

LIDIA KANIA

INKREMENTY STRUKTURALNE W WIDMACH UV SPRZĘŻONYCH
UKŁADÓW KARBONYLOWYCH.
ANALIZA EMPIRYCZNA I TEORETYCZNA.

A-21-6

K-c-123

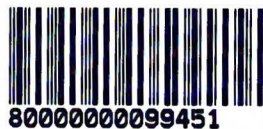
K-g-150

Praca doktorska wykonana
w Instytucie Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk
promotor:
prof.dr hab. MICHAŁ WITANOWSKI

Warszawa 1981

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.141/81



8000000099451



B Org. 141/81

Promotorowi, prof.dr hab. Michałowi Witanowskiemu
pragnę złożyć serdeczne podziękowanie za życzliwą
opiekę w czasie realizacji niniejszej pracy.

Dr Krystynie Kamińskiej-Treli wyrażam ogromną
wdzięczność za stałą gotowość do dyskusji,
stymulującą opiekę i wszechstronną pomoc, okazywaną
mi na każdym etapie wykonywania tej pracy.

SPIS TREŚCI

1.	WPROWADZENIE.	1
1.1.	KORELACJA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ I ABSORPCJI W NADFIOLECIE UKŁADU.	1
1.2.	WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE β -AMINO- α, β -NIE- NASYCONYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH.	3
1.3.	CEL PRACY.	4
1.4.	KRYTERIA WYBORU ZWIĄZKÓW MODELOWYCH.	5
1.5.	INKREMENT JAKO CZYNNIK SPEKTRALNY.	6
2.	ABSORPCJA ELEKTRONOWA α, β -NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH. PRZEGLĄD DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ.	17
2.1.	α, β -NIENASYCONE ZWIĄZKI KARBONYLOWE O ALKILOWYM TYPIE PODSTAWIENIA.	17
2.1.1.	Budowa przestrzenna układów.	17
2.1.2.	Zależność widma w nadfiolecie od budowy przestrzennej układu.	20
2.1.3.	Wpływ podstawienia alkilowego na absorpcję elektronową układu.	25
2.1.4.	Reguły empiryczne Woodwarda-Fieserów i ich modyfikacje.	26
2.1.5.	Wpływ rozpuszczalnika na widmo w nadfiolecie.	29
2.2.	α, β -NIENASYCONE ZWIĄZKI KARBONYLOWE ZAWIERAJACE GRUPY FUNKCYJNE TYPU $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OR}$.	30
2.2.1.	Tautomeria β -amino- α, β -nienasyco- nych układów karbonylowych.	30
2.2.2.	Budowa przestrzenna β -amino- α, β - nienasyconych związków karbonylowych.	33
2.2.3.	Absorpcja elektronowa β -amino- α, β - nienasyconych układów karbonylowych.	39
2.2.4.	Propozycje systemów inkrementów spek- tralnych.	40
2.2.5.	System inkrementów spektralnych opra- cowany na podstawie porównania absorp- cji elektronowej tego samego układu w <u>różnych kombinacjach konfiguracyjno- konformacyjnych.</u>	42

2.3. OBLICZENIA KWANTOWO-MECHANICZNE WIDM ELEKTRONOWYCH SPRZĘŻONYCH UKŁADÓW π -ELEKTRONOWYCH.	47
3. ABSORPCJA ELEKTRONOWA β -AMINOAKRYLOAMIDÓW I α -ALKILO- β -AMINO-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH ENALI I ENONÓW. <u>DYSKUSJA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH.</u>	54
3.1. β -AMINOAKRYLOAMIDY.	54
3.1.1. Budowa przestrzenna β -aminoakryloamidów.	54
3.1.2. Absorpcja w nadfiolecie β -alkiloaminoakry- loamidów.	63
3.1.3. Wyznaczenie inkrementu charaktery- stycznego dla przemiany konfiguracyj- nej trans-cis / (E) - (Z) / β -amino- akryloamidów.	68
3.1.4. Efekt solwatacyjny β -aminoakryloami- dów.	73
3.2. α -ALKILOPODSTAWIONE ENAMINONY.	76
3.2.1. Budowa przestrzenna α -alkiloenaminonów.	77
3.2.2. Absorpcja w nadfiolecie α -alkiloena- minonów.	88
3.2.3. Efekty spektralne obserwowane w widmach w nadfiolecie α -alkiloenaminonów.	95
3.2.4. Efekt solwatochromowy α -alkilo- β - amino- α , β -nienasyconych związków karbonylowych.	99
4. WYZNACZANIE PARAMETRÓW WIDM ELEKTRONOWYCH ENAMINALI, ENAMINONÓW ORAZ ENAMINOAMIDÓW PÓLEMPIRYCZNĄ METODĄ CNDO/S.	100
4.1. OBLICZENIA PARAMETRÓW ABSORPCJI ELEK- TRONOWEJ α , β -NIENASYCONYCH UKŁADÓW KARBONYLOWYCH.	103
4.2. WYZNACZANIE METODĄ CNDO/S PARAMETRÓW WIDMA ELEKTRONOWEGO β -AMINOAKROLEINY.	107
4.2.1. Struktura β -aminoakroleiny oraz zależność widma w nadfiolecie wyz- naczonego metodą CNDO/S od zmian geometrii jej cząsteczki.	107
4.2.2. Inkrementy spektralne w widmie elektronowym β -aminoakroleiny wyznaczone metodą CNDO/S.	117

4.3. WYZNACZANIE METODĄ CNDO/S PARAMETRÓW WIDM ELEKTRONOWYCH ENAMINALI, ENAMINONÓW ORAZ ENAMINOAMIDÓW.	124
5. UZUPEŁNIENIA.	
5.1. Zależność parametrów widma elektronowego β -aminoakroleiny od liczby konfiguracji uwzględnionych w procedurze CI.	131
5.2. Wpływ parametrów geometrycznych cząsteczki akroleiny na wartość energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$.	132
5.3. Obrót płaskiej grupy $-NH_2$ wokół pojedynczego wiązania C_4-N_5 .	134
5.4. Wpływ zmiany długości wiązania C_4-N_5 w β -aminoakroleinie na energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$.	135
5.5. Zależność energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ β -aminoakroleiny wyznaczonej metodą CNDO/S, od wielkości kątów w cząsteczce.	136
5.6. Długość wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w konformacji cis-s-cis /ZZ/ β -aminoakroleiny dla różnej geometrii jej cząsteczek.	137
5.7. Energia przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ β -aminoakroleiny wyznaczona metodą CNDO/S dla geometrii cząsteczki zoptymalizowanej metodą MNDO.	138
5.8. Rezultaty obliczeń metodą MNDO, przeprowadzonych dla β -aminoakroleiny i ketonu metylowo- β -aminowinylowego.	139
5.9. Rezultaty obliczeń metodą CNDOCI, przeprowadzonych dla 4 możliwych teoretycznie konformacji β -aminoakroleiny.	140
6. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.	141
6.1. Otrzymywanie enaminoamidów.	141
6.2. Otrzymywanie α -alkiloenaminoli i α -alkiloenaminonów.	142
7. PODSUMOWANIE.	144
8. LITERATURA CYTOWANA.	148

1. WPROWADZENIE.

Absorpcja światła w zakresie widzialnym i w nadfiolecie zależy bezpośrednio od struktury elektronowej układu. Wszelkie oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe, powodujące zmianę rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce, wywierają więc silny wpływ na widmo elektronowe i przejawiają się w nim jako przesunięcie położenia maksimum absorpcji lub/i zmiana intensywności pasm. W związku z tym modyfikacje struktury cząsteczki takie jak przemiana konformacyjna lub konformacyjna, wprowadzenie podstawnika alkiłowego lub ugrupowania ze sprzęgającymi się wiązaniami wielokrotnymi albo z wolnymi parami elektronowymi, możliwość tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych, znajdują swoje wyraźne odzwierciedlenie w widmie w nadfiolecie.

1.1. KORELACJA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ I ABSORPCJI W NADFIOLECIE UKŁADU.

Dość wcześnie dostrzeżono pewne prawidłowości spektralne, towarzyszące wprowadzeniu podstawnika alkiłowego do molekuly lub pojawiające się przy zmianie rozpuszczalnika i dokonywano prób ich empirycznego uporządkowania. Największe znaczenie praktyczne miały reguły wyprowadzone w 1941r i 1942r przez Woodwarda^{1/}, a uzupełnione i zmodyfikowane przez Fieserów^{2/} w 1959r. Wiązały one pozycję najbardziej długofalowego pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ sprzężonych dienów oraz α , β -nienasyconych układów karbonylowych, z liczbą i położeniem podstawników przyłączonych do szkieletu nienasyconego. System inkrementów Woodwarda-Fieserów odegrał ogromną rolę w ustaleniu budowy związków naturalnych, w szczególności steroidów, di- i triterpenów oraz alkaloidów w okresie, kiedy zastosowanie metod spektralnych nie było tak powszechne jak obecnie.

Oszacowanie wielkości i rodzaju zmiany absorpcji elektronowej, wywołanej przez określoną modyfikację struktury układu nie jest problemem prostym z kilku względów. Wynika to przede wszystkim z niemożności otrzymania danych widmowych dla wszystkich izomerów tej samej cząsteczki, co zmusza przy szacowaniu określonych efektów spektralnych, do porównywania widm w nadfiolecie różnych związków modelowych. Tak ważny problem, jak ocena wpływu budowy przestrzennej układu na jego absorpcję elektronową rozwiązywano w ten sposób, że zmiany konfiguracji i konformacji wymusza-

no przez wprowadzanie objętościowych podstawników lub przez zamykanie pierścienia. Oznacza to, że porównywano parametry widma UV związków różniących się, jak zamierzano, strukturą przestrzenną, ale odmiennych niestety pod względem budowy chemicznej, co było konsekwencją metody przekształcenia budowy przestrzennej układów. Takie postępowanie uniemożliwiało więc rozseparowanie przesunięcia maksimum absorpcji, wywołanego przez elektronowy wpływ podstawnika lub reszty pierścieniowej, od badanego przesunięcia spowodowanego zmianą struktury przestrzennej cząsteczki. Innego rodzaju trudność pojawiała się przy szacowaniu wartości inkrementów charakterystycznych dla podstawników alkilowych. Wprowadzenie grupy alkilowej do molekuly jest często przyczyną przemiany konformacyjnej lub choćby zmiany populacji rotamerów w mieszaninie konformacyjnej. Obserwowany efekt spektralny zawiera więc, obok będącego przedmiotem badań inkrementu charakterystycznego dla podstawienia alkilowego, także przesunięcie związane ze zmianą budowy przestrzennej układu, a rozdzielenie tych dwóch czynników jest praktycznie niemożliwe.

Następny problem pojawiał się przy szacowaniu wpływu rozpuszczalnika na widmo w nadfiolecie badanego związku. W większości przypadków konsekwencją zmiany środowiska molekuly jest zmiana konfiguracji lub konformacji, albo przesunięcie równowagi konformacyjnej w mieszaninie rotamerów. Biorąc pod uwagę fakt, że oddziaływania międzymolekularne przejawiają się w spektroskopii elektro nowej bardzo silnie, zrozumiałą staje się konieczność pełnego rozeznania co do budowy przestrzennej cząsteczki oraz wielkości populacji poszczególnych rotamerów w danym rozpuszczalniku. Zaniedbanie tych czynników lub nieprawidłowe ich oszacowanie może znacznie zaważyć na wartości otrzymanych inkrementów.

Reguły empiryczne Woodwarda-Fieserów oraz ich kolejne uzupełnienia nie uwzględniały w pełni powyższych problemów i stąd wynika ograniczona stosowalność, a w pewnych przypadkach także zawodność tego systemu. Później opracowywane systemy inkrementów spektralnych, pozwalające przewidywać widmo w nadfiolecie układów należących do wybranej klasy związków, konstruowane były analogicznie, tzn. wielkości poszczególnych efektów spektralnych szacowano przez porównywanie absorpcji różnych związków o odpowiednio modyfikowanej strukturze. Nie może więc być zaskoczeniem, że zastosowanie

tak skonstruowanych reguł empirycznych do wyznaczania parametrów widma elektronowego prowadziło, nawet w przypadku związków modelowych, do otrzymania wartości znacznie różniących się od eksperymentalnych, a często nawet sprzecznych z nimi.

1.2. WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE β -AMINO- α , β -NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH.

Układami, mającymi bardzo istotną właściwość występowania w kilku kombinacjach konfiguracyjno-konformacyjnych są β -amino- α , β -nienasycone związki karbonylowe, zawierające pierwszo- lub drugorzędową grupę aminową. Związki te, istniejące w postaci trans-trans /EE/ lub trans-s-cis /EZ/ w rozpuszczalnikach niepolarnych ulegają samorzutnej, przebiegającej praktycznie całkowicie izomeryzacji: trans-s-trans \rightarrow cis-s-cis / (EE) \rightarrow (ZZ) /, lub trans-s-cis \rightarrow cis-s-cis / (EZ) \rightarrow (ZZ) / *. Siłą motoryczną tej przemiany jest tworzenie się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, stabilizującego powstający sześciocząłkowy układ cis-s-cis (ZZ). Izomeryzację trans-s-trans \rightarrow cis-s-cis / (EE) \rightarrow (ZZ) / lub trans-s-cis \rightarrow cis-s-cis / (EZ) \rightarrow (ZZ) / można śledzić bezpośrednio przy pomocy pomiarów w nadfiolecie, co daje sposobność wyznaczenia efektu zmiany konfiguracji, konformacji oraz tworzenia się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego dla jednej i tej samej molekuly danego związku. Dzięki tej niezwykle ważnej właściwości, jaką jest istnienie jednej i tej samej cząsteczki danego związku w różnych kombinacjach konfiguracyjno-konformacyjnych, możliwe staje się rozdzielenie i oszacowanie wpływu różnych czynników strukturalnych na położenie pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmie w nadfiolecie. Przez porównanie absorpcji elektronowej homologów enaminali i enamionów o tej samej konfiguracji i konformacji można ocenić wielkości efektów spektralnych, związanych z wyprowadzeniem podstawników alkilowych w różne pozycje α , β -nienasyconego układu karbonylowego.

* Konfigurację cząsteczek określono na wiązaniu formalnie podwójnym C=C. Zapis E i Z oznacza odpowiednio konfigurację trans i cis /izomery geometryczne/. W przypadku występowania układu tylko w postaci izomerów rotacyjnych, możliwe konformacje definiowano jako s-trans i s-cis. Zapisy: (EE), (ZZ), (EZ) oraz (ZE) oznaczają odpowiednie izomery konfiguracyjno-konformacyjne: trans-s-trans, cis-s-cis, trans-s-cis oraz cis-s-trans.

Posiadanie serii związków o tak specyficznych właściwościach umożliwiło Dąbrowskiemu i Kamińskiej-Treli^{3/} opracowanie jednoznacznego systemu inkrementów spektralnych, uwzględniającego wpływ na pozycję najbardziej długofalowego pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ takich czynników budowy przestrzennej, jak konfiguracja, konformacja i wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. System ten, przy koniecznym założeniu addytywności poszczególnych efektów, polega na porównaniu absorpcji elektronowej możliwych izomerów konfiguracyjno-konformacyjnych tej samej cząsteczki. Taka metoda postępowania pozwala na wyeliminowanie udziału elektronowego podstawników alkilowych lub fragmentów pierścieniowych w energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$. Tym sposobem wyznaczono inkreментy spektralne dla klasy związków: β -amino- α , β -nienasycone aldehydy i ketony^{3/} oraz β -alkoksy- α , β -nienasycone ketony^{4/}. Opracowany system inkrementów został z powodzeniem zastosowany przez Uray'a, Wolfbeisa'a i Junka^{5/} do korelacji widm w nadfiolecie i struktury β , β -diacyloenamin i uzupełniony danymi eksperymentalnymi dotyczącymi tej klasy związków.

1.3. CEL PRACY.

Zgodnie z powyższymi uwagami należy oczekiwać, że dowolna zmiana struktury β -amino- α , β -nienasyconych związków karbonylowych powinna znaleźć swoje odbicie w widmie w nadfiolecie. W zależności od rodzaju modyfikacji budowy cząsteczki różny będzie charakter i wielkość obserwowanej przemiany spektralnej.

Celem niniejszej pracy jest:

1. korelacja struktury α -alkilowych pochodnych enaminonów z ich widmami w nadfiolecie,
2. korelacja struktury β -aminoakryloamidów i ich absorpcji elektronowej,
3. wyznaczenie inkrementów spektralnych β -amino- α , β -nienasyconych związków karbonylowych
 - w sposób empiryczny
 - metodą obliczeń półempirycznych.

Zamierzenia szczegółowe obejmowały:

- a. syntezę α -alkilowych pochodnych enaminonów oraz enaminoamidów,
- b. ustalenie struktury badanych układów metodami IR, NMR i UV,
- c. prześledzenie w nadfiolecie izomeryzacji β -monoalkiloaminowych

- pochodnych α -alkilozomów i akryloamidów,
- d. eksperymentalne wyznaczenie inkrementów spektralnych charakterystycznych dla badanych enaminonów, ze szczególnym uwzględnieniem poprawki związanej z podstawieniem alkilowym w pozycji α oszacowanie wielkości efektu solwatochromowego,
 - e. eksperymentalne wyznaczenie inkrementów spektralnych dla β -aminoakryloamidów, bezpośrednie oszacowanie inkrementu konfiguracyjnego, ocena wielkości efektu solwatochromowego,
 - f. teoretyczne wyznaczenie parametrów widma elektronowego β -amino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych metodą CNDO/S,
 - g. porównanie wartości inkrementów związanych ze zmianą konfiguracji i konformacji tej samej cząsteczki, otrzymanych doświadczalnie z wyznaczonymi teoretycznie metodą półempiryczną chemii kwantowej, ocena wiarygodności odtwarzania przez metodę CNDO/S zmian wartości energii przejść typu $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$, wynikających ze zmiany stereochemii układu.

1.4. KRYTERIA WYBORU ZWIĄZKÓW MODELOWYCH

Alkilowe pochodne enaminonów oraz enaminoamidy mają wspólną niezwykle ważną cechę ulegania w rozpuszczalnikach niepolarnych samorzutnej, przebiegającej z przesunięciem położenia równowagi praktycznie całkowicie na prawo izomeryzacji: trans-s-trans \rightarrow cis-s-cis / (EE) \rightarrow (ZZ) / lub trans-s-cis \rightarrow cis-s-cis / (EZ) \rightarrow (ZZ) /. Przemianę tę można obserwować bezpośrednio podczas pomiaru w nadfiolecie; jej siłą napędową jest, podobnie jak w przypadku niepodstawionych enaminonów, tworzenie się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego stabilizującego powstający izomer cis-s-cis (ZZ).

Właściwość istnienia cząsteczek α -alkiloenaminonów i enaminoamidów w postaci kilku izomerów konfiguracyjno-konformacyjnych umożliwia zastosowanie tych związków jako modeli do zbadania wpływu na absorpcję elektronową czynników sterycznych i elektronowych, związanych z wyprowadzeniem podstawnika alkilowego lub ugrupowania amidowego do układu.

W wymienionych przypadkach różne będą oczywiście przyczyny zmiany absorpcji w nadfiolecie, tak jak różny wpływ na strukturę elektronową cząsteczki wywierają podstawniki o tak odrębnym charakterze,

jak grupa alkilowa i ugrupowanie amidowe. Wprowadzenie podstawnika alkilowego w położenie α lub β szkieletu winylowokarbonylowego wywołuje zmianę struktury przestrzennej molekuly. Szczególnie istotna różnica pojawi się przy podstawianiu grupą alkilową pozycji α , bowiem silne oddziaływanie steryczne powstające między tym podstawnikiem a ugrupowaniem aminowym w pozycji β mogą być przyczyną nawet zmiany geometrii cząsteczki. Obserwowany inkrement podstawienia alkilowego charakteryzuje więc, oprócz elektronowego udziału podstawnika alkilowego, także zmianę oddziaływań przestrzennych w układzie.

Zupełnie inny charakter ma zmiana absorpcji elektronowej wywołana wprowadzeniem do β -amino- α , β -nienasyconego układu karbonylowego dodatkowej grupy funkcyjnej. Grupa aminowa w położeniu β jest podstawnikiem o dodatnim efekcie mezomerycznym. W zależności od charakteru wprowadzanej następnej grupy funkcyjnej może nastąpić silne wzajemne wzmocnienie efektów mezomerycznych /gdy są one przeciwnego znaku/, albo częściowe ich osłabienie /przy jednakowych znakach/. Wzajemne wzmocnienie efektów mezomerycznych o przeciwnych znakach sprzyja zmianie rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce. Związkami będącymi dobrym przykładem takiego wzmocnienia są β -aminoakryloamidy. Istniejące w nich ułożenie dwóch podstawników połączonych wiązaniem podwójnym, z których jeden ma charakter elektronodonorowy, a drugi- elektronoakceptorowy, zwiększa oddziaływanie na strukturę elektronową układu, tym samym wpływając na jego absorpcję w nadfiolecie.

Wyznaczenie inkrementów spektralnych charakterystycznych dla β -aminoakryloamidów, pozwalające oszacować wpływ czynników strukturalnych na położenie pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ tych układów, stanowić będzie rozszerzenie systemu opracowanego przez Dąbrowskiego i Kamińską-Trełę na następną klasę związków.

1.5. INKREMENT JAKO CZYNNIK SPEKTRALNY.

Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego w zakresie nadfioletu i widzialnym powoduje wzbudzenie molekuly do wyższego stanu elektronowego, a jednoczesna zmiana energii oscylacyjnej i rotacyjnej jest przyczyną pasmowego charakteru widma. Pełna struktura widma elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnego może pojawić się tylko wtedy, gdy badana substancja znajduje się w stanie gazowym

pod zmniejszonym ciśnieniem. W fazie skondensowanej rotacje są zahamowane, a subtelna struktura rotacyjna przejawia się jedynie w postaci poszerzenia pasm oscylacyjnych.

Wobec złożoności widma w nadfiolecie warto więc możliwie precyzyjnie ustosunkować się do następujących zagadnień:

- czym jest inkrement spektralny z fizycznego i teoretycznego punktu widzenia,
- jakimi metodami i z jaką dokładnością można go oszacować,
- jakie i na ile zasadne założenia zostały poczynione przy opracowywaniu danego systemu inkrementów.

Z powyższymi punktami wiąże się także bardzo ważny problem ustalenia zakresu stosowalności oraz ograniczeń systemów inkrementów spektralnych do korelacji struktury i absorpcji elektronowej określonych układów.

Podstawą modelowej interpretacji powstawania widm elektronowych jest pojęcie krzywej energii potencjalnej w danym stanie elektronowym. Energia potencjalna cząsteczki jest parametryczną funkcją współrzędnych jąder, a ta zależność funkcyjna przybliżona jest dla molekuł wieloatomowych przez tzw. hiperpowierzchnię energii potencjalnej. W najprostszym przypadku cząsteczek dwuatomowych, gdy istnieje tylko jeden stopień swobody ruchów wewnątrz-molekularnych, hiperpowierzchnia redukuje się do krzywej energii potencjalnej.

Każdy stan elektronowy molekuly charakteryzuje się krzywą energii potencjalnej, która definiuje także poziomy oscylacyjne.

W zwykłej temperaturze przeważająca większość cząsteczek znajduje się w najuboższych energetycznie stanach oscylacyjnych podstawowego stanu elektronowego. W wyniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego cząsteczka ulega wzbudzeniu do dowolnego poziomu oscylacyjnego wyższego stanu elektronowego. W myśl zasady Francka-Condon'a najbardziej prawdopodobnym z możliwych przejść elektronowo-oscyłacyjnych będzie przejście zachowujące konfigurację stanu podstawowego, czyli tzw. przejście prostopadłe.

Jest to jednocześnie przejście najbardziej intensywne, odpowiadające w widmie doświadczalnym maksimum danego pasma absorpcji.

Energia tego przejścia równa jest różnicy energii elektronowych stanu wzbudzonego i podstawowego plus energia oscylacyjna stanu wzbudzonego.

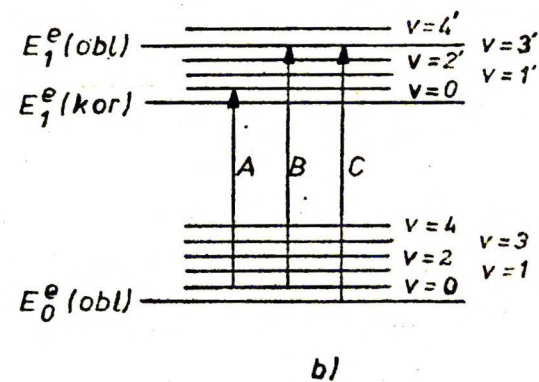
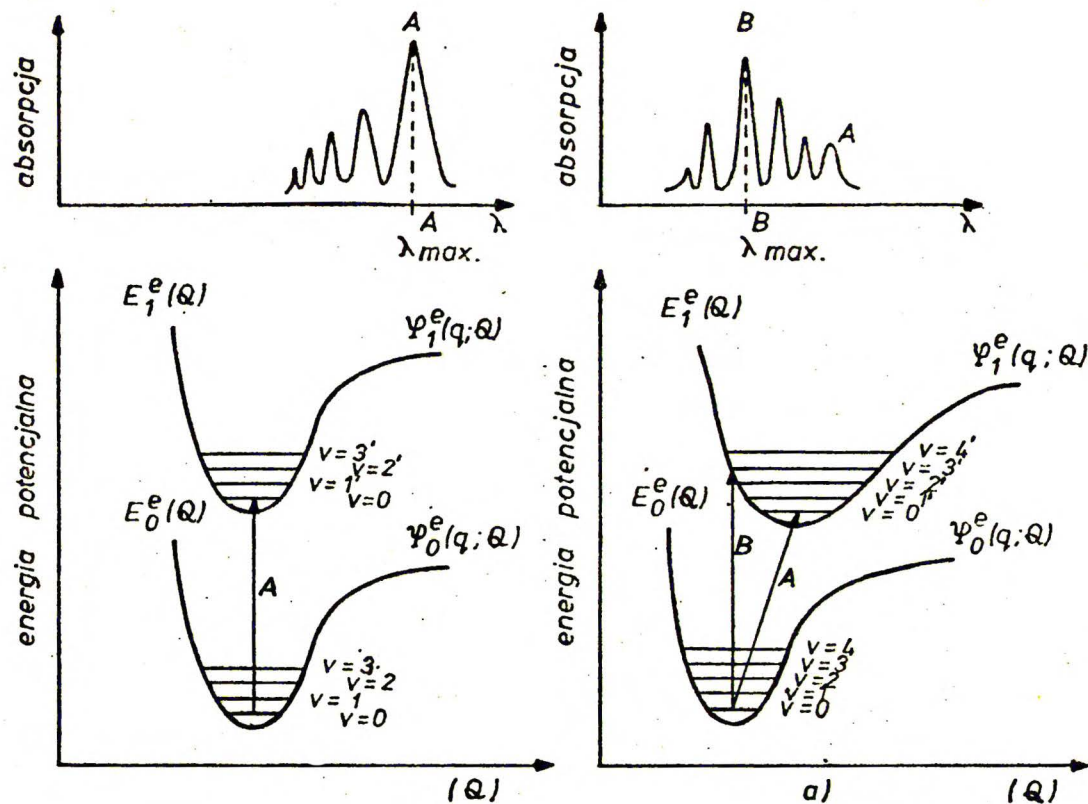
Jeżeli geometria molekuly oraz stałe siłowe drgań w stanie podstawowym i wzbudzonym są takie same /identyczne dla obu stanów krzywe energii potencjalnej przesunięte w pionie/, najbardziej prawdopodobnym będzie przejście 0-0, które odpowiada wzbudzeniu do najniższego poziomu oscylacyjnego elektronowego stanu wzbudzonego molekuly /przejście A na rys.1./.

Najczęściej wzbudzeniu cząsteczki towarzyszy rozluźnienie sił wiążących /poszerzenie krzywej energii potencjalnej elektronowego stanu wzbudzonego i spływanie jej minimum, przesunięcie względem krzywej elektronowego stanu podstawowego/. Wśród możliwych przejść elektronowo-oscyłacyjnych najbardziej prawdopodobne i najintensywniejsze będzie przejście prostopadłe do wyższego stanu oscylacyjnego elektronowego stanu wzbudzonego /przejście B na rys.2a./; jest to maksimum danego pasma absorpcji. We wszystkich przypadkach pasmo 0-0 odpowiada najniżej energetycznemu przejściu elektronowo-oscyłacyjnemu w widmie.

W świetle złożoności absorpcji w nadfiolecie należy określić istotę inkrementu spektralnego. Definiując najogólniej inkrement jest to czynnik spektralny, charakterystyczny dla określonej zmiany strukturalnej, powtarzający się z tą samą dokładnością dla danej klasy związków. Warunkiem koniecznym, który musi być spełniony dla każdego systemu inkrementów spektralnych, jest addytywność zmian strukturalnych. W przypadku widm w nadfiolecie układów π -elektronowych założenie to ma swoje uzasadnienie teoretyczne pod warunkiem, że zmiany strukturalne wywołują małe zaburzenia w systemie macierzystym. Rozpatrzmy to zagadnienie dla dwóch następujących przypadków:

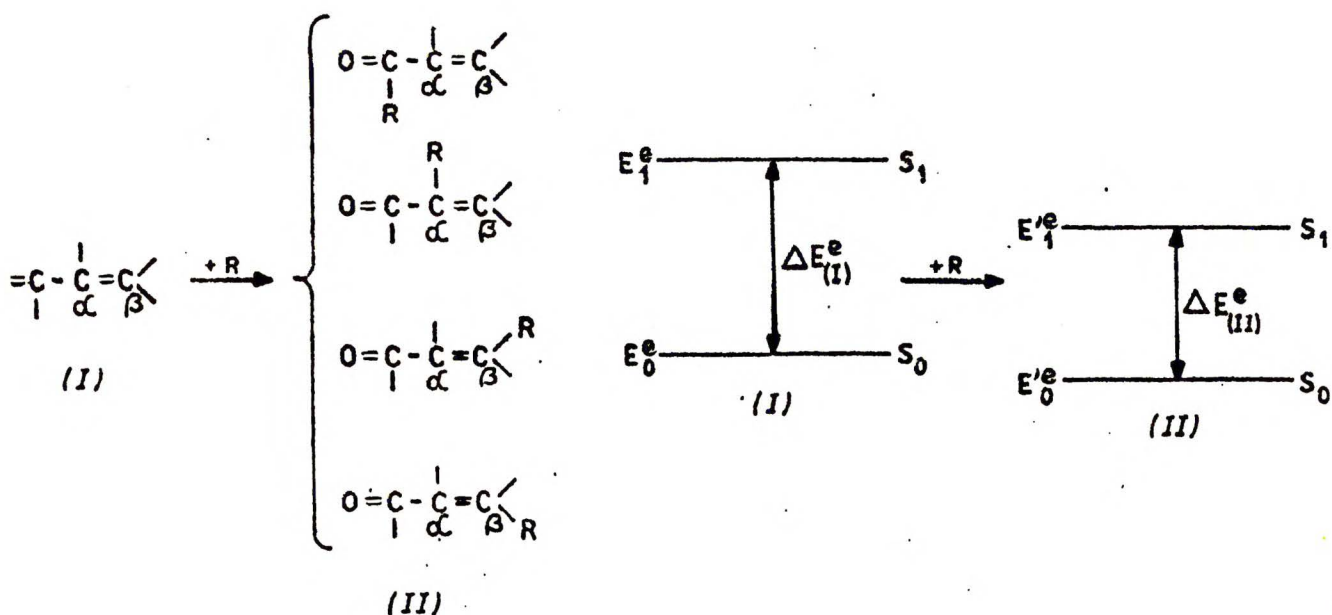
a. Wprowadzenie podstawnika alkilowego do układu macierzystego

I /w przedstawianej pracy jest to α, β -nienasycony system karbonylowy/ wywoła pewne zaburzenie stanów: podstawowego i wzbudzonego, różne dla obu tych stanów. Polega ono na obniżeniu energii elektronowej stanu podstawowego i wzbudzonego układu II względem stanów układu I, oraz na zmianie energii najintensywniejszego przejścia $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ układu II względem układu I.



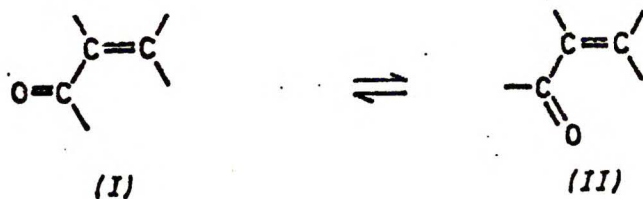
Rys.1. Krzywe energii potencjalnej i rozkład intensywności pasm oscylacyjnych dla molekuly dwuatomowej. Ta sama geometria i stałe siłowe w stanie podstawowym i wzbudzonym. A - doświadczalna energia przejścia odpowiadająca maksimum pasma - przejście 0-0.

Rys.2. Krzywe energii potencjalnej, rozkład intensywności pasm oscylacyjnych oraz schemat poziomów energetycznych dla molekuly dwuatomowej. Zmiana geometrii i stałych siłowych podczas wzbudzenia. A - doświadczalna energia przejścia 0-0, B - doświadczalna energia przejścia, odpowiadająca maksimum pasma, C - obliczona teoretycznie energia przejścia.



Aby spełniony był warunek addytywności zmiany strukturalnej /w tym przypadku podstawienia alkilowego/, wprowadzenie kolejnego podstawnika alkilowego do układu I powinno zakłócać energię jego stanu podstawowego i wzbudzonego w sposób niezależny od poprzedniego podstawienia. Jeżeli warunek ten jest spełniony, inkrement spektralny związany z podstawieniem alkilowym α, β -nienasyconego systemu karbonylowego będzie równy różnicy energii przejść: $\Delta E = \Delta E_{II}^e - \Delta E_I^e$. Energia przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ (π, π^*) rozumiana jest, zgodnie z zasadą Francka-Condon, jako energia prostopadłego przejścia elektronowo-oscylacyjnego między najniższym poziomem oscylacyjnym podstawowego stanu elektronowego a określonym wyższym poziomem oscylacyjnym wzbudzonego stanu elektronowego.

b. Jeśli przemiana strukturalna prowadzi do zmiany stereochemii cząsteczki, jak np. przemiana konformacyjna:



to przypisanie jej inkrementu spektralnego będzie uzasadnione tylko wtedy, gdy będzie ona wpływać na energię stanu podstawowego i wzbudzonego w sposób niezależny od innych przemian strukturalnych /np. zmiany konfiguracji czy utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego/. Jeżeli przekształcenie stereochemii nie zakłóci istotnie struktury systemu macierzystego, to różnica energii przejść $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ układu II i I jest inkrementem konformacyjnym: $\Delta E = \Delta E_{II}^e - \Delta E_I^e$.

Zaburzenie systemu macierzystego rozumiane jest w sposób następujący. Stanom elektronowym: podstawowemu i wzbudzonemu systemu macierzystego / α, β -nienasyconego układu karbonylowego/ odpowiadają, jak już wspomniano wcześniej, własne krzywe energii potencjalnej o określonym kształcie i zdefiniowanym rozkładzie poziomów oscylacyjnych. Obserwowane w trakcie eksperymentu maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$, odpowiadające energii prostopadłego przejścia elektronowo-oscyłacyjnego / przejście B na rys.2a/, charakteryzuje się określoną sekwencją podpasm oscylacyjnych, składających się na jego obwiednię. Zgodnie z zasadą addytywności zmiana strukturalna /podstawienie alkilowe, przemiana konformacyjna lub konformacyjna/ musi wpływać na absorpcję elektronową układu w sposób całkowicie niezależny od innych przekształceń strukturalnych oraz nie może wywoływać znacznych zaburzeń w układzie macierzystym. Oznacza to, że układy I i II powinny charakteryzować się krzywymi energii potencjalnej o bardzo zbliżonym kształcie i tym samym rozkładzie poziomów oscylacyjnych; wynika z tego także identyczna sekwencja podpasm oscylacyjnych, tworzących pasmo absorpcyjne. Jeżeli przemiana strukturalna powoduje zmianę kształtu krzywej energii potencjalnej oraz rozkładu poziomów oscylacyjnych charakterystycznych dla stanu podstawowego i wzbudzonego układu II względem I, świadczy to o znacznym zaburzeniu struktury systemu macierzystego. Zaburzenie to znajdzie swoje odbicie w widmie w nadfiolecie obok oczekiwanego efektu spektralnego związanego z przemianą strukturalną, a rozdzielenie obu tych czynników jest niemożliwe. Zmiana kształtu krzywej energii potencjalnej oraz rozkładu poziomów oscylacyjnych przejawia się w postaci zmienionej sekwencji podpasm oscylacyjnych, składających się na pasmo absorpcyjne, a więc jako inna obwiednia tego pasma, a w związku z tym odmienne położenie maksimum absorpcji.)

Inkrement spektralny może być oszacowany w sposób empiryczny /jak opisano wcześniej/, można go wyznaczyć także na drodze obliczeń kwantowomechanicznych.

Zadanie metod teoretycznych w spektroskopii elektronowej polega nie tylko na stworzeniu ogólnego modelu powstawania widma elektronowego oraz obliczeniu podstawowych parametrów każdego pasma absorpcyjnego. Znacznie istotniejszym aspektem zastosowań chemii kwantowej jest stworzenie prostych modeli elektronowych, umożliwiających jakościową interpretację widma^{6/}. Metodą o szczególnie szerokim zastosowaniu do interpretacji i obliczeń niższych przejść elektronowych nienasyconych układów organicznych jest półempiryczna metoda CNDO/S. Wyznacza ona poprawnie wartości energii i intensywności przejść typu $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ oraz pozwala na przybliżone odtworzenie tendencji obserwowanych w widmie doświadczalnym. Korelację wyników obliczeń z danymi doświadczalnymi należy jednak przeprowadzać ostrożnie, ponieważ metoda CNDO/S, podobnie jak i inne metody półempiryczne, ma dość ograniczone możliwości w badaniu energii przejść elektronowych w cząsteczkach. Można jednak z powodzeniem stosować ją do badań jakościowych, w których interesujące jest prześledzenie kierunku zmian pewnych parametrów w grupie związków o podobnej strukturze. Szczególne znaczenie z punktu widzenia niniejszej pracy ma więc nie tyle teoretyczne wyznaczenie różnicy energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$, ile przede wszystkim oszacowanie wielkości inkrementów spektralnych: $\Delta E = \Delta E_{II}^e - \Delta E_I^e$ związanych z określonymi przemianami strukturalnymi układu.

Metoda CNDO/S nie jest metodą ścisłą, dlatego otrzymane wartości energii przejść oraz inkrementy spektralne nie mogą być rozpatrywane i interpretowane niezależnie od danych doświadczalnych.

Dopiero porównanie wartości inkrementów spektralnych, wyznaczonych eksperymentalnie z obliczonymi teoretycznie pozwala na wnikliwą i poprawną korelację struktury układu i jego absorpcji elektronowej.

W przypadku wyznaczania parametrów widma elektronowego w sposób teoretyczny należy ocenić, na ile poprawnie i systematycznie otrzymane drogą obliczeń wielkości odtwarzają wartości doświadczalne. Zależy to od przyjętego modelu powstawania elektronowych widm absorpcyjnych, a więc od sposobu opisu struktury elektronowej układu. Teoretyczną podstawę modelu powstawania widm elektronowych stanowi przybliżenie Borna-Oppenheimera dokonujące separacji ruchu jąder i elektronów. Zgodnie z nim każdy stan elektronowy cząsteczki opisany jest /dla ustalonych położenia jąder/ elektronową funkcją falową $\Psi_i^e(q; Q)$ /q - położenia wszystkich elektronów, Q - położenia

nia wszystkich jąder w cząsteczce /. Ruch jąder charakteryzuje energia potencjalna $E_i^e(Q)$; reprezentuje ona energię elektronową przy ustalonych położeniach jąder. W ten sposób każdemu stanowi elektronowemu molekuly przypisana jest jego własna krzywa energii potencjalnej /rys.1. i 2a./.

Zastosowanie przybliżenia Borna-Oppenheimera jest niewystarczające dla opisanie struktury elektronowej układów wieloelektronowych. W celu obliczenia parametrów widma w nadfiolecie należy znaleźć jednakowo dobre przybliżenie dla funkcji falowej stanu podstawowego i funkcji falowych stanów wzbudzonych cząsteczki. Wynika stąd konieczność zastosowania kolejnego uproszczenia, którym jest przybliżenie jednoelektronowe lub orbitalne . Polega ono na przyporządkowaniu oddzielnej funkcji jednoelektronowej każdemu elektronowi w rozpatrywanym układzie wieloelektronowym. Funkcja ta nosi nazwę spinorbitalu, a powyższy model orbitalny przejść elektronowych stanowi podstawę półempirycznych obliczeń parametrów widm elektronowych. Zastosowanie tego modelu prowadzi do przypisania wzbudzeniom elektronowym odpowiedniej symetrii, umożliwia uporządkowanie ich pod względem energetycznym oraz pozwala na ich klasyfikację na podstawie własności symetrii orbitali molekularnych. Obliczenia parametrów widma w nadfiolecie wykonane przy zastosowaniu powyższych przybliżeń nie prowadzą jednak najczęściej do rezultatów zgodnych z doświadczeniem. Z tego faktu wynika konieczność poprawienia funkcji falowych stanów wzbudzonych. Sposobem, umożliwiającym wyjście poza przybliżenie modelu orbitalnego jest metoda oddziaływania konfiguracji /CI/. Funkcję falową dowolnego stanu energetycznego przedstawia się w postaci kombinacji liniowej funkcji opisujących w przybliżeniu różne konfiguracje elektronowe rozpatrywanego układu. Zastosowanie procedury mieszania konfiguracji umożliwia dokładniejsze obliczenie energii przejść elektronowych oraz pozwala na otrzymanie zgodnych z doświadczeniem wartości mocy oscylatora i polaryzacji przejść.

W świetle powyższego, z konieczności niezwykle skrótowego naszkicowania podstaw półempirycznych obliczeń parametrów widma w nadfiolecie jest zrozumiałe, dlaczego ich wyników nie można traktować jako wartości bezwzględnych i rozpatrywać w oderwaniu od danych doświadczalnych. Dla przykładu: obliczona dla sztywnej molekuly różnica energii stanów elektronowych /czyli energia przejścia/ nie jest bezpośrednio związana ani z doświadczalną energią przejścia 0-0, ani też z doświadczalną wartością energii dla

maksimum pasma absorpcji. Obliczone różnice energii stanów elektronowych sztywnej molekuly są w porównaniu z wartościami eksperymentalnymi energii przejść obarczone znacznym błędem, wynikającym z założeń przyjętego modelu obliczeń.

Konsekwencją tego jest więc fakt, że podstawowy parametr widma elektronowego - energia przejścia odpowiadającego maksimum pasma absorpcji - nie daje podstaw do bezpośrednich porównań ilościowych z wynikami obliczeń teoretycznych. Porównania takie stanowią jednak podstawę jakościowej interpretacji widm elektronowych, polegającej na przypisaniu obserwowanych pasm różnego typu przejściom elektronowym w cząsteczce^{6/}.

Obliczonej teoretycznie różnicy energii stanów elektronowych odpowiada przejście C na rys.2b.; jest to przejście elektronowo-osecy-lacyjne między stanami elektronowymi: podstawowym o energii $E_0^e(\text{obl})$, i wzbudzonym o energii $E_1^e(\text{obl})$. Wartości $E_0^e(\text{obl})$ i $E_1^e(\text{obl})$ są wyznaczone na drodze obliczeń półempirycznych; wielkość $E_1^e(\text{obl})$ jest energią tego poziomu oscylacyjnego wzbudzonego stanu elektronowego, na którym kończy się przejście prostopadłe B /rys.2a. i 2b./ Wartość energii $E_1^e(\text{kor})$ /rys.2b./ znajduje się w sposób pośredni poprzez korelację względem $E_1^e(\text{obl})$ na podstawie faktu, że przejście O-O /przejście A na rys.2a i 2b./ jest najniżej energetycznym przejściem w widmie.

Mimo, że obliczona wartość energii przejścia $\Delta E^e(\text{obl})$ odpowiadającego maksimum pasma absorpcji, i doświadczalna wartość energii przejścia $\Delta E^e(\text{eksp})$ nie są, jak wspomniano wcześniej, wielkościami bezpośrednio porównywalnymi, to inkrementy spektralne wyznaczone zarówno teoretycznie jak i doświadczalnie mogą być korelowane ze sobą jako wielkości względne. W obu bowiem przypadkach inkrement spektralny opisujący przemianę strukturalną układu I, prowadzącą do układu II, jest równy różnicy energii przejść:

$\Delta E(\text{eksp}) = \Delta E_{II}^e(\text{eksp}) - \Delta E_I^e(\text{eksp})$, bądź: $\Delta E(\text{obl}) = \Delta E_{II}^e(\text{obl}) - \Delta E_I^e(\text{obl})$. Błąd obliczenia energii stanów elektronowych podstawowego i wzbudzonego, wynikający z założeń przyjętego modelu obliczeń będzie taki sam dla układu I i II, i zredukuje się przy szacowaniu wartości inkrementu, stanowiącego różnicę energii przejść tych układów.

Wobec stosowania różnych założeń i przybliżeń przy szacowaniu poprawek spektralnych, opisujących określone przemiany strukturalne nasuwa się wątpliwość, czy systemy inkrementów spektralnych mogą w sposób wiarygodny i systematyczny odtwarzać fakty doświadczalne i przewidywać pewne cechy układu.

Dokładność wyznaczania inkrementu spektralnego na drodze obliczeń półempirycznych zależy od poprawności i metodyczności odtwarzania przez stosowaną metodę określonych cech struktury badanej cząsteczki. Ocena, w jakim stopniu metoda CNDO/S, którą zastosowano do obliczenia parametrów absorpcji elektronowej β -amino- α,β -nienasyconych związków karbonylowych spełnia ten warunek, jest jednym z celów przedstawianej pracy i omówiona będzie w jej dalszej części.

Dokładność oszacowania wielkości poprawki strukturalnej na drodze eksperymentalnej zależy od stopnia, w jakim dany system inkrementów spełnia zasadę addytywności i warunek nieznacznego zaburzenia układu macierzystego. W praktyce te dwa założenia mają jednak charakter przybliżony. Żadne właściwości molekularne nie są bowiem ściśle addytywne, a dowolna zmiana strukturalna wywiera na układ wpływ zależny od poprzednich przemian.

To samo dotyczy warunku niezaburzania systemu macierzystego: przemiany konfiguracyjne, konformacyjne, wprowadzanie podstawników do układu, powodują mniejsze lub większe deformacje struktury wskutek zmiany wzajemnych oddziaływań w cząsteczce.

W przypadku niespełniania zasady addytywności i warunku nieznacznego zaburzenia systemu macierzystego w wyniku przemiany strukturalnej, pojęcie inkrementu spektralnego traci wszelki sens fizyczny i teoretyczny. Nasuwa się wobec tego wątpliwość, czy możliwe i zasadne jest stworzenie jednolitego systemu inkrementów spektralnych, obejmującego wszystkie klasy związków, należących do α,β -nienasyconych układów karbonylowych. Wydaje się, że system inkrementów spektralnych opisujący przemiany strukturalne stosuje się w miarę ściśle tylko dla określonej klasy związków. Identyczna modyfikacja budowy cząsteczki, należącej do innej klasy układów wywoła bowiem już inne zaburzenie stanów elektronowych podstawowego i wzbudzonego, ze względu na inną strukturę systemu macierzystego. Konsekwencją tego będą odstępstwa od obu warunków koniecznych do spełnienia przez każdy system reguł empirycznych.

W związku z powyższym wydaje się, że pojęcie systemu inkrementów spektralnych, charakteryzujących przemiany strukturalne cząsteczki można stosować dla związków należących do danej klasy układów, dla których określana zmiana strukturalna wywołuje właściwe sobie niewielkie zaburzenie systemu macierzystego, nie wpływając na kształt krzywych energii potencjalnej i rozkład poziomów oscylacyjnych stanów elektronowych podstawowego i wzbudzonego. Ograniczona stosowalność systemów inkrementów spektralnych nie może oczywiście pomniejszać znaczenia i dużej użyteczności reguł empirycznych w przewidywaniu bardzo istotnych właściwości strukturalnych i spektralnych układów wieloelektronowych.

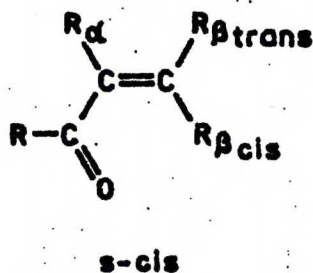
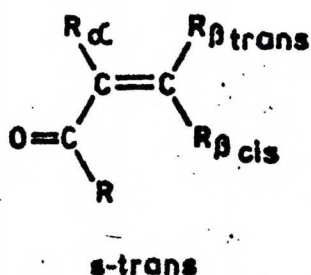
2. ABSORPCJA ELEKTRONOWA α, β -NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH. PRZEGLĄD DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ.

Struktura molekuly znajduje swoje najpełniejsze odzwierciedlenie w widmie elektronowym. Dlatego też ustalenie zależności pomiędzy budową absorbujących cząsteczek a ich absorpcją w nadfiolecie jest przedmiotem badań od wielu dziesiątek lat. Literatura dotycząca tego przedmiotu jest tak ogromna, że niemożliwością byłoby dokonywanie jej wyczerpującego przeglądu w niniejszym rozdziale. Zajmiemy się więc tylko pewnymi aspektami absorpcji elektronowej α, β -nienasyconych związków karbonylowych, mającymi powiązanie z tematyką przedstawianej pracy. Ze względu na przejrzystość przeglądu literaturowego osobno przedstawiona zostanie charakterystyka widm w nadfiolecie układów zawierających podstawniki alkilowe przy systemie wiązań podwójnych, oraz oddzielenie związków z grupami funkcyjnymi $[-NH_2, -NR_2, -OR/$ w pozycji β lub w sąsiedztwie ugrupowania karbonylowego.

2.1. α, β -NIENASYCONE ZWIĄZKI KARBONYLOWE O ALKILOWYM TYPIE PODSTAWIENIA.

2.1.1. Budowa przestrzenna układów.

Acykliczne α, β -nienasycone związki karbonylowe teoretycznie mogą występować w dwóch konformacjach płaskich:



Uprzywilejowaną ze względów elektronowych i energetycznych konformacją nienasyconych aldehydów jest forma s-trans /o ile może istnieć bez żadnych naprężeń/. I tak dla akroleiny, która może być uważana za szkielet wszystkich α, β -nienasyconych układów karbonylowych, różnica energii konformacyjnej na korzyść s-trans wynosi 2-2.5kcal/mol^{7-10/}, a udział konformacji s-cis w temperaturze pokojowej nie przekracza 2% /badania spektroskopowe/*



Wprowadzenie podstawników alkilowych do układu przesuwają zazwyczaj równowagę konformacyjną oraz zmieniają jego energię zależnie od wymagań sterycznych podstawnika oraz pozycji jego podstawienia. W przypadku nienasyconych aldehydów obie płaskie konformacje istnieją bez żadnych naprężeń sterycznych /najczęściej w równowadze przesuniętej prawie całkowicie w stronę formy s-trans/, gdy podstawnik $R_{\beta_{cis}}$ jest atomem wodoru. Jeżeli natomiast pozycje α lub β_{cis} zostaną podstawione grupami alkilowymi, może nastąpić przesunięcie równowagi konformacyjnej w stronę niepłaskiego konformera s-trans lub s-cis.

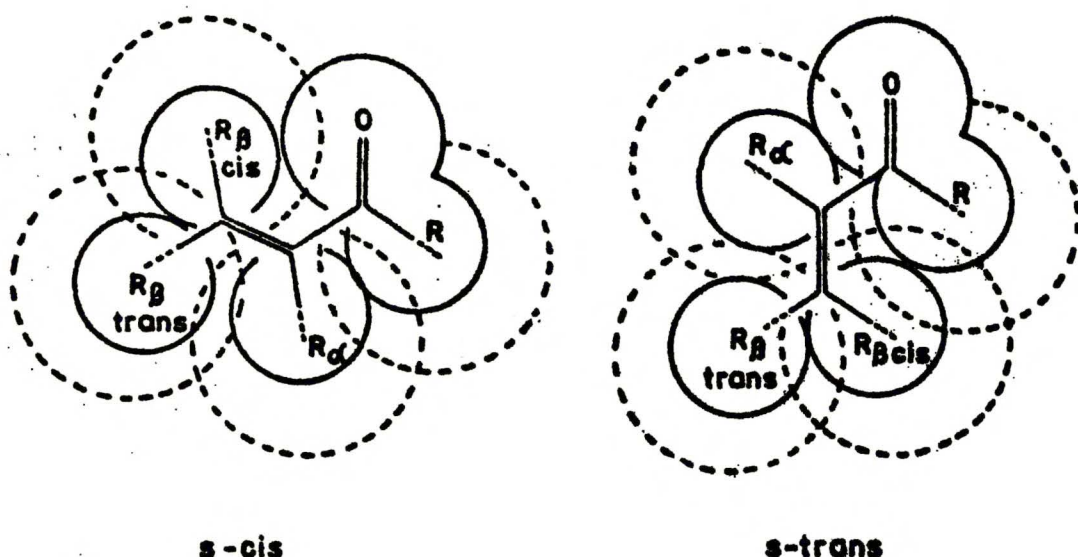
Podstawienie układu przy podwójnym wiązaniu wpływa w znacznie większym stopniu na konformację α, β -nienasyconych ketonów niż odpowiadających im aldehydów. Określenia uprzywilejowanych konformacji labilnych alkilopodstawionych α, β -nienasyconych ketonów dokonywano bądź na drodze wyznaczania momentów dipolowych^{12,13/}, bądź poprzez analizę widm w UV, IR i NMR^{10,14-17,18-25/}.

Wiadomo, że geometria najtrwalszego izomeru jest zdeterminowana głównie przez podstawnik $R_{\beta_{cis}}$. Omawiane związki istnieją w konformacji s-trans, jeżeli jedynie podstawnik R jest alkilem / $R_{\alpha} = R_{\beta_{cis}} = R_{\beta_{trans}} = H$ /, bądź gdy R=alkil i R_{α} =alkil. Jeżeli jednak w pozycji β_{cis} znajduje się grupa metylowa, jej steryczne oddziaływanie z podstawnikiem R, przyłączonym do karbonyłowego atomu węgla zmniejsza uprzywilejowanie płaskiej konformacji s-trans. Wprowadzanie więc w pozycję R lub $R_{\beta_{cis}}$ coraz bardziej objętościowych podstawników powoduje, w wyniku wzrostu energii oddziaływań odpychających, zmniejszenie różnicy energii między rotamerami s-trans i s-cis. W takich warunkach uprzywilejowaną ze względów energetycznych i przestrzennych staje się konformacja s-cis, lub wg niektórych autorów, skrzyżowana forma "quasi-s-trans". Gdy układ zawiera atom wodoru w położeniu α i dwa podstawniki alkilowe w pozycjach β_{cis} i β_{trans} , korzystniejszą formą staje się s-cis. W przypadku ketonów metylowych, w których $R_{\alpha} = Me$,

$$R_{\beta_{cis}} = \text{alkil},$$

* Cherniak i Costain^{9/} dopuszczają możliwość istnienia drugiego trwałego konformera akroleiny w postaci gauche, nie udało się im jednak zarejestrować w widmie mikrofalowym związku w fazie gazowej linii charakterystycznych dla izomeru s-cis lub gauche. Wartości bezpośrednich stałych sprzężenia D, wyznaczone dla akroleiny w fazie nematycznej^{11/} dowodzą, że konformacja s-cis jest skrzyżowana około 45°. W fazie gazowej obserwowane są natomiast zarówno płaska konformacja s-trans jak i płaska s-cis.

pojawiąca się stosunkowo niewielkie oddziaływania przestrzenne między grupami alkilowymi mogą być przyczyną nieznacznego odstępstwa od płaskiej konformacji cząsteczki. Dla układów, w których R i R_α są dużymi objętościowo podstawnikami, oddziaływania steryczne są wystarczająco duże, aby w celu zmniejszenia istniejących w cząsteczce naprężeń wymusić znaczne odchylenie od płaskiej struktury. Faulk i Fry^{23/} sugerują, że skrócenie grup C=O i C=C względem siebie może osiągać wartość bliską 90°, gdy w pozycji β_{cis} także znajduje się podstawnik alkilowy. Rysunek 2.1.1. przedstawia relacje przestrzenne podstawników alkilowych przyłączonych do α, β-nienasyconego układu karbonylowego w konformacji s-trans i s-cis.



Rys.2.1.1. Relacje przestrzenne podstawników alkilowych przyłączonych do α, β-nienasyconego układu karbonylowego. Atomy wodoru przedstawione są linią ciągłą, grupy metylowe-przerywaną. Parametry geometryczne oraz wielkości promieni van der Waalsa wzięto wg Paulinga^{26/}.

2.1.2. Zależność widma w nadfiolecie od budowy przestrzennej układu.

Istnienie ścisłej zależności między konformacją cząsteczki a jej widmem elektronowym jest dzisiaj faktem dowiedzionym, chociaż ustanowienie ogólnych prawideł dotyczących położenia odpowiednich pasm nie jest jeszcze możliwe. Stern i Timmons^{27/} wyraźnie stwierdzają, że pochłanianie światła przez konformery s-cis i s-trans nie jest jednakowe: rotamer s-cis pochłania przy niższych częstościach i z mniejszą intensywnością niż rotamer s-trans. Także Suzuki^{28/} podkreśla, że intensywność pasm systemów sprzężonych typu C=C-C=O zależy nie tylko od kąta skręcenia wokół wiązania C-C, lecz także od tego, czy konformacja względem tego wiązania jest s-trans czy s-cis. Większej intensywności pasm należy wg tego autora oczekiwać dla formy s-trans /przy tym samym kącie skręcenia/.

Fakt ścisłego powiązania konformacji układu z częstością absorbowanego promieniowania nie był kiedyś tak oczywisty jak dzisiaj i stąd większość dawniejszych prac nie uwzględnia wcale zależności widma w nadfiolecie od formy, w której występuje cząsteczka. Reguły Woodwarda-Fieserów, które oddały tak ogromne usługi w korelacji przejść elektronowych i struktury badanych związków także nie uwzględniają różnicy w absorpcji elektronowej izomerów konformacyjnych.

W późniejszych pracach, których autorzy świadomi byli, że prawidłowa interpretacja widm elektronowych α , β -nienasyconych ketonów możliwa jest tylko i wyłącznie przy uwzględnieniu ich konformacji, podejmowano próby rozwiązania problemu przez badania odpowiednio dobranych związków modelowych. Otrzymanie danych eksperymentalnych metodą bezpośrednią, tzn. przez porównanie widma konformerów s-trans i s-cis tej samej cząsteczki było niemożliwe z powodu zbyt małej bariery energetycznej między tymi dwiema formami. Zmiany konformacji i konfiguracji dokonywano więc przez wprowadzanie do cząsteczki objętościowych podstawników lub usztywnianie jej struktury na drodze zamknięcia pierścienia. Zrozumiałe jest, że taka pośrednia metoda szacowania wpływu konformacji i konfiguracji układu na jego absorpcję elektronową uniemożliwia oddzielenie wartości przesunięcia maksimum absorpcji wywołanego przez elektronowy wpływ podstawnika lub reszty pierścienia od rzeczywistej wartości przesunięcia pasma absorpcji, spowodowanego zmianą stereochemii układu. Szersze omówienie tego

zagadnienia oraz konsekwencje tego rodzaju metodyki oceniania wpływu określonych czynników strukturalnych na widmo w nadfiolecie zamieszczono w rozdziale 1.1.

Wśród licznych prac zajmujących się powyższą problematyką, uwagę zwraca publikacja Bienvenüe^{14/}, który przebadał dwie serie enonów: trans i cis, o wzorze ogólnym $\text{RCOCH}=\text{CHMe}$ i podstawnikach R zmieniających się od $\text{R}=\text{Me}$ do $\text{R}=\text{C}/\text{Me}/_2 - \text{tBu}$. Wszystkie związki o konfiguracji cis miały konformację s-cis. W serii enonów o konfiguracji trans konformacja zależna była od wielkości podstawnika R; przy wzroście jego rozmiarów równowaga konformacyjna przesuwiała się w stronę izomeru s-cis. W widmie w nadfiolecie wszystkie enony o konformacji s-cis charakteryzują się tą samą wartością energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$, bez względu na konfigurację w której występują oraz rodzaj podstawnika R.

Autor pracy wyciąga na tej podstawie słuszny wniosek, że podstawnik R nie wywiera wpływu o charakterze elektronowym na wartość $\nu_{\pi-\pi^*}$, lecz oddziałuje jedynie na równowagę konformacyjną s-trans \rightleftharpoons s-cis i tym należy tłumaczyć przesunięcie maksimum absorpcji.

Ze względu na tematykę niniejszej pracy szczególnie interesujący jest fakt, że Bienvenüe oszacował także wielkość przesunięcia częstości absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$, związanego ze zmianą konformacji:

$$\Delta \nu_{\text{s-cis}}^{\text{s-trans}} = -2400 \text{cm}^{-1} \text{ /około } 11\mu\text{ w badanym zakresie energii/}.$$

Otrzymana przez Bienvenüe wartość inkrementu konformacyjnego jest zgodna co do znaku i rzędu wielkości z danymi eksperymentalnymi dla β -aminopodstawionych α, β -nienasyconych związków karbonylowych, podanymi później przez Dąbrowskiego i Kamińską-Trelę^{3/} ($\Delta \nu_{\text{s-cis}}^{\text{s-trans}} = -2650 + -3850 \text{cm}^{-1}$).

Zastosowane w pracy dość ryzykowne założenia oraz sposób oszacowania udziału konformerów w mieszaninie obniżają jednak wartość przedstawionych wyników. Przypisania konformacji oraz określenia populacji rotamerów autor dokonał na podstawie analizy położenia i intensywności pasm drgań walencyjnych $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ i $\nu_{\text{C}=\text{C}}$. korzystając ze znanego faktu doświadczonego, że pasma te układają się w miarę zmniejszających się częstości w porządku: $\nu_{\text{C}=\text{O}}^{\text{s-cis}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}^{\text{s-trans}}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{s-trans}}$, $\nu_{\text{C}=\text{C}}^{\text{s-cis}}$ oraz że stosunek intensywności $I_{\text{C}=\text{O}}$ i $I_{\text{C}=\text{C}}$ jest rzędu 10 dla konformacji s-trans i rzędu 1 dla konformacji s-cis*. W zakresie drgań walencyjnych wiązań podwójnych cis enonów obserwowano tylko 2 pasma, które na podstawie położenia oraz stosunku intensywności przypisano konformerowi s-cis. W przypadku enonów o konfiguracji trans w obszarze

drgań rozciągających $\nu_{C=O}$ i $\nu_{C=C}$ obserwuje się 4 pasma, pochodzące od konformerów s-trans i s-cis; zawartość rotamerów w mieszaninie nie jest znana. W celu określenia populacji konformerów Bienbenüe zakłada, że dla danej serii związków specyficzne intensywności $i_{C=O}^{s-trans}$ oraz $i_{C=O}^{s-cis}$ są stałe. Wiadomo jednak^{15-17, 29/}, że wprowadzicie intensywności pasem $\nu_{C=O}$ izomeru s-trans są znacznie wyższe niż izomeru s-cis, to przecież do tej pory nie wyznaczono wielkości tych intensywności. Założenie stałych intensywności pasma $\nu_{C=O}$ drgania rozciągającego w obu konformacjach nasuwa więc znaczne wątpliwości. Konsekwencją tego założenia jest następne, a mianowicie że wartość $\nu_{\pi \rightarrow \pi^*}^{exp.}$ jest liniową funkcją populacji konformeru s-cis, oraz że populacje rotamerów są niezależne od stężenia roztworu. Nieprawidłowość oszacowania zawartości rotamerów w mieszaninie niezależnie od jej stężenia jest tak oczywista, że nie wymaga komentarza.

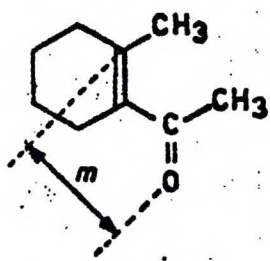
Eksperymentalne rozwiązanie problemu wpływu konformacji na absorpcję elektronową układów α, β -nienasyconych nastąpiło dwa lata temu. Anet^{30/} jako pierwszy zarejestrował widmo w nadfiolecie konformeru s-cis 1,3-butadienu, który otrzymał naświetlając w matrycy argonowej lampą rtęciowo-ksenonową trwały konformer s-trans. Otrzymane położenie maksimum absorpcji rotameru s-cis: $\nu_{\pi \rightarrow \pi^*}^{s-cis} = 44248 \text{ cm}^{-1} / 226 \text{ m}\mu$ wskazuje na to, że konformer ten jest płaski. Inkrement związany ze zmianą konformacji s-trans-s-cis 1,3-butadienu ma wartość: $\Delta \nu_{s-trans}^{s-cis} = -2922 \text{ cm}^{-1} / \Delta \lambda_{s-trans} = 14 \text{ m}\mu$; $\nu_{\pi \rightarrow \pi^*}^{s-trans} = 47120 \text{ cm}^{-1}$ czyli 212 m μ /. Warto wspomnieć w tym miejscu, że wyznaczona przez Allingera^{31/} metodą PPP różnica częstości przejścia $S_0 \rightarrow S_1 (\pi, \pi^*)$ konformerów s-trans i s-cis 1,3-butadienu pozostaje w bardzo dobrej zgodności z doświadczeniem i wynosi: $\Delta \nu_{s-trans}^{s-cis} = -3690 \text{ cm}^{-1} / 18 \text{ m}\mu$ /. Fakt dobrej odtwarzalności wielkości inkrementu konformacyjnego sprzężonych dienów metodą obliczeń półempirycznych jest szczególnie

* I jest mierzona intensywnością pasma, zdefiniowaną jako: $I = \frac{1}{c \cdot l \cdot \int A(\nu) d\nu}$ gdzie: c - stężenie roztworu w mol/litr, l - szerokość kjuwety w cm, $A(\nu)$ jest absorpcją próbki dla częstości ν . W przypadku, gdy roztwór istnieje jako mieszanina dwóch konformerów, parametr "i" jest specyficzną intensywności, zdefiniowaną jako: $i = \frac{I}{x}$, gdzie x jest ułamkiem molowym danego konformeru.

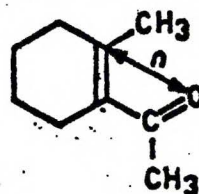
istotny z punktu widzenia przedstawianej pracy.

Ze względu na ogromne podobieństwo struktur sprzężonych dienów α, β -nienasyconych związków karbonylowych można oczekiwać, że wartości inkrementów konformacyjnych dla obu grup układów będą zbliżone. Przypuszczenie to potwierdza omówiona powyżej praca Bienvenue^{14/}; wyznaczona przez autora poprawka charakteryzująca przemianę konformacyjną s-trans-s-cis wynosi:
 $\Delta \nu_{\text{s-cis}}^{\text{s-trans}} = -2400 \text{ cm}^{-1}$, jest więc tego samego rzędu, co inkrement konformacyjny 1,3-butadienu. Brak analogicznego eksperymentu, jak doświadczenie Aneta dla 1,3-butadienu, uniemożliwia wyznaczenie dokładnej wielkości przesunięcia maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$, towarzyszącego przemianie konformacyjnej s-trans-s-cis akroleiny.

Wpływ konformacji na najbardziej długofalowe pasmo absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmach w nadfiolecie α, β -nienasyconych ketonów omawiany był najczęściej w aspekcie zmian intensywności tego pasma. Powszechnie natomiast uważano, że wpływ konformacji na pozycję maksimum absorpcji jest bardzo mały. Problemem, który w swoim czasie wywołał wiele dyskusji w literaturze było zaobserwowanie, oprócz spodziewanego efektu batochromowego znacznego efektu hypochromowego, towarzyszącego wprowadzeniu grupy alkilowej do karbonylowego układu α, β -nienasyconego. Turner i Voitle^{32/} tłumaczyli to zjawisko na przykładzie 1-acetyloheksenu /I/ i 1-acetylo-2-metylocykloheksenu /II/. Pierwszy z wymienionych związków istnieje w konformacji s-trans. Wprowadzenie grupy metylowej w pozycję 2 układu /I/ powoduje wzrost oddziaływań sterycznych w izomerze s-trans, czego konsekwencją jest zmiana konformacji związku /II/ na płaską s-cis. Wystąpienie efektu hypochromowego autorzy tłumaczą skróceniem odległości dzielącej końce systemu sprzężonego, odrzucając jednocześnie możliwość istnienia cząsteczki w postaci niepłaskiej formy s-trans. Intensywność integralna pasma absorpcji, wyrażona jako funkcja $f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon d\nu$, jest proporcjonalna do kwadratu odległości dzielącej końce systemu absorbującego:



II s-trans



II s-cis

Braude i współpracownicy^{33/} podali inną interpretację obserwowanego zjawiska. Wzrost oddziaływań sterycznych w s-trans 1-acetylo-2-metylocykloheksenie, spowodowany obecnością podstawnika alkilowego w położeniu 2 prowadzi do skręcenia płaszczyzn wiązań podwójnych C=O i C=C względem siebie. Opierając się na fakcie, że uprzywilejowaną ze względów sterycznych i elektronowych konformacją butadienu jest s-trans, autorzy przypisują rozpatrywanym nienasyconym związkom karbonylowym także formę s-trans. Stereochemicznym przejawem wprowadzenia podstawnika alkilowego do cząsteczki może być jedynie skręcenie płaszczyzn wiązań podwójnych, zmniejszające steryczne zatłoczenie. Spektralną konsekwencją tego będzie zmniejszenie intensywności pasma absorpcji. Braude^{33/} zaproponował oszacowanie zależności współczynnika ekstynkcji od kąta dwuściennego skręcenia płaszczyzn wiązań podwójnych względem siebie w postaci równania: $\epsilon/\epsilon_0 = \cos^2 \alpha$ gdzie: α - kąt skręcenia w stanie podstawowym, ϵ - współczynnik ekstynkcji danego związku, ϵ_0 - współczynnik ekstynkcji odpowiadającego związku, w którym nie ma przeszkód sterycznych.

Problem rozwiązano korzystając ze znanego faktu doświadczalnego, że w widmie w podczerwieni formy cisoidowe i transoidowe α, β - nienasyconych ketonów mogą być rozróżnione przez porównanie stosunku integralnych intensywności pasm drgań rozciągających $\nu_{C=O}$ i $\nu_{C=C}$ /postępowanie analogiczne jak w pracy Bienvenue^{14/}. Erskine i Waight^{16/} stwierdzili na tej podstawie, że związek II istnieje w przeważającej ilości w konformacji s-cis, jednak około 15% cząsteczek w temperaturze pokojowej występuje w postaci s-trans. Autorzy, zdając sobie sprawę z niedoskonałości dokonanych założeń, dopuszczają możliwość istnienia części cząsteczek typu II w krótkim okresie czasu w konformacji innej niż płaska s-cis.

Wiele wątpliwości nasuwa często zastosowanie równania Braudego^{33/}, opisującego zależność molowego współczynnika ekstynkcji od kąta dwuściennego α między płaszczyznami grupy karbonylowej i wiązania podwójnego w danej konformacji. Wielu autorów usiłujących oszacować wartość tego kąta w cząsteczkach zawierających podstawniki o różnej zawadzie przestrzennej zaniedbywało fakt, że przy zmianie objętości podstawnika zmienia się nie tylko kąt w danym izomerze, ale także populacja konformerów. Ponadto blisko leżące maksima absorpcji, odpowiadające rotamerom s-trans i

i s-cis następują dodatkowe trudności przy ich rozdzielaniu i przypisaniu^{34/}. To wszystko nie może oczywiście pozostać bez wpływu na wiarygodność otrzymanych wyników.

2.1.3. Wpływ podstawienia alkilowego na absorpcję elektronową układu.

Z problemem występowania cząsteczki w określonej konfiguracji i konformacji wiążą się bardzo ściśle wymagania stereyczne podstawników, przyłączonych do układu wiązań podwójnych. Wpływ oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych na parametry przejść elektronowych jest znaczny i wynika nie tylko z elektronowego udziału podstawnika, lecz także często ze zmiany budowy przestrzennej układu /skreślenie cząsteczki, zmiana konformacji, różnica w populacji rotamerów/, spowodowanej jego wprowadzeniem. Przyłączenie grup alkilowych do cząsteczki wywołuje przesunięcie maksimum pasma absorpcji sprzężonych wiązań podwójnych w stronę fal długich, a wielkość tego efektu batochromowego zależy od liczby podstawników oraz od miejsca ich podstawienia. Pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ przesuwają się średnio o 2500cm^{-1} /około $12\mu\text{m}$ / na jedną grupę alkilową^{27/}.

Na absorpcję w nadfiolecie wpływa także rozciągnięcie układu. W miarę wzrostu długości systemu sprzężonego następuje przesunięcie batochromowe pasm $\pi \rightarrow \pi^*$, a także znaczne zwiększenie ich intensywności.

W widmach w nadfiolecie α, β -nienasyconych związków karbonylowych występuje także pasmo $n \rightarrow \pi^*$, które należy przypisać wzbudzeniu elektronu wolnej pary elektronowej atomu tlenu na orbital antywiązący π^* . Podstawniki alkilowe przesuwają pasma $n \rightarrow \pi^*$ hypsochromowo, a więc w kierunku odwrotnym niż pasma $\pi \rightarrow \pi^*$. Określony wpływ na wielkość obserwowanych efektów ma także położenie podstawnika. Gillam^{35/} podaje, że przy stopniowym przyłączaniu do wyjściowego metylowinyloketonu grup metylowych większe o około 1200cm^{-1} /około $6\mu\text{m}$ / przesunięcie batochromowe obserwuje się przy podstawieniu pozycji β niż α . Ponadto podstawnik β -cis alkilowy indukuje większe przesunięcie maksimum absorpcji w stronę niższych częstości, niż podstawnik β -trans alkilowy^{36/}. Związane jest to ze zwiększeniem oddziaływań stereycznych w cząsteczce między grupą β -cis a podstawnikiem karbonylowym, co prowadzi do zmiany konformacji na s-cis. Obserwo-

wany efekt batochromowy, towarzyszący podstawianiu pozycji β -cis systemu sprzężonego ma więc bardziej złożony charakter niż przy przyłączeniu podstawnika do pozycji α i β -trans. Wzrastające podstawienie alkilowe powoduje często wskutek zwiększania się zatłoczenia przestrzennego, odchylenie od płaskości układu. Przy naruszeniu płaskości struktury cząsteczki nastąpić może zmniejszenie intensywności pasma absorpcji, efekt hypsochromowy, lub też zmianie ulegają oba parametry widma: λ_{\max} i ϵ . Maksymalne sprzężenie osiągnięte jest przy koplanarnym ułożeniu całego układu elektronów π . Energia mezomerii przy niewielkich odchyleniach od płaskości zmniejsza się bardzo nieznacznie, a jej spadek spowodowany wzrostem kąta skręcenia (α) płaszczyzn wiązań podwójnych względem siebie jest proporcjonalny do $\cos^2 \alpha$ ^{33/}. Stąd dla przypadków, w których skręcenie wiązań C=C i C=O nie przekracza 30° , zmiany absorpcji elektronowej cząsteczki są nieznaczne. Dla wartości kąta $\alpha > 30^\circ$ zmniejszenie intensywności pochłaniania oraz przesunięcie hypsochromowe są już bardzo widoczne. Przykładem takiego zjawiska jest absorpcja w nadfiolecie ketonów: $/Me/2C=C/Me/COEt$, $/Me/2C=C/Me/COiPr$ oraz $/Me/2C=C/Me/COtBu$; duże efekty steryczne, uniemożliwiające istnienie cząsteczek w postaci płaskich struktur przejawiają się w widmie w postaci znacznego przesunięcia hypsochromowego i ogromnego zmniejszenia intensywności absorpcji^{17/}.

2.1.4. Reguły empiryczne Woodwarda-Fieserów i ich modyfikacje.

Na początku lat czterdziestych Woodward^{1/} podał zestaw reguł empirycznych, przy zastosowaniu których można dość dokładnie przewidzieć położenie maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ płaskich, sprzężonych liniowo dienów i α, β -nienasyconych związków karbonylowych. Opracowane zostały także poprawki rozpuszczalnikowe, zmodyfikowane pod koniec lat pięćdziesiątych przez Fieserów^{2/}.

System inkrementów spektralnych Woodwarda-Fieserów był i jest w wielu przypadkach bardzo pomocny w korelacji między absorpcją elektronową związku a jego strukturą, zwłaszcza w chemii steroidów. Został on opracowany przy założeniu addytywności czynników odpowiedzialnych za zmiany spektralne i nie uwzględniał tak

zasadniczego aspektu stereochemicznego, jak konfiguracja i konformacja cząsteczki. Podstawową wielkością charakteryzującą sprzężony układ nienasycony jest, w przypadku α, β -nienasyconych związków karbonylowych, wartość $215\text{m}\mu$, będąca maksimum pasma absorpcji w etanolu niepodstawionego ketonu metylowowinylowego. Do tej macierzystej wartości kolejno należy dodawać inkrementy charakterystyczne dla poszczególnych podstawników, uwzględniając jednocześnie korelację rozpuszczalnikową /reguły dotyczą absorpcji w EtOH/. Zsumowanie reguł Woodwarda-Fieserów zamieszczono poniżej:

system a/	struktura	$\lambda_{\text{max}}/\text{m}\mu/$	inkrement na podstawnik			
			α		β	
			R ^b /	OH	R ^b /	OH
α, β -nienasycony keton ^{c, d/}	$\begin{array}{c} \beta \diagdown \\ \beta \diagup \end{array} \begin{array}{c} \alpha \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \text{R} \end{array}$	215	10	35	10	35
α, β -nienasycony aldehyd ^{c, d/}	$\begin{array}{c} \beta \diagdown \\ \beta \diagup \end{array} \begin{array}{c} \alpha \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \text{H} \end{array}$	209	11	-	11	-

a/ Jeżeli któryś ze sprzężonych systemów jest fragmentem pierścieniowym:

- 1° reszta pierścieniowa w każdej z pozycji traktowana jest jak grupa alkilowa,
- 2° w przypadku enonu homoannularnego należy dodać $39\text{m}\mu$,
- 3° jeżeli wiązanie podwójne C=C jest egzocykliczne względem pięcio- lub sześcioczłonowego pierścienia lub endocykliczne w pierścieniu pięcio- lub siedmioczłonowym, należy dodać $5\text{m}\mu$.

b/ Podstawnik R może być grupą alkilową lub resztą pierścieniową, a także grupą OAc lub OR.

c/ Jeżeli występuje wiązanie podwójne rozszerzające sprzężenie, należy dodać $30\text{m}\mu$.

d/ Należy uwzględnić korelację rozpuszczalnikową, zmodyfikowaną przez Fieserów^{2/}.

Korelacja rozpuszczalnikowa dla pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ α, β -nienasyconych ketonów /wg Fieserów/:

z rozpuszczalnika:	do etanolu:
metanol	0
chloroform	+1
eter	+7
heksan i cykloheksan	+11
woda	-8
dioksan	+5

System Woodwarda-Fieserów stosuje się znacznie lepiej dla sprzężonych dienów/ w granicach błędu doświadczalnego/ niż w przypadku α, β -nienasyconych związków karbonylowych. Wynika to z ograniczonej stosowalności zasady addytywności przy wprowadzaniu kolejnych podstawników oraz z założenia stałej wartości inkrementu charakteryzującego podstawienie alkilowe pozycji α i β szkieletu winylowo-karbonylowego. Jak już stwierdzono wcześniej /rozdział 2.1.3 - praca Gillama^{35/}, podstawnik β powoduje większe przesunięcie batochromowe ok. 6m μ niż podstawnik α . Związane to jest ze znaczniejszą zmianą oddziaływań przestrzennych towarzyszącą wprowadzaniu grupy alkilowej w położenie β niż w położenie α α, β -nienasyconego układu karbonylowego.

Zestaw reguł empirycznych Woodwarda-Fieserów był rozszerzony na inne klasy nienasyconych związków karbonylowych oraz uzupełniony bardziej szczegółowym opisem efektu pierścienia na pozycję pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ w widmach badanych układów. Proponowane modyfikacje tego systemu inkrementów oparte były na tych samych założeniach, a więc także nie uwzględniały przestrzennej budowy cząsteczek. Można w tym miejscu przykładowo wspomnieć o tzw. "analizie topologicznej efektów podstawników alkilowych", zaproponowanej przez Bienvenüe i Dubois^{37/}. Autorzy opisują zależność widma w nadfiolecie enonów nie tylko od podstawnika R_α i R_β , lecz także od podstawnika R , przyłączonego do grupy karbonylowej.

Na podstawie położenia maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ dla 34 enonów trans o wzorze ogólnym $RCOCH=CHR_{\beta trans}$ stwierdzają, że przesunięcie pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ przy przejściu od $R=Me$ do $R=C/Me/2tBu$ jest niezależne od natury podstawnika $R_{\beta trans}$, ma charakter wyłącznie elektronowy i wynosi 2000cm⁻¹. Inkrement dla podstawnika $R_{\beta trans}$ oszacowano jako równy 2500cm⁻¹ gdy $R_{\beta trans}$ zmienia się

od H do Me, i 1000cm^{-1} przy zmianie $R_{\beta\text{trans}}$ od metylu do neopentylu.

Błędna interpretacja wyników doświadczalnych spowodowana jest pominięciem przez autorów pracy niezwykle ważnego faktu, że zwiększaniu rozmiarów podstawnika R towarzyszy przemiana konformacyjna cząsteczki, i to ona głównie jest odpowiedzialna za obserwowany efekt spektralny. Wpływ samego podstawnika R na absorpcję elektronową jest niewielki; znaczenie tego podstawnika polega przede wszystkim na determinowaniu konformacji układu i populacji rotamerów*.

2.1.5. Wpływ rozpuszczalnika na widmo w nadfiolecie.

Czynnikiem, oddziaływującym w istotny sposób na pozycję pasma absorpcji w nadfiolecie jest rozpuszczalnik, a jego wpływ na częstotliwość pochłanianego promieniowania dorównuje nierzadko wpływowi podstawników. Oddziaływania międzycząsteczkowe przejawiają się w spektroskopii elektronowej silniej niż w IR czy NMR; mogą się one odzwierciedlać nie tylko w postaci zmiany położenia maksimum pasma absorpcji czy jego intensywności, ale nawet jako zmiana kształtu krzywej pochłaniania.

Przejścia $S_0 \rightarrow S_1/n, \pi^*$ i $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ α, β -nienasyconych związków karbonylowych różnią się znacznie intensywnością absorpcji oraz zachowaniem przy zmianie środowiska. Pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ przy przejściu z rozpuszczalnika niepolarnego do polarnego przesuwają się w stronę niższych częstości, natomiast pasma $n \rightarrow \pi^*$ w miarę wzrostu polarności środowiska ulegają przesunięciu hypsochromowemu. W ogólnym przypadku można przyjąć, że dla pary rozpuszczalników o wyraźnej różnicy polarności, jak np. heksan i alkohol, efekt batochromowy pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ przy przejściu od heksanu do alkoholu jest rzędu $500-2000\text{cm}^{-1}$.

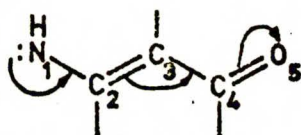
Rozpuszczalniki, tworzące łatwo silne wiązania wodorowe z układem rozpuszczonym, jak np. alkohole, wywierają szczególnie sil-

* W następnej swej pracy^{14/} Bienvenue, uwzględniając wpływ podstawnika R na równowagę konformacyjną $s\text{-trans} \rightleftharpoons s\text{-cis}$ przypisuje wartość 2400cm^{-1} inkrementowi konformacyjnemu $\Delta \nu \begin{matrix} s\text{-cis} \\ s\text{-trans} \end{matrix}$ /szczegółowe omówienie pracy w rozdziale 2.1.2./

nie zaznaczony efekt hypsochromowy na pasmo $n \rightarrow \pi^*$; podwyższenie energii wzbudzenia / 1000 do 2000 cm^{-1} / jest rzędu wielkości energii wiązania wodorowego.

2.2. α, β -NIENASYCONE ZWIĄZKI KARBONYLOWE ZAWIERAJĄCE GRUPY FUNKCYJNE TYPU $-\text{NH}_2, -\text{NR}_2, -\text{OR}$.

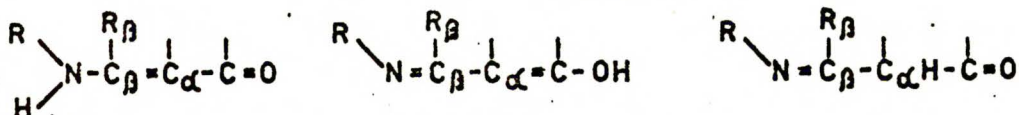
Wprowadzenie podstawnika elektronodonorowego typu $-\text{NR}_2/\text{R}=\text{H}$ lub alkil/ do systemu sprzężonego $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ w istotny sposób zmienia strukturę elektronową cząsteczki. Wolna para elektronowa atomu azotu ulega znacznej delokalizacji wzdłuż pięcioczłonowego łańcucha atomów, tworząc układ 6π -elektronowy:



Konsekwencją silnego sprzężenia grupy aminowej z systemem wiązań podwójnych są charakterystyczne właściwości spektralne, teoretyczna możliwość tworzenia form tautomerycznych oraz swoista reaktywność chemiczna omawianych związków. Tym należy np. tłumaczyć fakt, że β -aminowinyloketony w zależności od warunków reakcji mogą reagować z czynnikami elektrofilowymi w pozycjach 1,3 i 5, a z czynnikami nukleofilowymi - w pozycjach 2 i 4.

2.2.1. Tautomeria β -amino- α, β -nienasyconych układów karbonylowych.

Omawiane związki, mające pierwszo- lub drugorzędowy atom azotu, mogą teoretycznie istnieć w trzech formach tautomerycznych:

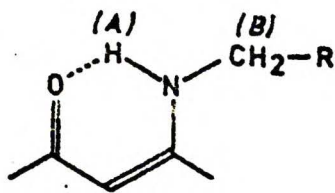


A/forma ketonoenaminowa, /B/ forma iminoenolowa, /C/ forma imino-ketonowa.

Znakomita większość badaczy jest zgodna co do tego, że enamino-enony istnieją głównie w postaci formy A. Dowodem istnienia β -aminowinyloketonów w formie ketonoenaminowej jest występowanie w widmach NMR tych związków sprzężenia spinowo-spinowego protonu

przy atomie azotu z protonami α podstawnika R.

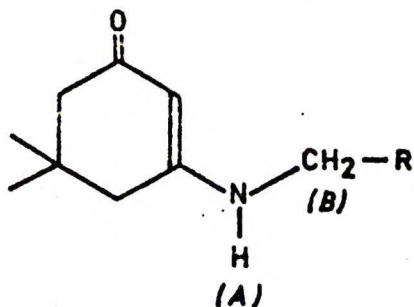
Np. dla związku /I/ stała sprzężenia J_{AB} fragmentu $-\text{NH}-\text{CH}_2-$



(I)

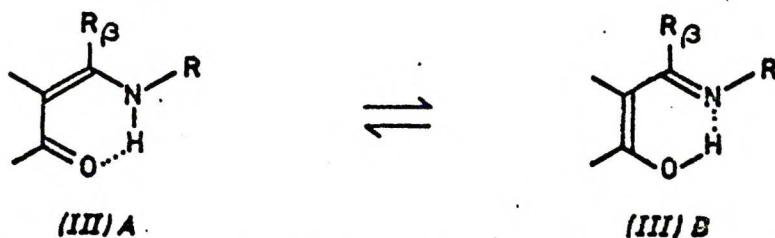
wynosi: $J_{AB} = 5.3\text{Hz}$ dla $R=\text{H}$ i $J_{AB} = 6.8\text{Hz}$ dla $R=\text{Ph}$ /widmo w CDCl_3 ^{38/}.

W enaminoketonach zawierających izotop ^{15}N , sygnał protonu w grupie $-\text{NH}-$ jest rozszczepiony na dublet; dla układu /II/ gdzie $R=\text{H}$ stała sprzężenia $J_{^{15}\text{N} - \text{H}_A} = 94.3\text{Hz}$, a na sygnał nałożona



(II)

jest absorpcja grupy metylowej ze stałą sprzężenia $J = 4.9\text{Hz}$ ^{39/}. Zagadnienie istnienia danego związku w strukturze iminoenolowej /B/ pojawiało się zawsze wtedy, gdy izomery A i B mogły tworzyć wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe i proces tautomerizacji można było przedstawić w postaci przeniesienia tego wiązania:



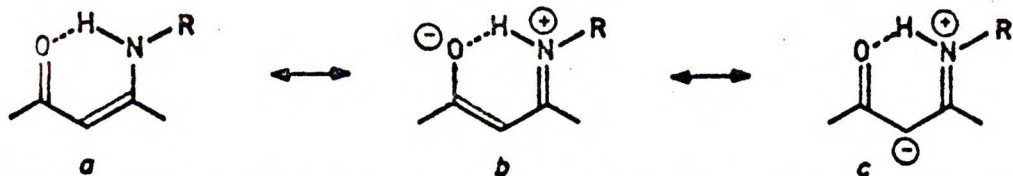
(III) A

(III) B

Jak dotąd jednak wszystkie próby eksperymentalnego udowodnienia istnienia formy iminoenolowej są nieudane*.

* Wg Greenhilla^{40/} preferencja formy ketonoenaminowej /A/ nad iminoenolową /B/ jest rzędu 10^8 . Wartość tę autor podaje na podstawie analizy wartości pK_a serii 3-aminocyklohex-2-enonów i ich O-i N-metylowanych pochodnych.

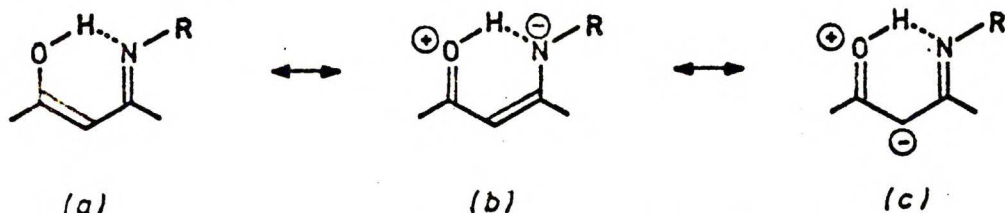
Wydaje się, że przyczynę największego uprzywilejowania izomeru ketonoenaminowego /A/ należy upatrywać w trwałości tej formy, którą można opisać następującymi strukturami mezomerycznymi o budowie jonu obojnego:



Struktura /c/ charakteryzuje się w porównaniu ze strukturą /a/, /b/ oraz innymi możliwymi strukturami rezonansowymi, zwiększeniem gęstości elektronowej na atomie węgla α . Tym należy tłumaczyć pojawianie się w widmie NMR sygnałów protonów winylowych enaminoli i enaminonów w wyższym polu niż należałoby oczekiwać dla układów tego typu^{41/}.

Powyższe przypuszczenie starali się potwierdzić także Pitea i Favini^{42/}, szacując wartość momentów dipolowych dwoma sposobami. Dla dwóch pochodnych cykloheksanodionu otrzymali oni wartości μ wyższe niż 6D, stosując jednocześnie metodę pomiaru przenikalności dielektrycznej w roztworach benzenowych oraz obliczenia wielkości momentu dipolowego metodą HMO. Znakomita zgodność wyników otrzymanych tymi dwiema metodami nie może jednak stanowić w tym przypadku argumentu przekonującego; takimi bowiem byłoby wyznaczenie wartości momentu dipolowego za pomocą spektroskopii mikrofalowej przez określenie rozszczepienia linii rotacyjnych cząsteczki w zewnętrznym polu elektrycznym.

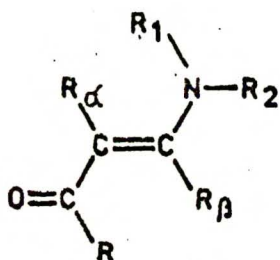
Mniejsze uprzywilejowanie formy iminoenolowej B w porównaniu z formą ketonoenaminową A można wytłumaczyć zlokalizowaniem ładunku dodatniego na atomie tlenu w strukturach rezonansowych o budowie jonu obojnego izomeru B^{38/}:



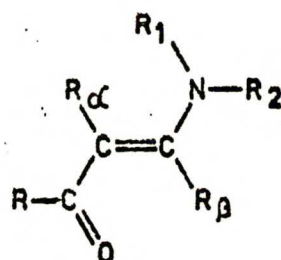
Struktura β -iminoketonowa C, jako system niesprzężonych wiązań podwójnych, niestabilizowanych przez rezonans, jest formą najmniej korzystną, co potwierdziły także badania refraktometryczne^{43/}.

2.2.2. Budowa przestrzenna β -amino- α,β -nienasyconych związków karbonylowych.

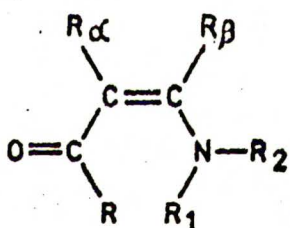
Enaminaly i enaminy istnieją w postaci izomerów konfiguracyjnych trans lub cis, a ze względu na możliwy obrót wokół formalnie pojedynczego wiązania - w konformacjach s-trans i s-cis. Teoretycznie cząsteczka enaminalu lub enaminy może więc występować w postaci czterech płaskich izomerów, dla których można oczekiwać maksymalnej stabilizacji rezonansowej:



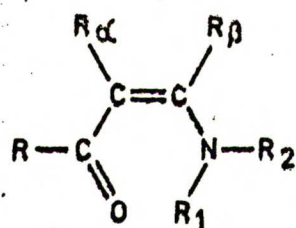
I, trans-s-trans (EE)



II, trans-s-cis (EZ)



III, cis-s-trans (ZE)*

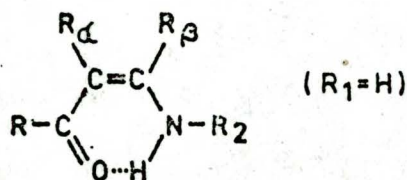


IV, cis-s-cis (ZZ)

Najbardziej charakterystyczną właściwością enaminali i enaminy, zawierających pierwszo- i drugorzędową grupę aminową / $R_1 = H$; $R, R_\alpha, R_\beta, R_2 = H$ lub alkil/ jest zdolność do ulegania w rozpuszczalnikach niepolarnych samorzutnej, przebiegającej z przesunięciem stanu równowagi praktycznie całkowicie na prawo izomeryzacji trans-s-trans \rightarrow cis-s-cis/ (EE) \rightarrow (ZZ)^{44-49/} lub trans-s-cis \rightarrow cis-s-cis/ (EZ) \rightarrow (ZZ)^{44-48/}.

* Dotąd nie udało się zaobserwować struktury cis-s-trans /ZE/ w niecyklicznych β -amino- α,β -nienasyconych związkach karbonylowych.

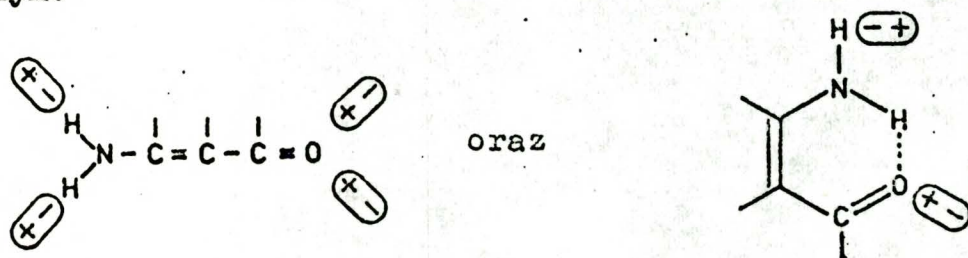
Dzięki tej przemianie jedna i ta sama cząsteczka danego związku może istnieć w kilku kombinacjach konfiguracyjno-konformacyjnych. W wyniku izomeryzacji tworzy się bardzo korzystny ze względów elektronowych i sterycznych sześciocząłonowy układ cis-s-cis, stabilizowany przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe:



(IV). cis-s-cis (ZZ)

O tym, jak duże znaczenie ma w badaniach efektów spektralnych właściwość istnienia cząsteczki w kilku formach stereochemicznych, wspomniano szerzej w rozdziale 1.2. Związki z trzeciorzędową grupą aminową istnieją tylko w postaci izomerów trans-s-trans /EE/ lub trans-s-cis /EZ/^{49,50/ i nie ulegają przemianom konfiguracyjno-konformacyjnym.}

Zmiana konfiguracji zachodzić może nawet w stanie stopionym; obserwuje się ją także w rozpuszczalnikach polarnych /np. w dioksanie i metanolu/. O ile jednak w rozpuszczalnikach niepolarnych izomeryzacja β -amino- α,β -nienasyconych związków karbonylowych zachodzi całkowicie w stronę formy cis-s-cis /ZZ/, to w środowiskach polarnych widoczne jest wyraźne uprzywilejowanie wyjściowego izomeru trans-s-trans /EE/ lub trans-s-cis /EZ/. Związane jest to z tworzeniem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych między cząsteczkami enaminonów a molekułami rozpuszczalnika. Powstawanie międzymolekularnych wiązań wodorowych: cząsteczka - rozpuszczalnik jest procesem konkurencyjnym w stosunku do przemiany konfiguracyjno-konformacyjnej, której siłą napędową jest tworzenie się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Roztwór enaminonu w rozpuszczalniku polarnym zawierać więc będzie dwa typy cząsteczek zasocjowanych z rozpuszczalnikiem polarnym:



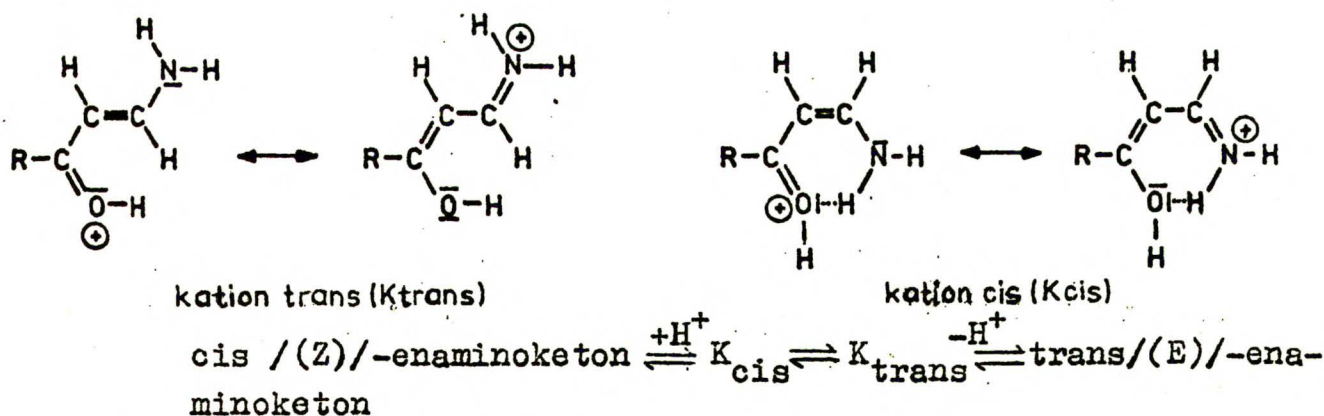
Ma to swoje konsekwencje w absorpcji elektronowej enaminali i enaminonów, o których będzie mowa w dalszej części pracy.

Wszyscy autorzy zajmujący się strukturą omawianych układów są zgodni, że większą skłonność do tworzenia wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych i struktur cis-s-cis /ZZ/ mają systemy N-monopodstawione niż N,N-niepodstawione pochodne α, β -nienasyconych związków karbonylowych.

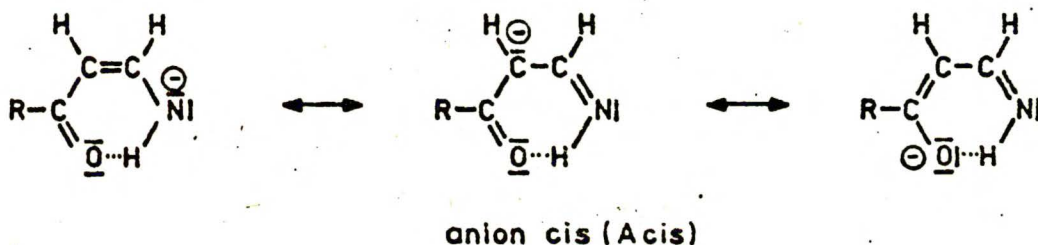
Izomeryzacja konfiguracyjna trans-cis/ (E) - (Z) / enaminonów może zachodzić równoległe wg 3 mechanizmów ^{51/}, z których dwa przebiegają poprzez formy kationowe i anionowe, a jeden charakteryzuje się wymianą protonu α i tworzeniem w stadium przejściowym formy iminoketonowej /C/. Dowodem, że przemiana konfiguracyjna dokonuje się nie tylko poprzez tworzenie niesprężonej formy tautomerycznej /C/ ale biegnie równoległe również przez inne stadia przejściowe, jest duża wartość stosunku szybkości izomeryzacji do szybkości wymiany izotopowej wodoru α na deuter.

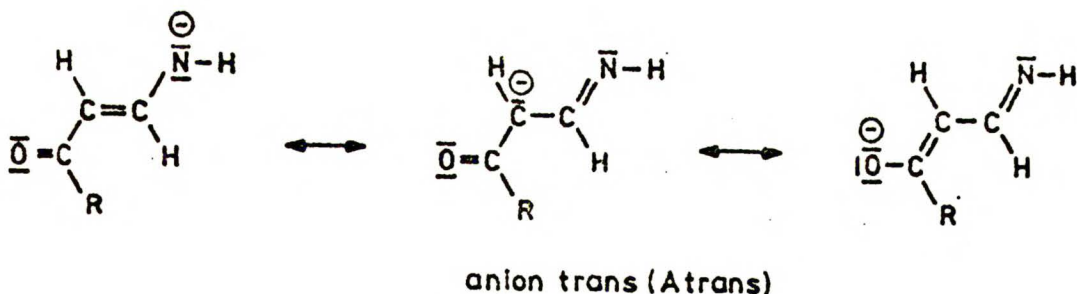
Jedna cząsteczka enaminonu może stanowić wobec innej cząsteczki zasadę, odłączając proton od aminowego atomu azotu. W powstałym w ten sposób kationie i anionie można spodziewać się znacznego wyrównania rzędu wiązań co oznacza, że wiązanie C=C częściowo traci swój charakter wiązania podwójnego. Rotacja wokół tego wiązania, a więc także izomeryzacja są ułatwione w stosunku do układu wyjściowego.

1. Izomeryzacja przebiegająca poprzez formę kationową:



2. Izomeryzacja przebiegająca poprzez formę anionową:



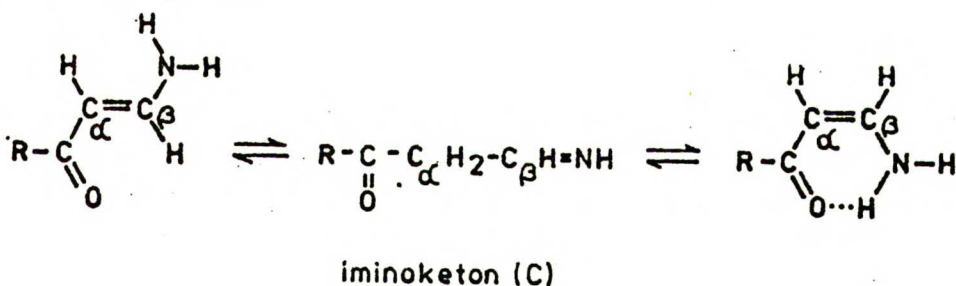


cis/(Z)/-enaminoketon $\xrightleftharpoons{-H^+}$ A_{cis} \rightleftharpoons A_{trans} $\xrightleftharpoons{+H^+}$ trans/(E)/-enaminoketon.

Anion może odtworzyć cząsteczkę enaminoketonu przez przyłączenie protonu do atomu azotu. Istnieje jeszcze jedna możliwość przekształcenia anionu:

3. Izomeryzacja przebiegająca przez formę iminoketonową.

Po przyłączeniu protonu do atomu węgla α powstaje nietrwały izomer iminoketonowy /C/, będący produktem pośrednim przemiany konfiguracyjnej. Forma tautomeryczna /C/, z układem niesprzężonych wiązań podwójnych nie jest stabilizowana przez rezonans; dzięki swobodnej rotacji wokół wiązania C_α - C_β iminoketon /C/ przechodzi po odszczepieniu protonu z pozycji α, w formę anionową cis lub trans:



cis/(Z)/-enaminoketon $\xrightleftharpoons{-H^+}$ A_{cis} $\xrightleftharpoons{+H^+}$ iminoketon/C/ $\xrightleftharpoons{-H^+}$ A_{trans} $\xrightleftharpoons{+H^+}$ trans/(E)/-enaminoketon.

Mechanizm izomeryzacji, zakładający powstawanie jako produktu pośredniego formy iminoketonowej /C/ doskonale tłumaczy jakościowo różnicę szybkości wymiany izotopowej i izomeryzacji.

Układy N,N-dialkylaminowinyloketonów, nie ulegające przemianom konfiguracyjnym trans-cis/(E)-(Z)/, nie są zdolne także do wymiany izotopowej protonu α na deuter. Fakt ten potwierdza przypuszczenie, że pierwszym etapem izomeryzacji jest usunięcie protonu od atomu azotu.

Szczególnie istotny wpływ na konformację β -amino- α, β -nienasyconych układów karbonylowych ma podstawnik R przy karbonylowym atomie węgla. Zmniejszanie się populacji rotameru s-trans, towarzyszące zwiększaniu rozmiarów grupy R związane jest ze wzrostem oddziaływań sterycznych między tą grupą a atomem wodoru lub podstawnikiem w pozycji β_{cis} . Zależność położenia stanu równowagi konformacyjnej s-trans \rightleftharpoons s-cis od wielkości podstawnika R oraz od rozpuszczalnika oszacowano na podstawie pomiarów niskotemperaturowych w NMR^{52/}. Przyporządkowania sygnałów poszczególnym rotamerom dokonano na podstawie wartości stałych sprzężenia $^3J_{s-trans}$ i $^3J_{s-cis}$, a następnie wyznaczono stosunek populacji konformerów s-cis/s-trans w danym rozpuszczalniku. Dane przedstawiono w Tabeli 2.2.2.1:

Tabela 2.2.2.1.

Wpływ rozpuszczalnika i podstawnika R na równowagę s-cis-s-trans β -N,N-dimetyloamino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych.

związek	R	rozpuszczalnik	zawartość konformeru s-trans w %
MeCOCH=CHN/Me/2	Me	CH ₂ =CCl ₂	27
		CD ₃ OD	64
EtCOCH=CHN/Me/2	Et	CH ₂ =CCl ₂	15
		CD ₃ OD	46
i-PrCOCH=CHN/Me/2	i-Pr	CH ₂ =CCl ₂	25
		CD ₃ OD	29
t-BuCOCH=CHN/Me/2	t-Bu	CH ₂ =CCl ₂	0
		CD ₃ OD	0

Wyraźnie zaznacza się także zależność populacji rotameru s-trans od polarności i od solwatacyjnych właściwości rozpuszczalnika. Metanol, mający silne zdolności solwatacyjne podwyższa zawartość "rozciągniętej" formy s-trans w mieszaninie konformerów. Podstawienie grupami alkilowymi pozycji α i β systemu C=C-C=O

wywołuje znaczną zmianę warunków przestrzennych w cząsteczce. Dla izomeru s-trans oznacza to pojawienie się oddziaływań odpychających między podstawnikiem R_{α} i R_1 /lub $R_2/N-$ oraz w przypadku dużej objętości grupy R_{α} - z karbonylowym atomem tlenu; dla rotameru s-cis- także z podstawnikami $R_{\beta trans}$ oraz R. Jak wspomniano wcześniej /rozdział 2.1.1./, wprowadzenie grupy R_{α} do systemu sprzężonego α, β -nienasyconych ketonów powodowało zmianę konformacji z s-trans na "quasi-s-trans" tylko w przypadku bardzo dużych podstawników w pozycji β_{trans} . Jeżeli natomiast $R=R_{\alpha}=R_{\beta trans}=Me$, związek zachowywał płaską konformację s-trans. Podobna sytuacja zachodzi, gdy w pozycji β_{trans} systemu $C=C-C=O$ znajduje się grupa aminowa: $R_{\beta trans}=-NR_1R_2$ / $R_1, R_2=H$ lub alkil/. Jeżeli do takiego układu s-trans, w którym $R, R_{\beta cis}$ =alkil wprowadzi się podstawnik alkilowy w pozycję α , konformacja cząsteczki nie zmieni się, choć w przypadku dużych objętościowo grup można oczekiwać niewielkiego skręcenia płaszczyzn wiązań podwójnych $C=O$ i $C=C$ względem siebie*.

Jeżeli atom azotu jest trzeciorzędowy, płaska struktura s-trans cząsteczki z podstawnikiem α -alkilowym jest zachowana wtedy, gdy $R=H$, w pozostałych przypadkach sprawa jest dyskusyjna. Dąbrowski i Kozerski^{52/} są zdania, że wskutek wzrastających w wyniku podstawienia pozycji α oddziaływań sterycznych podstawników R_{α} i $-NR_1R_2$, trzeciorzędowa grupa aminowa, która przy braku zawady przestrzennej leży w płaszczyźnie cząsteczki, zostaje wypchnięta poza tę płaszczyznę. Dla małych objętościowo grup R_{α} odchylenie od płaskości jest niewielkie, lecz obserwowalne w NMR. Wprowadzenie podstawnika alkilowego w pozycję β_{cis} enaminonów wywołuje zwykle tak duże oddziaływanie przestrzenne z grupą R, że swobodniejszą strukturą staje się s-cis. Dlatego β -alkiloenaminony zarówno z pierwszo-, drugo- jak i trzeciorzędową grupą aminową w pozycji β istnieją tylko w konformacji

* Ciekawym przykładem^{3/} mogą tu być enaminoketony o wzorach: $EtCOC/Me/=CHNH/Me$ i $PrCOC/Et/=CHNHMe$, oba w konformacji trans-s-trans w rozpuszczalniku niepolarnym ulegające konwersji do cis-s-cis. Oszacowane na podstawie równania Braudego^{33/} przybliżone wartości kąta α wynoszą odpowiednio /dla struktur cis-s-cis/: 34° i 31° . Fakt, że wyznaczone metodą addytywnego systemu inkrementów wartości λ_{max} /przy założeniu płaskości konformacji, są identyczne z danymi doświadczalnymi potwierdza spostrzeżenie o bardzo małym wpływie kąta skręcenia płaszczyzn wiązań $C=C$ i $C=O$ rzędu 30° na widmo w nadfiolecie.

s-cis. Zawartość izomeru s-cis zależy także od wielkości podstawników alkilowych R_1 i R_2 , przyłączonych do atomu azotu; przy wzroście ich rozmiarów zwiększa się populacja konformacji s-cis w mieszaninie rotamerów^{46/}.

2.2.3. Absorpcja elektronowa β -amino- α, β -nienasyconych układów karbonylowych.

Wprowadzenie grupy aminowej do systemu sprzężonego wiązań podwójnych jest przyczyną nie tylko istotnych zmian strukturalnych w cząsteczce, lecz ma także poważne konsekwencje widmowe w postaci bardzo dużego efektu bathochromowego i hyperchromowego pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ rzędu $\Delta\lambda_{\max} = 50 \div 100 \text{ nm}$ i $\Delta\epsilon = +2500 \div +20000$ ^{53/}. Obserwowane przesunięcie maksimum absorpcji oraz towarzyszące mu zwiększenie intensywności pasma są znacznie większe niż przy podstawieniu dodatkowym ugrupowaniem etylenowym lub inną grupą nienasyconą. Auksochromowe właściwości podstawnika aminowego wynikają z istnienia wolnej pary elektronowej na atomie azotu, która może oddziaływać z sąsiadującymi elektronami π , przy czym oddziaływanie to ma charakter sprzężenia. Związanie wolnej pary elektronowej na drodze utworzenia soli czwartorzędowej pozbawia całkowicie grupę aminową jej właściwości auksochromowych.

Charakterystyczną cechą wiązań wielokrotnych jest tzw. efekt chromolatoryczny, czyli zdolność przenoszenia sprzężenia przez te wiązania. Okazuje się, że podstawnik aminowy posiada także tę cechę, bowiem podstawienie pozycji β w α, β -nienasyconym związku karbonylowym trzeciorzędową grupą aminową prowadzi do jeszcze większego efektu bathochromowego i hyperchromowego niż w przypadku podstawienia grupami $-NHR$ i $-NH_2$. Atom azotu poprzez swoją parę elektronową pośredniczy w procesie wzajemnego oddziaływania typu sprzężenia między wiązaniami $C/C - H/$ grupy alkilowej a elektronami π wiązań podwójnych, co przejawia się w widmie jako dalsze przesunięcie maksimum pasma absorpcji w stronę dłuższych fal oraz zwiększenie intensywności pochłaniania. Oddziaływanie to ma bardzo duży wpływ na absorpcję światła już w przypadku związków typu winyloamin $R_2C=CR-NR_2$, które absorbują w zakresie dłuższych fal niż butadien^{53/*}.

2.2.4. Propozycje nowych systemów inkrementów spektralnych.

Ze względu na swe specyficzne właściwości strukturalne, które opisano w rozdziałach 1.2. i 2.2.2., β -amino- α,β -nienasycone związki karbonylowe stanowią bardzo interesujące układy modelowe do badań metodą spektroskopii w nadfiolecie. Podobnie jak to było w przypadku alkilowych pochodnych enali i enonów, intencją wielu badaczy było utworzenie, a następnie zastosowanie addytywnego systemu wyznaczania położenia maksimum pasma absorpcji jako sumy stałych wielkości charakterystycznych dla podstawowego fragmentu nienasyconego i poszczególnych podstawników. Nie zajmowano się natomiast budową przestrzenną badanych układów. W swojej monografii Frejmanis^{54/} podaje zestawienie wielkości przesunięć batochromowych pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ otrzymanych przez różnych autorów, a związanych z wprowadzeniem do systemu $H_2N-C/R_\beta / =C/R_\alpha / -C/R / =O$ podstawników alkilowych. Już pobieżna analiza powyższych wartości nie pozostawia wątpliwości co do tego, że wyznaczone one były bez uwzględnienia budowy przestrzennej cząsteczek. Frejmanis dostrzega duży rozrzut wartości $\Delta\lambda_{max}$ charakteryzujących poszczególne podstawniki i tłumaczy go oddziaływaniami sterycznymi grup alkilowych, mającymi wpływ na płaskość układu.

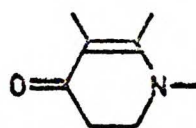
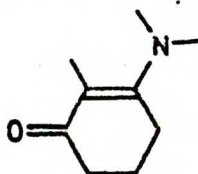
Bardziej szczegółowo należy w tym miejscu omówić publikacje Kashimy, Yamamoto i Sugiyamy^{55/} oraz Ostercampa^{56/}, w których autorzy usiłowali oszacować efekty spektralne wywołane zmianami strukturalnymi w β -amino- α,β -nienasyconych związkach karbonylowych. Żadna z tych prac nie doprowadziła jednak do zaproponowania wiarygodnego systemu inkrementów, a wnioski ich autorów nie znalazły wystarczająco jednoznacznego uzasadnienia w przedstawionym materiale doświadczalnym.

* Bowden^{53/} i współpracownicy podają wartości efektu batochromowego wywołanego przez grupy auksochromowe

x	Me	NR ₂	OR	Cl	Br
$\Delta\lambda_{mu}$	10	95	50	20	30

różnych rodzajów dla systemu: $x-C=C-C=O$ /R=alkil/.

Kashima, Yamamoto i Sugiyama^{55/} w celu oszacowania wartości inkrementu opisującego zmianę konfiguracji $\Delta\lambda_{\text{trans}}^{\text{cis}}/\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}}$, porównywali absorpcję elektronową związków o ustynionej konformacji s-trans:



trans-s-trans /EE/

cis-s-trans /ZE/

Oczywiste jest, że podobieństwo budowy tych układów jest tylko zewnętrzne. W izomerze cis-s-trans /ZE/ pierścień heterocykliczny zawiera atom azotu lub tlenu o hybrydyzacji sp^2 lub zbliżonej do sp^2 , w przypadku izomeru trans-s-trans /EE/ w tej samej pozycji pierścienia znajduje się atom węgla o hybrydyzacji sp^3 . Taka różnica w strukturze pierścieni musi mieć swoje konsekwencje w absorpcji w nadfiolecie tych układów, stąd też trudno uznać za wiarygodną oszacowaną przez autorów wartość inkrementu konfiguracyjnego: $\Delta\lambda_{\text{trans}}^{\text{cis}} = 16+28m\mu$. Innym zastrzeżeniem wobec omawianej pracy jest stwierdzenie autorów, że przesunięcie maksimum absorpcji β -monoalkiloaminoenonów wywołane przez etanol, jest wynikiem istnienia określonej ilości tautomeru β -iminoenolowego /B/ w roztworze. W świetle wcześniejszych rozważań nad problemem tautomerii enaminketonów /rozdział 2.2.1./ wniosek ten należy uznać za niesłuszny. Także praca Ostercampa^{56/} zawierająca wiele bardzo dyskusyjnych przybliżeń nie odzwierciedla w prawidłowy sposób rzeczywistości, mimo przedstawienia w niej ogromnego materiału doświadczalnego. Autor, świadomy trudności otrzymania macierzystego związku w danej konformacji bez modyfikacji jego budowy, ominął ten problem przez użycie przeciętnych poprawek podstawnikowych znanych dla innych klas α , β -nienasyconych związków karbonylowych. Następnym zastrzeżeniem, które należy wysunąć wobec tej pracy jest brak oszacowania populacji rotamerów w ich mieszaninie w przypadku labilnych konformacyjnie układów. Autor pominął także zmiany konfiguracji cząsteczek przy przejściu od rozpuszczalnika niepolarnego do polarnego / CHCl_3 - CH_3OH /, czego konsekwencją było błędne przypisanie

struktury rozpatrywanego związku.

Opracowany przez siebie system inkrementów Ostercamp zastosował do wyznaczenia λ max badanych układów. Różnice między obliczonymi a eksperymentalnymi wartościami maksimum absorpcji oscylowały w szerokich granicach: $+28\text{m}\mu$ $-23\text{m}\mu$, /dla porównania: oszacowany przez Ostercampa inkrement opisujący zmianę konfiguracji trans-cis wynosił: $\Delta\lambda_{\text{trans}}^{\text{cis}} = +10\text{m}\mu$, bez względu na konformację cząsteczki/. Jest to zupełnie zrozumiałe wobec wspomnianych nieścisłości i błędnych założeń przyjętych w pracy.

2.2.5. System inkrementów spektralnych opracowany na podstawie porównania absorpcji elektronowej tego samego układu w różnych kombinacjach konfiguracyjno-konformacyjnych.

Zupełnie odmienny sposób opracowania wielkości inkrementów spektralnych charakterystycznych dla przemiany konfiguracyjnej i konformacyjnej zaproponowali Dąbrowski i Kamińska-Trela^{3/}. Szersze omówienie założeń tego systemu zamieszczone w rozdziale 1.2.

Opracowanie omawianego zestawu inkrementów spektralnych możliwe było dzięki posiadaniu serii związków modelowych o bardzo szczególnej właściwości, jaką jest zdolność do izomeryzacji w środowiskach niepolarnych. β -amino- α, β -nienasycone układy karbonylowe istnieją w postaci trans-s-trans/EE/ lub trans-s-cis/EZ/, a ich przemianę konfiguracyjno-konformacyjną w rozpuszczalniku niepolarnym prowadzącą do izomeru cis-s-cis/ZZ/ można obserwować bezpośrednio w trakcie pomiaru w nadfiolecie. Efekty spektralne wywołane takimi czynnikami strukturalnymi jak przemiana konfiguracyjna, konformacyjna, utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, szacuje się dla jednej i tej samej cząsteczki danego związku. Idea opracowania omawianego systemu inkrementów polega na porównaniu widm w nadfiolecie możliwych kombinacji konfiguracyjno-konformacyjnych tej samej molekuly. Umożliwia to rozdzielenie i oszacowanie udziału różnych czynników strukturalnych w energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$. Inkrementy spektralne charakterystyczne dla przemiany konfiguracyjnej i konformacyjnej zostały wyznaczone

trzema sposobami. W przypadku gdy konieczne było przeprowadzenie korelacji dla różnych związków układy dobierano tak, aby zmiany strukturalne ograniczyć tylko do różnicy podstawienia alkilowego przy grupie karbonylowej*. Na drodze porównania ze związkami o tej samej konfiguracji i konformacji, ale zawierającymi podstawniki alkilowe w pozycjach α lub β systemu $C=C-C=O$, autorzy wyznaczyli inkreментy charakterystyczne dla podstawienia alkilowego w tych położeniach.

Stosując powyższy sposób postępowania Dąbrowski i Kamińska-Trela^{3/} stwierdzili, że zmiana konfiguracji trans-cis/(E)-(Z)/ nie wpływa wcale na położenie pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ lub wywiera jedynie niewielki efekt hypsochromowy: $\Delta\lambda_{\text{trans}}^{\text{cis}} = \Delta\lambda_E^Z = 0 \div -7\text{m}\mu$ / $\Delta\nu_E^Z = 0 \div +1133\text{cm}^{-1}$ /, co jest zgodne z wynikiem podanym przez Bienvenue^{14/}, który otrzymał tę samą wartość: $\Delta\lambda_{\text{trans}}^{\text{cis}} = \Delta\lambda_E^Z = 0$. Wielkość ta jest natomiast w jawnej sprzeczności z rezultatem Ostercampa^{56/}, wg którego $\Delta\lambda_{\text{trans}}^{\text{cis}} = \Delta\lambda_E^Z = 10\text{m}\mu$ /bez względu na konformację układu/, oraz Kashimy, Yamamoto i Sugiyamy^{55/}, którzy dla związków o sztywnej strukturze s-trans oszacowali $\Delta\lambda_{\text{trans}}^{\text{cis}} = \Delta\lambda_E^Z = 16 \div 28\text{m}\mu$.

W związku z powyższym na obserwowane przesunięcie batochromowe, towarzyszące izomeryzacji trans-s-trans \rightarrow cis-s-cis / (EE) \rightarrow (ZZ) / oraz trans-s-cis \rightarrow cis-s-cis / (EZ) \rightarrow (ZZ) / składa się inkreмент opisujący przemianę konformacyjną s-trans - s-cis oraz przesunięcie maksimum absorpcji wywołane powstającym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym. Oszacowana wartość poprawki konformacyjnej zawiera się w dość szerokich granicach i wynosi: $\Delta\lambda_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = 18 \div 27\text{m}\mu$ / $\Delta\nu_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = -2650 \div -3850\text{cm}^{-1}$ /, a udział wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego szacuje się jako średnią dla serii związków:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond}} = 20\text{m}\mu \quad / \Delta\nu_{\text{H-bond}} = -2300\text{cm}^{-1} /$$

Dąbrowski i Kamińska-Trela poświęcili znaczną uwagę problemowi wpływu rozpuszczalnika na widmo w nadfiolecie badanych układów, a zwłaszcza aspektowi zależności efektu solwatochromowego od budowy przestrzennej układu. Znane dotąd systemy

* Podstawnik alkilowy R przyłączony do grupy karbonylowej charakteryzuje się bardzo nieznacznym efektem batochromowym, o ile oczywiście nie powoduje zmiany populacji rotamerów w ich mieszaninie lub konformacji cząsteczki.

inkrementów nie uwzględniały wpływu konfiguracji i konformacji cząsteczki na wielkość przesunięcia rozpuszczalnikowego.

Ostercamp^{56/} zaobserwował w przypadku układów cis-s-cis /ZZ/ efekt batochromowy wielkości $7\div 13\mu$ przy zmianie rozpuszczalnika: cykloheksan-metanol. Frejmanis^{57/}, nie określając konfiguracji i konformacji układów, podaje następujące wartości przesunięcia batochromowego dla β -aminowinyloketonów przy zmianie rozpuszczalnika z węglowodoru na alkohol: $\Delta\lambda_{\text{węgl.}}^{\text{alk.}} = 14\mu$ dla związków N,N-niepodstawionych, $\Delta\lambda_{\text{węgl.}}^{\text{alk.}} = 10\mu$ dla układów N-monopodstawionych, i $\Delta\lambda_{\text{węgl.}}^{\text{alk.}} = 17\mu$ dla pochodnych N,N-dwupodstawionych.

Dąbrowski i Kamińska-Trela wyznaczyli wielkość efektu solwatochromowego $\Delta\lambda_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{MeOH}}$ i $\Delta\lambda_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{H}_2\text{O}}$ dla izomerów trans-s-trans /EE/, trans-s-cis /EZ/ i cis-s-cis /ZZ/ enaminonów, stwierdzając jego wyraźną zależność od budowy przestrzennej układu.

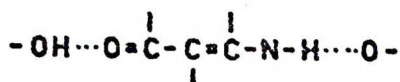
Tabela 2.2.5.1.

Wielkość efektu solwatochromowego dla β -amino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych w zależności od konformacji układu.

izomer	$\Delta\lambda_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{MeOH}}$ / μ /	$\Delta\nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{MeOH}^{\text{a/}}}$ / cm^{-1} /	$\Delta\lambda_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{H}_2\text{O}}$ / μ /	$\Delta\nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{H}_2\text{O}^{\text{a/}}}$ / cm^{-1} /
N,N-dialkilopodstawiony	12 \div 13	-1330 \div -1680	15 \div 20	-1870 \div -2170
trans-s-trans N-monoalkilopodstawiony b/	15 \div 19	-2020 \div -2690	17 \div 24	-2210 \div -2790
niecykliczne	18 \div 19	-1870 \div -2090	23 \div 25	-2420 \div -2700
trans-s-cis cykliczne c/	22 \div 25	-2100 \div -2420	25 \div 27	-2400 \div -2600
cis-s-cis	6 \div 9	-630 \div -830	6 \div 9	-570 \div -810

a/ wartość efektów solwatochromowych, wyrażone w jednostkach energii / cm^{-1} / podane przez L.Kanię,

b/ dodatkowy efekt batochromowy obserwowany w tym przypadku można wytłumaczyć amfoterycznym charakterem alkoholu i wody, które solwatuja oba końce chromofora:



podwyższając jego stabilizację mezomeryczną.

c/ większy efekt batochromowy tych układów autorzy^{3/} tłumaczą częściowym spłaszczeniem nieplanarnych struktur cyklicznych, wywołanym silnymi właściwościami protonodonorowymi rozpuszczalnika. Zestawienie systemu inkrementów, opracowanego przez Dąbrowskiego i Kamińską-Trelę podano w Tabeli 2.2.5.2.

Tę samą metodykę szacowania wielkości przesunięć maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ Dąbrowski i Tencer^{4/} zastosowali w przypadku β -alkoksy- α, β -nienasyconych ketonów o wzorze ogólnym $\text{R}_1\text{COC}/\text{R}_2/ = \text{C}/\text{R}_3/\text{OR}_4$. Związki te mają zróżnicowaną budowę przestrzenną dzięki trzem typom izomerii: geometrycznej /izomery trans i cis/, oraz dwom rodzajom izomerii rotacyjnej, dającej konformacje: s-trans i s-cis oraz O-s-trans i O-s-cis. Porównanie danych widmowych serii badanych związków o różnej budowie przestrzennej pozwoliło, przy założeniu oddziaływalności czynników konformacyjnych, oszacować inkreментy charakterystyczne dla absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$. Efekt konformacyjny oszacowano jako $\Delta \lambda_{\text{trans}}^{\text{cis}} = \Delta \lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} = 0$, co potwierdza wnioski z pracy Dąbrowskiego i Kamińskiej-Treli o bardzo nieznacznym wpływie konfiguracji związku na jego absorpcję elektro-nową. Udział przemiany konformacyjnej s-trans-s-cis w energii przejścia $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1/\pi, \pi^*/$ wynosi: $\Delta \lambda_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = 8\text{m}\mu$, a efekt konformacyjny O-s-cis-O-s-trans

Tabela 2.2.5.2.

Inkrementy strukturalne do wyznaczenia energii przejścia $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1/\pi, \pi^*/$ β -amino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych.

podstawnik lub czynnik strukturalny	cis-s-cis ^{a/}		trans-s-cis		trans-s-trans		
	/m μ /	/cm ⁻¹ / ^{b/}	/m μ /	/cm ⁻¹ / ^{b/}	/m μ /	/cm ⁻¹ / ^{b/}	
aldehyd	220	45455	c	c	220	45455	
keton	215	46512	215	46512	215	46512	
NH ₂	aldehyd	67	-10612	c	c	c	c
	keton	67	-11051	c	c	c	c

podstawnik lub czynnik strukturalny		cis-s-cis ^{a/}		trans-s-cis		trans-s-trans	
		/μ/	/cm ⁻¹ / ^{b/}	/μ/	/cm ⁻¹ / ^{b/}	/μ/	/cm ⁻¹ / ^{b/}
NHMe	aldehyd	86	-12775	63	c	46	-7861
	keton	86	-13289	63	-9882	46	-8198
N/Me/2	aldehyd	c	c	77	c	54	-8959
	keton	c	c	77	-12265	54	-9337
NHCH ₂ ALK	aldehyd	86	-12775	66	c	46	-7861
	keton	86	-13289	66	-10925	46	-8198
N/CH ₂ ALK/2	aldehyd	c	c	80	c	58	-9484
	keton	c	c	80	-12614	58	-9882
NHCH/ALK/2	aldehyd	86	-12775	67	c	46	-7861
	keton	86	-13289	67	-11051	46	-8198
N/CHALK ₂ /2	aldehyd	c	c	80	c	58	-9484
	keton	c	c	80	-12614	58	-9882
R, ALK	aldehyd	16	-2082	14	c	20	-3788
	keton	16	-3222	14	-2844	20	-3959
R, ALK	aldehyd	5	-1011	1	c	10	-1977
	keton	5	-1057	1	-216	10	-2068
egzocykliczne wiązanie podwójne	aldehyd	5	-1011	3	c	c	c
	keton	5	-1057	3	-640	c	c

a/ z uwzględnieniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego,
b/ wartości inkrementów wyrażone w jednostkach energii /cm⁻¹/ zostały podane przez L.Kanię,
c/ brak danych doświadczalnych.
ma wartość: $\Delta\lambda_{O-s-trans}^{O-s-cis} = 6\mu$. Korelując widma w nadfiolecie eterów enoli β-dwuketonów o strukturze cis-s-cis /ZZ/ z widmami ich

macierzystych zenolizowanych β -dwuketonów, wyznaczono wartość inkrementu na powstające wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe: $\Delta\lambda_{\text{H-bond}} = 24\mu\text{m} / \Delta\nu_{\text{H-bond}} = -3480\text{cm}^{-1}$. Autorzy zwrócili także uwagę na znaczną zależność efektu solwatochromowego od konformacji układu. Dla izomerów o konformacji s-cis solwatochromia rozpuszczalnika protonodonorowego wynosi: $\Delta\lambda_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{MeOH}} = 6 + 9\mu\text{m}$, a dla izomerów s-trans jest znacznie większa: $\Delta\lambda_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{MeOH}} = 16\mu\text{m}$. W przypadku mieszanin rotamerów o porównywalnych populacjach obserwuje się przesunięcie rozpuszczalnikowe równe średnio $12+13\mu\text{m}$. Ta wyraźna zależność wielkości efektu solwatochromowego od położenia równowagi konformacyjnej s-trans \rightleftharpoons s-cis częściowo tłumaczy dobrą zgodność reguł Woodwarda-Fieserów z danymi doświadczalnymi. System inkrementów Woodwarda-Fieserów nie uwzględniał konformacji α, β -nienasyconych związków karbonylowych oraz dotyczył absorpcji w alkoholu. Zwróćmy uwagę, że różnica wielkości efektów solwatochromowych konformacji s-cis i s-trans wynosi średnio $8\mu\text{m}$ i jest przeciwnego znaku względem inkrementu konformacyjnego. W wielu przypadkach /np. dla enaminali i enamionów/ przesunięcie rozpuszczalnikowe w znacznej części kompensuje efekt spektralny, towarzyszący przemianie konformacyjnej $^3/(\Delta\nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{MeOH}} / \text{cis-s-cis} / - \Delta\nu_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^{\text{MeOH}} / \text{t-s-t} = +1400+ +1800\text{cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{\text{s-cis}}^{\text{MeOH}} = -2650+ -3850\text{cm}^{-1}$ (Tabela 2.2.5.1), a czasem /jak dla β -alkoksy- α, β -nienasyconych ketonów/^{4/} całkowicie redukuje spektralny efekt konformacyjny. Tym należy w wielu przypadkach tłumaczyć dobrą zgodność reguł Woodwarda-Fieserów z rezultatami eksperymentalnymi, choć trzeba zdawać sobie jednocześnie sprawę z jej zupełnej przypadkowości. Całkowicie nieuzasadnione i nieprawidłowe okazuje się w świetle przedstawionych powyżej rozważań założenie stałej wartości inkrementów rozpuszczalnikowych, wprowadzone do systemu reguł empirycznych Woodwarda-Fieserów.

2.3. OBLICZENIA KWANTOWO-MECHANICZNE WIDM ELEKTRONOWYCH SPRZĘŻONYCH UKŁADÓW π - ELEKTRONOWYCH.

Najważniejszym kryterium celowości zastosowania danej metody obliczeniowej są względy praktyczne. Jeżeli dana metoda odtwarza poprawnie i systematycznie dostatecznie dużo faktów doświadczalnych i ma walory diagnostyczne, tzn. umożliwia przewidywanie

określonych cech układu, celowe jest zastosowanie jej do badań^{6/}. Metodą, która oddała poważne usługi przy interpretacji widm elektronowych układów sprzężonych i aromatycznych jest półempiryczna metoda Parra-Parisera-Pople'a /PPP/. Jej podstawę stanowi przybliżenie π -elektronowe zakładające, że elektrony π płaskiego układu sprzężonego tworzą osobną grupę. Jądra atomowe, elektrony powłok walencyjnych oraz elektrony σ traktuje się jako cząstki określające potencjał, w którym poruszają się elektrony π .

Zastosowanie powyższego uproszczonego modelu elektronowego spowodowało zawężenie zakresu stosowalności metody PPP do badania struktury elektronowej i widm w nadfiolecie związków sprzężonych i aromatycznych. Metoda PPP jest nadal stosowana do rozwiązywania problemów związanych ze strukturą elektronową molekuł mimo dość istotnego ograniczenia, jakim jest niemożliwość opisu bez dodatkowych modyfikacji, przejść typu $S_0 \rightarrow S_n/n, \pi^*$.

Podstawą najszerszej wykorzystywanych obecnie metod półempirycznych chemii kwantowej jest przybliżenie powłok walencyjnych. Elektrony cząsteczki dzieli się na 2 podzbiory: jeden- do którego zalicza się elektrony powłok wewnętrznych wszystkich atomów danej molekuly, drugi- obejmujący elektrony walencyjne atomów. W ten sposób eliminuje się z bezpośrednich rozważań elektrony powłok wewnętrznych.

Metodą, która znalazła bardzo szerokie zastosowanie do interpretacji widm elektronowych nienasyconych związków organicznych jest metoda półempiryczna CNDO/S.

Szersze omówienie różnych aspektów zastosowań półempirycznych metod chemii kwantowej do opisu absorpcji elektronowej badanych układów zamieszczono w rozdziale 1.5.

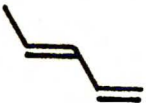



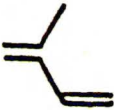

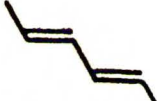

Autorzy większości wcześniejszych publikacji do badania struktury elektronowej i widm sprzężonych układów π -elektronowych stosowali metodę PPP lub jej modyfikacje. Przez wiele lat było to jedyna efektywna półempiryczna metoda chemii kwantowej, a dokładność rezultatów otrzymywanych przy odpowiednim doborze parametrów empirycznych była wyższa niż w przypadku innych metod.

Allinger ze współpracownikami^{31,58-62/} opublikował szereg prac, dotyczących badań struktury elektronowej i widm w nadfiolecie α, β -nienasyconych ketonów i polienów. Stosując metodę PPP do wyznaczenia parametrów widma elektronowego możliwych konformacji

butadienu oraz jego pochodnych alkilowych, autorzy wyznaczyli maksima absorpcji dla izomerów s-cis i s-trans rozpatrywanych układów. Obliczona przez nich różnica energii przejścia

$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ konformerów s-trans i s-cis butadienu wynosi:

$\Delta\nu_{s-cis}^{s-trans} = -3690\text{cm}^{-1} / 18\mu\text{u}$, a intensywność pasma izomeru s-cis jest o połowę mniejsza niż izomeru s-trans^{31/*}. Dla alkilowych pochodnych butadienu Allinger i współpracownicy^{58/} otrzymali następujące rezultaty:

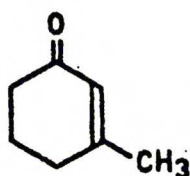
s-trans	$\nu_{\pi \rightarrow \pi^*}$	s-cis	$\nu_{\pi \rightarrow \pi^*}$	$\Delta\nu_{s-trans}^{s-cis}$
	47620		42550	- 5070
	47620		42550	- 5070
	47960		42020	- 5940
	46750		41620	- 5130

Porównując obliczone wartości energii przejść $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ / konformerów s-cis i s-trans tej samej cząsteczki oszacować można wielkość przesunięcia konformacyjnego: $\Delta\nu_{s-trans}^{s-cis} = -5070 + 5940\text{cm}^{-1}$, co w rozpatrywanym zakresie częstości odpowiada: $\Delta\lambda_{s-trans}^{s-cis} = 25 + 30\mu\text{u}$.

W następnej swej pracy^{59/} Allinger przeprowadza podobne postępowanie dla α, β -nienasyconych ketonów o budowie cyklicznej, otrzymując dla możliwych konformacji układu różnicę energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ / tego samego rzędu, jak dla pochodnych butadienu: $\Delta\nu_{s-trans}^{s-cis} = -5550\text{cm}^{-1} / 30\mu\text{u}$:

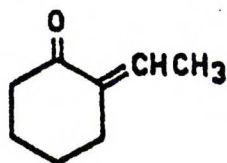
*

Przypomnijmy, że wyznaczona eksperymentalnie^{30/} różnica energii przejść $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ / konformacji s-cis względem konformacji s-trans 1,3-butadienu wynosi: $\Delta\nu_{s-trans}^{s-cis} = -2922\text{cm}^{-1} / 14\mu\text{u}$.



45872 cm⁻¹
(218 mμ)

s-trans



40322 cm⁻¹
(248 mμ)

s-cis

Favini, Pitea i Zuccarello^{63/} zastosowali technikę PPP do badania struktury elektronowej β-chlorowinyloketonów. Obliczenia przeprowadzono dla wszystkich możliwych teoretycznie kombinacji konfiguracyjno-konformacyjnych układów w różnych rozpuszczalnikach. Z otrzymanych danych autorzy wyciągnęli następujące wnioski, niektóre dość kontrowersyjne:

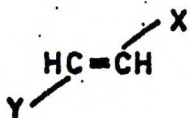
a/izomery trans, w odróżnieniu od cis, są zupełnie niewrażliwe na naturę rozpuszczalnika,

b/układy o konformacji s-trans wykazują znaczny efekt batochromowy przy przejściu od rozpuszczalnika niepolarnego do polarnego, natomiast dla izomerów s-cis przy takiej zmianie środowiska oczekuje się małego efektu hypsochromowego,

c/energia przejścia S₀ → S₁/π, π*/ jest najniższa dla izomeru cis-s-cis, zarówno w stanie pary jak i w rozpuszczalnikach niepolarnych.

Wobec braku danych doświadczalnych dla β-chlorowinyloketonów trudno jest ocenić prawdziwość wniosków a/oraz c/; duże wątpliwości nasuwa jednak od razu stwierdzenie b/, ponieważ nie zaobserwowano dotąd efektu hypsochromowego dla rozpuszczalnika typu alkoholu w przypadku α, β-nienasyconych związków karbonylowych. Zupełnie zaskakujące wartości różnicy energii przejścia

S₀ → S₁/π, π*/ dla izomerów trans i cis oraz konformerów s-trans i s-cis układów:



X=CHO, Y=Me

X=CONH₂, Y=Me

X=COMe, Y=Me

podają Fueno i Yamaguchi^{64/}. Dokonując obliczeń metodą PPP otrzymali oni rezultaty absolutnie niezgodne z danymi eksperymentalnymi: Δν^{s-cis}_{s-trans} = -160cm⁻¹/1μμ/ oraz Δν^{cis}_{trans} = Δν^Z_E = -270~~5~~490cm⁻¹/1+3μμ/.

Do określenia struktury elektronowej i widm w nadfiolecie α, β -nienasyconych aldehydów i ketonów Allinger i Liljefors^{60,62/} zastosowali także metodę VESCF. W pierwszej z tych prac^{60/} przeprowadzono obliczenia położenia maksimum pasma absorpcji oraz siły oscylatora dla najbardziej prawdopodobnych konformacji s-trans, s-cis lub skręconych form s-trans lub s-cis układów: $/R_3R_4/C=C/R_2/-C/R_1/ = 0$, gdzie $R_1 - R_4 = H$ lub alkil. We wszystkich rozpatrywanych przypadkach wyznaczona energia przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ konformacji s-trans jest wyższa niż dla form skręconych oraz s-cis, obserwuje się także zmniejszenie intensywności absorpcji izomeru s-cis w porównaniu z s-trans. Dla metylowinyloketonu $/R_1=Me/$, izopropenylometyloketonu $/R_1=R_2=Me/$ oraz etylidenoacetonu $/R_1=R_3=Me/$ oszacowane przesunięcie konformacyjne wynosi odpowiednio: 14.7 μ , 15.5 μ , 16.3 μ , co odpowiada wartości energii $\Delta \nu_{s-cis}^{s-trans} = -3150\text{cm}^{-1}$. Mimo dobrej zgodności powyższych rezultatów z oczekiwanymi, z pewnym dystansem należy jednak podejść do faktu otrzymania wyników bardzo bliskich danym eksperymentalnym, a to z powodu zastosowania przez autorów dyskusyjnej metody porównywania widm w etanolu i konieczności przeprowadzania korelacji: stan gazowy-etanol. Od otrzymanej wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ odejmowano stałą wartość 0.40eV-różnicę między maksimum absorpcji w fazie gazowej i roztworze etanolowym. Powyższa procedura nie wpłynęła oczywiście na inkrement konformacyjny $\Delta \nu_{s-cis}^{s-trans}$, nie można jednak uznać jej za prawidłową. W kolejnej pracy^{62/} Allinger i Liljefors zastosowali metodę VESCF do niepłaskich α, β -nienasyconych związków karbonylowych, dokonując także rozszerzenia na ten system reguł Woodwarda-Fieserów. Stwierdzając, że zarówno wartość maksimum absorpcji jak i wielkość siły oscylatora są funkcjami kąta dwuściennego α , w niepłaskiej cząsteczce, autorzy najpierw wyznaczyli teoretycznie strukturę oraz energię możliwych konformacji badanych układów, a następnie dane te zastosowali do oceny wpływu konformacji na położenie długofalowego pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$. Przy porównywaniu rezultatów eksperymentalnych λ_{max} z wartościami podanymi przez Woodwarda-Fieserów widoczna jest znaczna różnica w dokładności szacowania przez reguły empiryczne położenia maksimum pasma absorpcji konformeru s-trans i skręconego s-cis: $\Delta \lambda_{eksp}^{W-F} = 6+9\mu$

dla izomeru s-trans i $\Delta\lambda_{\text{eksp.}}^{\text{W-F}} = 1+5\mu$ dla formy skręconej s-cis. Autorzy uważają, że przyczyną powyższego zjawiska jest zaniedbanie efektu konformacyjnego przy opracowywaniu systemu poprawek Woodwarda-Fieserów. Obliczona przez Allingera i Liljeforsa różnica położenia maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ konformerów s-trans i s-cis wynosi: $\Delta\lambda_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = 15\mu$ / $\Delta\nu_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = -3150\text{cm}^{-1}/60$; jest to wielkość tego samego rzędu jak dla sprzężonych dienów. Autorzy wyciągają wniosek, że wobec tego macierzysta wartość stosowana w systemie poprawek Woodwarda-Fieserów równa 215μ odpowiada skręconej konformacji s-cis/ $d=20^\circ$, a nie najkorzystniejszej energetycznie płaskiej formie s-trans, dla której otrzymana na drodze obliczeń metodą VESCF wartość macierzysta wynosi 209μ . Przez wprowadzenie różnych dla obu konformacji wartości macierzystych maksimum pasma uśredniono wielkość inkrementu konformacyjnego. Allinger i Liljefors, opierając się na powyższym oszacowaniu efektu przemiany konformacyjnej, zaproponowali następującą modyfikację reguł Woodwarda-Fieserów:

a/ dla alkilowych pochodnych α, β -nienasyconych ketonów, będących strukturami płaskimi lub umiarkowanie skręconymi, cyklicznymi lub acyklicznymi, wartości macierzyste są następujące:

$$\lambda_{\text{max}} = 209\mu \quad \text{dla konformacji s-trans}$$

$$\lambda_{\text{max}} = 215\mu \quad \text{dla konformacji s-cis,}$$

b/ inkrementy charakterystyczne dla podstawników alkilowych pozostają takie same jak w systemie Woodwarda-Fieserów, tzn. dla podstawnika alkilowego w pozycji α należy dodać 10μ , dla podstawnika alkilowego w pozycji β należy dodać 12μ ,

c/ w obecności podwójnego wiązania endocyklicznego względem pierścienia sześciocząłowego poprawka wynosi 7μ ,

d/ wszystkie inkrementy rozpuszczalnikowe, oprócz etanolu, pozostają takie jak w uzupełnieniu Fieserów. Korelacja stanu gazowego względem etanolu wynosi $+0.40\text{eV}$.

W przedstawionym powyżej rozszerzeniu systemu inkrementów Woodwarda-Fieserów mocno problematyczne wydaje się uwzględnienie wpływu zmiany konformacji na widmo w nadfiolecie tylko poprzez wprowadzenie różnych wartości macierzystych dla izomerów s-cis i s-trans. Spowoduje to niewątpliwie znaczne zawężenie stosowalności takiej modyfikacji systemu reguł empirycznych do niewielkiej grupy podobnych ze względu na budowę przestrzenną układów. Dyskusyjne

jest także oszacowanie wielkości inkrementów podstawników alkilowych. Jak wspomniano w rozdziale 2.1.1, wprowadzenie w pozycję β_{cis} systemu α, β -nienasyconego ketonu podstawnika alkilowego związane jest ze zwiększeniem oddziaływań sterycznych w cząsteczce, powodując często zmianę jej konformacji z płaskiej s-trans na s-cis lub "quasi-s-trans". Podstawienie pozycji α oraz β_{trans} nie wywołuje tak dużych zmian budowy przestrzennej układu. W związku z tym podstawnik β_{cis} indukuje większe przesunięcie maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ w stronę niższych częstości niż podstawniki α i β_{trans} /rozdział 2.1.3/. Fakty te nie znajdują jednak odzwierciedlenia w proponowanym przez Allingera i Liljeforsa uzupełnieniu reguł empirycznych Woodwarda-Fieserów. Na zakończenie przeglądu publikacji, opisujących różne metody obliczania parametrów widma w nadfiolecie, warto wspomnieć o pracy Lufta i Basso⁶⁵/. Zastosowali oni metodę "w, w', w" - SCF do oszacowania wielkości inkrementów spektralnych charakterystycznych dla sprzężonych związków nienasyconych, różniących się między sobą tylko położeniem podstawnika metylowego. Obliczone wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ / π, π^* / badanych enali i enonów pozwoliły oszacować inkrement charakterystyczny dla grupy metylowej jako równy 10 lub 12m μ .

W literaturze nie znaleziono prac zajmujących się wyznaczeniem parametrów widma elektronowego α, β -nienasyconych związków karbonylowych na drodze obliczeń półempirycznych metodą CNDO/S.

3. ABSORPCJA ELEKTRONOWA β -AMINOAKRYLOAMIDÓW I α -ALKILO- β -AMINO-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH ENALI I ENONÓW. DISKUSJA WYNIKÓW DOŚWIADCZALNYCH.

W rozdziale tym omówiona będzie budowa przestrzenna, absorpcja w nadfiolecie oraz wartości inkrementów strukturalnych badanych układów karbonylowych.

3.1. β -AMINOAKRYLOAMIDY.

Dodatkowa funkcjonalizacja sprzężonego układu $\overset{R}{R} > N-C=C-C=O$ /R=H lub alkil/ pociąga za sobą zmianę rozkładu gęstości elektronicznej, zależną od stopnia sprzężenia elektronów wprowadzanej grupy funkcyjnej z elektronami π systemu macierzystego. W cząsteczce β -aminoakryloamidu występują dwa podstawniki o odmiennych właściwościach elektronowych: grupa aminowa w pozycji β ma charakter elektronodonorowy, zaś ugrupowanie amidowe - elektronoakceptorowy. Jak wspomniano w rozdziale 1.4., podstawniki o przeciwnych znakach efektu mezomerycznego wzmacniają wzajemnie swoje oddziaływanie na rozkład gęstości ładunku w cząsteczce. Wpływa to więc także bezpośrednio na strukturę elektroniczną układu, a tym samym na jego absorpcję w nadfiolecie.

3.1.1. Budowa przestrzenna β -aminoakryloamidów.

Ze względu na możliwość ulegania przemianie konfiguracyjnej trans-cis/ (E) - (Z) / badane związki wygodnie jest podzielić na dwie grupy. Do pierwszej grupy zaliczyć należy β -monoalkilaminoakryloamidy o wzorze ogólnym $\overset{R_1}{R_2} > N-C/O/-CH=CHNHR_3$ /gdzie $R_1 - R_3 =$ alkil/, ulegające w rozpuszczalnikach niepolarnych i polarnych samorzutnej izomeryzacji trans \rightleftharpoons cis/ (E) \rightleftharpoons (Z)/, której siłą motoryczną jest tworzenie się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego /związki 1 - 7/. Do grupy drugiej należą N,N,N',N'-tetraalkilopodstawione pochodne β -aminoakryloamidów /8 - 11/, które nie ulegają przemianie konfiguracyjnej w żadnych warunkach. Właściwości fizyczne i wyniki analizy elementarnej omawianych związków przedstawiono w Tabeli 3.1.1.1.

TABELA 3.1.1.1.

Właściwości fizyczne i wyniki analizy elementarnej β -mono-
i β -dialkiloaminoakryloamidów.

Nr	Związek	Twrz./°C/mmHg		% N	
		tt /°C/	obl.	znal.	
1	MeNHCH=CHCONMe ₂	84/0.5;66-67	21.87	21.80	
2	MeNHCH=CHCONEt ₂	108/0.4;57-58	17.94	17.84	
3	MeNHCH=CHCON/i-Pr/2	110/0.5;68-69	15.21	15.20	
4	EtNHCH=CHCONMe ₂	;64-65	19.71	19.73	
5	EtNHCH=CHCON/i-Pr/2	105/9.5;	14.14	14.12	
6	i-PrNHCH=CHCONMe ₂	96/0.3;	17.95	17.62	
7	t-BuNHCH=CHCONMe ₂	;73-74	16.45	16.49	
8	Me ₂ NCH=CHCONMe ₂	;57-58	19.71	19.58	
9	Et ₂ NCH=CHCONMe ₂	a	16.47	16.27	
		b	16.72	16.67	
10	NCH=CHCONEt ₂	cis	b	16.72	16.52
		trans	b	14.28	14.35
11	NCH=CHCON/i-Pr/2	cis	b	14.28	14.20

a/ destylacja molekularna w wysokiej próżni,

b/ związki izolowane i oczyszczane metodą chromatografii cienko-warstwowej.

Przyporządkowania konfiguracji i konformacji badanym układom dokonano na podstawie analizy położenia i intensywności pasm w podczerwieni w zakresach częstości 2850-3500cm⁻¹ i 1750-1400cm⁻¹, oraz wartości przesunięcia chemicznego i stałych sprzężenia protonów winylowych w widmie NMR. Widma UV, IR i NMR rejestrowano natychmiast po rozpuszczeniu substancji i powtarzano w czasie aż do ustalenia równowagi konfiguracyjno-konformacyjnej w mieszaninie.

Zajmijmy się określeniem budowy przestrzennej związków 1-7, należących do pierwszej grupy omawianych układów.

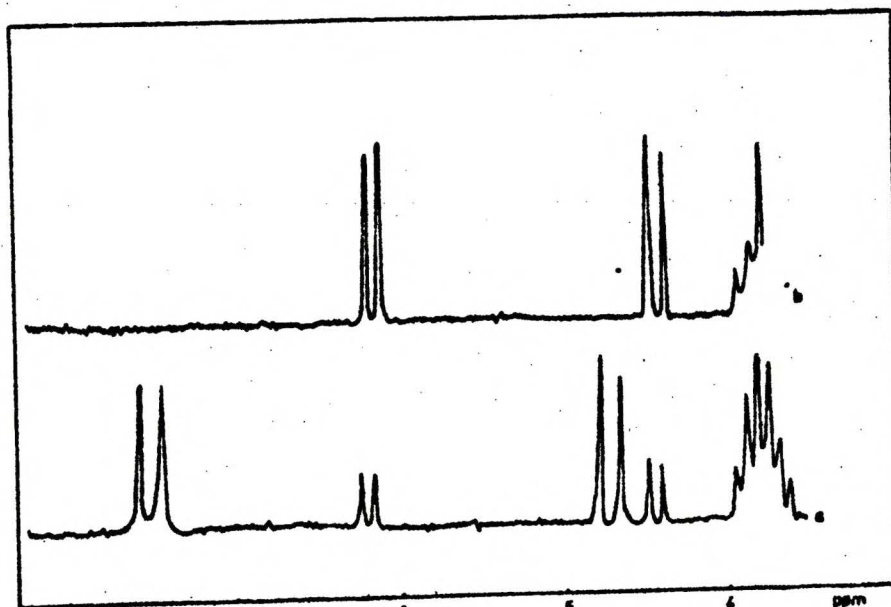
Związki 1-4 oraz 7 otrzymano w postaci krystalicznej jako czyste izomery trans /E/, podczas gdy układy 5 i 6 są cieczami i stanowią mieszaniny izomerów trans /E/ i cis /Z/. Szczegółowa analiza widm w IR i NMR, prowadząca do określenia konfiguracji i konformacji cząsteczek przeprowadzona zostanie na przykładzie N,N-dimetylo-3-metyloaminoakryloamidu /1/ oraz N,N-diizopropyl-3-metyloaminoakryloamidu /3/.

Widmo IR lub NMR wykonane natychmiast po rozpuszczeniu substancji w środowisku niepolarnym / CCl₄, C₂Cl₄, C₆H₁₂/ przedstawia dwóch form: trans /E/ i cis /Z/, charakteryzującą się znaczną przewagą populacji izomeru wyjściowego. I tak widmo NMR związku 3 zarejestrowane w możliwie najkrótszym czasie po rozpuszczeniu

V równowagę

reprezentuje system AB protonów winylowych ze stałą sprzężenia $^3J_{HH} = 12.5\text{Hz}$, charakterystyczną dla konfiguracji trans /E/^{69/} /Rys.3.1.1.1/ W miarę upływu czasu populacja izomeru trans /E/ gwałtownie maleje kosztem zwiększania się udziału formy cis /Z/; stała sprzężenia charakterystyczna dla konfiguracji cis /Z/ wynosi $^3J_{HH} = 8.5\text{Hz}$. Ustalający się po pewnym czasie stan równowagi konfiguracyjnej trans \rightleftharpoons cis / (E) \rightleftharpoons (Z)/ jest w przypadku związku 3 całkowicie przesunięty w stronę izomeru cis /Z/ /Rys.3.1.1.1./ W rozpuszczalnikach polarnych takich jak metanol czy dioksan, w mieszaninie równowagowej przeważa znacznie wyjściowa forma trans/E/. Np. w przypadku związków 1, 2 i 3 rozpuszczonych w CD₃OD po zakończeniu przemiany i ustaleniu się równowagi konfiguracyjnej, w roztworze znajduje się jedynie około 18% izomeru cis /Z/ /Rys.3.1.1.2./ Interesujące jest, że udział formy cis /Z/ w roztworze CD₃OD wzrasta przy zwiększaniu rozmiarów grupy alkilowej przyłączonej do β-aminowego atomu azotu. W mieszaninie równowagowej związku 7 /R₃ = t - Bu/ znajduje się już 60% izomeru cis /Z/ i 40% trans /E/. Świadczy to w tym przypadku o większej konkurencyjności procesu powstawania wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w stosunku do solwatacji grupy aminowej. Wskutek dużej zawady sterycznej podstawnika tert-butyłowego cząsteczki rozpuszczalnika mają utrudniony dostęp do atomu wodoru grupy β-aminowej. O zjawisku tym wspomniano już w rozdziale 2.2.2. przy okazji omawiania izomeryzacji enaminali i enaminonów

Potwierdzenie oznaczenia konfiguracji wyjściowej związków 1 - 7 jako trans /E/ uzyskano także na podstawie analizy



Rys.3.1.1.1. Widmo NMR N-deuterowanej pochodnej związku 3 w CCl₄, rejestrowane w zakresie protonów winylowych:

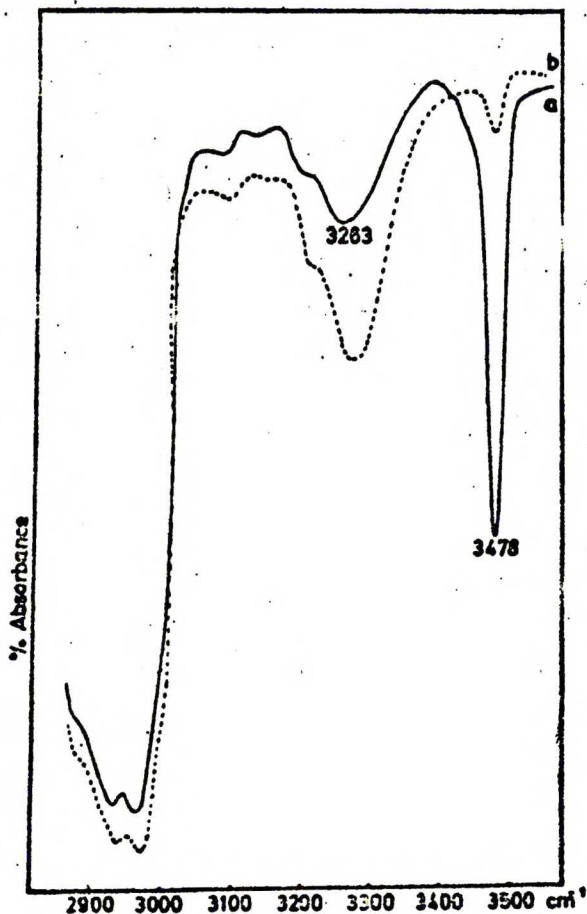
a/ natychmiast po rozpuszczeniu , b/ po 24 godz.



Rys.3.1.1.2. Widmo NMR związku 1 w CD_3OD , rejestrowane w zakresie protonów winylowych:

a/ natychmiast po rozpuszczeniu, b/ po 24 godz.

Wskutek wymiany protonu d na deuter sygnały protonów winylowych izomerów trans /E/ i cis /Z/ są singletami.



Rys.3.1.1.3. Widmo IR związku 3 w CCl_4 , rejestrowane w zakresie $2850-3500cm^{-1}$:

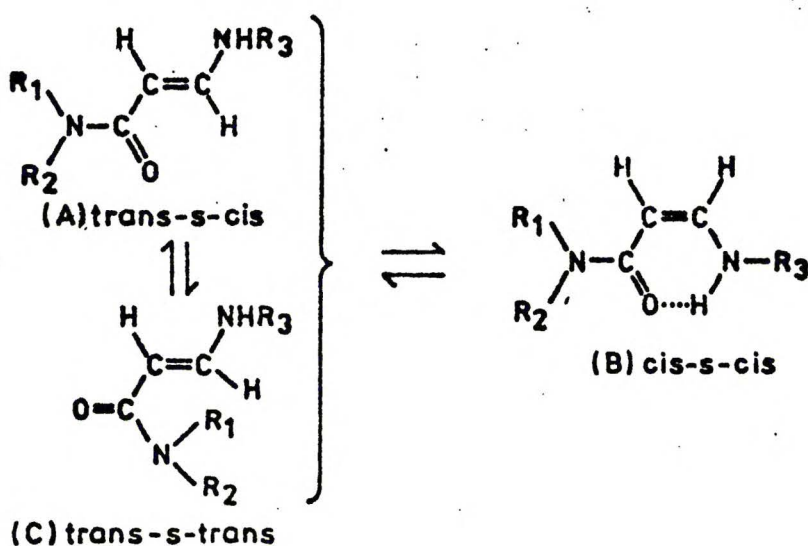
a/ natychmiast po rozpuszczeniu, b/ po osiągnięciu stanu równowagi.

położenia i intensywności pasma drgania walencyjnego $\nu_{\text{N-H}}$ wolnej grupy N-H w regionie $2850-3500\text{cm}^{-1}$. Rys.3.1.1.3.

przedstawia widmo IR związku 3 zarejestrowane w CCl_4 /stężenie rzędu 10^{-3}mol/l /.

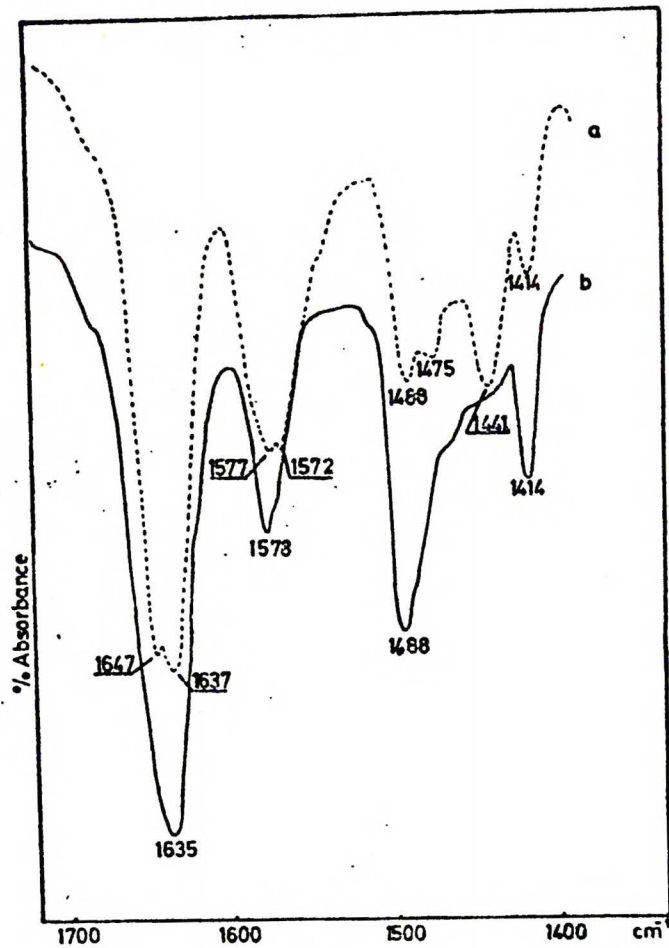
We wspomnianym zakresie częstości natychmiast po rozpuszczeniu obserwuje się bardzo intensywne pasmo przy 3478cm^{-1} , charakterystyczne dla drgania walencyjnego niezwiązanej grupy N-H, co potwierdza wcześniejszy wniosek o istnieniu cząsteczki w postaci trans /E/. Jednocześnie z absorpcją $\nu_{\text{N-H}} = 3478\text{cm}^{-1}$ występuje szerokie pasmo z maksimum przy 3263cm^{-1} , odpowiadające związanej przez wiązanie wodorowe grupie N-H. Jakiego typu jest to wiązanie: wewnątrz- czy międzycząsteczkowe, rozstrzyga widmo wykonane po ustaleniu równowagi w roztworze, czyli po zakończeniu izomeryzacji trans \rightleftharpoons cis/ (E) \rightleftharpoons (Z)/. Pasma $\nu_{\text{N-H}} = 3478\text{cm}^{-1}$ zanika prawie całkowicie, natomiast wzrasta bardzo znacznie absorpcja przy 3263cm^{-1} . Wzrost intensywności pasma z maksimum 3263cm^{-1} przy jednoczesnym zaniku absorpcji przy 3478cm^{-1} jednoznacznie świadczy o wewnątrzcząsteczkowym charakterze wiązania wodorowego wiążącego wolną grupę N-H w trakcie obserwowanej izomeryzacji. β -monoalkiloaminoakryloamidy istnieją zatem w konfiguracji trans /E/; pozostaje teraz kwestia określenia ich konformacji.

Teoretycznie cząsteczka β -monoalkiloaminoakryloamidu może występować w konformacji s-trans i s-cis, a przemiana konformacyjno-konformacyjna tego związku zachodząca w rozpuszczalnikach niepolarnych i polarnych, przedstawia się następująco:

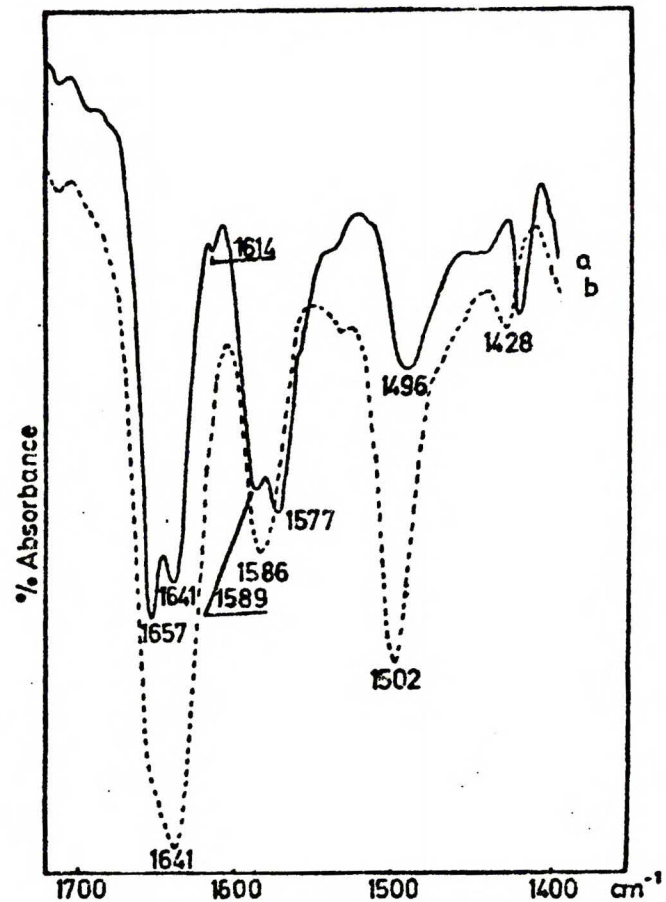


Silne oddziaływania steryczne, istniejące między protonem winylowym β a objętościową grupą N,N-dialkiloamidową zmniejszają uprzywilejowanie formy C w stosunku do konformacji A. Efekt ten powinien być szczególnie wyraźny dla układów, które zawierają duże podstawniki alkilowe przy amidowym atomie azotu. Widmo IR związku 3 / $R_1=R_2=1\text{-Pr}$ /, rejestrowane w C_2Cl_4 w zakresie drgań rozciągających wiązań podwójnych /Rys.3.1.1.4./ potwierdza powyższe przypuszczenie. Obserwowane natychmiast po rozpuszczeniu próbki pasma 1647cm^{-1} i 1572cm^{-1} stopniowo zanikają i mogą w związku z tym być przypisane wyjściowej konfiguracji trans /E/. Są one analogiczne do tzw. "pasm I i II rodzaju winylogów amidów", charakterystycznych dla enamionów i enaminali ^{44,46,66,67/}. Obserwowana przy 1647cm^{-1} absorpcja odpowiada głównie drganiu rozciągającemu $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, a przy 1572cm^{-1} - złożonemu drganiu $\nu_{\text{C}=\text{C}} + \delta_{\text{N-H}}$. W wyniku kombinacji drgań różnego typu oba pasma mają charakter mieszany, z przewagą odpowiednio drgań rozciągających wiązania C=O lub sumy drgań: rozciągającego wiązania C=C i deformacyjnego w płaszczyźnie wiązania N-H. Wartość diagnostyczną jedynie pierwsze z pasm; na podstawie położenia $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1647\text{cm}^{-1}$ oraz intensywności należy je przypisać konformacji s-cis izomeru trans /E/ związku 3. Absorpcji $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ formy C należy oczekiwać w regionie $1610\text{-}1620\text{cm}^{-1}$ ^{44,46,67/}. W widmie IR związku 3 /Rys.3.1.1.4./ nie obserwuje się w tym zakresie częstości żadnych pasm lub przegieć. Wyklucza to istnienie układu 3 w konformacji s-trans. Jeżeli podstawniki R_1 i R_2 są grupami metylowymi/jak w przypadku związku 1/, oddziaływania przestrzenne grupy N,N-dimetyloamidowej w konformacji C z protonem winylowym β są niewielkie. Należy więc liczyć się z faktem, że związek 1 stanowić może mieszaninę izomerów konformacyjnych trans-s-trans /EE/ oraz trans-s-cis /EZ/. Widmo IR /Rys.3.1.1.5./ potwierdza to przypuszczenie: natychmiast po rozpuszczeniu w C_2Cl_4 krystalicznej próbki pojawia się niewielkie, lecz wyraźne pasmo $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1614\text{cm}^{-1}$, odpowiadające drganiu walencyjnemu izomeru trans-s-trans /EE/. Absorpcja ta zanika całkowicie w trakcie przemiany konfiguracyjno-konformacyjnej i zaobserwowano ją jedynie w przypadku związku 1. Podsumowując powyższe fakty β -monoalkiloaminoakryloamidom 1-7 należy przypisać konfigurację trans /E/ i konformację s-cis. Związek 1 w bardzo niewielkiej

* Przesunięcie izotopowe pasma $\nu_{\text{C}=\text{C}} + \nu_{\text{N-H}}$ deuterowanej pochodnej związku 1 jest następujące: $1586\text{cm}^{-1} - 1575\text{cm}^{-1}$; $\nu_{\text{D}}/\nu_{\text{H}} = 0.95$ dla izomeru trans /E/.



Rys.3.1.1.4. Widmo IR związku 3 rejestrowane w C_2Cl_4 w zakresie drgań rozciągających wiązań podwójnych:
 a/ natychmiast po rozpuszczeniu,
 b/ po osiągnięciu stanu równowagi.

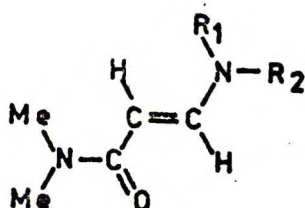


Rys.3.1.1.5. Widmo IR związku 1 w C_2Cl_4 rejestrowane w zakresie drgań rozciągających wiązań podwójnych:
 a/ natychmiast po rozpuszczeniu,
 b/ po osiągnięciu stanu równowagi.

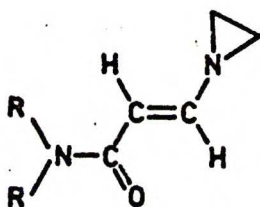
ilości /co wynika z bardzo małej intensywności pasma $\nu_{C=O} = 1614\text{cm}^{-1}$ / istnieje także w konformacji s-trans.

Układy 8 i 9 należące do grupy drugiej, występują wyłącznie w postaci trans /E/ i nie ulegają w żadnych warunkach przemianie konfiguracyjnej.

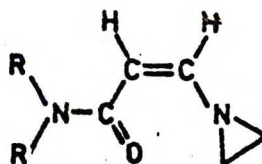
Pochodne azyrydynowe 10 i 11 otrzymano w wyniku syntezy w dwóch formach konfiguracyjnych trans /E/ i cis /Z/, dających się rozdzielić metodą chromatografii cienkowarstwowej.



trans-s-cis



trans-s-cis



cis-s-cis

Konfigurację układów 8-11 określono na podstawie przesunięć chemicznych oraz stałych sprzężenia widma NMR. Dla związków 8,9,10 trans /E/ i 11 trans /E/ stała sprzężenia protonów winylowych systemu AB wynosi: ${}^3J_{\text{HH}} = 12.5\text{Hz}$, a dla układów 10 cis /Z/ i 11 cis /Z/: ${}^3J_{\text{HH}} = 8.5\text{Hz}$.

Przypisania konformacji dokonano, podobnie jak w przypadku związków grupy pierwszej, na podstawie położenia i intensywności pasm drzań walencyjnych wiązań podwójnych. We wszystkich przypadkach widma IR rejestrowane w C_2Cl_4 zawierały w zakresie $1750-1400\text{cm}^{-1}$ tylko 2 pasma absorpcji $\nu_{C=O}$ i $\nu_{C=C}$, charakterystyczne dla formy s-cis, potwierdzając przypuszczenie o występowaniu układów 8-11 tylko w jednej konfiguracji i konformacji. Zwróćmy uwagę, że w konformacji s-trans istniałyby bardzo silne oddziaływania odpychające między grupą N,N-dietyloamidową /związek 10/ lub N,N-diizopropylamidową /związek 11/ z protonem winylowym β /w konfiguracji trans/ lub z pierścieniem

azyrydynowym /w konfiguracji cis/. W formie s-cis oddziaływania przestrzenne w cząsteczce są znacznie mniejsze. Biorąc to pod uwagę oraz uwzględniając fakt istnienia tylko dwóch pasm drgań walencyjnych wiązań podwójnych w zakresie $1750-1400\text{cm}^{-1}$, przypisano pochodnym azyrydynowym akryloamidów 10 i 11 konformację s-cis, analogicznie jak pochodnym dialkylowym 8 oraz 9. Liczby falowe charakterystycznych pasm w podczerwieni omawianych związków zamieszczono w Tabeli 3.1.1.2.

Tabela 3.1.1.2.

Liczby falowe charakterystycznych pasm absorpcji w podczerwieni β -monoalkilo- i β -dialkiloaminoakryloamidów.

Nr układu	b/	a/		a/		
	$\nu_{\text{N-H}} / \text{wolna} /$	$\nu_{\text{C=O}} / \text{cm}^{-1} /$		$\nu_{\text{C=C}} / \text{cm}^{-1} /$		
	$/\text{cm}^{-1} /$	trans	cis	cis	trans	
		s-cis	s-trans	s-cis	s-cis	
1	3480	1657	1614	1641	1586	1577
2	3480	1649	-	1635	1586	1572
3	3478	1647	-	1637	1577	1572
4	3460	1651	-	1637	1586	1576
5	3460	1645	-	1635	1574	1559
6	3446	1647	-	1633	1582	1555
7	c	1655	-	1634	1595	1585
8		1650	-			1587
9		1657	-			1588
trans		1642				1600
10	cis			1637	1615	
trans		1652				1605
11	cis			1642	1620	

- a. w C_2Cl_4 , grubość kjuwety 1mm, stężenie 0.018mol/l,
 b. w CCl_4 , grubość kjuwety 5cm, stężenie 0.0022mol/l,
 c. z powodu bardzo szybkiej izomeryzacji nie udało się zarejestrować pasma wolnej grupy N-H.

3.1.2. Absorpcja w nadfiolecie β -alkiloaminoakryloamidów.

Widma w nadfiolecie badanych związków wykonywano w cykloheksanie, dioksanie i metanolu, stosując stężenia rzędu 10^{-5} mol/l. Rejestrację prowadzono kilkakrotnie, a w razie potrzeby - kilkunastokrotnie od momentu natychmiast po rozpuszczeniu substancji aż do ustalenia się równowagi konfiguracyjno-konformacyjnej, przejawiającej się w widmie w postaci stałych wartości parametrów absorpcji elektronowej: położenia maksimum pasma / λ_{\max} / oraz współczynnika ekstynkcji / ϵ /. Maksimum absorpcji wyznaczano metodą różniczkowania pasma, współczynniki ekstynkcji obliczano dla ustalonej równowagi konfiguracyjno-konformacyjnej.

Parametry absorpcji w nadfiolecie badanych układów zebrano w Tabelach 3.1.2.1. i 3.1.2.2.

W tym miejscu należy uczynić pewną uwagę związaną z faktem, że związek 1 występuje w postaci mieszaniny dwóch izomerów: trans-s-trans /EE/ i trans-s-cis /EZ/, w której rotamer s-trans stanowi jedynie nieznaczną domieszkę /świadczy o tym bardzo mała intensywność pasma $\nu_{C=O}$ formy s-trans/. Ponieważ energia przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ silnie zależy od konformacji układu /rozdział 2.1.2./ może zachodzić obawa, że niejednorodność konformacyjna związku 1 prowadzi będzie do błędnego wyznaczenia maksimum pasma, a w związku z tym wpłynie na prawidłowość oszacowania inkrementu charakterystycznego dla przemiany konfiguracyjnej. Wcześniejsze obserwacje absorpcji w nadfiolecie enaminali i enaminonów^{3/} wykazują jednak, że położenie maksimum absorpcji pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ danego izomeru jest niezależne od niewielkich, nie przekraczających $\sim 30\%$ domieszek innych konformerów /wspomniano o tym szerzej także w rozdziale 2.2.2./.

Jak wiadomo, β -monoalkiloaminoakryloamidy ulegają w rozpuszczalnikach niepolarnych i polarnych przemianie konfiguracyjnej trans-cis /E - Z/. W zależności od polarności środowiska, jego właściwości solwatacyjnych oraz stężenia substancji, a także od wielkości podstawników alkilowych przyłączonych do grupy aminowej i amidowej różna jest szybkość obserwowanej izomeryzacji. Przy stężeniach stosowanych do obserwacji przemiany konfiguracyjnej /rzędu 10^{-5} mol/l/ należy założyć, że cząsteczki amidów są swobodne i nie tworzą dimerów lub asocjatów wyższych rzędów.

TABELA 3.1.2.1.

Nr	Parametry absorpcji w nadfiolecie β -alkiloaminoakryloamidów. cykloheksan						dioksan						metanol						
	trans-s-cis/EZ/			cis-s-cis/ZZ/			$\Delta\lambda_{EZ}^{ZZ}$	$\Delta\nu_{EZ}^{ZZ}$	trans-s-cis/EZ/			cis-s-cis/ZZ/			$\Delta\lambda_{EZ}^{ZZ}$	$\Delta\nu_{EZ}^{ZZ}$	$\lambda/\mu\text{m/}$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	ϵ
	$\lambda/\mu\text{m/}$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	ϵ	$\lambda/\mu\text{m/}$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	ϵ	$\mu\text{m/}$	$\text{cm}^{-1}/$	$\lambda/\mu\text{m/}$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	ϵ	$\lambda/\mu\text{m/}$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	ϵ	$\mu\text{m/}$	$\text{cm}^{-1}/$			
1	266 ^{a/}	37594 ^{a/}	-	282	35461	15500	16 ^{b/}	-2133	266	37594	-	283	35336	14250	17	-2258	277	36101	22000
2	261	36314	-	282	35461	20400	21	-2853	266	37594	-	280	35714	13700	14	-1880	279	35842	20600
3	256	39063	-	282	35461	18000	26	-3602	266	37594	-	281	35587	15900	15	-2007	279	35842	18550
4	c	c	-	283	35336	22200	-	-	275 ^{a/}	36364 ^{a/}	-	283	35336	17900	8	-1028	279	35842	26200
5	d	d	-	284	35211	20800	-	-	d	d	-	283	35336	17200	-	-	281	35587	25600
6	d	d	-	284	35211	20450	-	-	d	d	-	284	35211	19500	-	-	283	35336	25200
7	c	c	-	284	35211	21000	-	-	279 ^{a/}	35842 ^{a/}	-	286	34965	20400	7	-877	289	34602	29100
8	273	36630	22100						278	35971	25000						285	35088	26900
9	277	36101	21200						281	35587	31000						288	34722	32100

a/ wartość maksimum pasma absorpcji zbyt wysoka wskutek bardzo szybkiej izomeryzacji /natychmiast po rozpuszczeniu roztwórow stanowi mieszaninę izomerów trans /E/ i cis /Z/,

b/ wartość inkrementu zanizona wskutek bardzo szybkiej przemiany konfiguracyjnej /punkt a/,

c/ z powodu natychmiastowej izomeryzacji obserwuje się jedynie maksimum pasma izomeru cis /Z/,

d/ natychmiastowa przemiana mieszaniny nie separowalnych izomerów trans /E/ i cis /Z/; obserwuje się jedynie λ_{max} końcowej formy cis /Z/.

TABELA 3.1.2.2.

Parametry absorpcji w nadfiolecie β -azyrydnoakryloamidów.

Nr	konfiguracja	cykloheksan				dioksan				metanol						
		$\lambda/\mu\text{m/}$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	ϵ	$\Delta\lambda_{E}^{Z a/}$ $\mu\text{m/}$	$\Delta\nu_{E}^{Z a/}$ $\text{cm}^{-1}/$	$\lambda/\mu\text{m/}$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	ϵ	$\Delta\lambda_{E}^{Z a/}$ $\mu\text{m/}$	$\Delta\nu_{E}^{Z a/}$ $\text{cm}^{-1}/$	$\lambda/\mu\text{m/}$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	ϵ	$\Delta\lambda_{E}^{Z a/}$ $\mu\text{m/}$	$\Delta\nu_{E}^{Z a/}$ $\text{cm}^{-1}/$
10	trans	248	40323	19980			252	39683	15180			257	38911	17260		
	cis	256 221 ^{b/}	39063 45249 ^{b/}	6170 4200	8	-1260	258 222 ^{b/}	38760 45045 ^{b/}	7490 4540	6	-923	260 ^{b/} 220	38462 ^{b/} 45455 ^{b/}	9520 4520	3	-449
11	trans	247	40486	16800			252	39683	17350			257	38911	14200		
	cis	250 222 ^{b/}	40000 45045 ^{b/}	6000 8600	3	-486	252 223 ^{b/}	39683 44843 ^{b/}	6900 8510	0	0	251 219 ^{b/}	39841 45662 ^{b/}	9500 6640	-6	+930

a/ $\Delta\lambda_{E}^{Z}$ oraz $\Delta\nu_{E}^{Z}$ oznaczają inkrementy opisujące tylko zmianę konfiguracji,

b/ prawdopodobnie absorpcja cząstkowego chromoforu.

W cykloheksanie i dioksanie izomeryzację można, poza niektórymi wyjątkami, śledzić od początku do końca, a otrzymane widma charakteryzują się wyraźnie zaznaczonym punktem izobestycznym. W metanolu przemiana konfiguracyjna jest tak szybka, że widmo wykonane natychmiast po rozpuszczeniu próbki przedstawia stan równowagi: $\text{trans-s-cis} \rightleftharpoons \text{cis-s-cis} / (\text{EZ}) \rightleftharpoons (\text{ZZ}) /$; ze względu na dużą wartość współczynnika ekstynkcji $/\mathcal{E}/$ należy przypuszczać, że równowaga ta przesunięta jest w stronę wyjściowego izomeru $\text{trans-s-cis} / \text{EZ} /$. Przypuszczenie to potwierdza także intensywność charakterystycznych sygnałów form $\text{trans} / \text{E} /$ i $\text{cis} / \text{Z} /$ w widmie NMR związku rozpuszczonego w CD_3OD .

W cykloheksanie proces izomeryzacji możliwy był do zaobserwowania w przypadku związków 1, 2 i 3, przy czym przemiana układu 1 jest tak szybka, że pierwsza rejestracja obrazuje już mieszaninę dwóch izomerów: $\text{trans} / \text{E} /$ i $\text{cis} / \text{Z} /$. Powoduje to zniżenie inkrementu opisującego izomeryzację $\text{trans-cis} / (\text{E}) - (\text{Z}) /$ związku 1. Na rys. 3.1.2.1. przedstawiono widmo w nadfiolecie ilustrujące izomeryzację związku 3 w cykloheksanie.

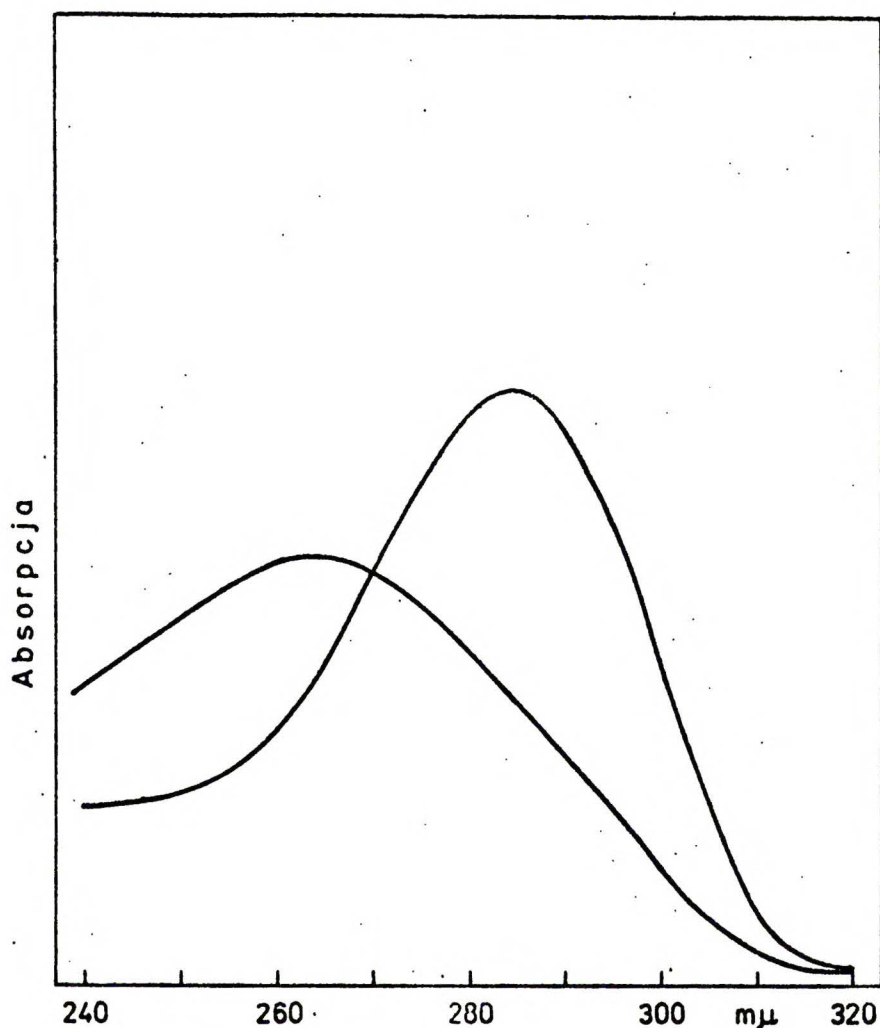
Układy 4 i 7 charakteryzują się natychmiastową przemianą zarówno w cykloheksanie jak i w dioksanie, przez co możliwe do zarejestrowania jest jedynie maksimum absorpcji końcowej formy $\text{cis} / \text{Z} /$.

Związki 5 i 6, jak wspomniano w rozdziale 3.1.1, są mieszaninami izomerów $\text{trans} / \text{E} /$ i $\text{cis} / \text{Z} /$, niemożliwych do rozdzielenia dostępnymi metodami. Fakt ten, w połączeniu ze wspólną dla β -monoalkiloaminoakryloamidów właściwością ulegania bardzo szybkiej przemianie konfiguracyjnej, uniemożliwił wyznaczenie położenia maksimum pasma formy wyjściowej $\text{trans} / \text{E} /$.

W dioksanie izomeryzację $\text{trans-cis} / (\text{E}) - (\text{Z}) /$ zaobserwowano w przypadku związków 1-4 oraz 7, przy czym początkowe położenia maksimum pasm absorpcji dla związków 4 i 7 odpowiadają już pewnej mieszaninie izomerów $\text{trans} / \text{E} /$ oraz $\text{cis} / \text{Z} /$.

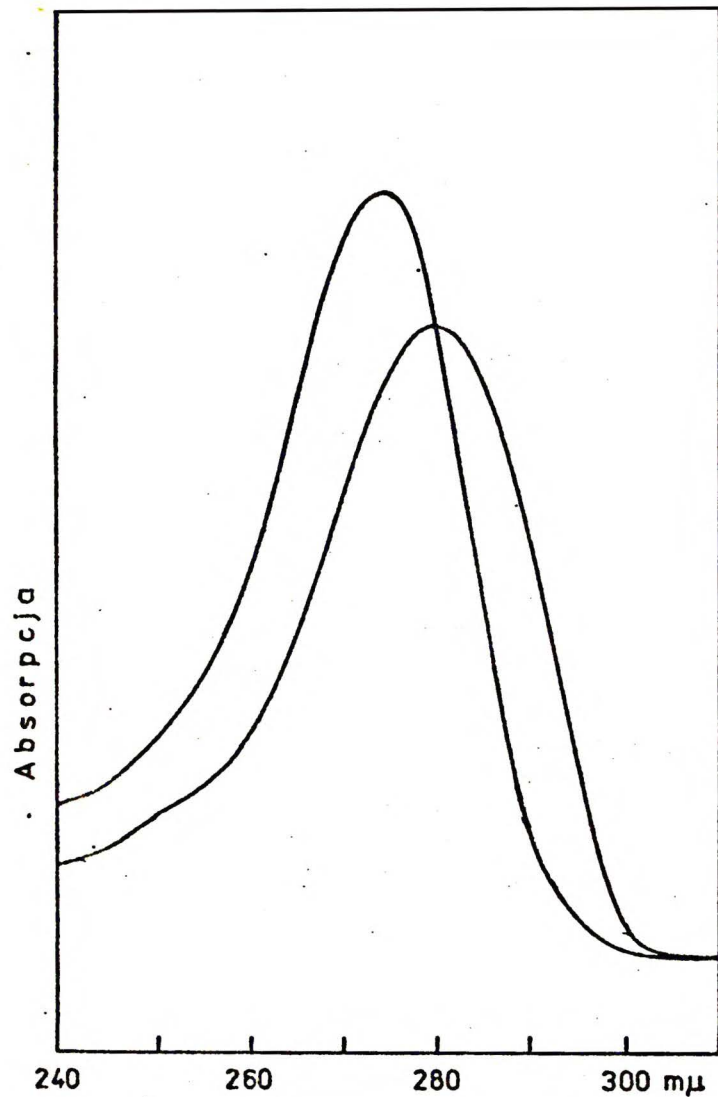
Rysunki 3.1.2.2. oraz 3.1.2.3. przedstawiają izomeryzację związków 1 oraz 7 w dioksanie - obie przemiany rejestrowano w ciągu 24 godzin.

Związki 8 i 9 nie ulegają przemianom konfiguracyjnym i w związku z tym niezależnie od rozpuszczalnika nie obserwowano żadnych zmian parametrów widmowych w czasie.

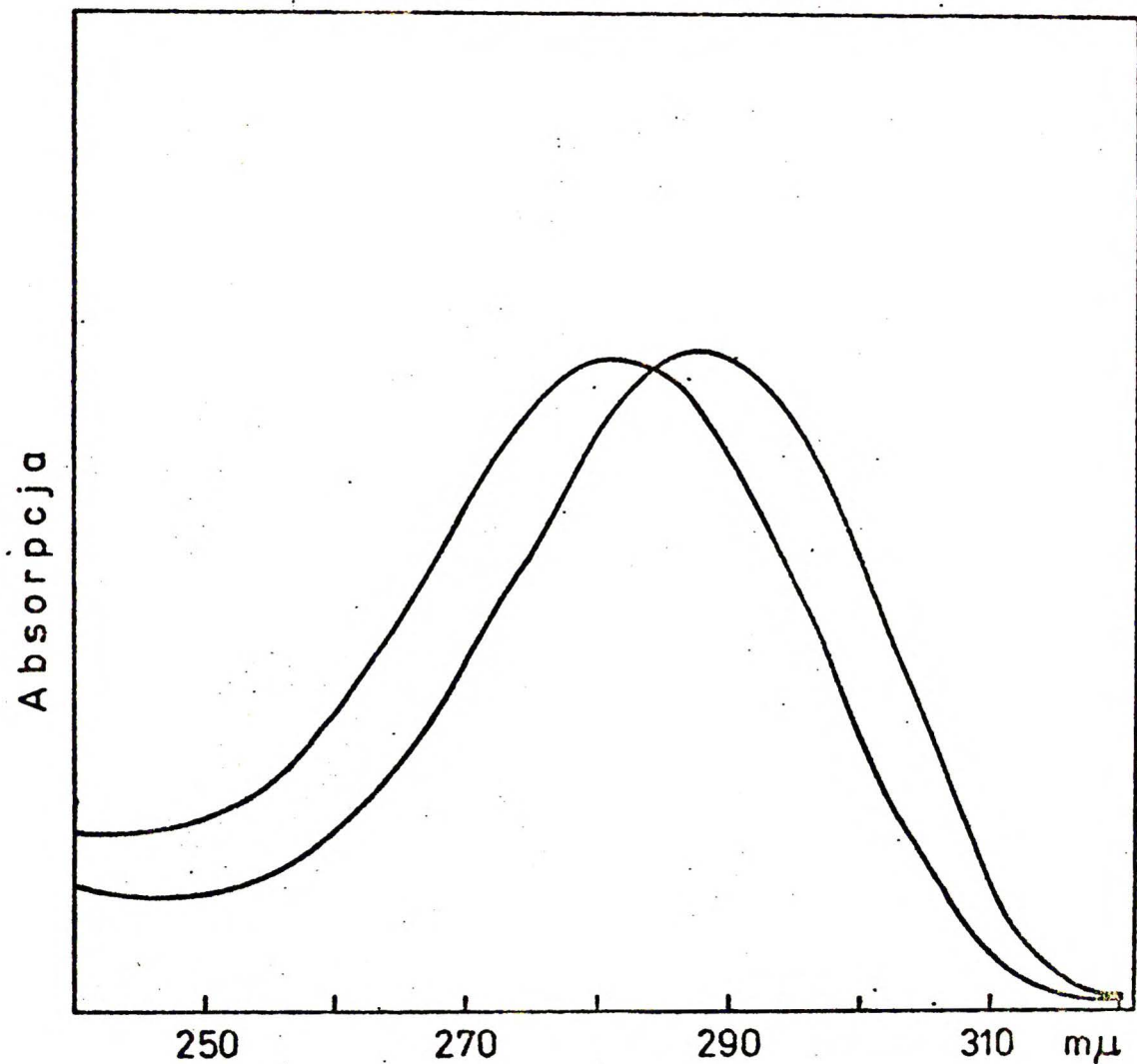


Rys. 3.1.2.1. Zmiany czasowe w widmie w nadfiolecie N,N-diizopropyl-3-metyloaminoakryloamidu /3/ w cykloheksanie. Pełna przemiana konfiguracyjna zachodzi w ciągu 1 godz.

Pochodne azyrydynowe akryloamidów $\underline{10}$ i $\underline{11}$ są także konfiguracyjnie trwałe w rozpuszczalnikach tak polarnych, jak i niepolarnych. W przypadku izomerów cis /Z/ układów $\underline{10}$ i $\underline{11}$, oprócz oczekiwanej absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ w stosowanych rozpuszczalnikach pojawia się dodatkowe pasmo przy $219 - 223 \text{ m}\mu / 45662 + 44843 \text{ cm}^{-1}$, pochodzące zapewne od cząstkowego chromofora. W dyskusji wyników nie brano pod uwagę tej absorpcji.



Rys.3.1.2.2. Zmiany czasowe w widmie w nadfiolecie N,N-dimetylo-3-metyloaminoakryloamidu /1/ w dioksanie. Ostatnia krzywa zarejestrowana po 24 godzinach.



Rys.3.1.2.3. Zmiany czasowe w widmie w nadfiolecie N,N-dimetylo-3-tertbutylaminoakryloamidu /7/ w dioksanie. Ostatnia krzywa po 24 godzinach.

Pochodne azyrydynowe akryloamidów 10 i 11 są także konfiguracyjnie trwałe w rozpuszczalnikach tak polarnych, jak i niepolarnych. W przypadku izomerów cis /Z/ układów 10 i 11, oprócz oczekiwanej absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ w stosowanych rozpuszczalnikach pojawia się dodatkowe pasmo przy $219 \div 223 \text{ m}\mu / 45662 \div 44843 \text{ cm}^{-1}$, pochodzące zapewne od cząstkowego chromofora. W dyskusji wyników nie brano pod uwagę tej absorpcji.

3.1.3. Wyznaczenie inkrementu charakterystycznego dla przemiany konfiguracyjnej trans-cis / (E) - (Z) / β -aminoakryloamidów.

W rozdziale 1.2. oraz 2.2.5. przedstawiono dokładnie istotę systemu inkrementów spektralnych, opracowanego przez Dąbrowskiego i Kamińską-Trelę^{3/} dla enaminali i enamionów. Przypomnijmy w skrócie, że zaproponowany przez tych autorów sposób wyznaczania maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ polega na oszacowaniu udziału konfiguracji i konformacji w energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$ na drodze bezpośredniego porównania absorpcji izomerów tej samej cząsteczki, bez uciekania się do stosowanego zwyczajowo sposobu wymuszania żądanej konformacji związku przez wprowadzanie podstawników alkilowych lub zamykanie pierścienia. Powyższa metoda ma tę przewagę nad dotychczas stosowanymi, że eliminuje z rozważań problem oddzielenia w obserwowanej zmianie absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronowego udziału podstawników alkilowych lub reszty pierścieniowej od właściwego efektu konfiguracyjnego lub/i konformacyjnego.

W celu wyeliminowania wpływu na energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$ specyficznych oddziaływań typu cząsteczka - rozpuszczalnik, dyskusja wyników prowadzona będzie dla roztworów w cykloheksanie.

Obserwowana bezpośrednio w nadfiolecie zmiana absorpcji elektronowej związków 1-7 wywołana jest przemianą konfiguracyjną, której towarzyszy powstawanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego: trans-s-cis /EZ/ \rightleftharpoons cis-s-cis /ZZ/. Zgodnie z postulowaną zasadą addytywności efektów spektralnych można uważać, że na wielkość całkowitego inkrementu opisującego tę izomeryzację składają się dwa czynniki spektralne, z których jeden związany jest z przemianą konfiguracyjną trans-cis / (E) - (Z) /, a drugi charakteryzuje powstające jednocześnie wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe /H-bond intra/:

$$\Delta \lambda_{\text{trans-s-cis}}^{\text{cis-s-cis}} = \Delta \lambda_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}} = \Delta \lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} + \Delta \lambda_{\text{H-bond intra}} \quad 1/$$

i analogicznie w jednostkach energii:

$$\Delta \nu_{\text{trans-s-cis}}^{\text{cis-s-cis}} = \Delta \nu_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}} = \Delta \nu_{\text{E}}^{\text{Z}} + \Delta \nu_{\text{H-bond}}^{\text{intra}}$$

Dla związków 1-3 wielkość $\Delta \lambda_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}} / \Delta \nu_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}}$ zmienia się w zakresie: $16+26\mu / -2133+ -3602\text{cm}^{-1}$, Tabela 3.1.2.1.

Przesunięcie maksimum absorpcji β -monoalkiloaminoakryloamidów, wywołane przemianą konfiguracji z trans/E/ na cis/Z/ jest w sposób nierozzerwalny związane ze zmianą absorpcji spowodowaną powstawaniem H-bond intra, a rozdzielenie tych dwóch przypuszczalnie addytywnych czynników jest w przypadku rozpatrywanych układów niemożliwe. Problem rozseparowania i oszacowania inkrementu konfiguracyjnego oraz poprawki charakteryzującej H-bond intra rozwiązano następującymi niezależnymi metodami, uzyskując bardzo dobrą zgodność wyników.

a/ Pośrednia metoda oszacowania udziału wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego oraz przemiany konfiguracyjnej w energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$.

Zakładając, że efekt spektralny związany z powstawaniem H-bond intra jest równy lub zbliżony co do wielkości i znaku do efektu spektralnego międzycząsteczkowego wiązania wodorowego /H-bond inter/ dla tej samej konformacji s-cis*, można oszacować wpływ H-bond inter na absorpcję $\pi \rightarrow \pi^*$ trans/E/ β -aminoakryloamidów:

$$\Delta \lambda_{\text{H-bond inter}} = \lambda_{\text{max}}^{\text{EZ}} / \text{CH}_3\text{OH} / - \lambda_{\text{max}}^{\text{EZ}} / \text{C}_6\text{H}_{12} / \quad 2/$$

$$\left(\Delta \nu_{\text{H-bond inter}} = \nu_{\pi \rightarrow \pi^*}^{\text{EZ}} / \text{CH}_3\text{OH} / - \nu_{\pi \rightarrow \pi^*}^{\text{EZ}} / \text{C}_6\text{H}_{12} / \right)$$

*

Zasadność takiego założenia potwierdzają dane absorpcji w nadfiolecie β -monoalkiloaminoakryloamidów, otrzymane w temp. -70°C . Dla związku 3 maksimum pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ w cykloheksanie zarejestrowane natychmiast po rozpuszczeniu w -70°C wynosi $272\mu / 36765\text{cm}^{-1}$, co odpowiada absorpcji zasocjowanych cząsteczek układu 3 /z udziałem H-bond inter/. Ze wzrostem temperatury następuje rozpad asocjatów i uwolnienie izomerów trans-s-cis /EZ/, czemu w widmie UV towarzyszy przesunięcie pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ w stronę krótszych fal. W miarę wzrostu temperatury wzrasta szybkość izomeryzacji i w temp. $+18^\circ\text{C}$ obserwuje się jedynie pasmo charakterystyczne dla formy cis-s-cis /ZZ/ o $\lambda_{\text{max}} = 280\mu / 35714\text{cm}^{-1}$.

Dla związków 1-3 otrzymano następujące wielkości udziału H-bond inter w całkowitej energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ /Tabela 3.1.2.1./:

$\Delta\lambda_{\text{H-bond inter}}/\Delta\nu_{\text{H-bond inter}}/:$	11 μ /-1493 cm^{-1} / dla 1
	18 μ /-2472 cm^{-1} / dla 2
	23 μ /-3221 cm^{-1} / dla 3

Zgodnie z równaniem 1 "czysty" inkrement spektralny przemiany konfiguracyjnej trans-cis/(E) - (Z) / wyznaczyć można jako:

$$\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} = \lambda_{\text{max}}^{\text{Z}} - \lambda_{\text{max}}^{\text{E}} - \Delta\lambda_{\text{H-bond inter}}$$

$$\Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}} = \nu_{\pi \rightarrow \pi^*}^{\text{Z}} - \nu_{\pi \rightarrow \pi^*}^{\text{E}} - \Delta\nu_{\text{H-bond inter}}$$

/ponieważ: $\Delta\lambda_{\text{H-bond inter}} \cong \Delta\lambda_{\text{H-bond intra}}$, $\Delta\nu_{\text{H-bond inter}} \cong \Delta\nu_{\text{H-bond intra}}$.

Efekt spektralny przemiany konfiguracyjnej oszacowany w ten sposób przybiera następujące wartości:

$\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} / \Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}} /:$	5 μ /-640 cm^{-1} / dla 1
	3 μ /-381 cm^{-1} / dla 2
	3 μ /-381 cm^{-1} / dla 3.

Ten sam pośredni sposób wyznaczenia wielkości efektu spektralnego towarzyszącego zmianie konfiguracji zastosowano w przypadku enaminali i enaminonów^{3/}, otrzymując: $\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} = 0 \div -7\mu$

$$\Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}} = 0 \div +1133\text{cm}^{-1} /.$$

Mimo, że powyższa pośrednia metoda określenia wielkości inkrementu konfiguracyjnego, a także otrzymana jego wartość wydają się być logiczne i oparte na racjonalnych przesłankach, to jednak nasuwa się konieczność bezpośredniego oszacowania i wykluczenia z obserwowanej sumarycznej energii przejścia

$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ / udziału wiązania H-bond intra.

b/ Bezpośrednia metoda wyznaczenia inkrementu charakterystycznego dla przemiany konfiguracyjnej.

Najprostszym rozwiązaniem tego problemu byłoby zbadanie absorpcji w nadfiolecie układów modelowych o budowie maksymalnie zbliżonej do β -monoalkiloaminoakryloamidów, które istniałyby w konfiguracji trans /E/ i cis /Z/ oraz nie mogły tworzyć wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. Idealnymi związkami mogłyby tu być β -N,N-dialkiloaminoakrylamidy 8 i 9; występują one jednak, podobnie jak N,N-dialkiloaminopodstawione pochodne enaminali i enaminonów, tylko jako izomery trans/E/.

Okazało się, że związkami znakomicie nadającymi się do wymaganego celu są β -azyrydnoakryloamidy 10 i 11, które otrzymuje się w toku syntezy w postaci dwóch izomerów trans /E/ oraz cis /Z/, możliwych do rozdzielenia metodą chromatografii cienkowarstwowej. Związki te istnieją tylko w konformacji s-cis, a wskutek braku aminowego atomu wodoru nie mają zdolności tworzenia H-bond intra. Dzięki tym właściwościom obserwowana ewentualnie w widmach UV izomeru trans /E/ oraz cis /Z/ różnica absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ może być przypisana jedynie różnej konfiguracji obu układów.

Wielkość "czystego" inkrementu konfiguracyjnego wyznaczona w sposób bezpośredni dla związków 10 i 11 wynosi zatem odpowiednio /Tabela 3.1.2.2 /:

$$\Delta \lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} / \Delta \nu_{\text{E}}^{\text{Z}} /:$$

$$8\text{m}\mu \text{ /-} 1260\text{cm}^{-1} \text{ / dla } \underline{10}$$

$$3\text{m}\mu \text{ /-} 486\text{cm}^{-1} \text{ / dla } \underline{11}.$$

Zwróćmy uwagę, że określone metodą bezpośrednią wielkości efektu spektralnego przemiany konfiguracyjnej są identyczne w granicach błędu doświadczalnego z analogicznymi wartościami otrzymanymi w sposób pośredni dla układów 1-7 /podpunkt a/. Stanowi to dalsze potwierdzenie słuszności założenia o porównywalnym udziale wewnątrz- i międzycząsteczkowego wiązania wodorowego w energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$. Oszacowane w sposób bezpośredni oraz pośredni inkreментy konfiguracyjne dla badanych β -aminoakryloamidów potwierdzają ogólną, charakterystyczną dla β -podstawionych- α, β -nienasyconych układów karbonylowych tendencję nieznacznego wpływu konfiguracji na absorpcję $\pi \rightarrow \pi^*$. Otrzymane rezultaty pozostają w granicach błędu doświadczalnego lub są nieznacznie wyższe względem danych eksperymentalnych podanych przez Bienvenüe^{14/} /rozdział 2.1.2./ dla niefunkcjonalizowanych α, β -nienasyconych ketonów $\Delta \lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} = 0/$. Otrzymany dla β -aminoakryloamidów inkrement konfiguracyjny nie potwierdza natomiast zaproponowanych niezależnie przez Ostercampa^{56/} oraz Kashimę, Yamamoto i Sugiyamę^{55/} wielkości przesunięcia konfiguracyjnego absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ /rozdział 2.2.4./ . Podane przez tych autorów wartości $\Delta \lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} = 10\text{m}\mu$ /niezależnie od konformacji związku/^{56/} oraz $\Delta \lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} = 16+26\text{m}\mu$ /dla usztywnionej konformacji s-trans/^{57/}, wyprowadzone wg

bardzo uproszczonych schematów, są w widoczny sposób zawyżone w stosunku do wyników otrzymanych wg stosowanego w niniejszej pracy systemu inkrementów strukturalnych.

Wracając do wyznaczonych dla β -azyrydnoakryloamidów rezultatów eksperymentalnych /Tabela 3.1.2.2./ warto zwrócić uwagę na fakt, że niewielkie różnice położenia maksimum pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ izomeru trans /E/ względem izomeru cis /Z/ związków 10 i 11 zaobserwowano także w dioksanie i w metanolu. Mieszczą się one /oprócz przypadku 11 w metanolu/ w zakresie wielkości efektu spektralnego szacowanego w cykloheksanie. Przesunięcie w stronę krótszych fal /wyższych częstości/, obserwowane dla izomeru cis /Z/ związku 11 / $\Delta\lambda_E^Z = -6\text{m}\mu$, $\Delta\nu_E^Z = +930\text{cm}^{-1}$ / w metanolu, pozostaje w zgodności z zaobserwowanym dla enaminali i enamionów^{3/} niewielkim efektem hypsochromowym przemiany konfiguracyjnej.

Należy sobie jednak zdawać sprawę z faktu, że wielkości te nie mają większego znaczenia diagnostycznego ze względu na specyficzne oddziaływania cząsteczka-rozpuszczalnik, istniejące w każdym środowisku polarnym, bardzo trudne do oceny i oddzielenia od właściwego efektu spektralnego.

c/ Bezpośrednie wyznaczenie inkrementu charakterystycznego dla wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

Wróćmy raz jeszcze do równania 1/ i spróbujmy oszacować udział H-bond intra w całkowitej energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}}^Z = \Delta\lambda_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}} - \Delta\lambda_{\text{E}}^Z$$

$$\left(\Delta\nu_{\text{H-bond intra}}^Z = \Delta\nu_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}} - \Delta\nu_{\text{E}}^Z \right).$$

Korzystając z bezpośrednio wyznaczonej w podpunkcie b/ wartości inkrementu konfiguracyjnego:

$$\Delta\lambda_{\text{E}}^Z = 3+8\text{m}\mu \quad / \Delta\nu_{\text{E}}^Z = -486+ -1260\text{cm}^{-1} /,$$

otrzymujemy po wstawieniu do równania 1/:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}}^Z / \Delta\nu_{\text{H-bond intra}}^Z /:$$

8+13m μ	/-873+ -1647cm ⁻¹ /	dla <u>1</u>
13+18m μ	/-1593+ -2367cm ⁻¹ /	dla <u>2</u>
18+23m μ	/-2342+ -3116cm ⁻¹ /	dla <u>3</u> .

Jak wspomniano wcześniej, związek 1 izomeryzuje tak szybko, że zarejestrowane w możliwie najkrótszym czasie po rozpuszczeniu maksimum pasma absorpcji odpowiada w rzeczywistości już pewnej mieszaninie izomerów trans /E/ i cis /Z/, co powoduje zaniżenie wielkości inkrementu konfiguracyjnego. Z tego względu w tym punkcie pomińmy w rozważaniach dane dotyczące układu 1. Efekt spektralny towarzyszący powstawaniu w trakcie izomeryzacji H-bond intra zawarty jest w związku z tym w granicach: $13+23\mu\text{u}/-1593+-3113\text{cm}^{-1}$, a jego średnia wartość, wyznaczona na podstawie absorpcji $\pi\rightarrow\pi^*$ związków 2 i 3 wynosi:

$\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} \approx 18\mu\text{u}$, $\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} \approx -2355\text{cm}^{-1}$.
Przypomnijmy, że w przypadku enaminali i enamionów³⁾ /rozdział 2.2.5./ średnia wielkość inkrementu opisującego wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe $\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} \approx 20\mu\text{u}$, $\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} \approx -2300\text{cm}^{-1}$ / jest praktycznie identyczna z otrzymaną powyżej dla β -monoalkiloaminoakryloamidów.

Znacznie większy wpływ na absorpcję elektronową wywiera H-bond intra, w przypadku enoli β -dwuketonów⁴⁾. Dąbrowski i Tencer otrzymali dla serii tych związków wartość średnią: $\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} \approx 24\mu\text{u}$ / $\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} \approx -3480\text{cm}^{-1}$ / /rozdział 2.2.5./.

W podsumowaniu tego podrozdziału podajmy jeszcze raz wyznaczone wielkości efektów strukturalnych:

1° inkrement konfiguracyjny wyznaczony w sposób pośredni:

$$\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} / \Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}} = 3+5\mu\text{u} / -381+-640\text{cm}^{-1} /,$$

2° inkrement konfiguracyjny wyznaczony bezpośrednio:

$$\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} / \Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}} = 3+8\mu\text{u} / -486+-1260\text{cm}^{-1} /,$$

3° inkrement na wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} / \Delta\nu_{\text{H-bond intra}} \approx 18\mu\text{u} / -2355\text{cm}^{-1} /.$$

3.1.4. Efekt solwatacyjny β -aminoakryloamidów.

Środowisko w którym znajdują się molekuly badanego związku wywiera bardzo silny wpływ na absorpcję elektronową tego układu. Świadczy o tym nie tylko zależność położenia oraz intensywności pasma od rozpuszczalnika, ale także wpływ otoczenia cząsteczek na kształt krzywej absorpcji. Z tego właśnie względu wszelkie operacje szacowania wpływu określonych czynników strukturalnych na widmo w nadfiolecie przeprowadzać należy dla roztworów w

cykloheksanie lub innym podobnym rozpuszczalniku, mającym z racji swej niepolarności najmniejsze zdolności solwatacyjne. Widma rejestrowane w rozpuszczalniku tego rodzaju są najbardziej zbliżone do widm układu w stanie pary.

Głównym rodzajem oddziaływań między cząsteczką związku rozpuszczonego a jej otoczeniem są oddziaływania elektrostatyczne /dipol-dipol, dipol-dipol indukowany, wiązania wodorowe, przeniesienie ładunku/. Wpływ tego typu oddziaływań międzymolekularnych na energię stanów elektronowych molekuly jest różny w zależności od układu rozpuszczonego i rodzaju środowiska.

Zrozumiałe jest więc, że względna trwałość danego izomeru β -amino- α, β -nienasyconego układu karbonylowego w roztworze zależy właśnie od takich czynników jak efekty steryczne, wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe oraz oddziaływania elektrostatyczne, o których wspomniano powyżej. Jeżeli nie istnieją przeciwdziałania względem formowania sześciocząłkowego pierścienia typu chelatu, to w rozcieńczonych roztworach rozpuszczalników niepolarnych omawiane związki prawie całkowicie istnieją w uprzywilejowanej ze względów sterycznych i elektronowych konformacji cis-s-cis /ZZ/. Wzrost stężenia roztworu i/lub użycie bardziej polarnego rozpuszczalnika /zwłaszcza jeśli charakteryzuje się on silnymi właściwościami tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych/, powoduje powstawanie asocjatorów: cząsteczka-rozpuszczalnik i przesuwą równowagę w stronę bardziej "rozciągniętej" formy trans-s-trans /EE/ lub trans-s-cis /EZ/. Przykładowo, przejście od cykloheksanu do metanolu w przypadku β -amino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych wywołuje zmianę następujących czynników:

- przesunięcie równowagi konfiguracyjnej w stronę izomeru trans /E/,
- przesunięcie równowagi konformacyjnej labilnych rotamerów w stronę formy s-trans,
- zależność od podstawników alkilowych wspomnianych przesunięć położenia równowagi izomerów konfiguracyjno-konformacyjnych.

O wpływie rozpuszczalnika na widmo w nadfiolecie α, β -nienasyconych związków karbonylowych wspomniano szerzej w rozdziale 2.1.5. oraz 2.2.2.

Wróćmy do danych widmowych β -aminoakryloamidów, zebranych w Tabeli 3.1.2.1. oraz 3.1.2.2. Oceny wielkości efektów solwatochromowych: $\Delta\lambda_{C_6H_{12}}^{MeOH}$ / $\Delta\nu_{C_6H_{12}}^{MeOH}$ / oraz $\Delta\lambda_{C_6H_{12}}^{dioksan}$ / $\Delta\nu_{C_6H_{12}}^{dioksan}$ / dokonano przez porównanie absorpcji tych samych izomerów konfiguracyjno-konformacyjnych w rozpatrywanych rozpuszczalnikach. Oszacowane inkreментy rozpuszczalnikowe zamieszczono w Tabeli 3.1.2.3.

Ogólny wniosek nasuwający się po analizie danych liczbowych jest taki, że znacznie większy wpływ na energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^*$ wywiera metanol niż dioksan. Jest to zrozumiałe zarówno ze względu na znacznie większą polarność oraz zdolności solwatacyjne alkoholu w porównaniu z dioksanem, jak i z powodu mniejszych rozmiarów cząsteczek metanolu, pozwalających na łatwiejszy dostęp rozpuszczalnika do aktywnych końców cząsteczki akryloamidu.

TABELA 3.1.2.3.

Wartości inkrementów rozpuszczalnikowych β -aminoakryloamidów.

izomer	$\Delta\lambda_{C_6H_{12}}^{MeOH}$	$\Delta\nu_{C_6H_{12}}^{MeOH}$	$\Delta\lambda_{C_6H_{12}}^{diok.}$	$\Delta\nu_{C_6H_{12}}^{diok.}$
	/m μ /	/cm ⁻¹ /	/m μ /	/cm ⁻¹ /
trans-s-cis /EZ/:				
N-monoalkilowy	18+23	-2472+ -3221	5+10; -720+	-1469
N,N-dialkilopodstawiony	11+12	-1379+ -1542	4+5 ; -514+	-659
β -azyrydynowy	9+10	-1412+ -1575	4+5 ; -640+	-803
cis-s-cis /ZZ/:				
N-monoalkilowy	a	a	-2+ +2; +253+	-246
β -azyrydynowy	1+4	-159+ -601	2 ; -303+	-317

a/ β -monoalkiloaminoakryloamidy nie istnieją w roztworze w metanolu wyłącznie w postaci izomeru cis-s-cis /ZZ/, lecz w mieszaninie rotamerów trans-s-cis /EZ/ \rightleftharpoons cis-s-cis /ZZ/.

Ponadto zwiększenie efektu batochromowego wywieranego przez metanol tłumaczyć należy amfoterycznym charakterem tego rozpuszczalnika, dzięki któremu może on solwatować "głowę" i "ogon" chromofora:



Dioksan może tworzyć asocjaty tylko z aminowym atomem wodoru. Znajduje to wszystko bardzo wyraźne odzwierciedlenie w znacznie większym efekcie rozpuszczalnikowym metanolu niż dioksanu, zwłaszcza w przypadku β -N-monoalkiloaminoakryloamidów.

Także w przypadku pochodnych N,N-dialkiloaminopodstawionych akryloamidów β -11 większe przesunięcie batochromowe obserwuje się dla roztworów metanolowych niż dioksanowych, przy czym efekty rozpuszczalnikowe amidów azyrydynowych są takie same jak N,N-dialkiloaminowych pochodnych amidowych.

Minimalne przesunięcie batochromowe obserwuje się w przypadku izomerów cis-s-cis /ZZ/ β -azyrydynoakryloamidów. Praktycznie identyczna wielkość efektów solwatochromowych wywołanych przez metanol oraz dioksan wskazuje w tym przypadku na bardzo utrudniony dostęp cząsteczek rozpuszczalnika do karbonylowego atomu tlenu w rotamerze s-cis.

Warto zwrócić także uwagę na znikome oddziaływania rozpuszczalnika na zamknięty wiązaniem wodorowym sześciocząłowy pierścień cis-s-cis /ZZ/ pochodnych β -N-monoalkiloaminoakryloamidów: efekt solwatochromowy praktycznie równy jest 0.

Przedstawione powyżej rezultaty eksperymentalne oraz ich dyskusja zostały opublikowane już wcześniej^{68/}.

3.2. α -ALKILOPODSTAWIONE ENAMINONY.

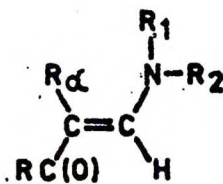
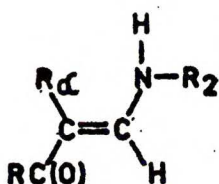
Wprowadzenie podstawnika alkilowego w położenie α enaminonu wpłynie na budowę przestrzenną cząsteczki oraz, choć w mniejszym stopniu, na jego strukturę elektronową. W związku z tym obserwowany inkrement podstawienia alkilowego będzie odzwierciedlał zarówno pojawiające się oddziaływania steryczne grupy α -alkilowej z innymi fragmentami cząsteczki, jak i udział elektronowy tego podstawnika w sumarycznej energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$.

Zamierzeniem tego rozdziału jest ocena wpływu na absorpcję elektronową badanych układów zmiany strukturalnej typu podstawienia alkilowego pozycji α sprzężonego systemu winylo-wokarbonylowego.

Szersze omówienie wpływu podstawienia alkilowego na stereo-chemię α , β -nienasyconych układów karbonylowych zamieszczono w rozdziale 2.1.1. oraz 2.2.2.

3.2.1. Budowa przestrzenna α -alkiloenaminonów.

Tok postępowania przy określaniu budowy omawianych układów jest identyczny jak w przypadku β -aminoakryloamidów. Podzielmy wobec tego badane związki na dwie grupy, a kryterium podziału niech będzie rzędowość grupy aminowej, warunkująca możliwość zachodzenia izomeryzacji konfiguracyjnej trans-cis / (E) - (Z) / w omawianych układach:



Do pierwszej grupy należeć będą α -alkilo- β -monoalkiloaminoenony 1-15; dołączono tu także β -aminoakroleinę / β -AA/, która stanowi macierzysty system wszystkich enaminali i enaminonów. Ze względu na obecność protonu przy β -aminowym atomie azotu, związki 1-15 oraz β -aminoakroleina ulegają w środowiskach polarnych i niepolarnych samorzutnej przemianie konfiguracyjnej trans-cis / (E) - (Z) /, która przebiega dzięki tworzeniu się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, stabilizującego powstający sześcioczłonowy układ cis-s-cis /ZZ/.

Do grupy II zaliczone są związki I-IX mające trzeciorzędową grupę aminową i nie ulegające w związku z tym żadnym przemianom konfiguracyjno-konformacyjnym zarówno w rozpuszczalnikach polarnych jak i niepolarnych.

Właściwości fizyczne i wyniki analizy elementarnej α -alkiloenaminonów zamieszczono w Tabeli 3.2.1.1. oraz 3.2.1.2. Komplet danych fizycznych oraz charakterystykę spektralną β -amino-

akroleiny /z wyłączeniem absorpcji w nadfiolecie/ zebrano w Tabeli 3.2.1.3.

Konfigurację i konformację badanych związków określono na podstawie analizy wartości przesunięcia chemicznego protonów winylowych β w widmie NMR oraz intensywności i położenia pasm absorpcji w podczerwieni w zakresie $2850-3500\text{cm}^{-1}$ oraz $1750-1400\text{cm}^{-1}$. Widma w IR, NMR i UV rejestrowano w możliwie najkrótszym czasie od rozpuszczenia substancji i powtarzano aż do osiągnięcia stanu równowagi konfiguracyjno-konformacyjnej w roztworze, co przejawiało się w postaci ustalenia wielkości parametrów spektralnych.

Szczególnej uwagi wymaga określenie stereochemii aldehydu

β -aminoakrylowego, będącego związkiem modelowym względem którego dokonuje się oceny poszczególnych efektów spektralnych. Z powodu bardzo małej rozpuszczalności tego układu w rozpuszczalnikach niepolarnych niemożliwe okazało się wykonanie widm w czterochlorku węgla oraz czterochloroetylenie w stężeniach stosowanych do badań IR oraz NMR.

Widmo NMR β -aminoakroleiny zarejestrowane w D_2O /wobec DSS jako wzorca wewnętrznego/ natychmiast po przygotowaniu próbki przedstawia system AB protonów winylowych o stałej sprzężenia $^3J_{\text{HH}} = 13\text{Hz}$, co odpowiada konfiguracji trans /E/ związku^{69/}. Potwierdzenie słuszności takiego przypisania struktury aldehydowi β -aminoakrylowemu dostarcza także absorpcja w CD_3OD /czysty TMS jako wzorzec wewnętrzny/; przejście do innego rozpuszczalnika nie wywołuje istotnych zmian parametrów spektralnych /Tabela 3.2.1.3./. Zarówno w D_2O jak i w CD_3OD nie zaobserwowano przemiany konfiguracyjnej, co świadczy o bardzo dużym stopniu solwatacji przez omawiane rozpuszczalniki obu aktywnych końców cząsteczki β -aminoakroleiny, stabilizującej "rozciągniętą" formę trans /E/.

Wobec małej rozpuszczalności badanego związku w rozpuszczalnikach niepolarnych /rzędu 10^{-4}m/l /, widma w podczerwieni wykonano jedynie w KBr oraz w oleju parafinowym. W zakresie drgań rozciągających wiązań podwójnych / $1750-1400\text{cm}^{-1}$ / obserwuje się tylko 2 drgania: $\nu_{\text{C=O}} = 1670\text{cm}^{-1}$ oraz $\nu_{\text{C=C}} = 1620\text{cm}^{-1}$. W rejonie drgań walencyjnych wolnej grupy NH występuje intensywne, dość szerokie pasmo $\nu_{\text{N-H}} = 3340\text{cm}^{-1}$ /Tabela 3.2.1.3./.

TABELA 3.2.1.1.

Właściwości fizyczne i wyniki analizy elementarnej α -alkilo-
- β -monoalkilamino- α , β -nienasyconych związków karbonylowych.

Nr	Związek	Twrz./°C/mm Hg/ lub tt. /°C/		% N	
				oblicz.	znalez.
1	MeCOC/Me/=CHNHMe /k/ a/	90-94/6;	43-44	12.39	12.16
2	MeCOC/Me/=CHNHET /k/		33.5-34.5	11.02	10.95
3	MeCOC/Me/=CHNH <i>i</i> Pr /k/	92-98/8;	73.5-74.5	9.95	9.87
4	MeCOC/Me/=CHNHt-Bu /k/	108-112/25;	103-104	9.05	9.03
5	MeCOC/Me/=CHNH-C ₆ H ₁₁ b/ /k/		104.5-105.5	7.72	7.68
6	EtCOC/Me/=CHNHMe	93-95/6		11.02	10.98
7	EtCOC/Me/=CHNHET	108-112/10,		9.95	10.05
8	n-PrCOC/Me/=CHNHMe /k/	123-125/18;	63-64	9.95	9.72
9	n-PrCOC/Et/=CHNHME /k/	120-122/10;	37-38	9.04	9.17
10	n-PrCOC/Et/=CHNHET /k/	132-135/20;	58-59	8.29	8.11
11	n-PrCOC/Et/=CHNH <i>i</i> -Pr	130-131/18		7.54	7.35
12	n-PrCOC/Et/=CHNHt-Bu	130-132/16		7.12	7.24
13	n-BuCOC/Me/=CHNHMe /k/	112-115/16;	27-28	9.05	9.02
14	n-BuCOC/Me/=CHNHt-Bu	131-132/16		7.12	7.04
15	n-BuCOC/Me/=CHNH-C ₆ H ₁₁ /k/	178-180/8;	71-72	6.28	5.93

a/. /k/ oznacza, że związek istnieje w stanie krystalicznym,

b/. -C₆H₁₁ oznacza resztę cykloheksylową.

TABELA 3.2.1.2.

Właściwości fizyczne i wyniki analizy elementarnej α -alkilo- β -dialkiloamino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych.

Nr	Związek	Twrz/ $^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}/$ lub tt / $^{\circ}\text{C}/$		% N	
				oblicz.	znalez.
I	MeCOC/Me/=CHNMe ₂ /k/ a/	120-122/10;	35.5-36	11.02	10.09
II	MeCOC/Me/=CHNEt ₂	122-124/6		9.05	8.74
II	MeCOC/Me/=CHN/i-Pr/ ₂ /k/	78-80/20;	30-31	7.65	7.42
V	EtCOC/Me/=CHNMe ₂	123-126/8		9.95	9.83
V	EtCOC/Me/=CHNEt ₂	140-142/10		8.29	8.33
I	n-PrCOC/Me/=CHNMe ₂	151-153/20		9.05	8.85
II	n-PrCOC/Et/=CHNMe ₂	138-142/10		8.29	8.35
II	n-PrCOC/Et/=CHNEt ₂	150-152/10		7.12	7.37
X	n-PrCOC/Et/=CHN/i-Pr/ ₂ /k/	162-164/12;	33-34	6.37	6.17

a./k/ oznacza, że związek istnieje w stanie krystalicznym.

TABELA 3.2.1.3.

Właściwości fizyczne, analiza elementarna oraz charakterystyka spektralna β -aminoakroleiny / β -AA/: $\text{H}_{\text{ald}}\text{COC}_\alpha\text{H} = \text{C}_\beta\text{HNH}_2$.

temp.top. / $^{\circ}\text{C}/$	% N		a/ N-H / $\text{cm}^{-1}/$		a/ C=O / $\text{cm}^{-1}/$		a/ C=C / $\text{cm}^{-1}/$	
	obl.	znal.						
55.5-56	19.71	19.82	3340		1670		1620	

$\text{D}_2\text{O}^{\text{b/}}$					
$\beta\text{HC} =$		$= \text{CH}_\alpha$		H_{ald}	
$\delta/\text{ppm}/$	J / Hz/	$\delta/\text{ppm}/$	J / Hz/	$\delta/\text{ppm}/$	J / Hz/
7.6	13	5.4	13	8.8	10

$\text{CD}_3\text{OD}^{\text{c/}}$					
$\beta\text{HC} =$		$= \text{CH}_\alpha$		H_{ald}	
$\delta/\text{ppm}/$	J / Hz/	$\delta/\text{ppm}/$	J / Hz/	$\delta/\text{ppm}/$	J / Hz/
7.4	12.5	5.35	12.5	8.8	10

widmo rejestrowane w KBr,
wobec DSS jako wzorca wewnętrznego,
wobec czystego TMS jako wzorca wewnętrznego.

Fakty te w połączeniu z wartościami przesunięcia chemicznego w widmie NMR pozwalają przypisać β -aminoakroleinie konfigurację trans /E/.

Konformacja aldehydu β -aminoakrylowego została wyznaczona już wcześniej^{48/} na podstawie porównania tzw. "pasm absorpcji I i II rodzaju winylogów amidów"^{44,46,66,67/} badanego układu oraz jego deuterowanej pochodnej. Związkowi w stanie krystalicznym przypisano konfigurację trans /E/ i stwierdzono jej wyraźne uprzywilejowanie w rozpuszczalnikach polarnych /co wynika także z przedstawionych powyżej danych w NMR dla roztworów β -AA w D₂O i CD₃OD/. Z dwóch możliwych izomerów rotacyjnych s-trans i s-cis w roztworach znacznie przeważa forma s-trans.

W chloroformie zaobserwowano zachodzącą izomeryzację trans-cis /E - Z/, której stan równowagi przesunięty jest całkowicie w stronę izomeru cis-s-cis /ZZ/. Na podstawie położenia i intensywności charakterystycznych pasm absorpcji w zakresie drgań rozciągających wiązań podwójnych β -aminoakroleinie przypisano konformację trans-s-trans /EE/. Warto zwrócić uwagę, że forma trans-s-trans /EE/ aldehydu β -aminoakrylowego jest najbardziej korzystna ze względów elektronowych i sterycznych, o czym świadczy także bardzo wysoka polarność tego układu.

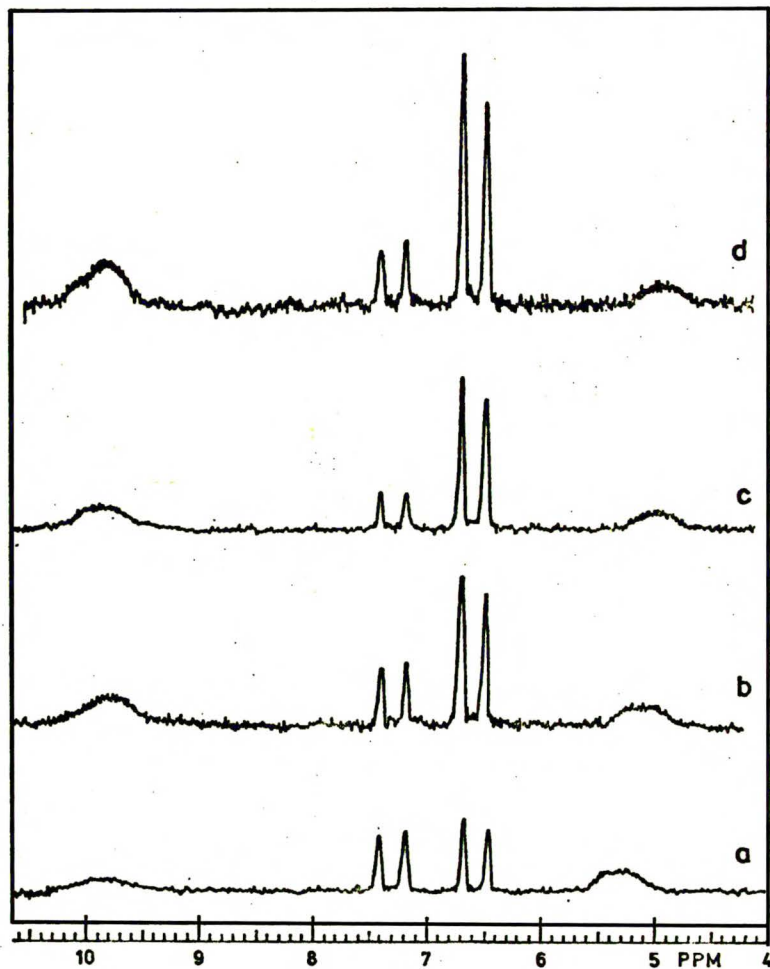
Przejdźmy teraz do ustalenia konfiguracji i konformacji związków 1-15, należących do grupy I badanych układów. W przeważającej większości badane α -alkiloenaminy istnieją w postaci krystalicznej i bardzo trudno rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych, co można wytłumaczyć dużą polarnością tych układów. Charakterystyczną cechą dotyczącą wszystkich badanych związków jest znacznie mniejsza szybkość ich izomeryzacji w środowiskach niepolarnych w porównaniu z obserwowaną szybkością przemian β -aminoakryloamidów, enaminali i enamionów.

W rozcieńczeniach stosowanych przy pomiarach NMR w większości przypadków po pewnym czasie ustala się w roztworze stan równowagi, przesunięty wyraźnie w stronę formy cis-s-cis /ZZ/ i odpowiadający zawartości około 20% izomeru trans /E/. Jedynie w przypadku dwóch związków przemiana konfiguracyjna przebiega bardzo szybko i jest całkowita. Są to 3-metylo-4-cykloheksyloamino-3-buten-2-on/^{5/} oraz 6-metylo-7-cykloheksyloamino-6-hepten-5-on/^{15/}. Można to wytłumaczyć efektem "przypory" wywołanym przez objętościowy podstawnik cykloheksylowy, stabilizującym "nierozciągniętą"

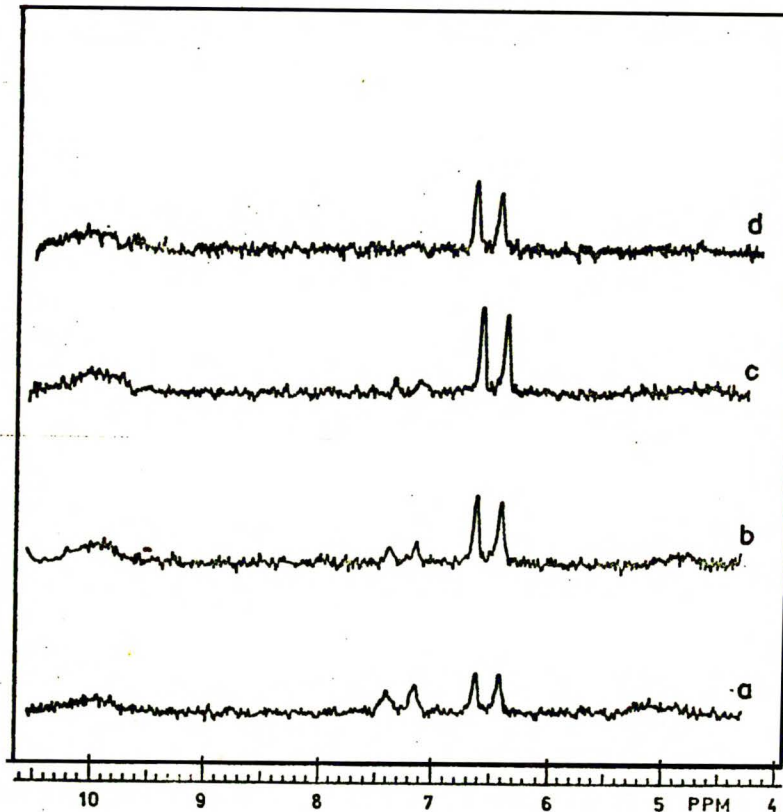
strukturę cis-s-cis /ZZ/ tych układów, a także niewątpliwym utrudnieniem tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych między cząsteczkami substancji rozpuszczonej, także spowodowanym dużą zawadą przestrzenną tego podstawnika. Najwyższą populację wyjściowego izomeru trans /E/ w mieszaninie równowagowej zaobserwowano dla związku 11 /5-etylo-6-izopropiloamino-5-heksen-4-on/ wynosiła ona 40%, a najniższą /poniżej 10%/ - dla związku 14 /6-metylo-7-tertbutyloamino-6-hepten-5-on/. Rys.3.2.1.1. oraz 3.2.1.2. przedstawiają widma NMR w CCl_4 układów 3 /3-metylo-4-izopropiloamino-3-buten-2-on/ oraz 15 /6-metylo-7-cykloheksyloamino-6-hepten-5-on/, rejestrowane aż do ustalenia się równowagi konfiguracyjno-konformacyjnej w roztworze.

Widmo NMR wykonane natychmiast po rozpuszczeniu substancji obrazuje chwilowy stan równowagi w mieszaninie izomerów trans /E/ i cis /Z/: w zakresie absorpcji protonów winylowych występują dwa dublety charakterystyczne dla protonu winylowego β konformacji wyjściowej i końcowej. Dublet leżący przy $\delta = 7.20-7.35$ ppm i mający stałą sprzężenia $J = 16\text{Hz}$ należy przypisać protonowi izomeru trans /E/, a dublet obserwowany w zakresie przesunięć chemicznych $\delta = 6.5-6.65\text{ppm}$ i o stałej sprzężenia $J = 12\text{Hz}$ - izomerowi cis /Z/. Jedynie w przypadku związków 5 oraz 15 /rys. 3.2.1.2./ sygnał pochodzący od konformera trans /E/ zanika zupełnie w wyniku przesunięcia położenia równowagi konfiguracyjnej całkowicie w stronę izomeru cis-s-cis /ZZ/. W pozostałych przypadkach ustalający się po zakończeniu przemiany stan równowagi przesunięty jest zdecydowanie, lecz niecałkowicie w stronę izomeru cis-s-cis /ZZ/, a średnia wielkość populacji tej struktury wynosi $\sim 80\%$ /rys.3.2.1.1./.

W rozpuszczalnikach polarnych /metanol, dioksan/ w mieszaninie równowagowej przeważa znacznie izomer trans /E/. Dodatkowych informacji dotyczących konfiguracji związków 1-15 dostarcza absorpcja w podczerwieni w zakresie drgań walencyjnych niezwiązanej grupy N-H. Rys.3.2.1.3. przedstawia widmo 6-metylo-7-metyloamino-6-hepten-5-onu /13/ w regionie $2850-3500\text{cm}^{-1}$, zarejestrowane w roztworze w CCl_4 o stężeniu substancji rzędu 10^{-3}mol/l . Natychmiast po przygotowaniu próbki obserwuje się bardzo silne pasmo $\nu_{\text{N-H}} = 3440\text{cm}^{-1}$, specyficzne dla drgania walencyjnego wolnej grupy N-H, brak jest natomiast absorpcji charakterystycznej dla związanej za pomocą wewnątrzcząsteczkowego wiązania



Rys.3.2.1.1. Widmo NMR związku 3 w CCl_4 , rejestrowane w zakresie protonów winylowych:
 a/ natychmiast po rozpuszczeniu, b/ po 15 min.,
 c/ po 40 min., d/ po 24 godz.



Rys.3.2.1.2. Widmo NMR związku 15, rejestrowane w zakresie protonów winylowych w CCl_4 :
 a/ 5 min. po rozpuszczeniu, b/ 10 min. po rozpuszczeniu,
 c/ po 18 min., d/ po 24 godz.

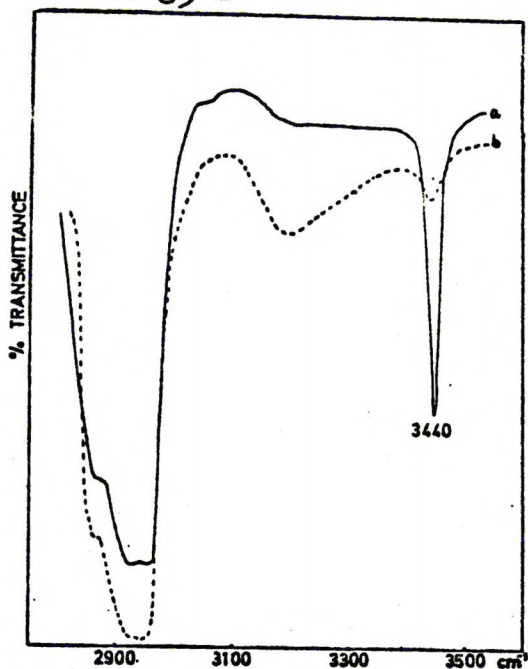
wodorowego grupy aminowej /szerokie pasmo w zakresie 3200-3350cm⁻¹/. Świadczy to łącznie z obserwacjami z widm NMR o tym, że układ $\overset{13}{\text{N}}$ istnieje w postaci izomeru trans /E/. Absorpcja $\nu_{\text{N-H}} = 3440\text{cm}^{-1}$ stopniowo zanika w czasie, a zamiast niej pojawia się szerokie pasmo z maksimum przy $\sim 3200\text{cm}^{-1}$, charakterystyczne dla związanej wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym grupy N-H. Wzrost intensywności tego pasma przy jednoczesnym zaniku absorpcji pochodzącej od wolnej grupy aminowej jest, w połączeniu z danymi NMR, wystarczającym dowodem na to, że obserwowana izomeryzacja przebiega od izomeru wyjściowego trans /E/ do końcowego cis-s-cis /ZZ/, oraz że w trakcie tej przemiany tworzy się wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.

Także w zakresie drgań rozciągających wiązań podwójnych obserwuje się odpowiednie zmiany położenia oraz intensywności "pasm I i II rodzaju winylogów amidowych" 44,46,66,67/.

Rys.3.2.1.4. przedstawia widmo IR związku $\overset{13}{\text{N}}$ /6-metylo-7-metyloamino-6-hepten-5-onu/ rejestrowane w C₂Cl₄ w zakresie drgań rozciągających wiązań podwójnych.

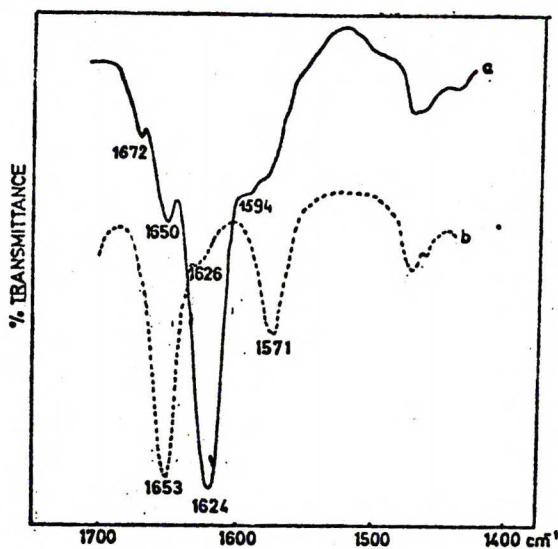
Zwróćmy uwagę, że zarejestrowany natychmiast po rozpuszczeniu pewien chwilowy stan w roztworze charakteryzuje się bardzo dużą intensywnością pasma $\nu_{\text{C=O}} = 1624\text{cm}^{-1}$ oraz bardzo niewielką intensywnością absorpcji $\nu_{\text{C=C}} = 1594\text{cm}^{-1}$ *. Położenie oraz względna intensywność tych pasm /bardzo duża dla drgania $\nu_{\text{C=O}}$ i bardzo niewielka dla drgania $\nu_{\text{C=C}}$ / świadczą o tym, że związek $\overset{13}{\text{N}}$ występuje w konformacji s-trans. Fakt, że oba wymienione pasma znikają w trakcie izomeryzacji każe przypuszczać, że odpowiadają one izomerowi trans /E/. Pojawiająca się równocześnie absorpcja $\nu_{\text{C=O}} : 1653\text{cm}^{-1}$ oraz $\nu_{\text{C=C}} : 1571\text{cm}^{-1}$ jest typowa dla rotameru cis-s-cis /ZZ/ ze względu na swoje położenie jak i intensywność.

* Przypomnijmy, że zgodnie z charakterystyką tych pasm^{44/} pasmo " $\nu_{\text{C=O}}$ " ma cechy pasma złożonego, w którym główny udział stanowi drganie rozciągające grupy karbonylowej, natomiast absorpcja " $\nu_{\text{C=C}}$ " odpowiada drganiu mieszanemu: $\nu_{\text{C=C}} + \delta_{\text{NH}}$. Wartość diagnostyczną posiada tylko pierwsze z wymienionych pasm.



Rys.3.2.1.3. Widmo IR związku 13 rejestrowane w CCl_4 w zakresie drgań walencyjnych wiązania N-H:

- a/ natychmiast po rozpuszczeniu,
- b/ po ustaleniu stanu równowagi.

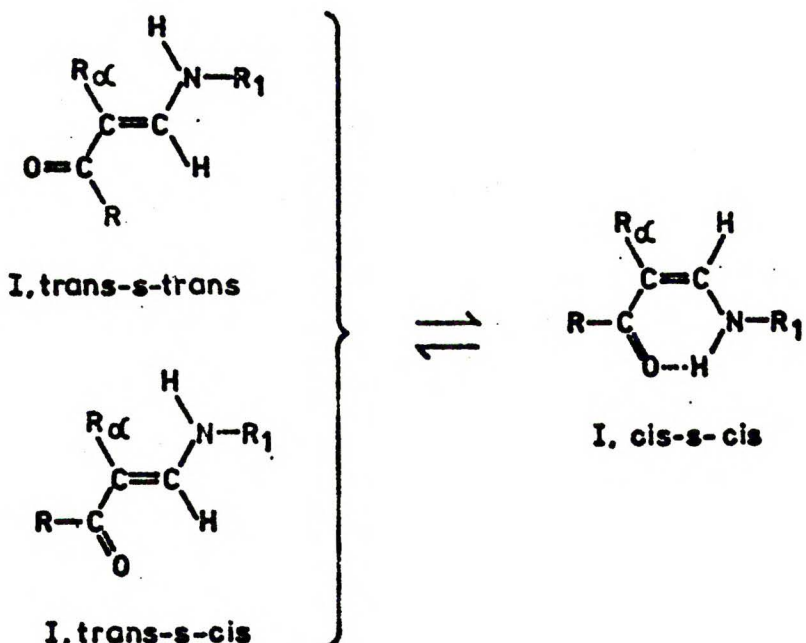


Rys.3.2.1.4. Widmo IR związku 13 rejestrowane w zakresie drgań rozciągających wiązań podwójnych:

- a/ natychmiast po rozpuszczeniu,
- b/ po osiągnięciu stanu równowagi.

O ile w zakresie $2850-3500\text{cm}^{-1}$ /stężenie rzędu 10^{-3} mol/l/ przemiana konfiguracyjna była praktycznie całkowita, o tyle przy wyższych stężeniach /rzędu 10^{-2} mol/l /, stosowanych przy pomiarze w rejonie $1750-1400\text{cm}^{-1}$ obserwuje się w widmie mieszaniny równowagowej szczątkową absorpcję $\nu_{\text{C=O}}$ przy 1626cm^{-1} /rys.3.2.1.4./, związaną z obecnością bardzo nieznacznej /sądząc z intensywności pasma/ domieszki wyjściowej struktury trans-s-trans /EE/. Zawartość tego izomeru wydaje się być jednak znacznie mniejsza niż w przypadkach roztworów badanych w NMR, co jest jeszcze jednym dowodem na bardzo dużą zależność populacji izomeru cis-s-cis /ZZ/ w mieszaninie równowagowej od stężenia roztworu.

Przypisując α -alkiloenaminonom strukturę trans-s-trans /EE/ należy zastanowić się, czy ze względu na różną wielkość podstawnika $R/R=\text{Me};t\text{-Bu}$ / bardziej uprzywilejowaną ze względów sterycznych nie byłaby w przypadku niektórych związków konformacja trans-s-cis /EZ/. Schemat izomeryzacji możliwych rotamerów związków 1-15 przedstawia się następująco:



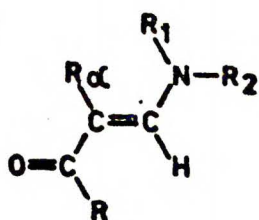
Jak pamiętamy /rozdział 2.1.1. oraz 2.2.2./, zwiększaniu rozmiarów podstawnika R towarzyszy wzrost populacji rotameru s-cis układu. W rozpatrywanym przypadku, zwłaszcza dla dużych grup alkilowych przyłączonych do karbonylowego atomu węgla należałoby oczekiwać, że badane związki mogą stanowić mieszaninę konformerów: trans-s-trans /EE/ i trans-s-cis /EZ/.

Zmniejszałoby to niewątpliwie wzajemne odpychanie się podstawnika R z protonem winylowym β . Absorpcji $\nu_{C=O}$ rotameru trans-s-cis /EZ/ należałoby oczekiwać w zakresie $1660-1670\text{cm}^{-1}$ 44,46,67/. I rzeczywiście, w widmach IR rejestrowanych w rejonie drgań rozciągających wiązań podwójnych, w większości omawianych związków obserwuje się niewielkie przegięcie pasma $\nu_{C=O}$ /trans-s-trans/, leżące około $1660-1670\text{cm}^{-1}$ i odpowiadające drganiu $\nu_{C=O}$ rotameru trans-s-cis /EZ/. Przegięcie to widoczne jest jedynie natychmiast po przygotowaniu próbki i w trakcie izomeryzacji gwałtownie zanika, a jego bardzo mała intensywność świadczy o nieznacznej domieszce formy trans-s-cis /EZ/ w roztworze.

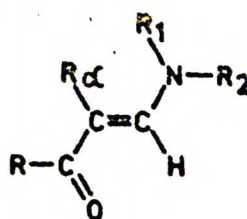
Wróćmy jeszcze do schematu izomeryzacji związków 1-15 i zauważmy, że w przypadku znacznych rozmiarów podstawnika R_{α} , należy spodziewać się wzajemnego odpychania między tą grupą alkilową a grupą β -N-monoalkiloaminową. Oddziaływania te zanikają tylko w izomerze cis-s-cis /ZZ/. Konformer trans-s-trans /EE/ może więc ulec niewielkiemu skręceniu wokół pojedynczego wiązania C/O/-C/ R_{α} /, zmniejszającemu naprężenie istniejące w cząsteczce. Powstający wówczas niepłaski izomer trans- "quasi-s-trans" /rozdział 2.1.1. oraz 2.2.2./ będzie wprawdzie korzystniejszy ze względów przestrzennych w porównaniu ze strukturą płaską, ale jednocześnie nastąpi w nim częściowa destabilizacja sprzężonego systemu elektronowego.

Określmy teraz konfigurację i konformację związków I-IX, należących do grupy II omawianych α -alkiloenaminonów.

W odróżnieniu od pochodnych α -alkilo- β -monoalkiloaminopodstawionych, związki I-IX są w przeważającej większości cieczeniami. Ze względu na brak protonu przy aminowym atomie azotu układy są trwałe konfiguracyjnie i konformacyjnie. W widmach NMR związków I-IX wykonanych w CCl_4 w zakresie protonów winylowych obserwuje się singlet protonu winylowego β w zakresie $\delta = 7.1-7.3\text{ppm}$, charakterystycznym dla sygnałów izomeru trans /E/. Teoretycznie cząsteczka β -N,N-dialkilopodstawionej pochodnej α -alkiloenaminonu może istnieć w konformacji s-trans lub/oraz s-cis:



II. trans-s-trans



II. trans-s-cis

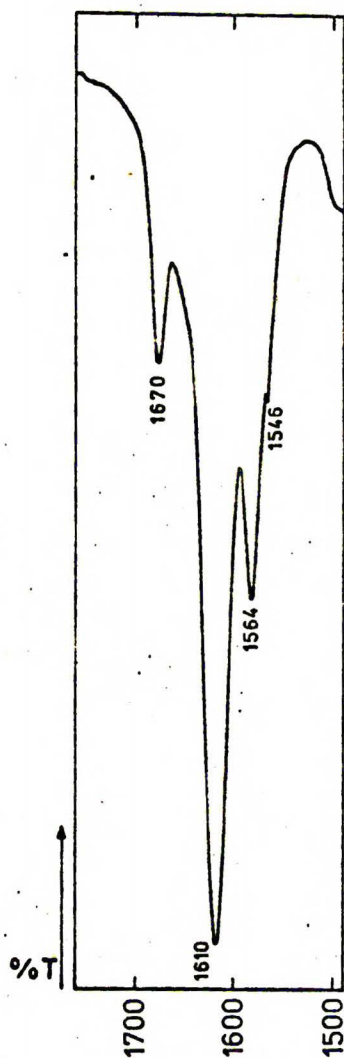
Zwróćmy uwagę, że obie konformacje charakteryzują się pewnym naprężeniem w cząsteczce spowodowanym wzajemnymi oddziaływaniami przestrzennymi podstawnika R z protonem winylowym β /dla s-trans/ lub dwóch grup alkilowych R i R_α /w rotamerze s-cis/. W obu możliwych izomerach rotacyjnych występują także silne wzajemne odpychania grupy N,N-dialkiloaminowej i podstawnika alkilowego R_α , będące niewątpliwie przyczyną dalszych dużych naprężeń w cząsteczce.

Widma IR wykonane w C_2Cl_4 w zakresie $1500-1800cm^{-1}$ zawierają we wszystkich badanych przypadkach 4 pasma o intensywnościach i położeniu charakterystycznym dla izomeru trans /E/. Odpowiadają one absorpcji dwóch izomerów rotacyjnych: s-trans i s-cis. Z porównania intensywności odpowiednich pasm wynika, że rotamer s-trans znajduje się w znacznej przewadze, a domieszka formy s-cis jest niewielka. Rys.3.2.1.5. ilustruje absorpcję w podczerwieni 4-metylo-5-dimetyloamino-4-penten-3-onu /IV/ w C_2Cl_4 . Pasma $1670cm^{-1}$ oraz $1610cm^{-1}$ są specyficzne dla drgania $\nu_{C=O}$ odpowiednio izomerów trans-s-cis /EZ/ oraz trans-s-trans /EE/, natomiast pasma przy $1564cm^{-1}$ i $1546cm^{-1}$ należy przypisać drganiu $\nu_{C=C}$ rotamerów trans-s-trans /EE/ i trans-s-cis /EZ/.

Parametry absorpcji w podczerwieni związków grupy I i II zamieszczono w Tabeli 3.2.1.4.

3.2.2. Absorpcja w nadfiolecie α -alkiloenaminonów.

Pomiary absorpcji w nadfiolecie badanych związków przeprowadzono w cykloheksanie, dioksanie i metanolu, stosując stężenia rzędu 10^{-5} mol/l. Rejestrację prowadzono w sposób ciągły



Rys.3.2.1.5. Widmo IR związku IV w C_2Cl_4 .

od chwili natychmiast po rozpuszczeniu substancji aż do ustalenia się równowagi konfiguracyjno-konformacyjnej /stałość parametrów spektralnych λ_{max} i ϵ /. Maksimum pasma absorpcji wyznaczano metodą różniczkowania, współczynniki ekstynkcji obliczano tylko dla mieszanin równowagowych.

Parametry absorpcji w nadfiolecie badanych układów przedstawiono w Tabeli 3.2.2.1.

TABELA 3.2.1.4.

Liczby falowe charakterystycznych pasm w podczerwieni α -alkilo- β -monoalkiloenaminonów oraz α -alkilo- β -dialkiloaminoenaminonów.

Ir	a/ ν N-H /cm ⁻¹ /	b/ ν _{C=O/cm⁻¹/}		b/ ν _{C=C /cm⁻¹/}			
		trans	cis	trans	cis		
		s-cis	s-trans	s-cis	s-trans	s-cis	s-cis
	3446	1674	1625	1644	d	-	1579
	3430	1673	1622	1654	d	-	1572
	3426	1670	1618	1648	d	-	1576
	e	e	e	1647	e	-	1572
	3420	-	1618	1648	d	-	1570
	3436	1672	1624	1650	d	-	1572
	3430	1676	1624	1652	d	-	1571
	3440	1673	1627	1654	d	-	1572
	3445	1666	1620	1645	d	-	1568
	3430	1667	1620	1646	1585	-	1568
	3435	1668	1618	1649	d	-	1570
	3429	1666	1619	1642	d	-	1568
	3440	1672	1624	1653	1594	-	1571
	e	e	e	1645	e	-	1572
	3420	1670	1626	1648	1582	-	1571
		1670	1609		1576	1565	
		1666	1604		1574	1558	
		1661	1600		1565	1559 ^{c/}	
		1670	1610		1564	1546	
		1664	1608		1560	1544 ^{c/}	
		1668	1609		1570	1560 ^{c/}	
		1662	1606		1566	1560 ^{c/}	
		1658	1601		1564	1542	
		1653	1596		1543	1535 ^{c/}	

a/ w CCl₄ grubość kiuwety 5cm, stężenie 0.002mol/l,

b/ w C₂Cl₄, grubość kiuwety 1mm, stężenie 0.02mol/l,

c/ przegięcie na pasmie ν _{C=C /trans-s-trans/},

d/ pasmo niewidoczne wskutek bardzo silnej absorpcji ν _{C=C} formy cis-s-cis,

f/ wskutek bardzo szybkiej izomeryzacji obserwowany tylko izomer cis-s-cis.

Parametry absorpcji w nadfiolecie α -alkilo- β -monoalkiloamino- i α -alkilo- β -dialkiloamino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych.

Nr	CYKLOHEKSAN						ZZ		DIOKSAN						ZZ		METANOL		
	trans-s-trans			cis-s-cis			$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	trans-s-trans			cis-s-cis			$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	mieszana równoważona		
	$\lambda/\mu\text{m}$	ν/cm^{-1}	ϵ	$\lambda/\mu\text{m}$	ν/cm^{-1}	ϵ	/ μm	/ cm^{-1}	$\lambda/\mu\text{m}$	ν/cm^{-1}	ϵ	$\lambda/\mu\text{m}$	ν/cm^{-1}	ϵ	/ μm	/ cm^{-1}	$\lambda/\mu\text{m}$	ν/cm^{-1}	ϵ
β -AA ^a	252	39683	-	287	34843	11600	35	-4840	261	38314	24200	295 ^a / _c	33898 ^a / _c	a	34 ^d	-4416 ^d	272	36765	21400
1	279 ^b	35842 ^b	-	310	32258	11900	31	-3584	283	35336	23800	283	35336 ^c	c	0	0	296	33784	21400
2	277	36101	-	312	32051	12100	35	-4050	283	35336	24400	283 ^c	35336 ^c	c	0	0	298	33557	30500
3	278	35971	-	311	32154	12800	33	-3817	283	35336	26500	286 ^a	34965 ^a	a	3 ^d	-371 ^d	298	33557	29700
4	279 ^b	35842 ^b	-	308	32468	11200	29	-3374	286	34965	16600	286 ^c	34965 ^c	c	0	0	299	33445	23600
5	277	36101	-	316	31646	9700	39	-4455	284	35211	27400	315 ^a	31746 ^a	a	31 ^d	-3465 ^d	299	33445	30200
6	277	36101	-	310	32258	12000	33	-3843	285	35088	19500	265 ^c	35088 ^c	c	0	0	297	33670	25300
7	275	36364	-	314	31847	12100	39	-4517	284	35211	19700	284 ^c	35211 ^c	c	0	0	297	33670	26700
8	277	36101	-	312	32051	11700	35	-4050	284	35211	21500	313 ^a	31949 ^a	a	29 ^d	-3262 ^d	299	33445	26550
9	278	35971	-	313	31949	10700	35	-4022	286 ^a	34965 ^a	a	320 ^a	31250 ^a	a	34 ^d	-3715 ^d	299	33445	21800
10	277	36101	-	313	31949	11300	36	-4152	286	34965	21300	312 ^a	32051 ^a	a	26 ^d	-2914 ^d	299	33445	24900
11	281	35587	-	314	31847	8450	33	-3740	287 ^a	34843 ^a	a	315 ^a	31746 ^a	a	28 ^d	-3097 ^d	299	33445	16500
12	281	35587	-	314	31847	9850	33	-3740	288 ^a	34722 ^a	a	315 ^a	31746 ^a	a	27 ^d	-2976 ^d	301	33223	21800
13	277	36101	-	312	32051	12200	35	-4050	285	35088	20200	285 ^c	35088 ^c	c	0	0	299	33557	20200
14	278	35971	-	315	31746	11600	37	-4225	286 ^a	34965 ^a	a	319 ^a	31348 ^a	a	33 ^d	-3617 ^d	299	33445	22600
15	278	35971	-	315	31746	13300	37	-4225	288 ^a	34722 ^a	a	313 ^a	31949 ^a	a	25 ^d	-2773 ^d	300	33333	26300
I	286	34965	20400						292	34247	21600						304	32695	26100
II	287	34843	23400						292	34247	25100						304	32895	26700
III	288	34722	26500						294	34014	23100						306	32680	27400
IV	288	34722	20600						295	33898	22800						304	32895	26000
V	288	34722	21500						293	34130	24000						305	32787	30800
VI	288	34722	17800						294	34014	19800						304	32895	37900
VII	287	34843	18000						292	34247	24000						303	33003	22700
VIII	287	34843	21000						292	34247	21600						303	33003	25200
IX	287	34843	21900						293	34130	22800						304	32895	25600

a/ ustalona równowaga izomerów: trans-s-trans /EE/ i cis-s-cis /ZZ/; niemożliwe obliczenie wartości współczynnika ekstynkcji,

b/ wartość zawyżona wskutek bardzo szybkiej izomeryzacji,

c/ położenie pasma nie ulega zmianie; o bardzo powolnej i nieznacznej izomeryzacji świadczy niewielkie zmniejszenie jego intensywności,

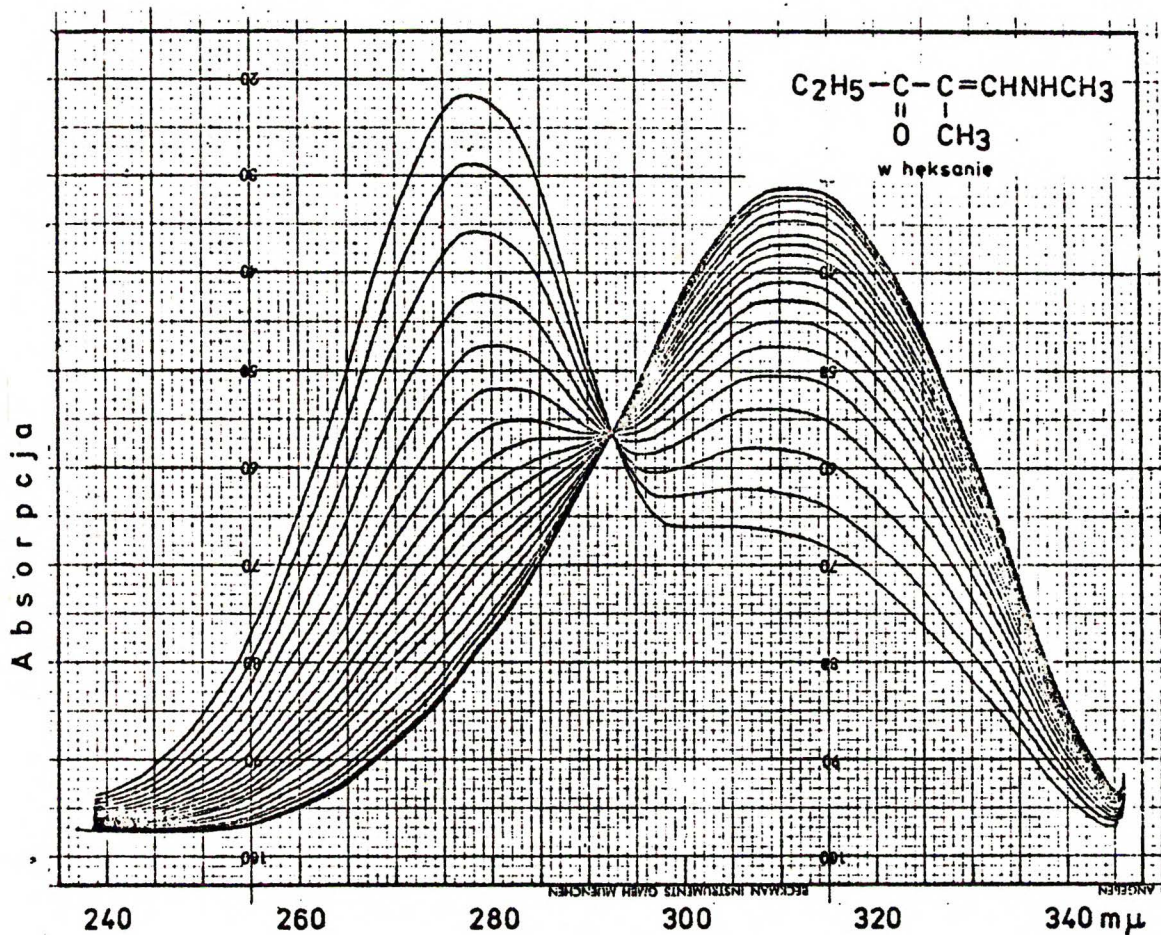
d/ wartość заниżona wskutek a/,

e/ dane dla β -aminoakroleiny.

Jak już wspomniano przy okazji określania budowy przestrzennej badanych związków, ich przemiana konfiguracyjna trans-cis /E)-(Z)/obserwowana w rozpuszczalnikach niepolarnych zachodzi znacznie wolniej niż w przypadku β -aminoakryloamidów, enaminali i enamionów. Dotyczy to także roztworów o stężeniach stosowanych w nadfiolecie, a więc rzędu 10^{-4} - 10^{-5} mol/l. Całkowita izomeryzacja konfiguracyjno-konformacyjna β -monoalkiloaminoakryloamidów w cykloheksanie zachodziła w ciągu kilkadziesiąt minut, podczas gdy w przypadku α -alkiloenamionów trwa ona przeciętnie kilka godzin, a np. dla 4-metylo-6-metyloamino-4-penten-3-onu /6/ zakończenie przemiany i zanik absorpcji izomeru trans /E/ osiągany jest dopiero po 3 dniach. Bardzo wyraźna jest także zależność szybkości izomeryzacji od stężenia roztworu. W roztworze cykloheksanowym 6-metylo-7-cykloheksyloamino-6-hepten-3-onu /15/ o stężeniu rzędu 10^{-4} mol/l, po 18 godz. istnieje jeszcze dość znaczna ilość izomeru trans /E/, podczas gdy dla stężenia 10^{-5} mol/l równowaga konfiguracyjno-konformacyjna przesunięta jest całkowicie w stronę konformacji cis-s-cis /ZZ/ już po 3 godz. Jedynie w przypadku związków: 1/3-metylo-4-metyloamino-3-buten-2-on/ oraz 4/3-metylo-4-tertbutyloamino-3-buten-2-on/ natychmiast po rozpuszczeniu obserwuje się już mieszaninę dwóch izomerów: trans /E/ oraz cis /Z/, z przeważającą jeszcze populacją struktury wyjściowej.

Widma w nadfiolecie ilustrujące izomeryzację w cykloheksanie związków 6 oraz 13 zaprezentowano na rys. 3.2.2.1. oraz 3.2.2.2. Niezwykle powolna izomeryzacja zachodzi także w dioksanie; po kilku dniach obserwuje się jeszcze powolne zmiany położenia i intensywności pasm absorpcji $\tilde{\nu} \rightarrow \tilde{\nu}^*$. Po zakończeniu przemiany w mieszaninie równowagowej we wszystkich badanych przypadkach widoczne są dwa oddzielne pasma, odpowiadające izomerom trans /E/ i cis /Z/.

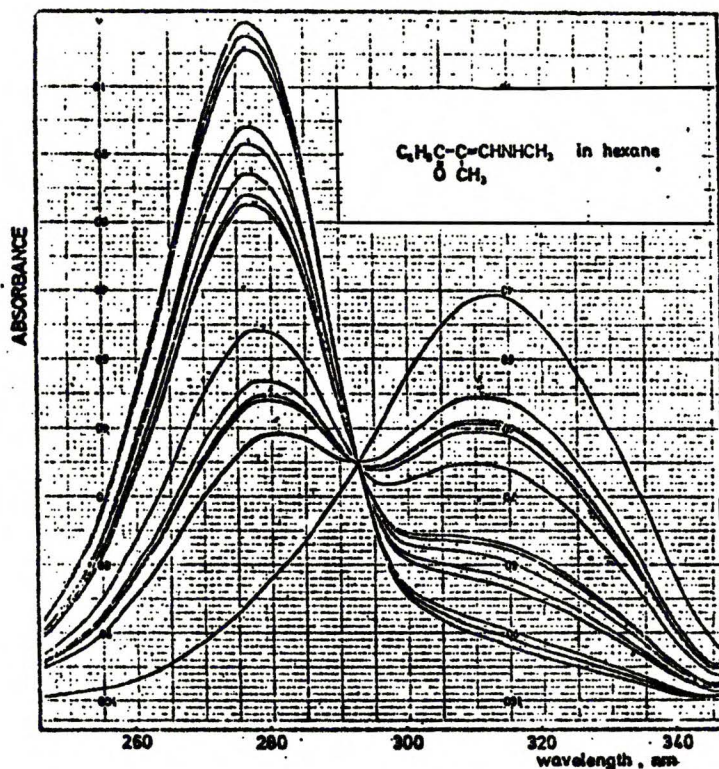
Rys.3.2.2.3. przedstawia widmo w nadfiolecie dioksanowego roztworu związku 14; ostatnia krzywa została zarejestrowana po 24 godzinach.



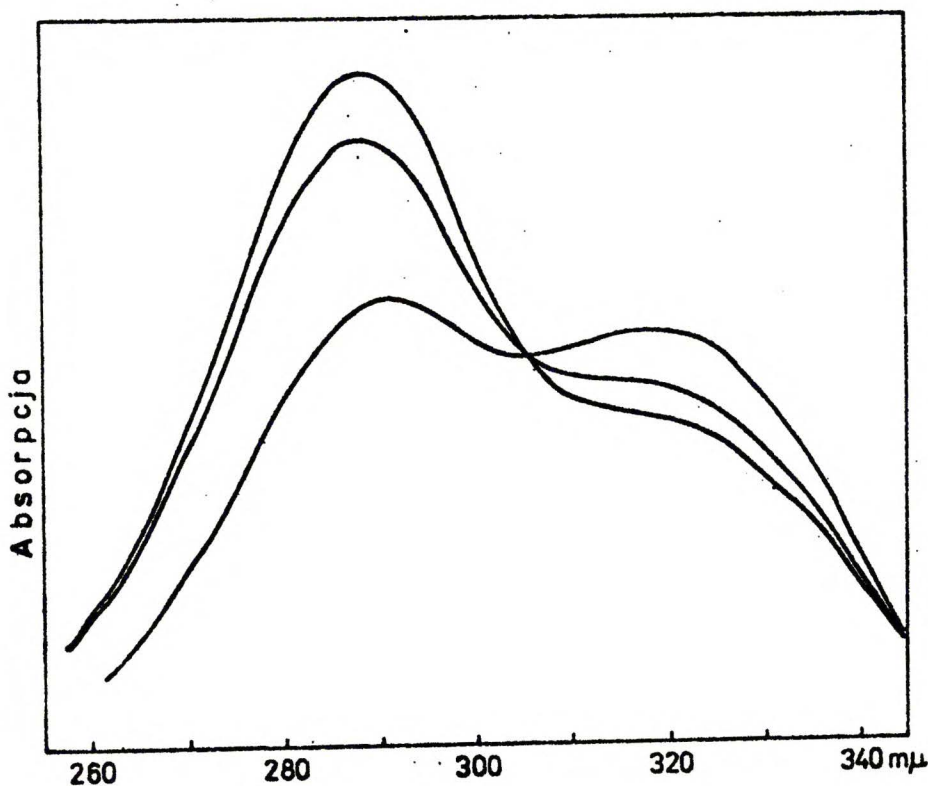
Rys. 3.2.2.1. Zmiany czasowe w widmie w nadfiolecie 4-metylo-5-metyloamino-4-penten-3-onu /6/ w cykloheksanie. Przemiana rejestrowana w ciągu 2 godzin.

W metanolu nie obserwuje się praktycznie żadnych zmian w widmie, co świadczy o natychmiastowym ustaleniu się w roztworze równowagi dwóch izomerów. Ze względu na położenie maksimum absorpcji, jak i na intensywność pasma należy spodziewać się, że stan równowagi w metanolu będzie prawie całkowicie przesunięty w stronę struktury trans-s-trans /EE/. Potwierdza to także obserwowany w NMR fakt, że w roztworach polarnych w mieszaninie równowagowej znacznie większa jest populacja izomeru wyjściowego.

Przebieg przemian konfiguracyjno-konformacyjnych w środowiskach polarnych, charakteryzujący się dużym /w przypadku dioksanu/ lub prawie wyłącznym /dla metanolu/ udziałem populacji trans /E/ w mieszaninie równowagowej jest odzwierciedleniem



Rys. 3.2.2.2. Zmiany czasowe w widmie w nadfiolecie 6-metylo-7-metyloamino-6-hepten-5-onu /13/ w cykloheksanie. Przemiana rejestrowana w ciągu 3 godzin.



Rys.3.2.2.3. Zmiany czasowe w widmie w nadfiolecie 6-metylo-7-tertbutyloamino-6-hepten-5-onu /14/ w dioksanie. Rejestracje prowadzono w ciągu 24 godzin.

różnego stopnia solwatacji przez wymienione rozpuszczalniki grupy karbonylowej oraz aminowego atomu wodoru cząsteczki α -alkiloenaminonu.

W rozpuszczalniku niepolarnym mającym bardzo słabe właściwości solwatacyjne /jak np. cykloheksan/, przebieg izomeryzacji zależy od stężenia związku w roztworze oraz od jego budowy przestrzennej. Zamknięcie chelatowego pierścienia formy cis-s-cis /ZZ/ zmniejsza naprężenie w cząsteczce, wywołane oddziaływaniami sterycznymi podstawnika alkilowego w pozycji α z innymi fragmentami molekuly. Należy zdawać sobie jednak sprawę z faktu, że izomer cis-s-cis /ZZ/ nie musi mieć struktury płaskiej. Przykładem niech będzie tutaj 5-etylo-6-metyloamino-5-heksen-4-on /9/, którego konformacja cis-s-cis /ZZ/ jest skrzyta o około 31° 3/.

Na zakończenie należy jeszcze raz podkreślić, że nieznaczne odkształcenie od struktury płaskiej spodziewane dla związków o dużych podstawnikach alkilowych R i R_α , a także niewielka domieszka formy trans-s-cis /EZ/ w układzie wyjściowym nie wpływają w znaczący sposób na energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ / π, π^* /. Potwierdzono to na drodze zbadania absorpcji przygotowanych specjalnie mieszanin izomerów o podobnych właściwościach spektralnych. Mniejsza od 30% domieszka konformeru s-cis /mającego niższą wartość λ_{\max} / praktycznie nie wpływa na maksimum absorpcji pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ 3/.

3.2.3. Efekty spektralne obserwowane w widmach w nadfiolecie α -alkiloenaminonów.

Dyskusja otrzymanych rezultatów przeprowadzona została dla roztworów cykloheksanowych, co pozwoli wyeliminować wpływ na energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ / π, π^* / specyficznych oddziaływań rozpuszczalnikowych.

Zmiana absorpcji elektronowej obserwowana w widmie w nadfiolecie badanych α -alkiloenaminonów, jest konsekwencją przemiany konfiguracyjno-konformacyjnej tych układów, zachodzącej w rozpuszczalniku niepolarnym: trans-s-trans \rightleftharpoons cis-s-cis / (EE) \rightleftharpoons (ZZ)/. Siłą napędową izomeryzacji jest, jak już wielo-

krotnie wspomiano, tworzenie się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

Struktura izomeru wyjściowego i końcowego oraz fakt powstawania H-bond intra zostały szczegółowo omówione w poprzednim rozdziale.

Całkowity inkrement charakterystyczny dla obserwowanej izomeryzacji można wyrazić, zgodnie z założoną zasadą addytywności efektów strukturalnych, w postaci następującej sumy:

$$\Delta\lambda_{\text{trans-s-trans}}^{\text{cis-s-cis}} = \Delta\lambda_{\text{EE}}^{\text{ZZ}} = \Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} + \Delta\lambda_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} + \Delta\lambda_{\text{H-bond intra}}$$

$$(\Delta\nu_{\text{trans-s-trans}}^{\text{cis-s-cis}} = \Delta\nu_{\text{EE}}^{\text{ZZ}} = \Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}} + \Delta\nu_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} + \Delta\nu_{\text{H-bond intra}})$$

Na obserwowane przesunięcie pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ składają się więc trzy różne inkreментy strukturalne:

- czynnik opisujący zmianę konfiguracji : $\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} (\Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}})$,

- czynnik związany z przemianą konformacyjną:

$$\Delta\lambda_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} (\Delta\nu_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}})$$

- czynnik charakteryzujący wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} (\Delta\nu_{\text{H-bond intra}})$$

Sumaryczny efekt opisujący izomeryzację konfiguracyjno-konformacyjną związków 1-15 zawiera się w granicach:

$$\Delta\lambda_{\text{EE}}^{\text{ZZ}} = 29+39\text{m}\mu \quad / \Delta\nu_{\text{EE}}^{\text{ZZ}} = -3374+ -4517\text{cm}^{-1} / \text{ /Tabela 3.2.2.1/}$$

Rozseparowania poszczególnych efektów, a następnie ich oszacowania można dokonać, opierając się na systemie inkrementów wyprowadzonym dla α -niepodstawionych enaminali i enamionów^{3/}. Jak pamiętamy /rodzdział 2.2.5./, zmiana konfiguracji trans-cis / (E) - (Z) / enaminali i enamionów nie wywołuje przesunięcia pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$, bądź jest przyczyną nieznacznego tylko efektu hypsochromowego: $\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} = 0+ -7\text{m}\mu \quad / \Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}} = 0+ +1133\text{cm}^{-1} /$. W związku z tym można uważać, że na obserwowane położenie maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ znaczący wpływ wywierają tylko dwa czynniki strukturalne: zmiana konformacji s-trans-s-cis oraz wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Wielkość spektralnego efektu konformacyjnego można wyznaczyć w sposób pośredni, opisany wcześniej dla β -aminoakryloamidów.

Zastosujemy procedurę szacowania inkrementu charakteryzującego wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, opartą na założeniu równości efektów spektralnych wewnątrz- i międzycząsteczkowego wiązania wodorowego dla związku w określonej konformacji. Tak jak w przypadku β -aminoakryloamidów, wpływ H-bond inter na widmo w nadfiolecie można ocenić na podstawie porównania absorpcji izomeru trans-s-trans /EE/ w cykloheksanie i metanolu:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond inter}} = \lambda_{\text{max}}^{\text{EE}} / \text{CH}_3\text{OH} / - \lambda_{\text{max}}^{\text{EE}} / \text{C}_6\text{H}_{12} /$$

2/

$$(\Delta\nu_{\text{H-bond inter}} = \nu_{\pi\rightarrow\pi^*}^{\text{EE}} / \text{CH}_3\text{OH} / - \nu_{\pi\rightarrow\pi^*}^{\text{EE}} / \text{C}_6\text{H}_{12} /).$$

Oszacowany dla związków 1-15 efekt spektralny międzycząsteczkowego wiązania wodorowego zawiera się w granicach:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond inter}} = 17+22 \text{ m}\mu / \Delta\nu_{\text{H-bond inter}} = -1948+ -2694\text{cm}^{-1} /.$$

Inkrement konformacyjny wyznaczyć możemy teraz z równania:

$$\Delta\lambda_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = \Delta\lambda_{\text{EE}}^{\text{ZZ}} - \Delta\lambda_{\text{H-bond inter}}$$

3/

$$(\Delta\nu_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = \Delta\nu_{\text{EE}}^{\text{ZZ}} - \Delta\nu_{\text{H-bond inter}}).$$

i otrzymujemy stąd następującą wielkość efektu spektralnego przemiany konformacyjnej:

$$\Delta\lambda_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = 13+ 19\text{m}\mu / \Delta\nu_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = -1376+ -1823\text{cm}^{-1} /.$$

Zwróćmy uwagę, że oszacowana w sposób pośredni wartość inkrementu konformacyjnego $\Delta\lambda_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} / \Delta\nu_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}}$ dla α -alkiloenaminonów jest mniejsza od analogicznej wartości otrzymanej dla enaminali i enamionów^{3/} $\Delta\lambda_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = 18+27\text{m}\mu$, $\Delta\nu_{\text{s-trans}}^{\text{s-cis}} = -2650+ -3850\text{cm}^{-1} /$. Może to być specyficzną właściwością badanych związków, które w odróżnieniu od niepodstawionych w pozycji enamionów charakteryzują się przecięż znacznym naprężeniem w cząsteczce. Jeżeli wzajemne odpy-

chania podstawnika alkilowego R_{α} z grupą aminową w pozycji β wymuszają skrócenie wiązań podwójnych C=O i C=C względem siebie, oraz jeżeli konformer cis-s-cis /ZZ/ także ma w wyniku naprężeń w cząsteczce strukturę niepłaską to zrozumiałe jest, że całkowity efekt spektralny przemiany konfiguracyjno-konformacyjnej trans-"quasi-s-trans"-cis-s-cis /niepłaski/ musi mieć niższą wartość niż dla układów płaskich. Oszacowana w sposób pośredni dla α -alkiloenaminonów wielkość inkrementu opisującego wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pozostaje w znakomitej zgodności z rezultatami otrzymanymi dla enaminali i enaminonów^{3/} oraz β -aminoakryloamidów. Przypomnijmy, że dla enaminali i enaminonów udział H-bond intra w całkowitej energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ wynosi: $\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} \cong 20\mu/\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} \cong -2300\text{cm}^{-1}/$, a dla β -aminoakryloamidów: $\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} \cong 18\mu/\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} \cong -2355\text{cm}^{-1}/$.

Fakt otrzymania bardzo bliskich wartości na drodze szacowania efektu strukturalnego różniących się grup związków metodą pośrednią świadczyć może o niewielkiej "czułości" wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego na ewentualne niewielkie skrócenie obejmujące fragment winylowy układu.

Oceńmy teraz wpływ podstawienia alkilowego pozycji α na położenie pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ badanych związków. Najwygodniej będzie przeprowadzić tę ocenę dla trwałych konfiguracyjnie i konformacyjnie w rozpuszczalnikach niepolarnych izomerów cis-s-cis /ZZ/.

Maksimum absorpcji w cykloheksanie α -niepodstawionych enaminketonów cis-s-cis /ZZ/ wyznaczone jako średnia dla serii związków wynosi: $\Delta\lambda_{\text{max}}^{\text{ZZ}} = 300\mu (\nu_{\pi \rightarrow \pi^*}^{\text{ZZ}} = 33333\text{cm}^{-1})$ ^{3/}. Wprowadzenie podstawnika alkilowego w pozycję α wywołuje przesunięcie pasma absorpcji związków 1-15 od 8 do 16 μ /-870+ -1690 cm^{-1} /. Wielkość inkrementu podstawienia α -alkilowego, wyznaczona jako średnia dla wszystkich badanych związków wynosi $\Delta\lambda_{R_{\alpha}}^{\text{ZZ}} = 13\mu (\Delta\nu_{R_{\alpha}}^{\text{ZZ}} = -1380\text{cm}^{-1})$.

Efekt spektralny związany z podstawnikiem alkilowym α , zaproponowany w systemie Woodwarda-Fieserów wynosi 10 μ , natomiast Dąbrowski i Kamińska-Trela oszacowali wielkość tego czynnika strukturalnego jako równą 16 μ /co odpowiada -3222 cm^{-1} dla enaminketonu ZZ/. Wydaje się jednak, że

wartość ta jest w nieuzasadniony sposób zawyżona, co można wytłumaczyć faktem, że wyznaczono ją tylko dla 3 związków typu α -alkiloenaminonów.

3.2.4. Efekt solwatochromowy α -alkilo- β -amino- α , β -nie-nasyconych związków karbonylowych.

Efekty solwatochromowe: $\Delta\lambda_{C_6H_{12}}^{MeOH}$ ($\Delta\nu_{C_6H_{12}}^{MeOH}$) oraz $\Delta\lambda_{C_6H_{12}}^{diok.}$ ($\Delta\nu_{C_6H_{12}}^{diok.}$) oszacowano na drodze porównania absorpcji tych samych izomerów konfiguracyjno-konformacyjnych w odpowiednich rozpuszczalnikach. Wielkości inkrementów rozpuszczalnikowych zamieszczono w Tabeli 3.2.2.2.

Tabela 3.2.2.2.

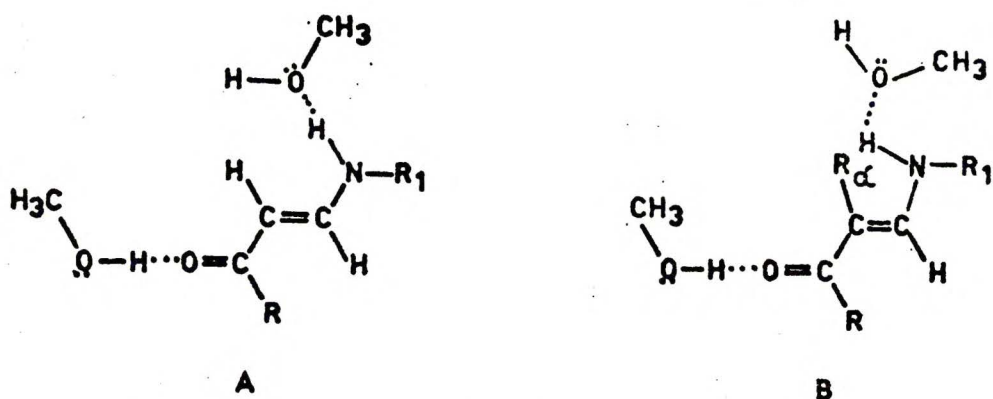
Inkrementy rozpuszczalnikowe α -alkilo- β -monoalkiloamino- oraz α -alkilo- β -dialkiloaminoenonów.

izomer	$\Delta\lambda_{C_6H_{12}}^{MeOH}$ /mp/	$\Delta\nu_{C_6H_{12}}^{MeOH}$ /cm ⁻¹ /	$\Delta\lambda_{C_6H_{12}}^{diok.}$ /mp/	$\Delta\nu_{C_6H_{12}}^{diok.}$ /cm ⁻¹ /
trans-s-trans /EE/				
N-monoalkilo- podstawiony	17 + 22	-1948+ -2694	4+9	-506+ -1249
N,N-dialkilo- podstawiony	16 + 18	-1827+ -1948	5+7	-529+ -824

Ze względu na to, że w metanolu populacja formy cis-s-cis /ZZ/ jest bardzo mała i wobec tego nie wpływa ona praktycznie na absorpcję $\pi \rightarrow \pi^*$, a w dioksanie w mieszaninie równowagowej we wszystkich badanych przypadkach istnieją w porównywalnych ilościach oba izomery: trans /E/ oraz cis /Z/, wielkość efektu solwatochromowego można było oszacować tylko dla jednej konformacji, a mianowicie trans-s-trans /EE/.

Podobnie jak w przypadku β -alkiloaminoakryloamidów, o wiele większy efekt solwatochromowy zaobserwowano w metanolu niż w dioksanie, i to zarówno dla N-monoalkilowych, jak i N,N-dialkilo- pochodnych α -alkiloenaminonów. Wynika to ze znacznie większej polarności alkoholu niż eteru oraz z faktu, że posiada on silnie amfoteryczny charakter umożliwiający solwatację zarówno karbonylowego atomu tlenu, jak i aminowego

atomu azotu. Nieco wyższą wielkość przesunięcia rozpuszczalnikowego otrzymaną dla związków I-IX w porównaniu z β -N,N-dialkiloaminopodstawionymi akryloamidami należy tłumaczyć swobodniejszym dostępem obu rozpuszczalników do "rozciągniętej" struktury s-trans niż s-cis. Z kolei zmniejszenie wartości inkrementu solwatochromowego dla N-monoalkilopodstawionych α -enamionów względem odpowiednich akryloamidów jest konsekwencją utrudnionego dostępu cząsteczek rozpuszczalnika polarnego do aminowego atomu wodorowego /układ B/:



/układ B celowo zniekształcono nieznacznie we fragmencie winylowym, aby zilustrować zatkoczenie przestrzenne wywołane przez podstawnik α -alkilowy i grupę β -monoalkiloaminową/.

4. WYZNACZANIE PARAMETRÓW WIDM ELEKTRONOWYCH ENAMINALI, ENAMINONÓW ORAZ ENAMINOAMIDÓW PÓLEMPIRYCZNĄ METODĄ CNDO/S.

Widmo w nadfiolecie jest bogatym źródłem informacji o budowie molekuly oraz o systemie jej poziomów energetycznych. Wśród podstawowych zastosowań spektroskopii elektronowej ważne miejsce zajmują korelacje empiryczne między absorpcją elektronową a budową cząsteczki, które mogą być uzupełnione także rezultatami obliczeń parametrów spektralnych. Korelacje te związane są z wykorzystywaniem pewnych analogii charakterystycznych dla danej molekuly i, wobec nie wnikania w naturę oraz pochodzenie parametrów jej widma w nadfiolecie, są niewystarczające dla wyjaśnienia struktury elektronowej układu. Mimo jednak, że metody półempiryczne nie zawsze zapewniają niezbędną dokładność obliczeń, to ich wartość poznawcza jest dostatecznie wysoka, aby znalazły one szerokie zastosowanie.

Mogą być one z powodzeniem stosowane do wyznaczenia, interpretacji i przewidywania widm elektronowych związków organicznych*. Dokładność obliczeń jest wystarczająca dla jakościowego, a w niektórych przypadkach także ilościowego rozwiązania problemów spektroskopowych /rozdział 1.5./.

Do wyznaczania parametrów widm elektronowych sprzężonych układów organicznych najszerzej wykorzystuje się obecnie półempiryczną metodę CNDO/S.

Celem zastosowania w niniejszej pracy metody CNDO/S było wyznaczenie na drodze półempirycznych obliczeń kwantowo-mechanicznych wartości inkrementów spektralnych, związanych ze zmianą strukturalną w obrębie tej samej cząsteczki, a następnie korelacja otrzymanych rezultatów z danymi doświadczalnymi.

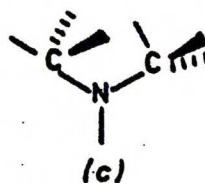
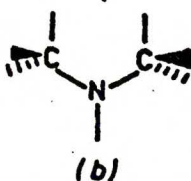
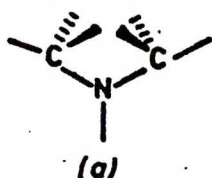
Metodę CNDO/S zastosowano do obliczenia wartości energii niższych energetycznie przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$, uwzględniając w procedurze oddziaływania konfiguracji /CI/ 30 najniższych energetycznie, pojedynczo wzbudzonych konfiguracji. Obliczenia przeprowadzone dla czterech możliwych teoretycznie izomerów β -aminoakroleiny przy CI uwzględniającej 60 pojedynczo wzbudzonych konfiguracji dały oczekiwane obniżenie energii wszystkich stanów, zarówno π, π^* jak i n, π^* /maksymalne zmniejszenie energii przejść było niższe niż 2000cm^{-1} , przy zachowaniu tej samej symetrii przejść. Ze względu na to, że otrzymane przy procedurze CI uwzględniającej 30 oraz 60 konfiguracji wartości różnic energii przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_n/\pi, \pi^*$ i $S_0 \rightarrow S_n/n, \pi^*$ były rzędu błędu metody /około 2000cm^{-1} /, obliczenia prowadzono dalej dla 30 pojedynczo wzbudzonych konfiguracji. Parametry absorpcji

*

Interpretacja parametrów spektralnych otrzymanych za pomocą obliczeń półempirycznych możliwa jest w ramach przyjętego sposobu kalibracji stosowanej metody obliczeniowej. Wynika to z faktu, że parametryzacja metody przeprowadzona jest na podstawie pewnego zestawu widm określonej grupy związków i służy następnie jako uogólnienie dla rozszerzonej klasy układów.

elektronowej β -aminoakroleiny przy procedurach CI, uwzględniających 30 i 60 najniższych energetycznie, pojedynczo wzbudzonych konfiguracji zamieszczono w Tabeli 5.1. /rozdział 5 - Uzupełnienia/.

Do obliczeń stosowano geometrię średnią standardową, wyznaczoną metodą spektroskopii mikrofalowej /MW/ lub dyfrakcji elektronów /ED/, zakładając płaską strukturę badanych układów. W przypadkach, gdy w cząsteczce obecny był podstawnik metylowy, w obliczeniach uwzględniono możliwe orientacje grupy metylowej względem wiązań C=O oraz C=C, a dla grupy N,N-dimetyloaminowej - także możliwe orientacje podstawników metylowych względem siebie:



a/ konformacja staggered-staggered /ss/,

b/ konformacja eclipsed-eclipsed /ee/,

c/ konformacja staggered-eclipsed /se/.

Porównanie obliczonych teoretycznie intensywności pasm z danymi eksperymentalnymi przeprowadzono stosując wzór na siłę oscylatora:

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \times \epsilon_{\max} \times \Delta \nu_{1/2}$$

gdzie: ϵ_{\max} - współczynnik ekstynkcji w maksimum pasma,

$\Delta \nu_{1/2}$ - szerokość połówkowa.

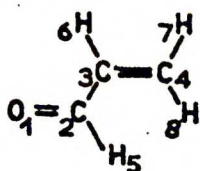
Założono symetryczny kształt pasm względem wartości $\nu_{\max}^{\pi-\pi^*}$; dla tych przypadków, gdzie wyznaczenie parametru $\Delta \nu_{1/2}$ z widma było niemożliwe, przyjęto wartość średnią:

$$\Delta \nu_{1/2} \begin{cases} 3000 \text{cm}^{-1} & \text{dla trans-s-trans /EE/} \\ 3500 \text{cm}^{-1} & \text{dla cis-s-cis /ZZ/} \end{cases}$$

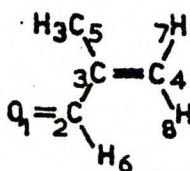
Otrzymanych metodą CNDO/S wielkości siły oscylatora przejść elektronowych $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ nie można traktować w aspekcie diagnostycznym, ponieważ wyznaczone są one ze znacznie mniejszą dokładnością niż energie przejść i mogą bardzo różnić się od eksperymentalnych. Parametr ten podawany będzie przy rezultatach obliczeń ze względu na kompletność otrzymanych wyników.

4.1. OBLICZENIA PARAMETRÓW ABSORPCJI ELEKTRONOWEJ α, β -NIENASYCONYCH UKŁADÓW KARBONYLOWYCH.

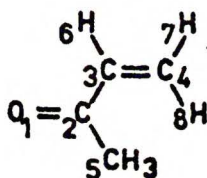
W celu sprawdzenia, z jaką wiarygodnością metoda CNDO/S odtwarza wartość energii przejść $S_0 \rightarrow S_1/\Pi, \Pi^*$ oraz inkreментy charakteryzujące określone czynniki strukturalne, wyznaczono parametry spektralne następujących związków modelowych we wszystkich teoretycznie możliwych konfiguracjach i konformacjach:



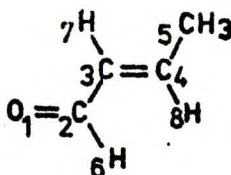
akroleina, s-trans



metakroleina, s-trans



keton metylowo-winyłowy, s-trans



aldehyd krotonowy, s-trans

Izomery konfiguracyjne wymienionych związków, jako cząsteczki izoelektronowe oraz należące do tej samej grupy symetrii, stanowią dobre układy modelowe do przeprowadzenia obliczeń półempirycznych.

W zależności od podstawienia alkilowego w cząsteczce, α, β -nienasycone związki karbonyłowe mogą istnieć w postaci konformerów s-trans i s-cis /rozdział 2.1.1./. Badania izomeryzacji tych układów, a zwłaszcza niepodstawionego najprostszego przedstawiciela tej klasy: akroleiny, są znacznie utrudnione wskutek bardzo małej populacji drugiego obok s-trans trwałego izomeru.

Przy interpretacji rezultatów eksperymentalnych zakłada się więc płaską strukturę trwałego rotameru s-trans omawianych związków modelowych.

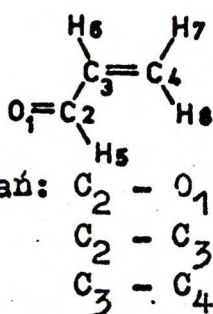
W temperaturze pokojowej i w fazie gazowej akroleina ^{7-10,24,70,71/}, metakroleina ^{72/} oraz aldehyd krotonowy trans /E/^{71,72/} występują w przeważającej ilości /około 90%/ jako płaskie, trwałe struktury s-trans. Nie udało się do tej pory otrzymać cis /Z/ -aldehydu

krotonowego; w celu oszacowania wielkości inkrementu związanego ze zmianą konfiguracji trans-cis / (E) - (Z) / przeprowadzono obliczenia także dla tego izomeru.

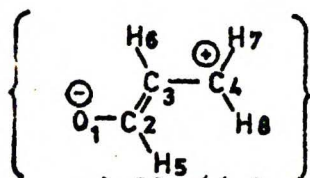
Keton metylo-winylowy stanowi w temperaturze pokojowej mieszaninę płaskich rotamerów s-trans i s-cis^{21,24/}, z których trwalszym jest konformer s-trans^{60,73/}.

Parametry widma elektronowego związków modelowych, wyznaczone eksperymentalnie oraz metodą CNDO/S zamieszczono w Tabeli 4.1.1.

W celu określenia wpływu zmiany geometrii fragmentu winylowokarbonylowego na wielkość energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ / obliczoną metodą CNDO/S, dla cząsteczki akroleiny przeprowadzono serię obliczeń, zmieniając następujące parametry geometryczne:



długość wiązań: $C_2 - O_1$
 $C_2 - C_3$
 $C_3 - C_4$



wielkość kąta: $\angle C_2C_3C_4$

Otrzymane rezultaty zebrano w Tabeli 5.2. /rozdział 5 - Uzupełnienia/.

Jak oczekiwano, zmiana geometrii cząsteczki w bardzo nieznaczny sposób wpływa na wielkość parametrów absorpcji elektronowej, wyznaczonych na drodze obliczeń półempirycznych. Skracanie wiązania C_2-C_3 , wydłużanie wiązań C_2-O_1 i C_3-C_4 oraz zmniejszanie

$\angle C_2C_3C_4$ /zgodnie z możliwą strukturą mezomeryczną układu/ nie wprowadza istotnych zmian w widmie żadnego z rotamerów akroleiny.

Maksymalna różnica między energią przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ /układu o geometrii standardowej a analogiczną wielkością dla cząsteczki o zmodyfikowanej budowie zawiera się w granicach błędu metody CNDO/S: $1000-2000\text{cm}^{-1}$. Większe odchylenie wartości $\Delta_{MW}^{\text{mod.}}$ zanotowano dla przypadków, w których dokonano jednoczesnej zmiany 3 parametrów, znacznie zniekształcając strukturę układu.

Wyniki obliczeń maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$, otrzymane dla związków modelowych /Tabela 4.1.1./ znacznie odbiegają od danych doświadczalnych, co w świetle wcześniejszych uwag na temat półempirycznych metod obliczeniowych /rozdział 1.5. oraz 2.3./ nie jest niepodzianką. We wszystkich rozpatrywanych przypadkach obliczone wartości energii przejść $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ są wyższe od eksperymental-

nych o $3950 \pm 4700 \text{cm}^{-1}$, a dla ketonu metylowowinyloвого - nawet o 6980cm^{-1} . Niezwykle istotny jest natomiast fakt, że metoda CNDO/S w sposób prawidłowy odtwarza kierunek przesunięcia maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$, towarzyszącego przemianie konformacyjnej trans-cis / (E) - (Z) / oraz konformacyjnej s-trans-s-cis. Dla wszystkich omawianych układów modelowych energia przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$ izomeru s-trans była wyższa od analogicznej wielkości dla konformera s-cis o 1670cm^{-1} do 2100cm^{-1} ; wartość ta stanowi więc inkrement konformacyjny $\Delta \nu_{s-cis}^{s-trans} = -1670 \pm -2100 \text{cm}^{-1}$. Przypomnijmy w tym miejscu /rozdział 2.1.2./, że wyznaczona eksperymentalnie przez Aneta^{30/} różnica energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$ konformerów s-trans i s-cis 1,3-butadienu wynosi $\Delta \nu_{s-cis}^{s-trans} = -2922 \text{cm}^{-1}$. Ze względu na ogromne podobieństwo struktury 1,3-butadienu i akroleiny należy oczekiwać, że efekt spektralny przemiany konformacyjnej dla drugiego ze związków będzie rzędu wielkości odpowiedniego efektu układu dienowego. Przypuszczenie to potwierdzają rezultaty obliczeń półempirycznych: Allinger^{31/}, stosując metodę PPP otrzymał różnicę energii przejść $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$ dla konformacji s-trans i s-cis butadienu równą $\Delta \nu_{s-cis}^{s-trans} = -3692 \text{cm}^{-1}$, zaś dla jego pochodnych alkilowych^{58/}:

$\Delta \nu_{s-cis}^{s-trans} = -5070 \pm -5940 \text{cm}^{-1}$. Oszacowany natomiast metodą VESCF-CI efekt spektralny przemiany konformacyjnej s-trans-s-cis α, β -nienasyconych aldehydów i ketonów jest równy: $\Delta \nu_{s-cis}^{s-trans} = -3150 \text{cm}^{-1}$ ^{60/} /rozdział 2.3./. Otrzymana metodą CNDO/S wartość inkrementu konformacyjnego $\Delta \nu_{s-cis}^{s-trans} = -1670 \pm -2100 \text{cm}^{-1}$ α, β -nienasyconych aldehydów i ketonów pozostaje więc w dostatecznej zgodności z danymi eksperymentalnymi /dla butadienu/ i i teoretycznymi.

Dzięki przeprowadzeniu obliczeń dla wszystkich możliwych kombinacji konformacyjno-konformacyjnych aldehydu krotonowego można było także określić wielkość inkrementu charakteryzującego przemianę konformacyjną trans-cis / (E) - (Z) /. Otrzymana wartość $\Delta \nu_E^Z = -233 \text{cm}^{-1}$ pozostaje w znakomitej zgodności z rezultatami doświadczalnymi, potwierdzając przypuszczenie o nieznacznym wpływie konfiguracji związku na jego absorpcję $\pi \rightarrow \pi^*$.

Prawidłowy kierunek zmian wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$ towarzyszących przemianie konformacyjnej i

Tabela 4.1.1.

Parametry widma elektronowego związków modelowych wyznaczone eksperymentalnie i metodą CNDO/S.

Związek	Konformacja	$\pi \rightarrow \pi$ /eksp/ ^{a/}		$\pi \rightarrow \pi^*$ /CNDO/S/		^{b/}		^{b/}	
		$\lambda/\mu\mu/$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	$\lambda/\mu\mu/$	$\nu/\text{cm}^{-1}/$	$\Delta\lambda$ s-cis s-trans / $\mu\mu/$	$\Delta\nu$ s-cis s-trans / $\text{cm}^{-1}/$	$\Delta\lambda$ eksp. teor. / $\mu\mu/$	$\Delta\nu$ eksp. teor. / $\text{cm}^{-1}/$
akroleina	s-trans	203	49261	185.4	53935	6.4	-1805	17.6	-4674
	s-cis	-	-	191.8	52130				
metakroleina	s-trans	213	46948	195.4	51177	8.3	-2078	17.6	-4229
	s-cis	-	-	203.7	49099				
aldehyd krotony	trans-s-trans	213	46948	196.5	50891	6.5 ^{d/}	-1630 ^{d/}	16.5	-3943
	trans-s-cis	-	-	203.0	49261	0.9 ^{e/}	-233 ^{e/}		
	cis-s-trans	-	-	197.4	50658	6.0 ^{f/}	-1494 ^{f/}		
	cis-s-cis	-	-	203.4	49164	6.9 ^{g/}	-1727 ^{g/}		
keton mety- lowowinylo- wy	s-trans	208.5	47962	182.0	54945	5.7	-1668	26.5	-6983
	s-cis	-	-	187.7	53277				

a/ w izooktanie, d=10cm, c=10⁻³mol/l;

b/ wyznaczone metodą CNDO/S;

c/ różnica między parametrem wyznaczonym eksperymentalnie a obliczonym CNDO/S;

d/ $\Delta\lambda_{EE}^{EZ}$; e/ $\Delta\lambda_{EE}^{ZE}$; f/ $\Delta\lambda_{ZE}^{ZZ}$; g/ $\Delta\lambda_{EE}^{ZZ}$.

konformacyjnej, odtworzony przez metodę CNDO/S, upoważnia do przeprowadzenia obliczeń parametrów widma elektronowego dla układów zawierających podstawnik aminowy w pozycji β .

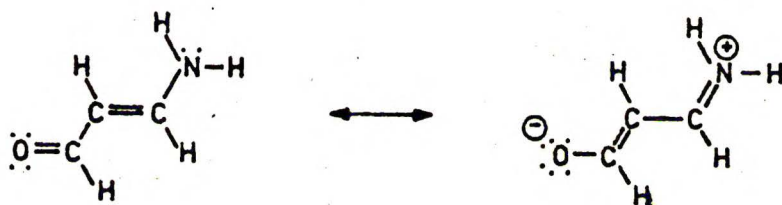
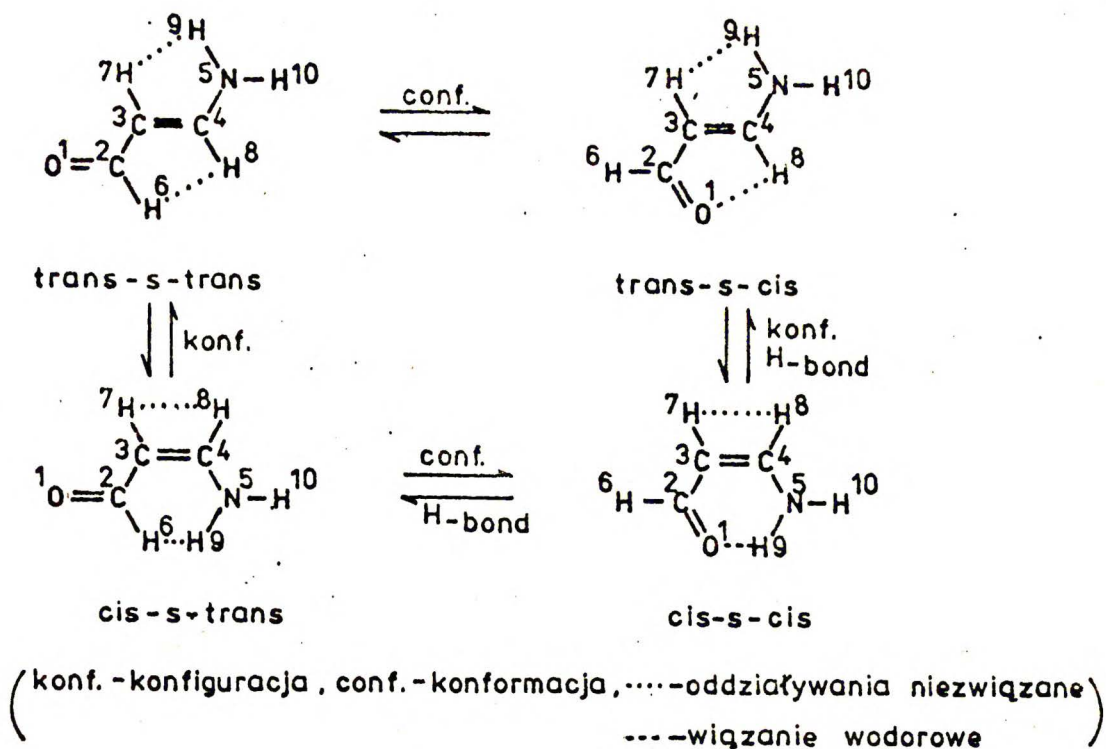
4.2. WYZNACZANIE METODĄ CNDO/S PARAMETRÓW WIDMA ELEKTRONOWEGO β -AMINOAKROLEINY.

β -Aminoakroleina jest najprostszym przedstawicielem β -amino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych i może być w związku z tym traktowana jako szkielet wszystkich enaminoaldehydów i enaminketonów. Biorąc jednocześnie pod uwagę fakt, że cząsteczki β -aminoakroleiny można teoretycznie przypisać 4 różne struktury konfiguracyjno-konformacyjne, układ ten stanowi dobry związek modelowy do przeprowadzenia korelacji danych eksperymentalnych i rezultatów otrzymanych w wyniku obliczeń metodą CNDO/S.

Jak już wspomniano w rozdziale 3.2.1., doświadczalnie obserwuje się istnienie tylko dwóch izomerów: trans-s-trans /EE/ dla związku w stanie krystalicznym, oraz cis-s-cis /ZZ/ - dla związku rozpuszczonego w rozpuszczalniku niepolarnym. W poprzednich rozdziałach /1.2., 1.4., 2.2.2., 3.2.1./ omówiono szeroko charakterystyczną właściwość β -amino- α, β -nienasyconych układów karbonylowych, jaką jest ich samorzutna izomeryzacja w rozpuszczalnikach niepolarnych, przebiegająca w roztworach o bardzo małych stężeniach /rzędu 10^{-5} mol/l, cząsteczki można traktować jako izolowane/ całkowicie w kierunku formy cis-s-cis /ZZ/. Izomer ten ma strukturę pierścienia sześciocząłowego, stabilizowanego przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe /H-bond intra/. Na rysunku 4.2.1. przedstawiono teoretycznie możliwe izomery β -aminoakroleiny oraz jej najbardziej uprzywilejowaną ze względów elektronowych i energetycznych strukturę mezomeryczną.

4.2.1. Struktura β -aminoakroleiny oraz zależność widma w nadfiolecie wyznaczonego metodą CNDO/S od zmian geometrii jej cząsteczki.

Istotnym zagadnieniem przy wyznaczaniu parametrów widma elektronowego metodą obliczeń kwantowomechanicznych jest określenie budowy rozpatrywanego układu oraz wpływu zmian jego geometrii na wielkość otrzymywanych rezultatów.



Rys.4.2.1. Teoretycznie możliwe izomery β -aminoakroleiny oraz jej struktura mezomeryczna.

Na rysunku grupa aminowa leży w płaszczyźnie fragmentu winylowokarbonylowego, Nad strzałkami ilustrującymi "teoretyczne" przemiany konfiguracyjno-konformacyjne zaznaczono czynnik strukturalny ulegający zmianie podczas takiej "izomeryzacji". Eksperymentalnie obserwowana izomeryzacja trans-s-trans-cis-s-cis / (EE) - (ZZ) /, przebiegająca ze zmianą konfiguracji, konformacji oraz utworzeniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego /H-bond intra/ nie została zaznaczona na rysunku.

Cząsteczce β -aminoakroleiny można przypisać następujące struktury:

a/ cała cząsteczka jest płaska /grupa symetrii C_s /; grupa $-NH_2$ leży w płaszczyźnie szkieletu winylowokarbonylowego:

$$Q = 0, Q_N = 0 \text{ /definicja kątów podana zostanie niżej/, } \omega = 0,$$

b/ układ wiązań podwójnych jest płaski, grupa aminowa jest także płaska i atom azotu leży w płaszczyźnie cząsteczki, nastąpił jednak obrót wokół pojedynczego wiązania C_4-N_5 /skreślenie $-NH_2$ /:

$$Q = 0, Q_N = 0, \omega = 0 + 90^\circ,$$

c/ fragment winylowokarbonylowy cząsteczki jest płaski, atom azotu tworzy piramidę regularną:

$$Q \neq 0, Q_N \neq 0, \omega \neq 0, \angle H_9 N_5 C_4 = \angle H_{10} N_5 C_4 = \angle H_{10} N_5 H_9,$$

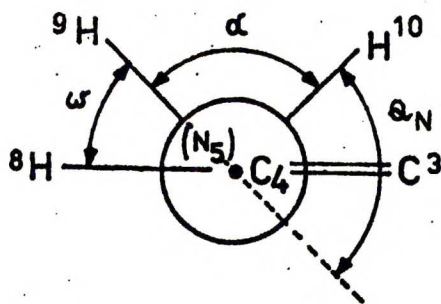
d/ fragment winylowokarbonylowy cząsteczki jest płaski, atom azotu tworzy spłaszczoną nieregularną piramidę:

$$Q \neq 0, Q_N \neq 0, \angle H_9 N_5 C_4 \neq \angle H_{10} N_5 C_4 \neq \angle H_{10} N_5 H_9,$$

e/ cała cząsteczka jest niepłaska:

$$Q \neq 0, Q_N \neq 0, Q_C \neq 0, \omega \neq 0.$$

Fragment enaminyowy β -aminoakroleiny w rzucie Newmana ma postać



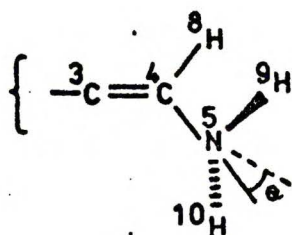
α -kąt $\angle H_9 N_5 H_{10}$,

ω - kąt dwuścienny opisujący skreślenie grupy aminowej wokół wiązania $C_4 - N_5$: $H_8 C_4 N_5 H_9$; gdy $\omega = 0$, grupa $-NH_2$ leży w płaszczyźnie cząsteczki,

Q_N - kąt opisujący piramidalne ugrupowanie atomu azotu; rozmieszczenie wiązań atomu azotu jest regularne, gdy zachodzi równość kątów:

$$\angle C_4 N_5 H_9 = \angle C_4 N_5 H_{10} = \angle H_9 N_5 H_{10}.$$

Piramidalne ukształtowanie atomu azotu opisuje także kąt α
/ale $\alpha \neq \alpha_N$! /:



α - kąt zawarty między dwusieczną kąta $\angle \text{H}_9\text{N}_5\text{H}_{10}$ a przedłużeniem wiązania $\text{C}_4\text{-N}_5$. Dla płaskiej grupy $-\text{NH}_2$ kąt $\alpha = 0$.

Najkorzystniejszą ze względów elektronowych jest oczywiście struktura a/, bowiem w przypadku całkowicie płaskiej cząsteczki sprzężenie wolnej pary elektronowej atomu azotu z orbitalami π wiązań podwójnych $\text{C}=\text{C}$ i $\text{C}=\text{O}$ jest największe. Ponieważ w cząsteczce β -aminoakroleiny nie występują przeszkody przestrzenne powodujące odkształcenia płaskiego fragmentu winylowokarbonylowego, można wykluczyć z rozważań układ e/.

Istotnym problemem pozostaje więc określenie struktury fragmentu aminowego, przyłączonego do płaskiego szkieletu winylowokarbonylowego. Geometria grupy aminowej związanej z systemem sprzężonych wiązań podwójnych była wielokrotnie badana dla różnego typu układów. Jedną z ostatnich publikacji poświęconych temu tematowi jest praca Wolfa i współpracowników^{74/}, w której wyznaczono barierę inwersji grupy aminowej w anilinie oraz kąt piramidalizacji atomu azotu α_N metodą obliczeń ab initio. Otrzymane rezultaty: wysokość bariery inwersji 0.9 - 1.1.kcal/mol oraz kąt $\alpha_N = 38-39^\circ$ pozostają w znakomitej zgodności z danymi doświadczalnymi /1.3.kcal/mol i 38° /. Wobec powyższego można oczekiwać, że w fazie gazowej grupa $-\text{NR}_2/\text{R}=\text{H}$ lub alkil/ β -amino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych będzie także niepłaska, z małą barierą inwersji.

Podobne zjawisko wystąpi w roztworach rozpuszczalników polarnych - piramidalizacja grupy aminowej, ułatwiona efektem solwatacyjnym cząsteczek rozpuszczalnika będzie przyczyną zmniejszenia lub zaniku symetrii całego układu.

Zupełnie innej sytuacji należy spodziewać się w roztworach rozpuszczalników niepolarnych. Wskutek ogólnej tendencji dążenia układów w stanie singletowym do postaci o najwyższej symetrii, grupa aminowa powinna leżeć w płaszczyźnie systemu sprzężonych wiązań podwójnych $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$.

Molekuły rozpuszczalnika niepolarnego tak otaczają podstawnik $-NR_2$ "z góry" i "od dołu", aby cząsteczka związku była najbardziej symetryczna, a więc maksymalnie zbliżona do płaskiej. Ponieważ wszelkie korelacje eksperymentalnych i obliczeniowych danych widmowych prowadzone są dla związków w środowisku niepolarnym, z rozważań wykluczyć można przypadek c/ oraz d/. Skręcenia podstawnika aminowego wokół wiązania C_4-N_5 można spodziewać się w fazie gazowej, gdzie cząsteczki są izolowane względem siebie. W rozpuszczalniku niepolarnym, wobec natychmiastowej izomeryzacji $trans-s-trans \rightleftharpoons cis-s-cis / (EE) \rightleftharpoons (ZZ) /$ oraz usztywnienia grupy aminowej przez mostek wodorowy obrót podstawnika $-NH_2$ jest utrudniony. W związku z tym obliczenia prowadzono dla układu, w którym nie występuje skręcenie grupy aminowej wokół wiązania C_4-N_5 . Wyznaczenie energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$

β -aminoakroleiny metodą CNDO/S przeprowadzono dla 4 możliwych teoretycznie konformacji tego związku, zakładając strukturę a/ oraz niezmiennosc parametrów geometrycznych poszczególnych izomerów ze zmianą konfiguracji i konformacji. Wobec braku danych literaturowych dotyczących budowy β -aminoakroleiny, geometrię standardową cząsteczki określono w sposób następujący:

- 1° fragment winylowokarbonylowy układu opisano na podstawie danych otrzymanych dla akroleiny^{9/} ze spektroskopii mikrofalowej,
- 2° grupę aminową $-NH_2$ opisano na podstawie danych spektroskopii mikrofalowej dla winyloaminy^{75/},
- 3° długość wiązania C_4-N_5 przyjęto jako równą 1.352 Å, wg danych literaturowych dla formamidu^{76/}.

Parametry widma elektronowego β -aminoakroleiny otrzymane eksperymentalnie i wyznaczone metodą CNDO/S dla geometrii standardowej zebrano w Tabeli 4.2.1.1..

W celu sprawdzenia wpływu zmiany parametrów geometrycznych na wyznaczone metodą CNDO/S wartości energii przejść $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$ wykonano dla β -aminoakroleiny serię obliczeń, modyfikując geometrię cząsteczki. Otrzymane wyniki zebrano w tabelach zamieszczonych w rozdziale 5-Uzupełnienia. W rozdziale niniejszym omówione zostaną krótko rezultaty obliczeń.

a/ obrót płaskiej grupy $-NH_2$ wokół pojedynczego wiązania C_4-N_5 .

Tabela 4.2.1.1.

Parametry widma elektronowego β -aminoakroleiny otrzymane eksperymentalnie i wyznaczone metodą CNDO/S dla geometrii średniej standardowej.

Konformacja	$S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /_{eksp}$		$S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /_{SI}$		$S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /_{teor.}$		$\epsilon^a /_{eksp.}$	$\epsilon^c /_{teor.}$	Δ eksp. teor.	
	$\lambda /_{m\mu}$	$\nu /_{cm^{-1}}$	$\lambda /_{m\mu}$	$\nu /_{cm^{-1}}$	$\lambda /_{m\mu}$	$\nu /_{cm^{-1}}$			$\Delta\lambda /_{m\mu}$	$\Delta\nu /_{cm^{-1}}$
trans-s-trans	252	39683	252	39683	224.3	44580	e	30300	27.7	-4897
trans-s-cis	-	-	d	d	228.2	43830	-	22500	-	-
cis-s-trans	-	-	d	d	226.8	44088	-	21650	-	-
cis-s-cis	287	34843	287	34843	239.7	41716	11600	10700	47.3	-6876

- a/ rejestrowane w cykloheksanie, $d=1.0cm$, stężenie rzędu $10^{-6}mol/l$
- b/ oszacowane wg systemu inkrementów /SI/ 3/
- c/ obliczone ze wzoru na moc oscylatora,
- d/ brak danych,
- e/ niemożliwy do wyznaczenia wskutek natychmistej izomeryzacji.

Konsekwencją obrotu płaskiej grupy aminowej wokół wiązania C_4-N_5 będzie zmniejszenie nakładania się wolnej pary elektronowej atomu azotu z elektronami π systemu wiązań podwójnych $C=C-C=O$. Taka modyfikacja struktury elektronowej układu, której wielkość zależna jest od kąta skręcenia ω , przejawia się w widmie w nadfiolecie w postaci zmienionej wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$.

Obliczenia przeprowadzono dla 4 możliwych konformacji β -aminoakroleiny, dla wielkości kątów: $\omega = 90^\circ, 60^\circ, 30^\circ$ oraz 1° , stosując geometrię średnią standardową. Otrzymane rezultaty zamieszczono w Tabeli 5.3. Dla kąta $\omega = 30^\circ$ wartość energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$ jest praktycznie taka sama, jak dla cząsteczki z grupą $-NH_2$ leżącą w płaszczyźnie wiązań podwójnych /Tabela 4.2.1.1. W przypadku gdy podstawnik aminowy znajduje się w płaszczyźnie

prostopadłej do płaszczyzny cząsteczki, wyznaczone maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ jest bardzo zbliżone do wartości analogicznej jak dla akroleiny /Tabela 4.1.1./, co wskazuje na zerwanie sprzężenia między wolną parą elektronową atomu azotu a systemem elektronów π wiązań podwójnych. Najbardziej złożona sytuacja występuje dla układu, w którym grupa aminowa jest skręcona o kąt $\omega = 60^\circ$. Dla konformerów: trans-s-trans /EE/, trans-s-cis/EZ/, cis-s-trans/ZE/ oraz cis-s-cis/ZZ/ otrzymuje się w wyniku obliczeń CNDO/S kilka zbliżonych co do wielkości energii przejść $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$. Wytłumaczyć to należy możliwością istnienia w cząsteczce o tak założonej strukturze różnych cząstkowych chromoforów.

Fakt, że skręceniu grupy aminowej wokół wiązania C_4-N_5 o kąt $\omega = 0+30^\circ$ nie towarzyszą praktycznie żadne zmiany energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ wyznaczonej metodą CNDO/S, jest ważny z punktu widzenia wcześniej przeprowadzonych rozważań nad wpływem płaskości układu na jego widmo w nadfiolecie. Wynika stąd, że zarówno maksimum pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ wyznaczone eksperymentalnie, jak i oszacowana metodą obliczeń kwantowomechanicznych energia przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ są niewrażliwe na odkształcenia cząsteczki o kąt do 30° .

b/ Wpływ na energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ wyznaczoną metodą CNDO/S długości wiązania C_4-N_5 .

Na podstawie rezultatów obliczeń parametrów widma elektronowego akroleiny stwierdzono już wcześniej /rozdział 4.1./, że zmiana długości wiązań C_2-O_1 , C_2-C_3 oraz C_3-C_4 wywiera na otrzymane wielkości wpływ mieszczący się w granicach błędu metody /1000-2000 cm^{-1} /. Nasuwa się wobec tego pytanie, jakie znaczenie będzie miało skrócenie lub wydłużenie wiązania C_4-N_5 w cząsteczce pochodnej β -aminowej. Dla dwóch konformacji β -aminoakroleiny: trans-s-trans /EE/ i cis-s-cis /ZZ/ przeprowadzono serię obliczeń dla różnej długości wiązania C_4-N_5 , stosując geometrię standardową otrzymaną z pomiarów dyfrakcji elektronowej /ED/ 70,71/. Rezultaty przedstawiono w Tabeli 5.4.

Otrzymane przesunięcia maksimum pasma $\pi \rightarrow \pi^*$ wywołane zmianą długości wiązania C_4-N_5 są niewielkie i mieszczą się w granicach błędu metody: 1000-2000 cm^{-1} , co potwierdza wcześniej omówioną niewielką zależność wielkości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$

wyznaczoną metodą CNDO/S także od długości wiązania $C_{sp^2}-N$.
c/ Zależność energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ β -aminoakroleiny
wyznaczonej metodą CNDO/S, od wielkości kątów w cząsteczce.

Deformacja kątów $\angle C_2C_3C_4$ i $\angle C_3C_4N_5$ musi wpłynąć na wiel-
kość oddziaływań niezwiązanych atomów: $-H_6 \cdots H_8^-$, $-O_1 \cdots H_8^-$,
 $-H_6 \cdots H_9^-$ /dla zmiany kąta $\angle C_2C_3C_4/$, oraz $-H_7 \cdots H_9^-$, $H_6 \cdots H_9^-$, $-O_1 \cdots H_8^-$ -
/dla zmiany kąta $\angle C_3C_4N_5/$. W celu zbadania czułości metody
CNDO/S względem tego typu odkształcenia układu wykonano oblicze-
nia energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ dla czterech konformacji

β -aminoakroleiny, stosując różne wielkości kątów $\angle C_2C_3C_4$ i
 $\angle C_3C_4N_5$. Otrzymane rezultaty zebrano w Tabeli 5.5.

Porównując przedstawione wyniki z danymi dla cząsteczki o geometrii
standardowej należy stwierdzić, że deformacja kąta $\angle C_2C_3C_4$
oraz $\angle C_3C_4N_5$ w znikomy sposób oddziałuje na energię przejścia
 $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$. Zmiana kąta $\angle C_2C_3C_4$ nie wywołuje zmian w widmie
większych niż 500cm^{-1} , natomiast w przypadku kąta $\angle C_3C_4N_5$ prze-
suniecie maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ osiąga maksymalną wartość 700cm^{-1} .
Dotyczy to w jednakowym stopniu wszystkich rozpatrywanych kon-
formacji β -aminoakroleiny.

Ze względu na fakt, że izomer cis-s-cis /ZZ/ stabilizowany jest
przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, przeprowadzono także
test na czułość metody CNDO/S względem tego czynnika struktural-
nego. W tym celu dokonano takiej deformacji kątów $\angle C_2C_3C_4$ oraz
 $\angle C_3C_4N_5$, aby fragmenty cząsteczki biorące udział w tworzeniu
wiązania wodorowego maksymalnie zbliżyć do siebie*/Rys.4.2.1.1./.
Wiadomo, że metoda CNDO/S uwzględnia oddziaływania atomu wodoru
z heteroatomem. W związku z tym nie oczekiwano drastycznych zmian
w widmie, lecz niewielkiego wpływu założonej modyfikacji geometrii
cząsteczki na położenie pasma absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ w przypadku izomerów
trans-s-trans /EE/, trans-s-cis /EZ/ oraz cis-s-trans /ZE/.

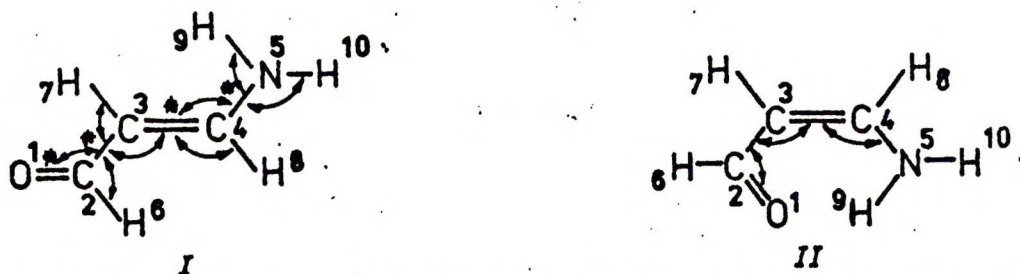
Wyraźniejszego obniżenia energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ spodzie-
wano się dla izomeru cis-s-cis /ZZ/. Otrzymane dane /Tabela 5.5/
w pełni potwierdzają powyższe przypuszczenia.

* Długości wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w kon-
formacji cis-s-cis /ZZ/ β -aminoakroleiny dla cząsteczek o geo-
metrii modyfikowanej w opisany sposób zamieszczono w Tabeli 5.6.

We wszystkich przypadkach wyznaczone wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ są niższe w porównaniu z odpowiednimi danymi dla cząsteczki o geometrii standardowej. Dla konformacji trans-s-trans /EE/, trans-s-cis /EZ/ oraz cis-s-trans /ZE/ różnice mieszczą się w zakresie od kilkudziesięciu do 600cm^{-1} . Najwyraźniejsze zmiany w widmie wystąpiły dla izomeru cis-s-cis /ZZ/: przesunięcie maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ w stronę niższych częstotliwości o $1000+1750\text{cm}^{-1}$ świadczyć może o zwiększeniu stabilizującego działania wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w cząsteczce o zdeformowanych kątach w porównaniu z układem o geometrii standardowej.

Otrzymane różnice energii przejść $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ dla molekuł z przeprowadzoną deformacją kątów są rzędu wielkości przesunięć maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ obserwowanych wcześniej przy zmianach parametrów geometrycznych /długość wiązania, zmiana jednego kąta/, co jest jeszcze jednym dowodem na to, że geometria cząsteczki nie wpływa w pewnych granicach w istotny sposób na obliczone metodą CNDO/S widmo elektronowe układu.

Krańcowym przykładem określenia zależności parametrów widma elektronowego β -aminoakroleiny od jej budowy było zastosowanie do obliczeń CNDO/S geometrii zoptymalizowanej metodą MNDO. Optymalizowano 4 wiązania i 8 przyległych kątów /rysunek 4.2.1.1./.



Rys.4.2.1.1. Cząsteczka β -aminoakroleiny jako związek modelowy: I - trans-s-trans /optymalizacja geometrii metodą MNDO/, II- cis-s-cis /test na wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe/. Otrzymane rezultaty zamieszczono w Tabeli 5.7.

W przypadku izomeru trans-s-trans /EE/ otrzymano zmniejszenie wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ o 632cm^{-1} , zaś dla konformeru cis-s-cis /ZZ/ - podwyższenie jej wartości o 613cm^{-1} .

Odwrotny niż można było oczekiwać kierunek przesunięcia absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ dla rotameru cis-s-cis /ZZ/ jest zapewne rezultatem zastosowania do obliczeń metodą CNDO/S zoptymalizowanej, a nie standardowej geometrii układu*.

Korzystając z możliwości zastosowania metod kwantowomechanicznych: CNDOCI /w opracowaniu J. Wasilewskiego z UMK w Toruniu/ oraz MNDO, wykonano obliczenia momentu dipolowego dla 4 możliwych teoretycznie konformacji β -aminoakroleiny /CNDOCI/ oraz momentu dipolowego, ciepła tworzenia i potencjału jonizacji dla β -aminoakroleiny i ketonu metylowo- β -aminowinylowego w dwóch konformacjach: trans-s-trans /EE/ i cis-s-cis /ZZ/ /MNDO/. Stosowano geometrię standardową, a otrzymane rezultaty zamieszczono w Tabelach 5.8. i 5.9. /rozdział 5-Uzupełnienia/.

W wyniku obliczeń metodą MNDO niższą wartość ciepła tworzenia otrzymano dla izomeru cis-s-cis /ZZ/ obu związków, co jest zrozumiałe wobec faktu stabilizacji tej formy przez wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Izomer cis-s-cis /ZZ/ charakteryzuje się także niższym momentem dipolowym niż konformer trans-s-trans /EE/, co wynika z zamknięcia w formę pierścieniową struktury tego rotameru. Metoda MNDO w prawidłowy sposób odtworzyła więc zależność wartości ciepła tworzenia oraz momentu dipolowego od konformacji układu.

Otrzymane metodą CNDOCI wartości momentu dipolowego rozpatrywanych konformacji β -aminoakroleiny są zgodne z oczekiwanymi. Największym momentem dipolowym charakteryzuje się najbardziej "rozciągnięta" forma trans-s-trans /EE/, najmniejszym - struktura cis-s-cis /ZZ/ o budowie chelatowego pierścienia sześciocząłowego. Zdając sobie w pełni sprawę z faktu, że metodą CNDOCI nie odtwarza w sposób wiarygodny wartości parametrów spektralnych,

*

Geometrii zoptymalizowanej metodą MNDO nie można uważać za korzystniejszą od standardowej. Świadczy o tym znacznie większa odległość między karbonylowym atomem tlenu a aminowym atomem wodoru w konformacji cis-s-cis /ZZ/ zoptymalizowanej struktury w porównaniu z analogiczną wielkością dla geometrii standardowej /Tabela 5.6./. Wydłużenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego niekorzystnie wpływa na strukturę sześciocząłowego układu pierścieniowego cis-s-cis /ZZ/, zmniejszając jego stabilizację.

w Tabeli 5.9. zamieszczono jednak także wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$, obliczone tą metodą przy procedurze CI uwzględniającej 50 pojedynczo wzbudzonych konfiguracji. Otrzymane rezultaty, mimo prawidłowego kierunku zmian pozycji maksimum absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ przy zmianie konformacji, bardzo drastycznie różnią się od eksperymentalnych, co jest zupełnie zrozumiałe biorąc pod uwagę parametryzację zastosowanej metody obliczeniowej.

4.2.2. Inkreментy spektralne w widmie elektronowym β -aminoakroleiny wyznaczone metodą CNDO/S.

Obserwowana w widmie w nadfiolecie przemiana konfiguracyjno-konformacyjna może być opisana równaniem, będącym sumą efektów spektralnych poszczególnych czynników strukturalnych /przy założeniu ich addytywności/:

$$\Delta \nu_{EE}^{ZZ} = \Delta \nu_E^Z + \Delta \nu_{s-trans}^{s-cis} + \Delta \nu_{H-bond}^{intra}$$

Porównajmy wartości inkrementów spektralnych, wyznaczonych dla β -aminoakroleiny w sposób eksperymentalny, przy zastosowaniu systemu inkrementów /SI/ Dąbrowskiego i Kamińskiej-Treli^{3/} oraz otrzymanych metodą obliczeń półempirycznych /Tabela 4.2.2.1. oraz Schematy 1 i 2/.

Tabela 4.2.2.1.

Inkrementy strukturalne wyznaczone eksperymentalnie i teoretycznie dla widma w nadfiolecie β -aminoakroleiny.

eksperyment oraz system inkrementów /SI/

$\lambda / \mu\mu /$	$\Delta \nu_{EE}^{ZZ}$	$\Delta H-bond\ intra$		$\Delta s-cis$ $s-trans$		$\Delta \nu_E^Z$	
	$\Delta \nu / cm^{-1} /$	$\Delta \lambda / \mu\mu /$	$\Delta \nu / cm^{-1} /$	$\Delta \lambda / \mu\mu /$	$\Delta \nu / cm^{-1} /$	$\Delta \lambda / \mu\mu /$	$\Delta \nu / cm^{-1} /$
35	-4840	20	-2314	18+27	-2646+-3841	0+-7	0+1133

metoda CNDO/S

Δ_{EE}^{ZZ}		Δ_{EE}^{EZ}		Δ_{EE}^{ZE}		Δ_{EZ}^{ZE}		Δ_{EZ}^{ZZ}		Δ_{ZE}^{ZZ}	
$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
/mu/	/cm ⁻¹ /	/mu/	/cm ⁻¹ /	/mu/	/cm ⁻¹ /	/mu/	/cm ⁻¹ /	/mu/	/cm ⁻¹ /	/mu/	/cm ⁻¹ /
5.4	-2864	3.9	-750	2.5	-492	-1.4	258	11.5	-2114	12.9	-2372

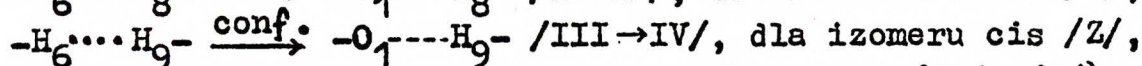
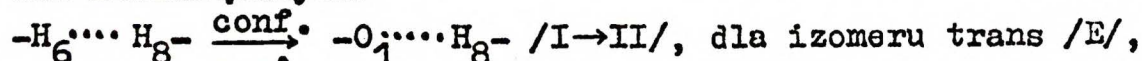
Ogólny wniosek, nasuwający się po przeanalizowaniu powyższych danych jest następujący: we wszystkich przypadkach w wyniku obliczeń metodą CNDO/S otrzymano prawidłowy kierunek zmiany wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$, związanej z przemianą konformacyjną, konformacyjną oraz utworzeniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Wyznaczony w sposób teoretyczny inkrement charakteryzujący zmianę konfiguracji: $\Delta\nu_E^Z = -492\text{cm}^{-1}$ potwierdza wniosek doświadczalny, że przemiana konformacyjna wpływa bardzo nieznacznie na energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$.

W bardzo dobrej zgodności z doświadczeniem pozostaje także wyznaczony metodą CNDO/S inkrement opisujący wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Biorąc wartość $\Delta\nu_E^Z = -492\text{cm}^{-1}$ jako efekt spektralny izomeryzacji konformacyjnej, można oszacować

$\Delta\nu_{\text{H-bond}}$ na podstawie przemiany II \rightarrow IV /Schemat 2/ otrzymując:
 $\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} = -1622\text{cm}^{-1}$ /wobec $\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} = -2314\text{cm}^{-1}$ wg systemu inkrementów SI/.

Zwróćmy uwagę, że w tych wszystkich przypadkach, w których izomeryzacja przebiega ze zmianą konformacji, wyznaczony metodą CNDO/S inkrement jest znacznie zaniżony względem wartości eksperymentalnej. Dotyczy to zarówno izomeryzacji I \rightarrow II, w trakcie której jedynym zmieniającym się czynnikiem strukturalnym jest konformacja, jak i pozostałych możliwych przemian, w których oprócz zmiany konformacji w absorpcji $\pi \rightarrow \pi^*$ mają udział: zmiana konfiguracji /I \rightarrow III/ lub/i utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego /II \rightarrow IV, III \rightarrow IV, I \rightarrow IV/.

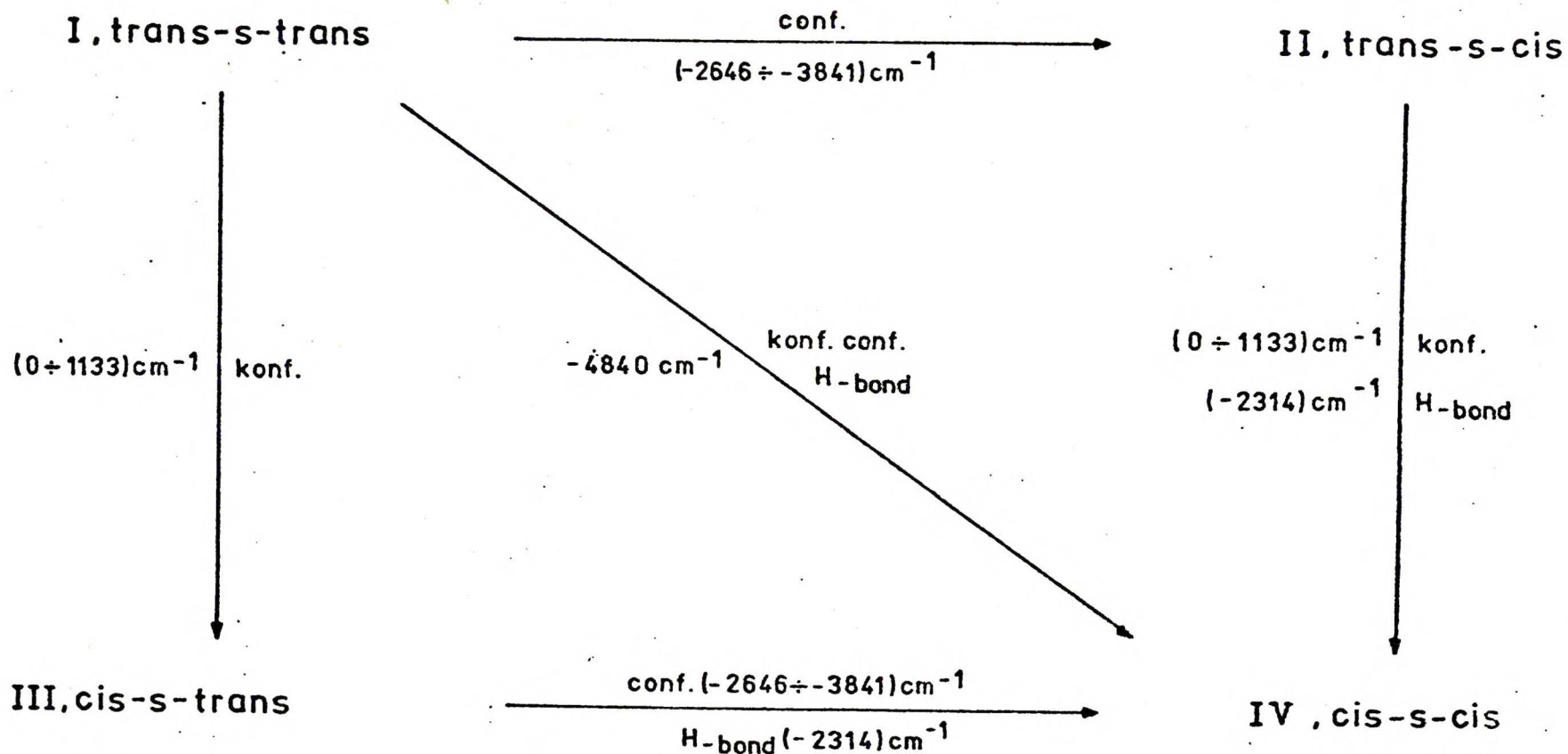
Aby wytłumaczyć ten niezrozumiały na pozór fakt, wróćmy do rysunku 4.2.1. /rozdział 4.2./. Zauważmy, że przemianie konformacyjnej s-trans \rightarrow s-cis towarzyszy drastyczna zmiana charakteru oddziaływań niezwiązanych:



natomiast przemiana konformacyjna trans \rightarrow cis (/E/ \rightarrow /Z/), przy

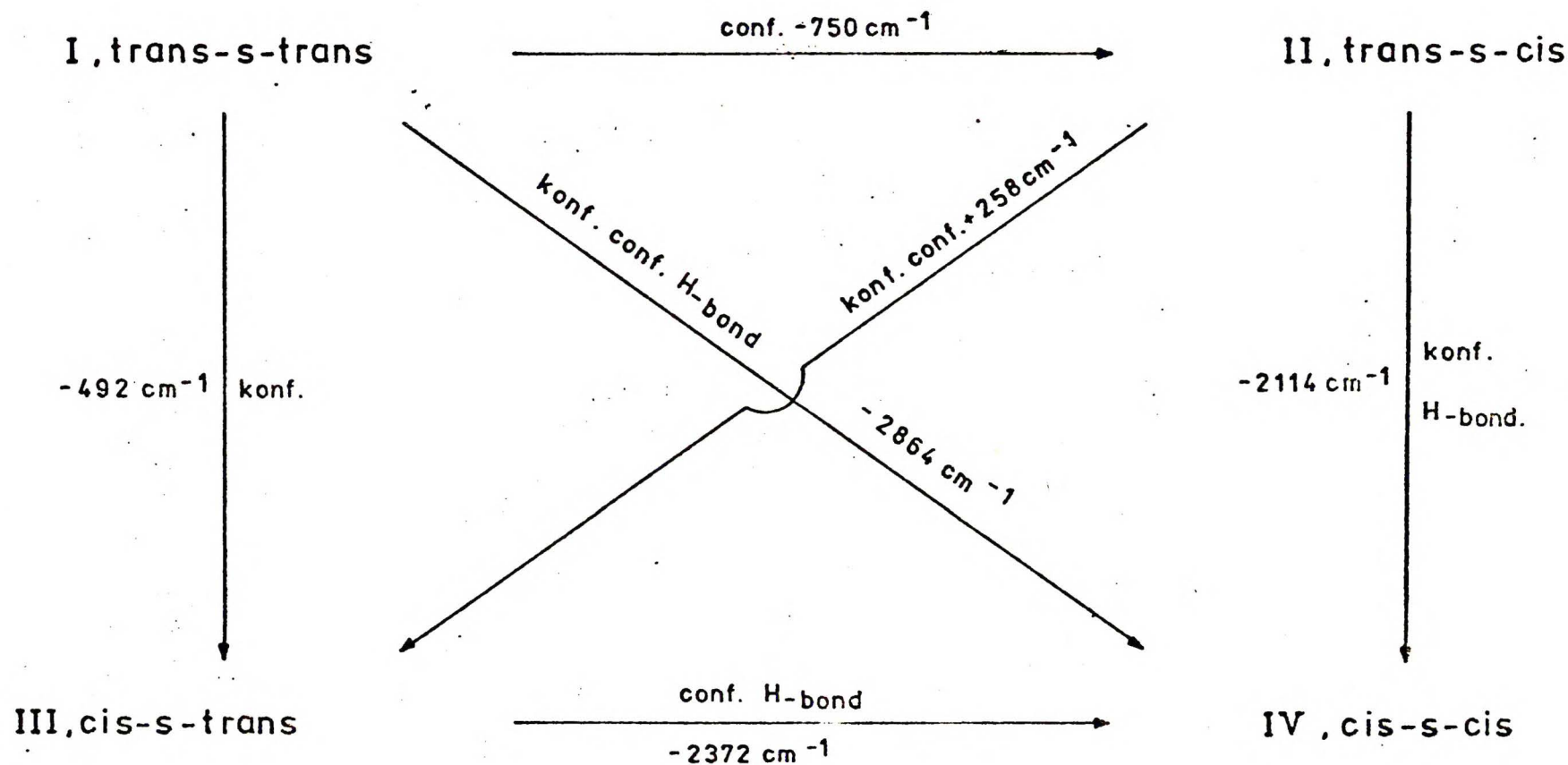
Schemat 1.

β - a m i n o a k r o l e i n a
(system inkrem., eksperyment)



Conf. - oznacza zmianę konformacji, konf. - oznacza zmianę konfiguracji,
wartości w nawiasach - otrzymane metodą systemu inkrementów spektralnych /SI/,
liczba bez nawiasu - doświadczalnie obserwowane przesunięcie maksimum absorpcji $\Pi \rightarrow \Pi^*$.

β -a m i n o a k r o l e i n a (C N D O/S) geom.stand. Schemat 2.



konf. - oznacza zmianę konformacji,

konf. - oznacza zmianę konfiguracji.

zachowanej konformacji cząsteczki, nie wywołuje powstania oddziaływań niezwiązanych o innym charakterze niż w układzie wyjściowym /np. I→III lub II→IV/.

Przyczyną zaniżenia wartości inkrementu konformacyjnego może więc być nieprawidłowe szacowanie przez metodę CNDO/S wielkości oddziaływań niezwiązanych. Poprawka spektralna opisująca przemianę konformacyjną wyznaczona metodą CNDO/S, obarczona jest błędem wynikającym z charakteru tej metody oraz sposobu jej parametryzacji, i odzwierciedla prawdopodobnie mały inkrement związany ze zmianą rozkładu gęstości elektronowej podczas izomeryzacji s-trans→s-cis.

Zachodząca przy stałej konfiguracji przemiana konformacyjna jest przyczyną radykalnej zmiany rodzaju i wielkości oddziaływań niezwiązanych w cząsteczce oraz pewnego zaburzenia w rozkładzie gęstości elektronowej. W związku z tym inkrement konformacyjny należy traktować jako sumę oddziaływań elektronowych oraz niezwiązanych:

$$1/ \quad \Delta V_{TT,TC} = \Delta V_{TT,TC}^{\text{elektr.}} + \Delta V_{TT,TC}^{\text{od.niezw.}}$$

gdzie: $\Delta V_{TT,TC}$ - inkrement konformacyjny przemiany trans-s-trans → trans-s-cis / (EE) → (EZ) / / ΔV_{EE}^{EZ} ,
 $\Delta V_{TT,TC}^{\text{elektr.}}$ - inkrement konformacyjny związany ze zmianą rozkładu gęstości ładunku elektronowego, wyznaczony metodą CNDO/S,

$\Delta V_{TT,TC}^{\text{od.niezw.}}$ - inkrement konformacyjny charakteryzujący zmianę oddziaływań niezwiązanych podczas przemiany konformacyjnej trans-s-trans → trans-s-cis / (EE) → (EZ) /.

Całkowitą energię oddziaływań niezwiązanych /zaznaczonych kropkami na rysunku 4.2.1./ oszacować można za pomocą czterech alternatywnych wzorów Lennarda-Jones'a ^{77/}.

Oczywiście jest, że rezultaty otrzymane z obliczeń z zastosowaniem funkcji Lennarda-Jones'a należy traktować jedynie jako oszacowanie odpowiednich efektów, a nie ich obliczenie sensu stricto. Oczekuje się potwierdzenia znaku inkrementu $\Delta V_{TT,TC}^{\text{od.niezw.}}$, a nie wyznaczenia jego dokładnej wartości liczbowej.

Alternatywne wzory Lennarda-Jones'a mają postać:

$$a^{\circ} AA' / r^{12} - BB' / r^6 + ee' / r$$

$$b^{\circ} AA' / r^9 - BB' / r^6 + ee' / r$$

$$c^{\circ} \mathcal{E} / (r^*/r)^{12} - 2(r^*/r)^6 / + ee' / r$$

$$d^{\circ} \mathcal{E} / 2(r^*/r)^9 - 3(r^*/r)^6 / + ee' / r$$

gdzie r jest odległością między oddziaływującymi ze sobą atomami, a pozostałe wielkości są parametrami oddziaływań niezwiązanych i podane zostały w pracy źródłowej ^{77/}.

Każdy z czterech przedstawionych wzorów powinien prowadzić do jednakowych jakościowo rezultatów. Człon ee' / r odpowiada oddziaływaniom kulombowskim, natomiast człony /12-6/ oraz /9-6/ charakteryzują oddziaływania van der Waalsa.

Wartość energii oddziaływań niezwiązanych dla konformacji trans-s-trans /EE/ i trans-s-cis /EZ/ β -aminoakroleiny przedstawiono w Tabeli 4.2.2.2. Na przykładzie izomerów trans-s-trans /EE/ i trans-s-cis /EZ/ β -aminoakroleiny spróbujemy określić znak oraz rząd wielkości energii oddziaływań niezwiązanych, zaniedbywanej w obliczeniach metodą CNDO/S.

Efekt spektralny przemiany konformacyjnej s-trans \rightarrow s-cis wyznaczonej na podstawie systemu inkrementów SI^{3/} wynosi /rozdział 2.2.5./:

$$\Delta\nu_{s\text{-trans}}^{s\text{-cis}} = \Delta\nu_{TT,TC}^{SI} = -2650 + -3850\text{cm}^{-1}.$$

Inkrement konformacyjny oszacowany metodą CNDO/S jest równy:

$$\Delta\nu_{s\text{-trans}}^{s\text{-cis}} = \Delta\nu_{TT,TC}^{\text{elektr.}} = -750\text{cm}^{-1}$$

i jak już wspomniano powyżej, wartość ta charakteryzuje zmianę rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce, spowodowaną przemianą konformacyjną. Spektralny efekt konformacyjny traktujemy jako sumę inkrementów opisujących oddziaływania elektronowe i niezwiązane, stąd zgodnie z równaniem 1/ otrzymujemy:

$$\Delta\nu_{TT,TC}^{\text{od.niezw.}} + /-750\text{cm}^{-1}/ = -2650 + -3850\text{cm}^{-1}.$$

A więc podczas przemiany konformacyjnej s-trans \rightarrow s-cis zmiana energii oddziaływań niezwiązanych powinna zawierać się w granicach:

$$\Delta\nu_{TT,TC}^{\text{od.niezw.}} = -1900 + -3100\text{cm}^{-1}.$$

Tabela 4.2.2.2.

Energia oddziaływań niezwiązanych dla konformacji trans-s-trans /EE/ i trans -s-cis /EZ/ β -aminoaskroleiny.

Konformacja	wzór	$-H_6 \cdots H_8-$			$-O_1 \cdots H_8-$			$-H_7 \cdots H_9-$			Σ oddz.kulomb /cm ⁻¹ /	Σ oddz.v.der Vaal'sa1 /cm ⁻¹ /	Σ oddz.niezw. /cm ⁻¹ /	a/ od.niezw. Δ TT,TC /cm ⁻¹ /
		v.d.Vaals kulomb. /cm ⁻¹ /	suma /cm ⁻¹ /	suma /cm ⁻¹ /	v.d.Vaals kulomb. /cm ⁻¹ /	suma /cm ⁻¹ /	suma /cm ⁻¹ /	v.d.Vaals kulomb. /cm ⁻¹ /	suma /cm ⁻¹ /	suma /cm ⁻¹ /				
trans-s-trans	a ^o	23.1	499.4	522.5	-	-	-	0	1287.2	1287.2	1786.6	23.1	1809.7	-2212.5
	b ^o	42.3	600.9	643.2	-	-	-	0	1415.9	1415.9	2016.8	42.3	2059.1	-2788.7
	c ^o	22.6	499.0	521.6	-	-	-	0	1287.2	1287.2	1786.2	22.6	1808.8	-2201.5
	d ^o	41.4	600.9	642.3	-	-	-	0	1415.9	1415.9	2016.8	41.4	2058.2	-2794.5
trans-s-cis	a ^o	-	-	-	69.2	-1759.2	-1690	0	1287.2	1287.2	-472.0	69.2	-402.8	
	b ^o	-	-	-	197.0	-2342.5	-2145.5	0	1415.9	1415.9	-926.6	197.0	-729.6	
	c ^o	-	-	-	73.9	-1753.8	-1679.9	0	1287.2	1287.2	-466.6	73.9	-392.7	
	d ^o	-	-	-	193.7	-2346.0	-2152.2	0	1415.9	1415.9	-930.8	193.7	-736.3	

a/ oznacza inkrement konformacyjny charakteryzujący zmianę oddziaływań niezwiązanych podczas przemiany konformacyjnej
trans-s-trans \rightarrow trans-s-cis / Δ $\begin{smallmatrix} EZ \\ EE \end{smallmatrix}$ /.

Na podstawie funkcji Lennarda-Jones'a, w zależności od stosowanego do obliczeń równania otrzymano /Tabela 4.2.2.2./:

$$\Delta \nu_{TT,TC}^{\text{od.niezw.}} = -2200 + -2800 \text{cm}^{-1}.$$

Rezultat ten pozostaje w znakomitej zgodności z oczekiwaniami, i to nie tylko co do znaku, ale także co do wielkości energii oddziaływań niezwiązanych.

W świetle powyższego nasuwa się dość istotne spostrzeżenie, dotyczące dokładności odtwarzania przez metodę CNDO/S wartości energii przejść typu $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$:

Metoda CNDO/S w sposób systematyczny pomija tak ważny czynnik strukturalny, jakim są oddziaływania atomów niezwiązanych. W przypadku prowadzenia korelacji parametrów widma elektronowego wyznaczonych metodą CNDO/S dla układów różniących się budową przestrzenną, w rozważaniach należy uwzględnić zmiany energii oddziaływań niezwiązanych, wywołane przemianami konfiguracyjnymi i konformacyjnymi w cząsteczce.

4.3. WYZNACZANIE METODĄ CNDO/S PARAMETRÓW WIDM ELEKTRONOWYCH ENAMINALI, ENAMINONÓW ORAZ ENAMINOAMIDÓW.

Obliczenia parametrów widma elektronowego metodą CNDO/S przeprowadzono dla serii enaminali, enamionów oraz enaminoamidów, dokonując następujących założeń:

- a/ niezmiennosc parametrów geometrycznych izomerów poszczególnych związków przy zmianie konfiguracji i konformacji,
- b/ płaska struktura sprzężonego układu wiązań podwójnych $C=C-C=O$,
- c/ grupa aminowa leży w płaszczyźnie systemu winylowokarbonylowego,
- d/ do obliczeń stosuje się geometrię średnią standardową, wyznaczoną metodą spektroskopii mikrofalowej lub dyfrakcji elektronowej,
- e/ w przypadku obecności podstawnika metylowego w obliczeniach uwzględnia się wszystkie możliwe orientacje grupy metylowej względem wiązań podwójnych oraz pozostałych podstawników /rozdział 4./, a do dyskusji bierze wartości średnie.

Obliczenia przeprowadzono dla konformacji: trans-s-trans /EE/ i cis-s-cis /ZZ/ enaminali i enamionów, oraz trans-s-cis /EZ/ i cis-s-cis /ZZ/ enaminoamidów. Ze względu na brak danych litera-

turowych dotyczących parametrów geometrycznych rozpatrywanych związków, geometrię standardową cząsteczek ustalano następująco:

- a/ fragment winylowokarbonylowy opisywano na podstawie danych otrzymanych ze spektroskopii mikrofalowej dla: akroleiny^{9/}, ketonu metylowowinyloвого^{78/}, metakroleiny^{79/} oraz aldehydu krotonowego^{72/},
- b/ długość wiązania C₄-N₅ przyjęto jako równą 1.352 Å /wg danych dla formamidu⁴⁷⁶⁷,
- c/ grupę -NH₂ opisano na podstawie danych spektroskopii mikrofalowej dla winyloaminy^{75/}, natomiast podstawniki -NHMe i -NMe₂ - na podstawie danych dla metyloaminy^{80/} oraz dwumetyloaminy^{81/},
- d/ strukturę akryloamidu oraz geometrię pozostałych amidów złożono ze struktury akroleiny^{9/} i formamidu^{76/} wykorzystując fakt małej delokalizacji elektronów π grupy winylowej,
- e/ wszystkie amidy istnieją w konformacji s-cis; związek ⁹ występuje w postaci trans-s-cis /EZ/ /rozdział 3.1.1./ i w rozpuszczalnikach niepolarnych ulega izomeryzacji trans-s-cis → cis-s-cis (/EZ/ → /ZZ/). Związek ¹⁰ istnieje wyłącznie jako izomer trans-s-cis /EZ/ i nie ulega przemianom konfiguracyjno-konformacyjnym.

Parametry widma w nadfiolecie enaminali, enamionów oraz enaminoamidów wyznaczone eksperymentalnie zebrano w Tabeli 4.3.1., natomiast obliczone metodą CNDO/S - w Tabeli 4.3.2.

We wszystkich rozpatrywanych przypadkach otrzymano prawidłowy kierunek zmiany energii przejścia S₀ → S₁/π, π*/ podczas izomeryzacji konfiguracyjno-konformacyjnej /dla enaminali i enamionów/ oraz przemiany konfiguracyjnej /dla enaminoamidów/. Wartości inkrementów spektralnych charakteryzujących zmianę stereochemii badanych związków są znacznie zniżone /Tabela 4.3.3./ Wyjątek stanowią dwa układy: N,N-dimetylo-3-metyloaminoakryloamid /9/ oraz β-aminometakroleina /3/. W przypadku związku ⁹ fakt bardzo dobrej odtwarzalności wartości inkrementu spektralnego przez metodę CNDO/S jest zrozumiały, ponieważ w trakcie izomeryzacji zmianie ulega jedynie konfiguracja układu, czemu towarzyszy powstawanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego:

$$\Delta \nu_{EZ}^{ZZ} = \Delta \nu_E^Z + \Delta \nu_{\text{H-bond intra}}$$

Tabela 4.3.1.

Parametry widma w nadfiolecie enaminali, enamionów oraz enaminoamidów, wyznaczone w sposób eksperymentalny.

Nr	Związek	Konformacja	$S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$		$\Delta\lambda^a /$ /mμ/	$\Delta\nu^a /$ /cm ⁻¹ /	ϵ
			λ /mμ/	ν /cm ⁻¹ /			
1	β-aminoakro- leina	trans-s- trans	252 ^{b,c} /	39683	35	-4840	-
		cis-s-cis	287 ^{b,c} /	34843			11600
2	keton metylo- wo-β-amino- winyłowy	trans-s- trans	247 ^b /	40486	35	-5025	-
		cis-s-cis	282 ^{b,c} /	35461			12100
3	β-aminome- takrolei- na	trans-s- trans	272 ^b /	36765	31	-3762	-
		cis-s-cis	303 ^b /	33003			-
4	aldehyd β-ami- nokrotowy	trans-s- trans	262 ^b /	38168	30	-3921	-
		cis-s-cis	292 ^b /	34247			-
5	β-N,N-dime- tyloamino- akroleina	trans-s- trans	272 ^c / 274 ^b /	36765 36496	-	-	29600
6	β-metyloami- noakrolei- na	trans-s- trans	266 ^{b,c} /	37594	40	-4914	d
		cis-s-cis	306 ^{b,c} /	32680			14000
7	akryloamid	s-cis	199	50251	-	-	d
8	N,N-dimetylo- akryloamid	s-cis	201	49751	-	-	7500
9	N,N-dimetylo- 3-metyloami- noakryloamid	trans-s- cis	266 ^c /	37594	16	-2133	d
		cis-s-cis	282 ^c /	35461			15500
10	N,N-dimetylo- 3-dimetyloa- minoakryloa- mid	trans-s- cis	273 ^c /	36630	-	-	22100

$\lambda_{EE}^{ZZ} / \Delta\nu_{EE}^{ZZ}$ w przypadku związków 1-6, oraz $\Delta\lambda_{EZ}^{ZZ} / \Delta\nu_{EZ}^{ZZ}$ dla
związku 9,

b/ wg systemu SI,

c/ w cykloheksanie, d=1.0cm,

d/ brak danej z powodu zbyt małej rozpuszczalności.

Tabela 4.3.2.

Parametry widma elektronowego enaminali, enamionów oraz enaminoamidów, wyznaczone metodą CNDO/S.

Nr	Konformacja	$S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$				$\epsilon_{teor.}^c /$
		λ /m μ /	ν /cm $^{-1}$ /	$\Delta\lambda$ ^{a/} /m μ /	$\Delta\nu$ ^{a/} /cm $^{-1}$ /	
1	trans-s-trans	224.3	44580	15.4	-2864	30300
	cis-s-cis	239.7	41716			10700
2	trans-s-trans	219.2 ^b	45625 ^{b/}	15.1	-2952	31100
	cis-s-cis	234.3 ^b	42673			11200
3	trans-s-trans	232.3 ^b	43047 ^{b/}	24.3	-4076	28850
	cis-s-cis	256.6 ^b	38971 ^{b/}			9750
4	trans-s-trans	225.8 ^b	44286 ^{b/}	14.0	-2587	25950
	cis-s-cis	239.8 ^b	41699 ^{b/}			13800
5	trans-s-trans	241.2 ^b	41468 ^{b/}	-	-	30300
6	trans-s-trans	229.3 ^b	43611 ^{b/}	18.9	-3316	30400
	cis-s-cis	248.2 ^b	40295 ^{b/}			12450
7	s-cis	189.8	52682			8150
		175.5	56981	-	-	9750
8	s-cis	207.8 ^b	48117 ^{b/}			3050
		183.9 ^b	54378 ^{b/}	-	-	17050
9	trans-s-cis	226.4 ^b	44160 ^{b/}	14.5	-2649	22450
	cis-s-cis	240.9 ^b	41511 ^{b/}			11800
0	trans-s-cis	235.7 ^b	42427 ^{b/}	-	-	20045

a/ $\Delta\lambda_{EE}^{ZZ} / \Delta\nu_{EE}^{ZZ}$ dla związków 1-6 oraz $\Delta\lambda_{EZ}^{ZZ} / \Delta\nu_{EZ}^{ZZ}$ dla związku 9,

b/ wyznaczone jako wartość średnia dla możliwych orientacji grupy metylowej,

c/ obliczone ze wzoru na moc oscylatora.

Tabela 4.3.3.

Inkrementy spektralne wyznaczone za pomocą systemu inkrementów SI i metodę CNDO/S dla enaminali, enamionów i enaminoamidów oraz wartości energii oddziaływań niezwiązanych, oszacowane za pomocą funkcji Lennarda-Jones'a.

Nr	SI	CNDO/S	$\Delta / \Delta \nu / \text{teor.}^{\text{a/}}$ /cm ⁻¹ /	$\Delta \nu_{\text{TT,TC}}^{\text{od.niezw. b/}}$ /cm ⁻¹ /
	$\Delta \nu_{\text{EE}}^{\text{ZZ}}$ lub $\Delta \nu_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}}$ /cm ⁻¹ /	$\Delta \nu_{\text{EE}}^{\text{ZZ}}$ lub $\Delta \nu_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}}$ /cm ⁻¹ /		
1	-4840	-2864	-1976	-2200+ -2800
2	-5025	-2952	-2073	-2180+ -2780
3	-3762	-4076	+314	+570+ +630
4	-3921	-2587	-1334	-1120+ -1570
5	c	c	-	-
6	-4914	-3316	-1598	-2200+ -2800
7	c	c	-	-
8	c	c	-	-
9	-2133	-2649	+516	d
10	c	c	-	-

a/ różnica wartości inkrementów konfiguracyjno-konformacyjnych:

$$\Delta / \Delta \nu / \text{teor}^{\text{SI}} = \Delta \nu_{\text{EE}}^{\text{ZZ}} / \text{SI} / - \Delta \nu_{\text{EE}}^{\text{ZZ}} / \text{teor} / \text{ lub } \Delta / \Delta \nu / \text{teor}^{\text{SI}} = \Delta \nu_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}} / \text{SI} / - \Delta \nu_{\text{EZ}}^{\text{ZZ}} / \text{teor} / ,$$

b/ zmiana energii oddziaływań niezwiązanych podczas przemiany konformacyjnej: trans-s-trans → trans-s-cis / (EE) - (EZ) /,

c/ związek istnieje tylko w jednej konformacji i konfiguracji,

d/ podczas izomeryzacji zmienia się tylko konfiguracja z zachowaniem konformacji s-cis; charakter i rodzaj oddziaływań niezwiązanych nie ulega zmianie.

Podczas przemiany konfiguracyjnej nie zmienia się charakter ani rodzaj oddziaływań niezwiązanych, w związku z czym metoda CNDO/S prawidłowo odtwarza udział w energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ konfiguracji i wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

Pełna przemiana konfiguracyjno-konformacyjna układów 1-4 oraz 6 /związek 5 nie ulega izomeryzacji w żadnych warunkach i istnieje tylko w konformacji trans-s-trans/ obejmuje zmianę konfiguracji, konformacji i utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, a inkrement opisujący taką izomeryzację daje się wyrazić równaniem:

$$\Delta \nu_{EE}^{ZZ} = \Delta \nu_E^Z + \Delta \nu_{s-trans}^{s-cis} + \Delta \nu_{H-bond}^{intra}$$

W rozdziale 4.2.2., na podstawie obliczeń dla wszystkich teoretycznie możliwych izomerów β -aminoakroleiny stwierdzono, że metoda CNDO/S odtwarza w sposób prawidłowy zarówno znak jak i wielkość inkrementu konfiguracyjnego oraz poprawki na powstające wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe. Wniosek ten znalazł teraz potwierdzenie także w przypadku enaminoamidu 9, gdzie uzyskano znakomitą zgodność wartości inkrementu eksperymentalnego z teoretycznym. Przyczyną systematycznego zaniżania wielkości efektu spektralnego przemiany konformacyjnej jest drastyczna zmiana wielkości i charakteru oddziaływań niezwiązanych zachodząca podczas tej izomeryzacji. Metoda CNDO/S odtwarza jedynie efekt spektralny zmiany rozkładu gęstości elektronowej podczas przemiany s-trans \rightarrow s-cis, zanidbuje natomiast różnicę energii oddziaływań niezwiązanych w obu konformacjach. Dlatego otrzymany w wyniku obliczeń półempirycznych konformacyjny inkrement spektralny jest pomniejszony właśnie o zmianę energii tych oddziaływań.

Tak jak w przypadku β -aminoakroleiny, wielkość oddziaływań niezwiązanych dla układów 1-4 i 6 oszacowano za pomocą funkcji Lennarda-Jones'a⁷⁷. Obliczone wg 4 równań wartości energii oddziaływań niezwiązanych mają jedynie przybliżony charakter i z tego względu znaczenie ma tylko ich znak oraz rząd wielkości. Otrzymane rezultaty zebrano w Tabeli 4.3.3.

Dla wszystkich rozpatrywanych układów otrzymano znakomitą zgodność wartości $\Delta/\Delta \nu_{teor.}^{SI}$ ze zmianą energii oddziaływań niezwiązanych, i to zarówno co do znaku jak i rzędu wielkości.

Także zaskakująca nieco na pierwszy rzut oka bardzo dobra zgodność eksperymentalnej i teoretycznej wartości całkowitego inkrementu konfiguracyjno-konformacyjnego w przypadku β -aminometakroleiny znajduje swoje wytłumaczenie po uwzględnieniu oddziaływań niezwiązanych grupy metylowej w położeniu α ze wszystkimi sąsiadującymi podstawnikami /sumowanie po całej cząsteczce/. Różnica energii tych oddziaływań dla konformerów trans-s-trans /EE/ i trans-s-cis /EZ/ jest rzędu $500-600\text{cm}^{-1}$.

Przedstawione powyżej rezultaty w pełni potwierdzają wysunięty w rozdziale 4.2.2. wniosek o systematycznym zaniedbywaniu przez metodę CNDO/S energii oddziaływań niezwiązanych, co ma szczególne znaczenie w tych przypadkach, w których przeprowadza się korelację parametrów spektralnych układów będących izomerami konformacyjnymi.

Na zakończenie warto zwrócić uwagę na jeszcze jeden fakt, który mimo że nie ma większego znaczenia poznawczego ani diagnostycznego, jest jednak dość interesujący. Okazało się, że w przypadku enaminali, enamionów oraz enaminoamidów metoda CNDO/S odtwarza bardzo dobrze wartości współczynników ekstynkcji /Tabela 4.3.1. oraz 4.3.2./ . W świetle wcześniejszych uwag na temat dokładności szacowania przez półempiryczne metody obliczeniowe tego właśnie parametru należy jednak zdawać sobie sprawę z tego, że otrzymana zgodność z danymi eksperymentalnymi może być dość przypadkowa.

W podsumowaniu niniejszego rozdziału, poświęconego teoretycznemu sposobowi oszacowania inkrementów spektralnych w widmach w nadfiolecie β -amino- α, β -nienasyconych związków karbonylowych należy stwierdzić:

- a/ metoda CNDO/S prawidłowo odtwarza kierunek zmian energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ w zależności od konfiguracji i konformacji układu,
- b/ metoda CNDO/S prawidłowo odzwierciedla także zmianę energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$, towarzyszącą tworzeniu się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego,
- c/ we wszystkich przypadkach, w których zmianie ulega konformacja układu, inkrement określany za pomocą metody CNDO/S jest pomniejszony o wartość różnicy energii oddziaływań niezwiązanych w konformacji wyjściowej i końcowej. Wynika to z charakteru metody oraz sposobu jej parametryzacji.

Oszacowania wielkości energii oddziaływań niezwiązanych można dokonać za pomocą funkcji Lennarda-Jones'a,

- d/ w przypadku, gdy w trakcie izomeryzacji zmienia się tylko konfiguracja związku oraz tworzy się wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe, otrzymana metodą CNDO/S wielkość inkrementu spektralnego jest w bardzo dobrej zgodności z doświadczeniem.

5. UZUPEŁNIENIA.

5.1. Zależność parametrów widma elektronowego β -aminoakroleiny od liczby konfiguracji uwzględnianych w procedurze CI.

Tabela 5.1.

Parametry absorpcji elektronowej β -aminoakroleiny otrzymane metodą CNDO/S przy procedurach CI uwzględniających 30 oraz 60 najniższych energetycznie, pojedynczo wzbudzonych konfiguracji.

Konformacja	$S_0 \rightarrow S_1/n, \pi^*/$			$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$		
	$\nu/CI=30/$ /cm ⁻¹ /	$\nu/CI=60/$ /cm ⁻¹ /	$\Delta\nu_{30}^{60}$ /cm ⁻¹ /	$\nu/CI=30/$ /cm ⁻¹ /	$\nu/CI=60/$ /cm ⁻¹ /	$\Delta\nu_{30}^{60}$ /cm ⁻¹ /
trans-s-trans	24250.7	24218.4	-32.3	44579.9	43668.4	-911.5
trans-s-cis	24442.4	24297.6	-144.8	43830.1	42276.7	-1553.4
cis-s-trans	23813.6	23729.4	-84.2	44087.9	43244.1	-843.8
cis-s-cis	23236.8	23229.4	- 7.4	41716.1	40849.7	-866.4

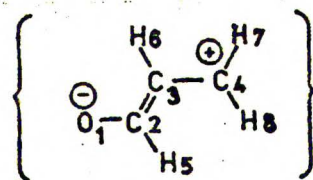
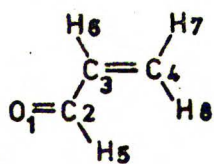
5.2. Wpływ parametrów geometrycznych cząsteczki skroleiny na wartość energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ / η, η^* /

Tabela 5.2.

Zależność wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1$ / η, η^* / skroleiny wyznaczonych metodą CNDO/S, od geometrii jej cząsteczki.

Nr liczn. uwagi/	C_2-O_1 /Å /	C_2-C_3 /Å /	C_3-C_4 /Å /	$\angle C_2C_3C_4$ /deg/	Konform.	$S_0 \rightarrow S_1$ / η, η^* /		Δ eksp. teor. ^{a/}		Δ mod. MW ^{m/}	
						λ /m μ /	ν /cm ⁻¹ /	$\Delta\lambda$ /m μ /	$\Delta\nu$ /cm ⁻¹ /	$\Delta\lambda$ /m μ /	$\Delta\nu$ /cm ⁻¹ /
1 /b/	1.219	1.470	1.345	119.83	s-trans	185.4	53935	17.6	-4674	0	0
					s-cis	191.8	52130			0	0
2 /c/	2.207	1.351	1.340	117.6	s-trans	189.5	52760	13.5	-3497	4.1	-1175
					s-cis	198.7	50327			6.9	-1803
3 /d/	1.207	1.340	1.340	117.6	s-trans	190.1	52608	12.9	-3347	4.7	-1327
					s-cis	199.7	50086			7.9	-2044
4 /d/	1.207	1.345	1.340	117.6	s-trans	189.8	52688	13.2	-3427	4.4	-1347
					s-cis	199.2	50200			7.4	-1930
5 /e/	1.207	1.370	1.340	117.6	s-trans	188.5	53055	14.5	-3794	3.1	-880
					s-cis	197.0	50752			5.2	-1378
6 /f/	1.220	1.351	1.345	117.6	s-trans	190.9	52382	12.1	-3121	5.5	-1553
					s-cis	200.2	49950			8.4	-2180
7 /g/	1.207	1.351	1.350	117.6	s-trans	191.3	52276	11.7	-3015	5.9	-1659
					s-cis	200.5	49881			8.7	-2249
8 /g/	1.207	1.351	1.345	117.6	s-trans	190.4	52517	12.6	-3256	5.0	-1418
					s-cis	199.4	50140			7.6	-1990
9 /h/	1.220	1.340	1.345	117.6	s-trans	192.4	51973	10.6	-2712	7.0	-1962
					s-cis	202.2	49464			10.4	-2666
10 /h/	1.220	1.345	1.350	117.6	s-trans	193.0	51815	10.0	-2554	7.6	-2120
					s-cis	202.5	49388			10.7	-2742
11 /i/	1.220	1.345	1.345	117.6	s-trans	192.1	52052	10.9	-2791	6.7	-1883
					s-cis	201.7	49569			9.9	-2551
12 /j/	1.220	1.351	1.350	117.6	s-trans	192.6	51935	10.4	-2674	7.2	-2000
					s-cis	201.9	49512			10.1	-2618
13 /k/	1.220	1.351	1.345	117.6	s-trans	191.8	52145	11.2	-2884	6.4	-1790
					s-cis	201.2	49593			9.4	-2447
14 /l/	1.220	1.351	1.350	114.0	s-trans	192.5	51935	10.5	-2674	7.1	-2000
					s-cis	203.9	49049			12.1	-3081

- a/ maksimum pasma absorpcji $\lambda_{\max} = 203 \text{ nm}$ $\nu = 49261 \text{ cm}^{-1}$,
 b/ geometria standardowa, otrzymana ze spektroskopii mikrofalowej^{9/}
 c/ geometria wyznaczona przez Allingera^{60/} na podstawie obliczeń pola siłowego,
 d/ geometria jak w c/, skrócenie wiązania $\text{C}_2\text{-C}_3$ /zgodnie ze strukturą mezomeryczną akroleiny/,
 e/ geometria jak w c/, wydłużenie wiązania $\text{C}_2\text{-C}_3$ /niezgodnie z mezo-merią układu, zgodnie z geometrią standardową otrzymaną z MW/,
 f/ geometria jak w c/ oraz wydłużenie wiązań $\text{C}_2\text{-O}_1$ i $\text{C}_3\text{-C}_4$ /w celu uwzględnienia struktury mezomerycznej/,
 g/ geometria jak w c/, wydłużenie wiązania $\text{C}_3\text{-C}_4$ w celu j.w.,
 h/ jednoczesna zmiana 3 parametrów w geometrii c/: wydłużenie wiązań $\text{C}_2\text{-O}_1$ i $\text{C}_3\text{-C}_4$ oraz skrócenie wiązania $\text{C}_2\text{-C}_3$ /zgodnie ze strukturą mezomeryczną akroleiny/,
 i/ zmiana jednoczesna 3 długości wiązań jak w h/; zrównanie wiązań $\text{C}_2\text{-C}_3$ oraz $\text{C}_3\text{-C}_4$,
 j/ jednoczesna zmiana 2 parametrów w geometrii c/: wydłużenie wiązania $\text{C}_2\text{-O}_1$ oraz $\text{C}_3\text{-C}_4$, zrównanie wiązań $\text{C}_2\text{-C}_3$ i $\text{C}_3\text{-C}_4$,
 k/ zmiana jednocześnie 2 parametrów w geometrii c/: wydłużenie wiązania $\text{C}_2\text{-O}_1$ oraz $\text{C}_3\text{-C}_4$,
 l/ jednoczesna zmiana 3 parametrów w geometrii c/: wydłużenie wiązania $\text{C}_2\text{-O}_1$ i $\text{C}_3\text{-C}_4$ oraz zmniejszenie kąta $\angle \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$ /zgodnie ze strukturą mezomeryczną układu/:



- n/ różnica między parametrem widma otrzymanym dla modyfikowanej geometrii akroleiny a parametrem wyznaczonym dla geometrii standardowej.

5.3. Obrót płaskiej grupy -NH_2 wokół pojedynczego wiązania $\text{C}_4\text{-N}_5$.

Tabela 5.3.

Parametry widma elektronowego β -aminoakroleiny ze skrzyżowaną, płaską grupą aminową, wyznaczone metodą CNDO/S.

Konformacja	ω /deg/	$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$		$S_0 \rightarrow S_2/\pi, \pi^*/$		$S_0 \rightarrow S_3/\pi, \pi^*/$	
		λ /m μ /	ν /cm $^{-1}$ /	λ /m μ /	ν /cm $^{-1}$ /	λ /m μ /	ν /cm $^{-1}$ /
trans-s-trans	90	196.3	50931	a	a	a	a
trans-s-cis	90	203.1	49245	a	a	a	a
cis-s-trans	90	197.0	50753	a	a	a	a
cis-s-cis	90	202.7	49344	a	a	a	a
trans-s-trans	60	239.3	41790	198.9	50289	189.3	52834
trans-s-cis	60	242.6	41217	203.4	49153	190.8	52427
cis-s-trans	60	243.7	41040	203.7	49090	181.2	55176
cis-s-cis	60	253.8	39407	209.8	47665	182.2	54890
trans-s-trans	30	226.5	44155	a	a	a	a
trans-s-cis	30	231.2	43255	a	a	a	a
cis-s-trans	30	230.4	43395	a	a	a	a
cis-s-cis	30	241.9	41342	a	a	a	a
trans-s-trans	1	224.3	44579	a	a	a	a
trans-s-cis	1	228.2	43829	a	a	a	a
cis-s-trans	1	226.8	44087	a	a	a	a
cis-s-cis	1	239.7	41716	a	a	a	a

a/ wyznaczone wartości energii przejść $S_0 \rightarrow S_n/\pi, \pi^*/$ dotyczą już nadfioletu próżniowego.

5.4. Wpływ zmiany długości wiązania C_4-N_5 w β -aminoakroleinie na przejście $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ wyznaczone metodą CNDO/S.

Tabela 5.4.

Wartości energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ β -aminoakroleiny wyznaczone metodą CNDO/S dla różnych długości wiązania C_4-N_5 .

Nr licz	Konformacja	C_4-N_5 / Å/	$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$				Δ	
			λ /m μ /	ν /cm ⁻¹ /	$\Delta\lambda$ /m μ /	$\Delta\nu$ /cm ⁻¹ /	eksp. a/ Δ teor	mod. b/ Δ MW
1	trans-s-trans	1.401	226.4	44168	25.6	-4485	2.1	-412
	cis-s-cis	1.401	244.1	40965	42.9	-6122	4.4	-751
2	trans-s-trans	1.360	229.0	43661	23.0	-3978	4.7	-919
	cis-s-cis	1.360	246.4	40585	40.6	-5742	6.7	-1131
3	trans-s-trans	1.352	229.4	43600	22.6	-3917	5.1	-960
	cis-s-cis	1.352	246.9	40505	40.1	-5662	7.2	-1211
4	trans-s-trans	1.340	229.0	43666	23.0	-3983	4.7	-914
	cis-s-cis	1.340	247.2	40387	39.8	-5544	7.5	-1329

a/ wartość eksperymentalne /w cykloheksanie/:

trans-s-trans: $\lambda_{max} = 252m\mu$, $\nu^{\pi \rightarrow \pi^*} = 39683cm^{-1}$,

cis-s-cis: $\lambda_{max} = 287m\mu$, $\nu^{\pi \rightarrow \pi^*} = 34843cm^{-1}$,

$\Delta_{teor.}^{eksp.}$ - oznacza różnicę między parametrem wyznaczonym eksperymentalnie a otrzymanym w wyniku obliczeń,

b/ wartość obliczona dla geometrii standardowej, otrzymanej metodą spektroskopii mikrofalowej:

trans-s-trans: $\lambda_{max} = 224.3.m\mu$, $\nu^{\pi \rightarrow \pi^*} = 44580cm^{-1}$,

cis-s-cis: $\lambda_{max} = 239.7m\mu$, $\nu^{\pi \rightarrow \pi^*} = 41716cm^{-1}$,

$\Delta_{MW}^{mod.}$ - oznacza różnicę między parametrem wyznaczonym dla modyfikowanej długości wiązania C_4-N_5 a otrzymanym dla geom.stand.

5.5. Zależność energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/\beta$ -aminoakroleiny wyznaczonej metodą CNDO/S od wielkości kątów w cząsteczce.

Tabela 5.5.

Parametry widma elektronowego β -aminoakroleiny wyznaczone dla różnych wielkości kątów w cząsteczce.

Konformacja	$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/a/$		$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/b/$		$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/c/$		$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/d/$		$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/e/$	
	λ /mu/	ν /cm ⁻¹ /	λ /mu/	ν /cm ⁻¹ /	λ /mu/	ν /cm ⁻¹ /	λ /mu/	ν /cm ⁻¹ /	λ /mu/	ν /cm ⁻¹ /
trans-s-trans	224.9	44466	224.3	44584	223.7	44710	222.5	44950	225.1	44421
trans-s-cis	229.8	43514	231.3	43229	229.2	43638	227.3	43995	229.8	43520
s-s-trans	227.7	43920	228.6	43746	226.9	44063	225.3	44384	228.5	43757
s-s-cis	245.7	40707	250.2	39976	242.4	41246	237.5	42099	243.5	41072

a/ pierwsza zmiana kątów:

zmniejszenie $\left\{ \begin{array}{l} \text{kąta } \angle C_2C_3C_4 \text{ o } 1.83^\circ \text{ /do } 118^\circ / \\ \text{kąta } \angle C_3C_4N_5 \text{ o } 2.5^\circ \text{ /do } 122^\circ / , \end{array} \right.$

b/ druga zmiana kątów:

zmniejszenie $\left\{ \begin{array}{l} \text{kąta } \angle O_1C_2C_3 \text{ o } 2.27^\circ \text{ /do } 121^\circ / \\ \text{kąta } \angle C_2C_3C_4 \text{ o } 2.83^\circ \text{ /do } 117^\circ / \\ \text{kąta } \angle C_3C_4N_5 \text{ o } 3.5^\circ \text{ /do } 121^\circ / , \end{array} \right.$

c/ zmiana kąta $\angle C_2C_3C_4$:

zmniejszenie jego wartości o 3° /do 116.83° /,

d/ pierwsza zmiana kąta $\angle C_3C_4N_5$:

zwiększenie jego wartości o 3° /do 127.5° /,

e/ druga zmiana kąta $\angle C_3C_4N_5$:

zmniejszenie jego wartości o 3° /do 121.5° / /rysunek 4.2.1.1.

5.6. Długość wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w konformacji cis-s-cis /ZZ/ β -aminoakroleiny dla różnej geometrii jej cząsteczek.

Tabela 5.6.

Długość wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w konformacji cis-s-cis /ZZ/ β -aminoakroleiny dla modyfikowanej geometrii jej cząsteczek.

geometria	długość wiązania H-bond intra/
1. standardowa /MW/	1.891
2. optymalizowana metodą MNDO	2.593
3. pierwsza zmiana kątów: $\angle C_2C_3C_4$ i $\angle C_3C_4N_5$	1.728
4. druga zmiana kątów: $\angle O_1C_2C_3$, $\angle C_2C_3C_4$ oraz $\angle C_3C_4N_5$	1.607
5. zmiana kąta $\angle C_2C_3C_4$	1.770
6. pierwsza zmiana kąta $\angle C_3C_4N_5$	1.998
7. druga zmiana kąta $\angle C_3C_4N_5$	1.784

5.7. Energia przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/\beta$ -aminoakroleiny wyznaczona metodą CNDO/S dla geometrii cząsteczki zoptymalizowanej metodą MNDO.

Tabela 5.7.

Porównanie parametrów widma elektronowego β -aminoakroleiny wyznaczonych metodą CNDO/S dla geometrii standardowej oraz dla geometrii otrzymanej w wyniku optymalizacji metodą MNDO.

Konformacja	$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/a/$		$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/b/$		Δ MNDO MW	
	λ /mu/	ν /cm ⁻¹ /	λ /mu/	ν /cm ⁻¹ /	$\Delta\lambda$ /mu/	$\Delta\nu$ /cm ⁻¹ /
trans-s-trans	224.3	44580	227.5	43948	3.2 /	-632
trans-s-cis	228.2	43830	c	c	-	-
cis-s-trans	226.8	44088	c	c	-	-
cis-s-cis	239.7	41716	236.2	42329	-3.5	+613

a/ obliczone dla geometrii standardowej /MW/,

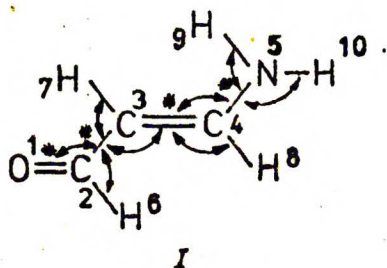
b/ obliczone dla geometrii zoptymalizowanej metodą MNDO;

optymalizacji poddano wiązania: C_2-O_1 , C_2-O_3 , C_3-C_4 , C_4-N_5 ,

oraz kąta: $\angle O_1C_2C_3$, $\angle H_6C_2C_3$, $\angle C_2C_3H_7$, $\angle C_2C_3C_4$,

$\angle C_3C_4H_8$, $\angle C_3C_4N_5$, $\angle C_4N_5H_9$, $\angle C_4N_5H_{10}$,

c/ nie przeprowadzono obliczeń dla tych konformacji.



5.8. Rezultaty obliczeń metodą MNDO, przeprowadzonych dla β -aminoakroleiny i ketonu metylo- β -aminowinylowego.

Tabela 5.8.

Parametry fizykochemiczne β -aminoakroleiny oraz ketonu metylo- β -aminowinylowego wyznaczone metodą MNDO.

Związek a/	Konformacja	ciepło tworzenia /kcal/mol/	potencjał jonizacji /eV/	moment dipolowy /D/
β -aminoakroleina	trans-s-trans	-17.795	9.015	5.091
	cis-s-cis	-18.799	8.944	3.276
keton metylo- β -aminowinylowy	trans-s-trans	-19.838	8.985	4.955
	cis-s-cis	-22.566	8.924	2.910

a/ stosowano geometrię standardową, wyznaczoną za pomocą spektroskopii mikrofalowej /MW/.

5.9. Rezultaty obliczeń metodą CNDOCI, przeprowadzonych dla 4 możliwych teoretycznie konformacji β -aminoakroleiny.

Tabela 5.9.

Wartości momentu dipolowego oraz energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$ wyznaczone metodą CNDOCI dla β -aminoakroleiny.

Konformacja	mom.dipol.	$S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*/$	
	μ / D /	λ / m μ /	ν / cm ⁻¹ /
trans-s-trans	5.181	134.1	74567
trans-s-cis	4.037	136.7	73172
cis-s-trans	4.856	138	72484
cis-s-cis	2.518	142	70386

Obliczenia przeprowadzono przy procedurze CI uwzględniającej 50 pojedynczo wzbudzonych konfiguracji.

6. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA .

Widma w nadfiolecie rejestrowano na spektrofotometrze typu Acta M- VI firmy Beckman oraz Unicam SP-700 firmy Carl-Zeiss Jena Specord.

Rozpuszczalniki stosowane do pomiarów w nadfiolecie, podczerwieni i NMR były oczyszczone i suszone w ogólnie przyjęty sposób. Pomiar ilościowy w nadfiolecie przeprowadzano w kiuwecie o $d = 1\text{mm}$ rejestrując widmo po zakończeniu zmian absorpcji. Obserwację izomerizacji oraz pomiary niskotemperaturowe prowadzono w kiuwetach o $d = 10\text{cm}$. Do wyznaczania maksimum pasma absorpcji stosowano pierwszą pochodną.

Widma w podczerwieni rejestrowano na spektrofotometrach: Perkin-Elmer Model 325, Beckman 4240 oraz UR-20 firmy Carl-Zeiss Jena. Absorpcję w zakresie $3000\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ mierzono na aparacie Unicam SP-700 z lampą wolframową. Stosowano kiuwety z optyką z NaCl lub KBr / $d = 0.1\text{mm}$ i $d = 1.0\text{mm}$ /, oraz do badań w regionie $3000\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ - o długości drogi optycznej $d = 10\text{cm}$.

Widma NMR otrzymano na spektrofotometrze Jeol JNM-4H-100, stosując TMS jako wzorec wewnętrzny dla roztworów w CCl_4 , CDCl_3 lub CD_3OD , oraz DSS w przypadku roztworów wodnych.

Przed pomiarami wszystkie związki były świeżo destylowane, sublimowane lub oczyszczone metodą chromatografii cienkwarstwowej.

Obliczenia metodą CNDO/S przeprowadzono na maszynie cyfrowej CDC Cyber 72, obliczenia metodą MNDO wykonano na komputerze IBM 370/148, natomiast obliczenia metodą CNDOCI przeprowadzono na maszynie cyfrowej RIAD-32.

6.1. Otrzymywanie enaminoamidów.

a/ chlorek cis-3-bromoakroilu.

Stechiometryczne ilości kwasu cis-3-bromoakrylowego⁸² /15.1g, 0.1mola/ oraz trójchlorku fosforu /9.0g, 0.067mola/ ogrzewano w temp. 65°C pod chłodnicą zwrotną /zabezpieczenie od wilgoci/ przez 30-45min. Reakcję prowadzono pod kontrolą NMR. Po jej zakończeniu oddestylowano pod próżnią 10.1g chlorku cis-3-bromoakroilu w temp. $56\text{--}58^\circ\text{C}/20\text{mm Hg}$. Wydajność reakcji: 60%; nie stwierdzono domieszki izomeru trans.

b/ 3-bromoakryloamidy.

Do roztworu 8.45g /0.05mola/ chlorku cis-3-bromoakroilu w bezwodnym eterze wkraplano, podczas mieszania magnetycznego i chłodzenia w

żadni lodowej, roztwór odpowiedniej aminy /0.1mola, dwukrotny nadmiar/ w bezwodnym eterze /zabezpieczenie od wilgoci/. Następnie możliwie szybko odsączało wydzielony osad chlorowodoru aminy, a eter szybko odparowywano. Domieszkę pochodnej 3-N,N-dipodstawionego aminoakryloamidu oddzielano na krótkiej kolumnie wypełnionej silica żelem. Otrzymywano mieszaninę izomerów trans i cis 3-bromoakryloamidów, którą stosowano do następnych reakcji bez rozdzielania i dalszego oczyszczania.

c/ 3-N-mono- i 3-N,N-dipodstawione aminoakryloamidy.

Rozpuszczoną w bezwodnym eterze mieszaninę izomerów cis i trans odpowiedniego 3-bromoakryloamidu mieszano z dwukrotnym nadmiarem odpowiedniej bezwodnej aminy i pozostawiono na 2 dni w temperaturze pokojowej /zabezpieczenie od wilgoci/. Następnie odsączono wydzielony chlorowodorek aminy, a eter odparowywano do sucha. Związki będące olejami destylowano pod próżnią, a substancje krystaliczne oczyszczano przez sublimację.

d/ 3-azyrydnoakryloamidy.

Do metanolowego roztworu aldehydu propiolowego dodawano pięćkrotny nadmiar odpowiedniej aminy w bezwodnym alkoholu i pozostawiano na 24 godz. w temp. pokojowej /zabezpieczenie od wilgoci/. Następnie metanol odparowywano do sucha, a otrzymaną mieszaninę izomerów cis i trans 3-azyrydnoakryloamidów rozdzielano metodą chromatografii cienkowarstwowej, stosując płytki z obojętnym tlenkiem glinu i bezwodny octan etylu jako eluent.

6.2. Otrzymywanie α -alkiloenaminoli i α -alkiloenaminonów.

a/ β -aminoakroleina.

6 g aldehydu propargilowego w mieszaninie 2ml bezwodnego eteru etylowego i 6ml absolutnego metanolu umieszczono w szklanej ampule i wkraplano około 15ml ciekłego amoniaku, intensywnie chłodząc. Ampulę zatopiono i pozostawiono na 4 dni w temperaturze pokojowej. Po otwarciu rozpuszczalniki odparowano, a pozostałość rozpuszczono w mieszaninie aceton-etanol 10:1 i przepuszczono przez krótką kolumnę z silica żelem w celu odmycia zanieczyszczeń. Następnie wykonano chromatografię cienkowarstwową na obojętnym tlenku glinu, rozwijając w mieszaninie octan etylu-metanol 10:1. Otrzymany związek sublimowano dwukrotnie przed pomiarami.

b/ α -alkilo- β -mono- i α -alkilo- β -dialkiloaminoenony.

Sól sodową 1-hydroksy- α -alkilowej pochodnej odpowiedniego enonu /0.1mola/ rozpuszczano w bezwodnym metanolu i dodawano podczas mieszania magnetycznego 0.11mola odpowiedniego chlorowodoru aminy, zawieszono w bezwodnym metanolu /zabezpieczenie od wilgoci/.

Mieszano po wkropleniu około 4 godz. i pozostawiono w temp. pokojowej na 24 godz. Następnie odsączano wydzielony osad NaCl i odparowywano metanol do sucha. Otrzymany olej wytrząsano kilkakrotnie ze świeżymi porcjami suchego eteru etylowego, a zebrany ekstrakt suszono nad K_2CO_3 bezw. Eter odparowywano do sucha i pozostałość destylowano na pompie olejowej.

7. PODSUMOWANIE.

W rozdziale niniejszym w punktach przedstawiono rezultaty otrzymane w przedstawionej pracy oraz najważniejsze wnioski z nich wpływające.

1° Inkrementy strukturalne w widmach w nadfiolecie oszacowano dla 2 klas układów:

β -monoalkilo- i β -dialkiloaminoakryloamidów oraz α -alkilo-
 β -monoalkilo- i α -alkilo- β -dialkiloaminoenonów.

2° Strukturę badanych układów ustalono na podstawie analizy położenia i intensywności pasm w podczerwieni w zakresie drgań walencyjnych grupy N-H /2850-3500cm⁻¹/ i w rejonie drgań walencyjnych wiązań podwójnych /1750-1400cm⁻¹/, oraz wartości przesunięcia chemicznego i stałych sprzężenia protonów winylowych w widmach NMR.

3° Badanym układom przypisano następującą konfigurację i konformację:

- a. β -monoalkiloaminoakryloamidy istnieją w konfiguracji trans /E/ i konformacji s-cis,
- b. β -dialkiloaminoakryloamidy występują wyłącznie w postaci izomerów trans-s-cis /EZ/,
- c. β -azyrydynoakryloamidy otrzymuje się w trakcie syntezy w postaci dwóch trwałych izomerów trans-s-cis /EZ/ oraz cis-s-cis /ZZ/,
- d. α -alkilo- β -monoalkiloaminoenony istnieją jako izomery konfiguracyjno-konformacyjne trans-s-trans /EE/ z bardzo nieznaczną domieszką konformeru trans-s-cis /EZ/ lub trans-s-trans "gauche",
- e. α -alkilo- β -dialkiloaminoenony w przeważającej ilości występują w postaci trans-s-trans /EE/ z niewielką domieszką formy trans-s-cis /EZ/.

4° Samorzutna izomeryzacja trans-s-trans - cis-s-cis / (EE) - (ZZ) / lub trans-s-cis - cis-s-cis / (EZ) - (ZZ) / badanych związków w rozpuszczalnikach niepolarnych i polarnych związana jest z jednoczesną zmianą konfiguracji, konformacji i utworzeniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, lub z przemianą konfiguracyjną, której towarzyszy powstawanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Izomeryzację tę śledzono bezpośrednio w czasie pomiarów w nadfiolecie.

5° Efekt spektralny przemiany konfiguracyjnej trans-cis / (E) -(Z) / wyznaczono w sposób pośredni oraz bezpośredni na podstawie absorpcji w nadfiolecie β -monoalkiloaminoakryloamidów oraz β -azyrydinoakryloamidów. Inkrement konfiguracyjny oszacowany dwoma sposobami przybiera następujące wartości:

metoda pośrednia:

$$\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} = 3+5\text{m}\mu,$$

$$\Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}} = -381+ -640\text{cm}^{-1},$$

metoda bezpośrednia:

$$\Delta\lambda_{\text{E}}^{\text{Z}} = 3+8\text{m}\mu,$$

$$\Delta\nu_{\text{E}}^{\text{Z}} = -486+ -1260\text{cm}^{-1}.$$

Otrzymany rezultat potwierdza ogólną charakterystyczną cechę β -podstawionych - α , β -nienasyconych związków karbonylowych, jaką jest nieznaczny wpływ konfiguracji układu na jego energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1 / \pi, \pi^* /$.

6° Efekt spektralny towarzyszący powstawaniu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego oszacowano w przypadku β -monoalkiloaminoakryloamidów także w sposób pośredni i bezpośredni, otrzymując:

metoda pośrednia:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} = 11+23\text{m}\mu,$$

$$\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} = -1493+ -3221\text{cm}^{-1},$$

metoda bezpośrednia:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} = 13+ 23\text{m}\mu,$$

$$\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} = -1593+ -3113\text{cm}^{-1}.$$

Średnia wartość inkrementu charakterystycznego dla wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, wyznaczona dla serii układów wynosi:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} \approx 18\text{m}\mu$$

$$\Delta\nu_{\text{H-bond intra}} = -2355\text{cm}^{-1}.$$

7° Efekt spektralny przemiany konformacyjnej s-trans-s-cis oszacowano na przykładzie β -aminoakroleiny oraz α -alkilo- β -monoalkiloaminoenonów. Inkrement konformacyjny tej klasy związków zawiera się w granicach:

$$\Delta\lambda_{\text{s-cis s-trans}} = 13+19\text{m}\mu$$

$$\Delta\nu_{\text{s-cis s-trans}} = -1376+ -1823\text{cm}^{-1}.$$

Mniejszą wartość tego inkrementu w porównaniu z analogicznymi danymi dla enaminali i enamionów wytłumaczono istnieniem naprężeń w cząsteczce oraz możliwym niewielkim skręceniem wywołanym wzajemnym odpychaniem się podstawnika α -alkilowego i grupy aminowej w pozycji β .

8° Inkrement charakterystyczny dla wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w α -alkilo- β -monoalkiloaminoenonach oszacowany metodą pośrednią pozostaje w bardzo dobrej zgodności z analogiczną wartością otrzymaną dla β -monoalkiloaminoakryloamidów i wynosi:

$$\Delta\lambda_{\text{H-bond intra}} = 17 \pm 22 \mu\text{m} \quad \Delta\nu_{\text{H-bond intra}} = -1948 \pm -2694 \text{cm}^{-1}$$

9° Efekt spektralny podstawienia alkilowego w pozycji α układu β -aminoenonu w konformacji cis-s-cis /ZZ/ oszacowano jako wartość średnią dla wszystkich badanych związków. Inkrement ten jest równy:

$$\Delta\lambda_{R_d}^{ZZ} = 13 \mu\text{m} \quad \Delta\nu_{R_d}^{ZZ} = -1380 \text{cm}^{-1}$$

10° Dla obu badanych klas związków: β -aminoakryloamidów oraz α -alkilo- β -aminoenonów stwierdzono wyraźny wpływ rozpuszczalników polarnych na energię przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$. Szczególnie silny efekt solwatochromowy wywiera metanol, który solwatuje cząsteczki β -monoalkiloaminowych pochodnych badanych układów od "głowy" i od "ogona".

Nieznaczny efekt solwatochromowy obserwowano dla β -dialkiloaminopodstawionych akryloamidów i α -alkiloenonów oraz dla izomerów cis-s-cis /ZZ/ badanych związków.

11° Za pomocą obliczeń półempirycznych metodą CNDO/S wyznaczone inkreментy spektralne towarzyszące zmianie konfiguracji, konformacji oraz utworzeniu wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w β -aminoakryloamidach i enonach oraz ich pochodnych alkilowych. Stwierdzono, że:

a. metoda CNDO/S prawidłowo odzwierciedla kierunek zmian energii przejścia $S_0 \rightarrow S_1/\pi, \pi^*$ w zależności od konfiguracji i konformacji układu, oraz bardzo dobrze odtwarza wielkość efektu spektralnego powstającego wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego:

$$\Delta\nu_{\text{H-bond intra}}^Z = -492 \text{cm}^{-1}, \quad \Delta\nu_{\text{H-bond intra}} = -1622 \text{cm}^{-1}$$

b. metoda CNDO/S w sposób systematyczny pomija tak istotny czynnik strukturalny, jakim są oddziaływania atomów niezwiązanych w cząsteczce. Dlatego we wszystkich przypadkach, w których podczas izomeryzacji zmiana ulegała konformacja układu, oszacowany metodą CNDO/S inkrement był pomniejszony o wartość różnicy energii oddziaływań niezwiązanych w konformacji wyjściowej i końcowej i odzwierciedlał jedynie zmianę rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczce, wywołaną izomeryzacją.

c. oszacowania wielkości oddziaływań niezwiązanych dokonano za

pomocą funkcji Lennarda-Jones'a.

- d. jeżeli izomeryzacja układu nie pociąga za sobą zmiany oddziaływań atomów niezwiązanych w cząsteczce /w przypadku rozpatrywanych związków dotyczy to przemiany konfiguracyjnej której towarzyszy utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego/, otrzymana metodą CNDO/S wartość inkrementu charakteryzującego tę izomeryzację pozostaje w bardzo dobrej zgodności z doświadczeniem. Jeżeli izomeryzacja jest przyczyną zmiany charakteru i wielkości oddziaływań niezwiązanych, należy wartość ich energii oszacować za pomocą funkcji Lennarda-Jones'a.

8. LITERATURA CYTOWANA

- 1/. R.B.Woodward, J.Amer. Chem. Soc., 63, 1123 /1941/ i 64, 72 /1942
- 2/. L.F.Fieser, M.Fieser, "Steroids", Van-Nostrand-Reinhold,
Princeton, N.J. 1959, str. 15-21
- 3/. J.Dąbrowski, K.Kamińska-Trela, J.Amer. Chem. Soc., 98, 2826/1976
- 4/. J.Dąbrowski, M.Tencer, Tetrahedron, 32, 587/1976/
- 5/. G.Uray, O.S.Wolfbeis, H.Junek, J.Mol. Struct., 54, 77/1979/
- 6/. J.Sadley, "Półempiryczne metody chemii kwantowej CNDO, INDO,
NDDO", PWN, 1977
- 7/. R.Wagner, J.Fine, J.W.Simmons, J.H.Goldstein, J.Chem.Phys., 26
634/1957/
- 8/. M.S. de Groot, J.Lamb, Proc. Roy. Soc. /London/, A242, 36/1957/
- 9/. E.A.Cherniak, C.C.Costain, J. Chem.Phys., 45, 104/1966/
- 10/. W.F.Forbes, R.Shilton, J.Amer.Chem.Soc., 81, 786/1959/
- 11/. J.Courtieu, Y.Gounell, P.Gonord, S.K.Kan, Org.Magn. Reson., 6,
151/1974/
- 12/. G.K.Estok, J.S.Dehn, J.Amer.Chem.Soc., 77, 4769/1955/
- 13/. J.B.Bentley, K.B.Everard, R.B.J.Marsden, L.E.Sutton, J.Chem.Soc.,
2957/1949/
- 14/. A.Bienvenue, J.Amer.Chem.Soc., 95, 7345/1973/
- 15/. R.Mecke, K.Noack, Chem.Ber., 93, 210/1960/
- 16/. R.L.Erskine, E.S.Waight, J.Chem.Soc., 3425/1960/
- 17/. F.H.Cottee, B.P.Straughan, C.J.Timmons, W.F.Forbes, R.Shilton,
J.Chem.Soc. /B/, 1146/1967/
- 18/. J.Kossanyi, Bull.Soc.Chim.France, 704/1965/
- 19/. J.Naito, A.Kinoshita, T.Yonemitsu, Bull.Chem.Soc.Jap., 49,
339/1976/
- 20/. R.Mecke, K.Noack, Spectrochimica Acta, 12, 391/1958/
- 21/. K.Noack, R.N.Jones, Canad.J.Chem., 39, 2225/1961/
- 22/. D.Foster, V.M.Rao, R.F.Curl, J.Chem.Phys., 43, 1064/1965/
- 23/. D.D.Faulk, A.Fry, J.Org.Chem., 35, 364/1970/
- 24/. A.J.Bowles, W.O.George, W.F.Maddams, J.Chem.Soc. /B/, 810/1969/
- 25/. F.H.Cottee, C.J.Timmons, J.Chem.Soc. /B/, 326/1968/
- 26/. L.Pauling, "Nature of the Chemical Bond", Cornell, 2-nd edn.
/1945/
- 27/. E.S.Stern, C.J.Timmons, "Gillam and Stern's Introduction to
Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry",
Edward Arnold, 1970, Tłum.ros. "Mir" 1974

- 28/. H.Suzuki, "Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules", Academic Press 1967
- 29/. N.H.A.Al-Jallo, E.S.Waight, J.Chem.Soc. /B/, 73/1966/
- 30/. F.A.L.Anet, J.Amer.Chem.Soc., 101, 3657/1979/
- 31/. N.L.Allinger, M.A.Miller, J.Amer.Chem.Soc., 86, 2811/1964/
- 32/. R.B.Turner, D.M.Voitle, J.Amer.Chem.Soc., 73, 1403/1951/
- 33/. a. E.A.Braude, E.R.H.Jones, H.P.Koch, R.W.Richardson, F.Sondheimer, J.B.Toogood, J.Chem.Soc., 1890/1949/
b. E.A.Braude, C.J.Timmons, J.Chem.Soc., 3766/1955/
- 34/. A.Bienvenue, B.Duchatellier, Tetrahedron, 28, 833/1972/
- 35/. L.K.Evans, A.E.Gillan, J.Chem.Soc., 815/1941/ i 565/1943/
- 36/. W.F.Forbes, R.Shilton, J.Org.Chem., 24, 436/1959/
- 37/. A.Bienvenue, J.E.Dubois, J.Chim.Phys., 69, 623/1972/
- 38/. G.O.Dudek, R.H.Holm, J.Amer.Chem.Soc., 84, 2691/1962/
- 39/. G.O.Dudek, E.P.Dudek, J.Amer.Chem.Soc., 86, 4283/1964/
- 40/. J.V.Greenhill, J.Chem.Soc. /B/, 299/1969/
- 41/. E.J.Cone, R.H.Garnér, A.W.Hayes, J.Org.Chem., 37, 4436/1972/
- 42/. D.Pitea, G.Favini, J.Chem.Soc.Perkin II, 142/1972/
- 43/. K.von Auwers, W.Susemihl, Ber., 63, 1072/1930/
- 44/. J.Dąbrowski, J.Mol. Struct., 3, 227/1969/
- 45/. J.Dąbrowski, Spectrochim.Acta, 19, 475/1963/
- 46/ J.Dąbrowski, U.Dąbrowska, Ber., 101, 3392/1968/
- 47/. G.O.Dudek, G.P.Volpp, J.Amer.Chem.Soc., 85, 2697/1963/
- 48/. J.Terpiński, J.Dąbrowski, J.Mol.Struct., 4, 285/1969/
- 49/. J.Dąbrowski, L.Kozerski, Chem.Comm., 586/1968/ oraz
J.Chem.Soc. /B/, 345/1971/
- 50/. J.Dąbrowski, K.Kamieńska-Trela, Spectrochim.Acta, 22, 211/1966/
oraz Roczniki Chemii, 40, 831/1966/
- 51/. J.Dąbrowski, J.Terpiński, Roczniki Chemii, 41, 697/1967/
- 52/. J.Dąbrowski, L.Kozerski, Org.Magn.Reson., 4, 137/1972/
- 53/. K.Bowden, E.A.Braude, E.R.H.Jones, B.C.L.Weedon, J.Chem.Soc.,
45/1946/ oraz J.Chem.Soc., 948/1946/
- 54/. J.F.Frejmanis, "Chimia enaminoketonow, enaminoiminow i enaminotionow", wyd. "Zinatne", Ryga 1974
- 55/. Ch.Kashima, M.Yamamoto, N.Sugiyama, J.Chem.Soc. /C/, 111/1970/
- 56/. D.Ostereamp, J.Org.Chem., 35, 1632/1970/
- 57/. J.F.Frejmanis, M.R.Szkubite, Żun.Org.Chim., 3, 1067/1967/
- 58/. N.L.Allinger, J.C.Tai, J.Amer.Chem.Soc., 87, 2081/1965/

- 59/. N.L.Allinger, T.W.Stuart, J.C.Tai, J.Amer.Chem.Soc., 90, 2809/1968/
60/. T.Liljefors, N.L.Allinger, J.Amer.Chem.Soc., 98, 2745/1976/
61/. N.L.Allinger, J.C.Tai, J.Amer.Chem.Soc., 99, 4256/1977/
62/. T.Liljefors, N.L.Allinger, J.Amer.Chem.Soc., 100, 1068/1978/
63/. G.Favini, D.Pitea, F.Zuccarello, Z.Phys.Chem. Neue Folge, 84, 306/1973/
64/. T.Fueno, K.Yamaguchi, Bull.Chem.Soc. Jap., 45, 3290/1972/
65/. R.Luft, J.Basso, C.R.Acad.Sci., /Paris/, Ser. C, 265, 980/1967/
66/. J.Dąbrowski, J.Terpiński, Roczniki Chemii, 43, 555/1969/
67/. J.Dąbrowski, Z.Świstun, Tetrahedron, 29, 2261/1973/
68/. J.Dąbrowski, K.Kamińska-Trela, L.Kania, Tetrahedron, 32, 1025/1976/
69/. G.O.Dudek, G.P.Volp, J.Amer.Chem.Soc., 85, 831/1963/
70/. K.Kuchitsu, T.Fukuyama, Y.Morino, J.Mol.Struct., 1, 463/1967-68/
J.Mol.Struct., 4, 41/1969/
71/. M.Traetteberg, Acta Chem.Scand., 24, 373/1970/
72/. M.Suzuki, K.Kozima, Bull.Chem.Soc. Jap., 42, 2183/1969/
73/. R.D.Foster, J.Chem.Phys., 43, 1064/1965/
74/. A.Wolf, U.Voets, H.H.Schmidtke, Theor.Chim.Acta /Berlin/, 54, 229/1980/
75/. F.J.Lovas, J.Chem.Phys., 62, 1925/1975/
76/. E.Hirota, R.Sugisaki, J.Mol.Spectr., 49, 251/1974/
77/. S.R.Niketič, K.Rasmussen, "The Consistent Force Field", 3, 191/1977/ *
78/. H.Dodziuk, J.Mol.Struct., 20, 363/1974/
79/. M.Suzuki, K.Kozima, J.Mol.Spectr., 38, 314/1971/
80/. J.E.Del Bene, J.Amer.Chem.Soc., 100, 1387/1978/
81/. S.Skaarup, L.L.Griffin, J.E.Boggs, J.Amer.Chem.Soc., 98, 3140/1976/
82/. C.Rappe, Acta Chem. Scand., 19, 31/1965/.

* POPRAWNIE: S.R. NIKETIČ, K. RASMUSSEN, "THE CONSISTENT FORCE FIELD: A DOCUMENTATION" W: LECTURE NOTES IN CHEMISTRY, 3 (1977), wyd. SPRINGER-VERLAG.



B. O. 141/81

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.141/81



8000000099451