ltd. 6 (1982).
116. K.A. Jensen, L.H. Henriksen, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1107 (1968).
117. R. Gomper, W. Topfl, *Chem. Ber.*, 95, 2861 (1962).

118. K. Masuda, T. Kama, K. Kashiwa, *Chem. Pharm. Bull.*, 19, 559 (1971).
119. G. Felding, A. Holm, *Acta Chem. Scand.*, B42, 63 (1988).
120. A.Y. Lazaris, A.N. Egorostkin, *Zh. Org. Khim.*, 2342 (1970).
121. K.T. Potts, S.K. Roy, D.P. Jones, *J. Org. Chem.*, 32, 2245 (1967).
122. R. Grashey, M. Bauman, R. Hamprecht, *Tetrahedron Letters*, 29, 2939 (1972).
123. R. Grashey, M. Bauman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8, 133 (1969).
124. K.T. Potts, S. Husain, *J. Org. Chem.*, 35, 3451 (1970).
125. O. Dimroth, *Ber.*, 35, 4041 (1902).
126. R. Grashey, N. Keramaris, M. Baumann, *Tetrahedron Letters*, 58, 5087 (1970).
127. B.M. Hashimoto, M. Ohata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34, 668 (1961).
128. E.B. Roche, L.B. Kier, *J. Pharm. Sci.*, 54, 1700 (1965).
129. T.G. Stewart, L.B. Kier, *J. Pharm. Sci.*, 54, 731 (1965).



B Org. 202/
96

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.202/96



70000000017397