

IGOR CZERSKI

**ZAHAMOWANA ROTACJA GRUPY METYLOWEJ W WIDMACH
NMR CIECZY. EFEKTY NIEKLASYCZNE**

A-21-6
K-c-123
K.g-150

Praca na stopień doktora nauk
chemicznych wykonana w Instytucie
Chemii Organicznej Polskiej
Akademii Nauk w Warszawie pod
kierunkiem prof. Sławomira
Szymańskiego i przedstawiona
Radzie Naukowej Instytutu

WARSZAWA 2006

H. N. Koz

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.285/06



80000000104582



3. Org. 285/06

Podziękowania

Pragnę podziękować mojemu promotorowi profesorowi Sławomirowi Szymańskiemu za opiekę w czasie studiów doktoranckich, pomoc i cenne wskazówki podczas pracy badawczej.

Bardzo dziękuję Panom doktorowi Bohdanowi Kamieńskiemu oraz doktorowi habilitowanemu Jarosławowi Jaźwińskiemu za pomoc podczas badań.

Wszystkim kolegom z zespołu XIX i V za stworzenie zyczliwej i sympatycznej atmosfery w pracy

Pragnę podziękować również moim rodzicom, bratu i przyjaciółom za miłość i wsparcie. Bez nich nie byłbym tym kim teraz jestem.

Praca była częściowo finansowana
przez Komitet Badań Naukowych –
- grant nr 3 T09A 133 26

1 WSTĘP	1
2 CZĘŚĆ LITERATUROWA	3
2.1 Podstawy teorii tłumionej rotacji kwantowej (TRK) dla trójrotnego rotatora typu grupy metylowej.	3
2.2 Opis kształtu widm NMR hamowanej grupy CH₃ w teorii TRK	8
2.3 Zahamowana rotacja grupy metylowej w widmach NMR cieczy	9
3 BADANIA WŁASNE	23
3.1 Cel i zakres pracy	23
3.2 Syntezy i eksperymenty NMR	25
3.3 Ogólna charakterystyka temperaturowych widm protonów metylowych w badanych pochodnych 9-metylotryptycenu	29
3.4 Metodyka numerycznej analizy widm	31
3.5 Tłumiona rotacja kwantowa w zakresie powolnej wymiany.	33
3.5.1 Grupa metylowa w OCMT jako układ testowy dla procedur analizy widm.	33
3.5.2 Grupa metylowa w TCMT: efekt TRK i zmiany stałej sprzężenia z temperaturą.	39
3.5.3 Grupa metylowa w DBMT: największy efekt TRK zaobserwowany dotychczas w spektroskopii NMR cieczy.	45
3.5.4 Analiza kształtu linii pochodnych 9-metylotryptycenu w zakresie powolnej wymiany. Zależność stałej sprzężenia od temperatury.	53
3.6 Tłumiona rotacja kwantowa w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany.	56
3.6.1 Dobór wartości parametrów dla procedur analizy widm w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany.	56
3.6.2 Interpretacja widm w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany	59
3.7 Podsumowanie i wnioski	63
4 LITERATURA CYTOWANA	66

1 WSTĘP

Powszechnie przyjmuje się, że dynamiczne procesy wewnątrzcząsteczkowe zachodzące w fazach skondensowanych, badane metodami spektroskopii NMR, mają z samej swojej natury charakter klasyczny. Jednakże, teoria tłumionej rotacji kwantowej (TRK), sformułowana w 1999 roku w Instytucie Chemii Organicznej PAN dla rotatorów typu grupy metylowej,¹ a ostatnio uogólniona na rotatory molekularne o wyższej krotności,² wskazuje na możliwość istotnych odstępstw od przewidywań modelu klasycznego.

W szczególności dotyczy to procesu zahamowanej rotacji grupy metylowej. W podejściu klasycznym przedstawiany jest on jako seria losowych przeskoków takiej grupy pomiędzy jej trzema równoważnymi orientacjami. Dynamika takiego procesu opisana jest pojedynczą stałą szybkości, będącą odwrotnością średniego czasu życia grupy metylowej w każdej z jej trzech orientacji równowagowych. W teorii TRK, opis procesu jest bardziej złożony. Jest on przedstawiony jako kombinacja dwóch procesów kwantowych, z których każdy ma swoją własną stałą szybkości. Model klasyczny odpowiada tu sytuacji, w której obie stałe kwantowe są sobie równe. Gdy stałe nie są równe, procesowi zahamowanej rotacji nie można zilustrować za pomocą modelu mechanicznego, zakładającego nienaruszalną integralność układu jąder tworzących grupę metylową.

Pierwszy dowód poprawności teorii TRK, uzyskany na podstawie analizy widm ²H NMR grupy CD₃ w kryształach molekularnym, badanym w temperaturach helowych, został opublikowany w 2001 roku.³ Niedawno opublikowano bardzo efektowny przykład występowania efektu TRK w protonowych widmach NMR ciała stałego, a mianowicie monokryształu kwasu metylomalonowego, badanego w temperaturach 80 – 110 K.⁴

Należy odnotować, iż również w cieczach, w temperaturach zbliżonych do zwykłych, zahamowana rotacja grupy metylowej może mieć mierzalny charakter kwantowy. Pierwsza obserwacja efektu TRK w takich właśnie warunkach została przedstawiona już w 2002 r. przez Bernatowicza i Szymańskiego.⁵ Autorzy zaobserwowali ten efekt tylko w przypadku układu grupy metylowej w 1,2,3,4-tetrabromo-9-metylotryptycenie, badanego w wąskim zakresie temperatur.

Podjęwszy badania przedstawione w niniejszej pracy, spodziewałem się wykazać, iż układ ten nie jest bynajmniej wyjątkiem, jeśli chodzi o odstępstwa procesu zahamowanej rotacji od przewidywań modelu klasycznego, możliwe do zaobserwowania

w cieczerwj spektroskopii NMR. Postanowiłem zsyntetyzować i zbadać szereg analogicznych układów w szerokim zakresie temperatur, w celu ustalenia czynników strukturalnych kontrolujących wielkość efektu TRK, mierzonego stopniem różnicowania obu kwantowych stałych szybkości opisujących ten efekt.

W niniejszej rozprawie zachowałem tradycyjny podział na część literaturową oraz badania własne. W części literaturowej podałem podstawowe założenia teorii TRK, a także niezbędne informacje na temat analizy kształtu linii w widmach NMR. W części dotyczącej badań własnych przedstawiłem szczegółowy raport na temat przeprowadzonych syntez związków modelowych, pomiaru ich widm NMR w funkcji temperatury, a także strategii i wyników ilościowych analiz kształtu zmierzonych widm oraz wniosków wpływających z tych analiz.

2 CZĘŚĆ LITERATUROWA

2.1 Podstawy teorii tłumionej rotacji kwantowej (TRK) dla trójkrotnego rotatora typu grupy metylowej.

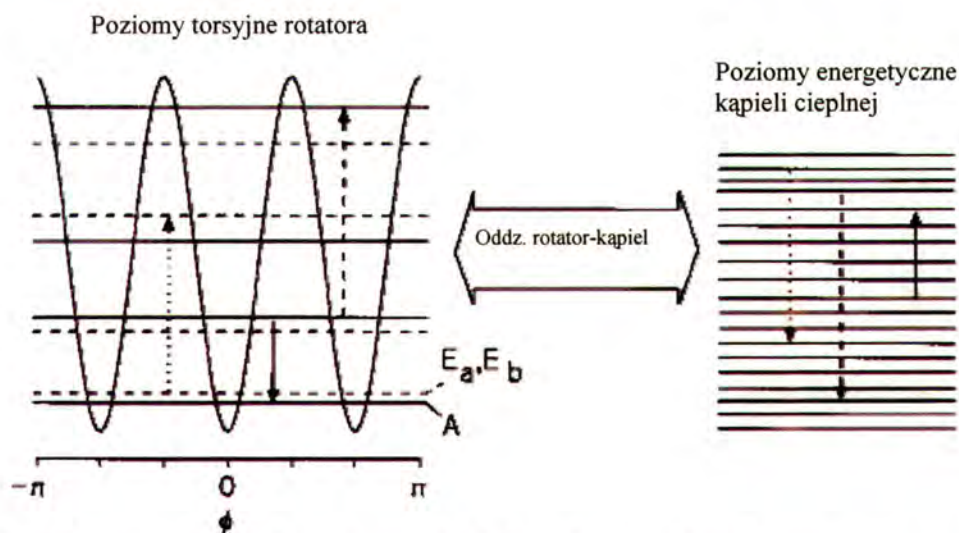
Dynamiczny model, przedstawiony schematycznie na rys. 2.1 opisuje trójkrotny kwantowy rotator YX_3 umieszczony w skondensowanym otoczeniu. Środowisko to ma praktycznie ciągłe widmo energii i może być traktowane jako kapiel termiczna o nieskończonej wielkiej pojemności cieplnej. Krzywa energii potencjalnej rotatora posiada trzy równocenne minima przedzielone takimi samymi maksimami. Każde minimum odpowiada jednej z trzech równowagowych orientacji rotatora; poszczególne orientacje różnią się od siebie cykliczną permutacją identycznych jąder X. W przybliżeniu sztywnego rotatora, które jest wystarczająco dokładne dla rozpatrywanego problemu, każda przestrzenna orientacja jest opisana jednoznacznie przez kąt torsyjny ϕ . Konsekwencją trójkrotnej symetrii potencjału torsyjnego jest to, iż każdy poziom torsyjny rotatora rozszczepia się na trzy podpoziomy, które transformują się według nieprzywiedlnych reprezentacji grupy C_3 . Są to następujące trzy reprezentacje: A, E_a i E_b . Podpoziomy o symetriach E_a i E_b tworzą zdegenerowane pary Kramersa (linia przerywana na rys. 2.1). Energia podpoziomów o symetrii A (linia ciągła) jest wyższa bądź niższa niż energia pary Kramersa, w zależności od poziomu. Te różnice energii nazywane są rozszczepieniami albo kwantami tunelowymi. Kwant tunelowy zmienia znak przy przejściu do następnego poziomu.

Mechanizm oddziaływań rotator-kapiel, zobrazowany schematycznie na rys. 2.1, polega na tym, iż niektóre kwantowe przeskoki pomiędzy poziomami energetycznymi kapieli są odczuwane przez rotator jako chwilowe zmiany (perturbacje) jego energii potencjalnej. Perturbacje te wywołują przeskoki pomiędzy poziomami energii rotatora, co indukuje procesy relaksacji wibracyjnej w układzie rotatora. W fazach skondensowanych procesy takie zachodzą na skali czasu rzędu ps. Z tego względu relaksacja wibracyjna jest zbyt szybka, aby mogła być obserwowana za pomocą eksperymentu NMR. Jednakże, w rozpatrywanym układzie procesy te poddane są pewnym restrykcjom, które powodują, że z punktu widzenia spektroskopii NMR niektóre „skutki uboczne” tych szybkich procesów

stają się istotne. Restrykcje wynikają z następujących właściwości oddziaływań rotator-kapiel (r-k):

1. oddziaływania r-k nie mogą naruszyć trójrotnej symetrii potencjału torsyjnego.
2. oddziaływania r-k nie zaburzają stanów spinowych układu jąder rotatora.

W konsekwencji przeskoki pomiędzy podpoziomami torsyjnymi o różnych symetriach, a w szczególności przeskoki pomiędzy poszczególnymi podpoziomami tego samego poziomu torsyjnego, są zabronione przez odpowiednie reguły wyboru. Reguły te wynikają z kwantowo-mechanicznego postulatu symetryzacji (zasady Pauliego), odniesionego do całkowitej funkcji falowej rotatora, zawierającej zarówno przestrzenne jak i spinowe stopnie swobody trzech identycznych jąder X. Ze względu na te reguły, nie wszystkie kwantowe wzbudzenia w układzie rotatora zanikają w czasie pikosekund. Zarówno identyfikacja jak i opis dynamiki tych specyficznych wzbudzeń, a ściślej koherencji kwantowych o stosunkowo długim czasie życia (na tyle długim, aby można było je wykryć w eksperymentach NMR), stanowią istotę teorii tłumionej rotacji kwantowej (TRK).



Rys. 2.1 Trójrotny rotator kwantowy oddziałujący ze skondensowanym otoczeniem stanowiącym kapiel termiczną o praktycznie ciągłym widmie energii i nieskończonej pojemności cieplnej (patrz tekst).

Teoria TRK, najważniejsze wyjściowe założenia której przedstawiłem powyżej, po raz pierwszy została sformułowana przez Szymańskiego dla rotatorów dwu⁶ i trójrotnych¹. Ostatnio Ratajczyk i Szymański dokonali jej uogólnienia na przypadki n -

krotnych rotatorów typu pierścieni aromatycznych.² W dalszym ciągu omówię wyniki teorii TRK dla rotatorów 3-krotnych.

W układzie rotatora trójrotnego istnieją tylko dwie koherencje żyjące na tyle długo, aby mogły być interesujące w kontekście spektroskopii NMR. Jedna z nich, zwana "kramersowską", jest kombinacją koherencji pomiędzy podpoziomami E_a i E_b kolejnych poziomów torsyjnych. Wszystkie te indywidualne koherencje wchodzi do kombinacji z wagami równymi w przybliżeniu boltzmannowskim współczynnikom obsadzeń poszczególnych poziomów torsyjnych. Druga koherencja, zwana "tunelową", zawiera poszczególne koherencje pomiędzy podpoziomami A i E_a (lub A i E_b), wzięte z podobnymi wagami. Jeśli w układzie została w jakiś sposób wzbudzona koherencja kramersowska, to z biegiem czasu będzie ona ulegać eksponencjalnemu zanikowi za stałą szybkości k_K , której wielkość jest porównywalna z czasami charakterystycznymi dla spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego. Koherencja tunelowa ewoluuje w podobny sposób, jednakże jej zachowanie polega na oscylacjach o częstości Δ , gasnących ze stałą zaniku k_t . Częstość Δ jest w przybliżeniu równa średniej ważonej rozszczepień tunelowych poszczególnych poziomów torsyjnych, przy czym wagi są z grubsza równe boltzmannowskim populacjom odpowiednich poziomów torsyjnych. Proces ewolucji obu koherencji można nazwać "tłumioną oscylacją" z tym, że "częstość oscylacji" koherencji kramersowskiej wynosi zero. Prototypy wielkości Δ , k_K i k_t pojawiły się w literaturze już w latach 80-tych ubiegłego wieku,⁷⁻⁹ w kontekście badań właściwości grupy metylowej w kryształach za pomocą nieelastycznego rozpraszania neutronów w temperaturach kriogenicznych.

Jeżeli układ rotator-kapiele znajduje się w polu magnetycznym spektrometru NMR, wtedy, o ile spełnione będą pewne warunki, obie omówione koherencje mogą zostać wzbudzone działaniem odpowiedniego impulsu pola elektromagnetycznego. Do wzbudzenia takiego dojdzie na przykład wówczas, gdy przynajmniej dwie z trzech pozycji przestrzennych atomów X będą nierównocenne, w sensie odpowiadających im wartości przesunięć chemicznych jąder X . Do przeniesienia pobudzenia ze spinowych stopni swobody na stopnie przestrzenne (w ramach przybliżenia sztywnego rotatora, tylko na jeden stopień - kąt torsyjny ϕ) dochodzi dlatego, że, zgodnie z postulatem symetryzacji (zasadą Pauliego), przestrzenne i spinowe stopnie swobody trzech identycznych jąder X są ze sobą ściśle skorelowane.

Impuls elektromagnetyczny rozpoczyna skomplikowany proces ewolucji układu, na który składają się: precesja Larmora, modulacje pod wpływem sprzężeń spinowo-spinowych jak również tłumione oscylacje koherencji kramersowskiej i tunelowej, o stałych tłumienia k_K , k_t i o częstościach odpowiednio zero i Δ . Proces taki można opisać za pomocą dysypatywnego równania Liouville'a-von Neumana (L-vN) dla odpowiedniej macierzy gęstości $\hat{\rho}$ (tj. za pomocą układu odpowiednich równań różniczkowych dla poszczególnych elementów macierzy $\hat{\rho}$). Z uwagi na istnienie ścisłych korelacji spinowo-przestrzennych (patrz wyżej), równanie ruchu L-vN można sformułować w odniesieniu do samych spinowych stopni swobody. Zapis tak sformułowanego równania można uprościć przechodząc do tzw. przestrzeni Liouville'a, w której macierz gęstości (obecnie dotycząca wyłącznie spinowych stopni swobody) jest reprezentowana przez wektor kolumnowy $|\rho\rangle$ utworzony z jej poszczególnych elementów. Wówczas równanie to, nazywane równaniem tłumionej rotacji kwantowej (TRK), przybiera następującą postać:

$$d|\rho\rangle/dt = [-i(\mathbf{L}_{NMR} + \mathbf{L}_t) + \mathbf{R} + \mathbf{X}]|\rho\rangle \quad (2.1)$$

W równaniu (2.1) \mathbf{L}_{NMR} oznacza standardowy super-hamiltonian, opisujący oddziaływania zeemanowskie oraz spinowo-spinowe w przestrzeni Liouville'a; \mathbf{R} jest macierzą relaksacji spinowej wprowadzoną przez Redfileda;^{10,11} tzw. super-hamiltonian tunelowy \mathbf{L}_t oraz tzw. „macierz wymiany” (patrz niżej) \mathbf{X} opisują manifestacje kramersowskiej i tunelowej koherencji w eksperymencie NMR. Dla jąder o spinie $1/2$, \mathbf{L}_t ma formę super-hamiltonianu opisującego skalarne sprzężenia spinowo-spinowe o tej samej wielkości $J=2\Delta/3$ w układzie trzech jąder. W przypadku grupy metylowej \mathbf{L}_t może być dołączony do standardowego super-hamiltonianu sprzężenia skalarnego, w którym efektywna stała sprzężenia pomiędzy protonami k i l grupy metylowej jest zdefiniowana jako:

$$J_{kl} = J_{kl}^{magn} + 2\Delta/3, \quad (2.2)$$

gdzie $k, l = 1, 2, 3$, a J_{kl}^{magn} oznacza stałą sprzężenia spin-spin. Wszystkie dotychczasowe obserwacje udziału efektu tunelowego w oddziaływaniach spinowo-spinowych w grupie metylowej dotyczyły molekularnych kryształów badanych w temperaturach poniżej 100 K.¹²⁻¹⁴

Macierz \mathbf{X} występująca w równaniu (2.1) jest zależna od stałych szybkości k_t i k_K opisujących tłumienie koherencji tunelowej i kramersowskiej,

$$\mathbf{X} = -\frac{k_K}{3} (2\mathbf{1} - \hat{P} \times \hat{P} - \hat{P}^{-1} \times \hat{P}^{-1}) - \frac{k_t - k_K}{2} (\mathbf{1} - \hat{U} \times \hat{U}), \quad (2.3)$$

gdzie $\mathbf{1}$ oznacza macierz jednostkową, \hat{P} jest operatorem opisującym cykliczne permutacje jąder X (protonów grupy metylowej), a znak \times oznacza iloczyn Kroneckera macierzy; samoodwrotny ($\hat{U}^{-1} = \hat{U}$) operator unitarny \hat{U} jest utworzony z operatorów cyklicznych permutacji jąder oraz operatora jednostkowego $\hat{E}: \hat{U} = \frac{1}{3}(\hat{P} + \hat{P}^{-1} - 2\hat{E})$.

Odpowiednik macierzy \mathbf{X} występujący w teorii standardowej, sformułowanej przez Alexandra^{15,16} i Binscha^{15,16} (teorii AB) przy założeniu klasycznych przeskoków grupy metylowej pomiędzy jej trzema równoważnymi orientacjami, nosi nazwę macierzy wymiany. Nazwa ta będzie używana również obecnie.

Jeśli $k_t = k_K$, lub inaczej, kiedy współczynnik "nieklasyczności" $c = k_t / k_K$ równa się 1, iloczyn składowej równania (2.3) oraz $k_t - k_K$ znika, skutkiem tego, równanie TRK staje się identyczne z "klasycznym" równaniem AB^{15,16} opisującym mechaniczne przeskoki rotatora pomiędzy jego trzema równoważnymi orientacjami, zachodzące ze stałą szybkości $k = k_t/3 = k_K/3$. W ten sposób koncepcja klasycznych przeskoków zahamowanego rotatora trójrotnego jest zawarta w teorii TRK jako szczególny przypadek. Należy jednak odnotować, iż z perspektywy teorii TRK taka "klasyczna" reorientacja grupy metylowej, normalnie rozpatrywana jako prosty ruch mechaniczny, w rzeczywistości jest kombinacją "ruchów" kwantowych.

Do momentu rozpoczęcia, w lutym 2003 r., moich własnych badań, przedstawionych w niniejszej rozprawie, opisano w literaturze tylko dwie eksperymentalne obserwacje zjawiska TRK. Jedna z nich dotyczyła kryształu molekularnego badanego w temperaturach helowych³ a druga roztworu w rozpuszczalniku organicznym, badanego w temperaturach zbliżonych do zwykłych.⁵ Obie cytowane prace pochodziły z Instytutu Chemii Organicznej PAN. Będą one dokładniej omówione w części rozprawy prezentującej moje własne badania w tej dziedzinie.

2.2 Opis kształtu widm NMR hamowanej grupy CH₃ w teorii TRK

W teorii TRK, zespolona funkcja $Y(\omega)$, opisująca składową absorpcyjną i dyspersyjną widma NMR protonów grupy metylowej ulegającej zahamowanej rotacji, opisana jest wzorem wyprowadzonym z równania (2.1),

$$Y(\omega) \propto \langle F_+ | [-i(\mathbf{L} + \omega\mathbf{1}) + \mathbf{R} + \mathbf{X}]^{-1} | \rho(0) \rangle, \quad (2.4)$$

gdzie $\mathbf{L} = \mathbf{L}_{\text{NMR}} + \mathbf{L}_t$ a wektory: wierszowy $\langle F_+ |$ oraz kolumnowy $| \rho(0) \rangle$ reprezentują odpowiednio operator $\hat{F}_+ = \hat{F}_x + i\hat{F}_y$ podwyższający o 1 składową z całkowitego spinu układu 3 protonów oraz spinową macierz gęstości w momencie początkowym rejestracji sygnału swobodnej precesji (FID). W praktyce przyjmuje się, iż efekty relaksacji spinowej oraz niejednorodności pola magnetycznego spektrometru mogą zostać opisane za pomocą krzywej Lorentza o szerokości $2w$, identycznej dla wszystkich sygnałów w widmie - a zatem macierz \mathbf{R} w równaniu (2.4) można zastąpić przez macierz jednostkową pomnożoną przez współczynnik poszerzenia linii, $2\pi w\mathbf{1}$.

W badaniach dynamiki molekularnej z wykorzystaniem metody kształtu linii, celowe jest użycie tak zwanych widm echa spinowego, mierzonych w danej temperaturze dla kilku odpowiednio dobranych czasów echa, τ . Widma echa po raz pierwszy zostały wykorzystane do badań nad dynamiką molekularną w eksperymentach NMR ciała stałego próbek proszkowych.¹⁷ W przypadku molekularnych monokryształów technika echa została po raz pierwszy zastosowana do badań kształtu linii widm ²H grupy CD₃ kryształu kwasu acetylosalicylowego-d₃.³ W eksperymentach NMR cieczy po raz pierwszy techniki echa użyli Bernatowicz i Szymański.⁵ W badaniach zahamowanej rotacji grupy CH₃ wykorzystali oni echa Carra-Purcella (CP).¹⁸

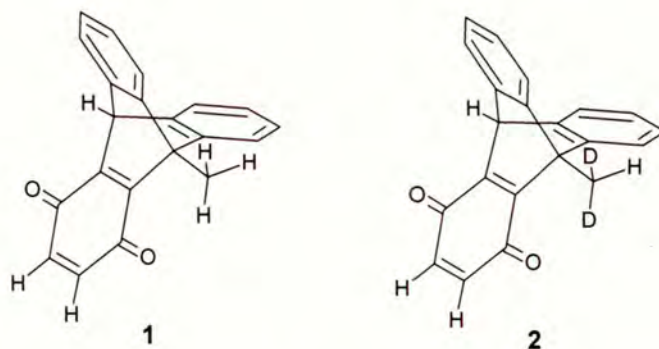
W idealnym eksperymencie echa CP dla czasu τ pierwszy impuls o częstotliwości ω_0 jest przyłożony wzdłuż osi x w wirującym układzie współrzędnych. Moc impulsu jest tak dobrana, aby wektor magnetyzacji został odchylony od osi z o kąt $\pi/2$ i ustawił się wzdłuż osi y. Następny impuls, przyłożony po czasie τ , jest skierowany również wzdłuż osi x układu wirującego, lecz ma dwukrotnie większą moc niż impuls początkowy. Skutkiem tego impulsu każda składowa magnetyzacji dokonuje obrotu o kąt π względem tej osi. Rejestracja sygnału FID (tzw. akwizycja) zaczyna się po upływie czasu τ od drugiego impulsu

Równanie (2.4) opisuje zarówno standardowe widma NMR jak i widma echa CP. Jednak wektor $|\rho(0)\rangle$ posiada odmienne znaczenie w przypadku widm standardowych oraz echa. W przypadku standardowym, wektor ten jest proporcjonalny do kolumnowego wektora $|F_+\rangle$ będącego hermitowską transpozycją wierszowego wektora $\langle F_+|$ opisanego w komentarzu do równania (2.4). W przypadku echa CP jest on reprezentacją stanu układu, jaki wyewoluował ze stanu opisanego na początku wektorem $|F_+\rangle$ w przedziale czasu 2τ , w połowie którego zastosowano impuls obrotu o kąt π . W standardowym eksperymencie proces wymiany ma wpływ na kształt widma jedynie w czasie pomiaru sygnału FID, gdyż początkowa macierz gęstości $|\rho(0)\rangle$ nie zależy od dynamiki układu. W eksperymencie echa CP (i w każdym innym tego typu), dynamika opisywana przez macierz \mathbf{X} (i pozostałe super-operatory w równaniu (2.1)) kształtuje nie tylko sam sygnał FID w czasie jego rejestracji, ale również jego stan początkowy. Dlatego też szczegóły procesu wymiany opisanego macierzą \mathbf{X} są mocniej zaznaczone w widmach echa CP niż w widmach standardowych. Odnosi się to zwłaszcza do serii widm echa CP zmierzonych dla odpowiednio dobranej serii czasów τ . Szczegółowe uzasadnienie tego rozumowania, poparte przykładami eksperymentalnymi, podane jest w pracy Bernatowicza i współautorów,¹⁹ której jestem jednym ze współautorów.

2.3 Zahamowana rotacja grupy metylowej w widmach NMR cieczy

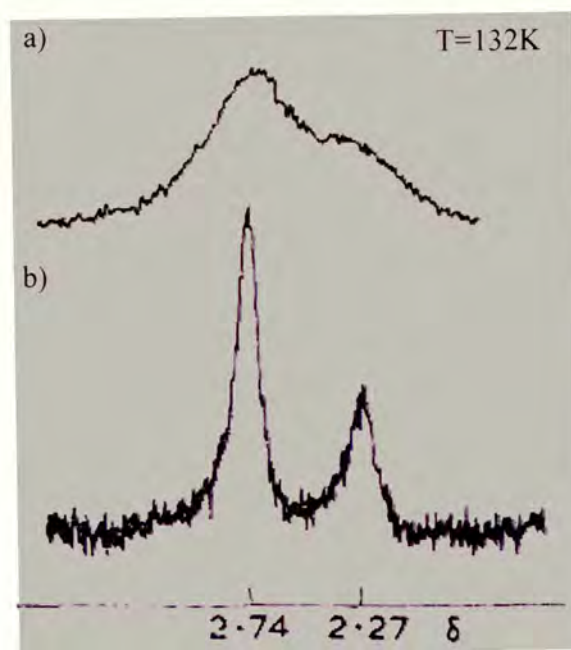
Zanim przystąpię do omówienia moich własnych badań dotyczących zahamowanej rotacji grupy metylowej w cieczach (roztworach), dokonam przeglądu literatury na ten temat z okresu poprzedzającego sformułowanie teorii TRK w 1999 r.

Pierwsze doniesienie dotyczące obserwacji zahamowanej rotacji grupy metylowej w cieczonej spektroskopii NMR pojawiło się w 1973 roku i dotyczyło 9-metylotryptochinonu (MTCH) **1** (rys. 2.2).²⁰ (Wprowadzone w tej dysertacji skróty nazw związków mają charakter czysto mnemotechniczny.)



Rys. 2.2 9-Metylotryptochinon MTCH **1**, 9-metylotryptochinon-d₂ MTCH-d₂ **2**.

Protonowe widmo związku **1** (rys. 2.3a) zostało zarejestrowane za pomocą spektrometru o częstotliwości 100 MHz w temperaturze 132 K, w mieszaninie dichlorofluorometanu i chlorku winylu (3:1). Widma tego nie można zinterpretować ilościowo, z uwagi na znaczne poszerzenia sygnałów, spowodowane prawdopodobnie efektami dipolowej relaksacji spinowej w warunkach powolnej reorientacji molekularnej w środowisku o dużej lepkości. Autorzy zmierzili widma pochodnej **2** 9-metylotryptochinonu, w której dwa protony grupy metylowej zostały zastąpione atomami deuteru, co prowadzi do znacznego zmniejszenia poszerzeń relaksacyjnych (rys. 2.3b). Na podstawie tych widm autorzy oszacowali barierę rotacji grupy metylowej w związku **2** na 30 kJ/mol. Bariera rotacji grupy metylowej dla związku **1** powinna mieć zbliżoną wartość.²⁰



Rys. 2.3 Widmo protonów grupy metylowej w 9-metylotryptochinonie **1**, (a) oraz grupy CHD₂ w 9-metylotryptochinonie-d₂ **2** (b), zarejestrowane w temp. 132 K.²⁰

Pochodne 9-metylotryptycenu stanowią do chwili obecnej jedyną grupę związków, w których bariera rotacji grupy metylowej jest na tyle duża, że można oszacować ją na podstawie "standardowych" widm NMR cieczy.

Badania zahamowanej rotacji grupy metylowej w pochodnych 9-metylotryptycenu prowadził zespół pod kierownictwem Oki.²¹ Ilościową interpretację widm NMR protonów grupy metylowej autorzy przeprowadzili w ramach standardowej teorii AB^{15,16} (dla której wówczas nie było alternatywy). Klasyczną stałą szybkości reorientacji grupy metylowej, k , wyznaczyli poprzez wizualne porównywanie kształtu widm eksperymentalnych i teoretycznych, obliczonych na podstawie równania AB. Wyznaczone temperaturowe zależności stałej k interpretowali za pomocą równania Arrheniusa

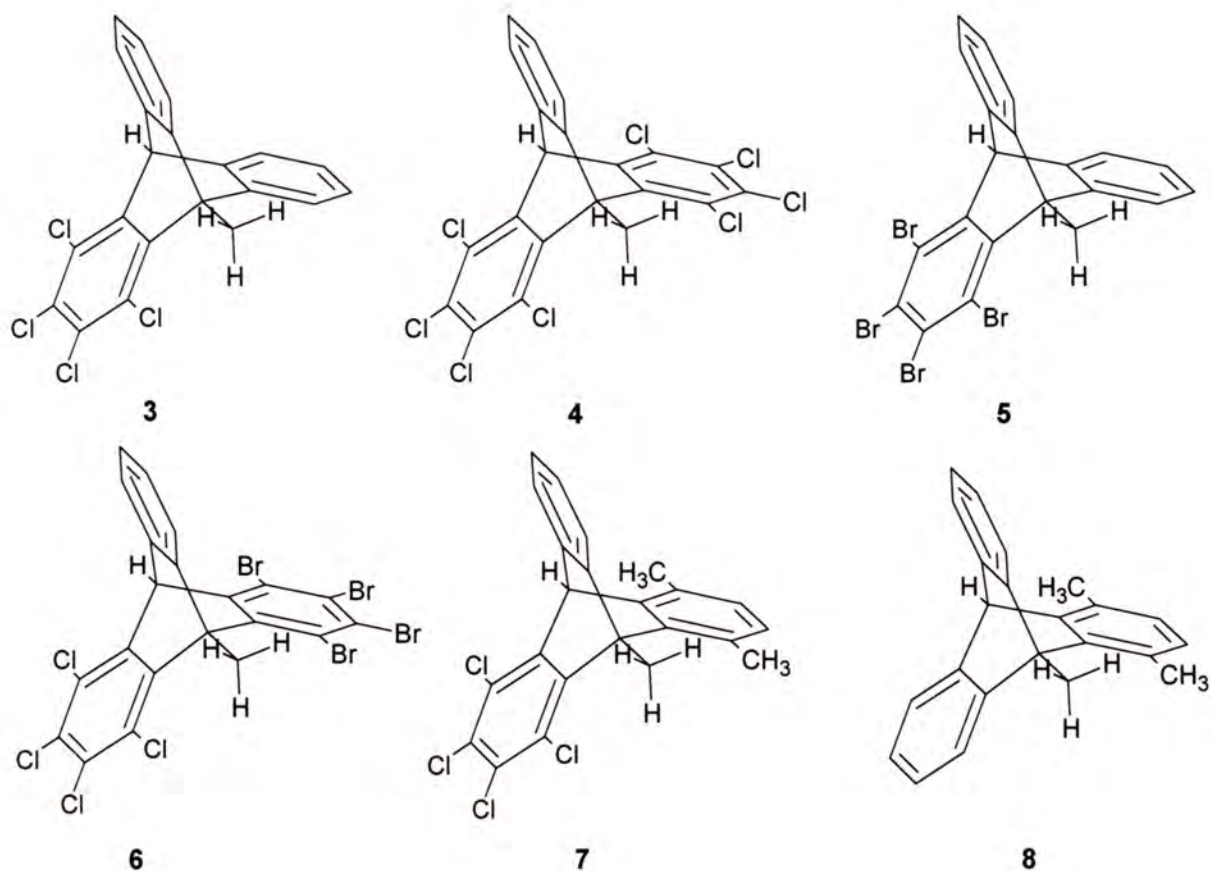
$$k = k_0 \exp(-E_a/RT),$$

gdzie E_a oznacza energię aktywacji, albo za pomocą równania Eyringa

$$k = 2\pi(k_B T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT),$$

gdzie k_B oznacza stałą Boltzmanna, h jest stałą Plancka, a energia swobodna aktywacji ΔG^\ddagger jest wyrażona poprzez entalpię i entropię aktywacji, $\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$.

Pierwsza publikacja Oki i współautorów na omawiany temat dotyczyła 1,2,3,4-tetrachloro-9-metylotryptycenu **3** (TCMT) oraz 1,2,3,4,5,6,7,8-oktachloro-9-metylotryptycenu **4** (OCMT) (rys. 2.4).²² W temperaturze pokojowej sygnał pochodzący od grupy metylowej w OCMT jest poszerzonym singletem; w temperaturze 201 K rozdziela się on na dwa sygnały układu AB₂ o przesunięciach odpowiednio 2,78 (dublet) i 3,89 ppm (tryplet) (rys. 2.5).



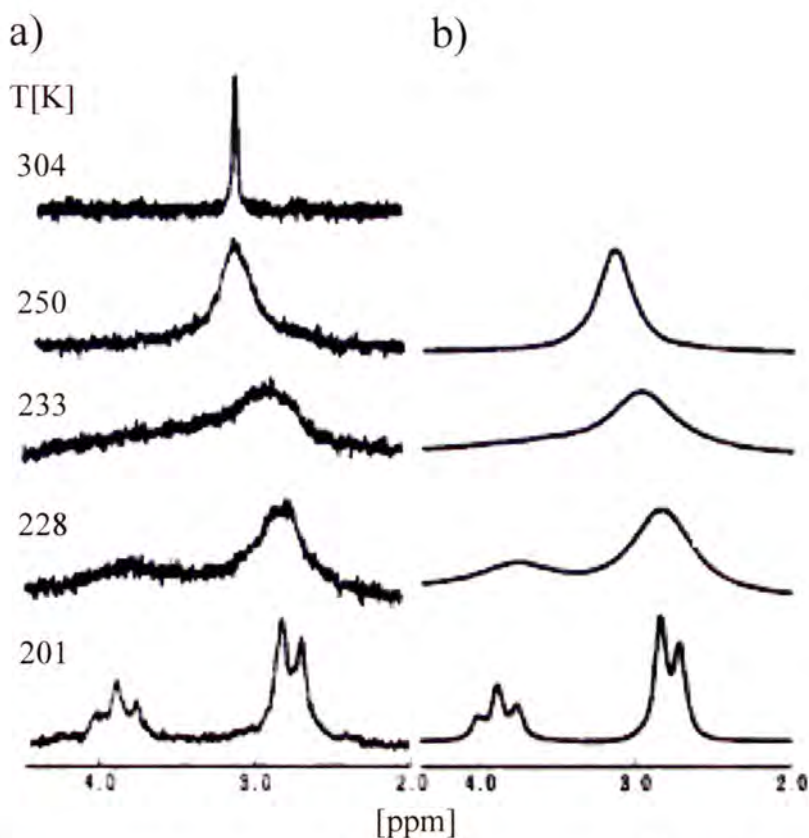
Rys.2.4 Badane przez zespół prof. Oki pochodne 9-metylotryptycenu:^{22,23} **3** – 1,2,3,4-tetrachloro-9-metylotryptycen (TCMT); **4** – 1,2,3,4,5,6,7,8-oktachloro-9-metylotryptycen (OCMT); **5** – 1,2,3,4-tetrabromo-9-metylotryptycen (TBMT); **6** – 1,2,3,4-tetrabromo-5,6,7,8-tetrachloro-9-metylotryptycen (TBTCMT); **7** – 1,2,3,4-tetrachloro-5,8,9-trimetylotryptycen (TCDDMT); **8** - 1,4,9-trimetylotryptycen (DMMT).

Energie aktywacji, wyznaczone dla związków **3** i **4**, wynosiły odpowiednio 39(2) oraz 59(2) kJ/mol (tabela 2.1).

Tabela 2.1 Arrheniusa energie aktywacji dla grupy metylowej, wyznaczone przez Oki i wsp.²³

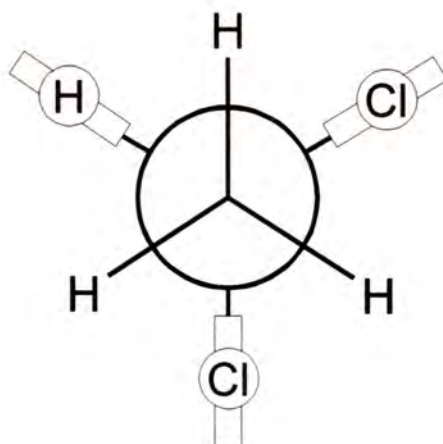
Związek	E_a (kJ/mol) ^a
3	39(2)
4	59(2)
5	43(2)
6	55(1)
7	53(1)

^a Błąd standardowy podany w nawiasach



Rys. 2.5 Eksperymentalne (a) i obliczone z równania AB (b) widma protonów metylowych w OCMT **4**, zmierzone na spektrometrze 100 MHz (fali ciągłej).²²

Zaobserwowana nierównocенność protonów grupy metylowej jest zgodna z przewidywaniami wynikającymi z rozważań projekcji Newmana związku **4** (rys. 2.6), z której wynika, iż dwa atomy wodoru usytuowane *gauche* względem *peri*-Cl i *peri*-H będą mieć takie same przesunięcia chemiczne, inne niż trzeci, usytuowany *gauche* względem dwóch atomów *peri*-Cl.

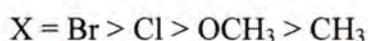
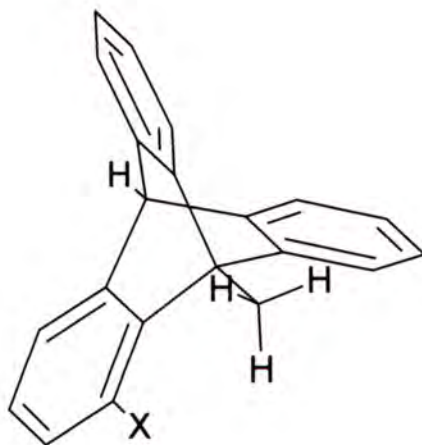


Rys. 2.6 Projekcja Newmana dla grupy metylowej w OCMT **4**



W omawianej pracy zespołu Oki²³ wyznaczono także energię aktywacji zahamowanej rotacji grupy metylowej w związkach 3-7 (Tabela 2.1). W przypadku związku 8 udało się jedynie uzyskać widmo, w którym sygnał pochodzący od grupy metylowej, w temperaturze ~200K, był poszerzonym singletem. Prawdopodobnym wyjaśnieniem jest niska bariera rotacji grupy metylowej w związku 8.

Na podstawie wyznaczonych wartości energii aktywacji autorzy²³ uszeregowali wpływ podstawników w pozycji *peri*, w monopodstawionych pochodnych 9-metylotryptycenu, na wysokość bariery rotacji (rys. 2.7); najsilniejszy wpływ wywiera podstawnik bromowy, a najslabszy metylowy.



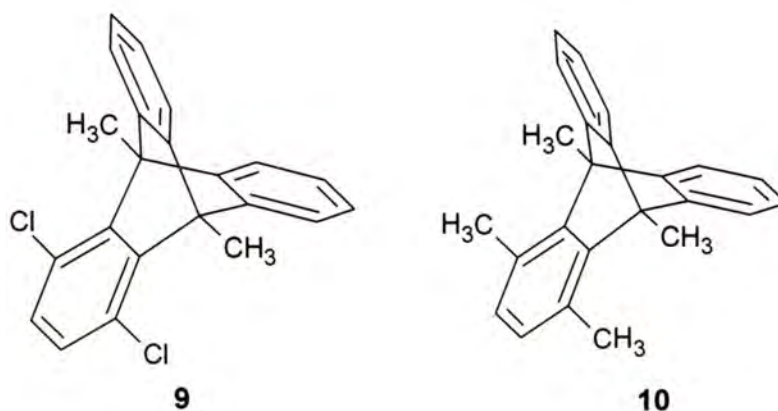
Rys. 2.7 Wpływ podstawników na wielkość bariery rotacji w pochodnych 9-metylotryptycenu.²³

Z wyjątkiem grupy metylowej, uszeregowanie podstawników na rysunku 2.7 jest zgodne z ich promieniami van der Waalsa (vdW). Promień vdW grupy metylowej jest zbliżony do promienia atomu chloru, lecz widma temperaturowe związku 8 wskazują na bardzo niską barierę rotacji grupy metylowej w pozycji 9 w tym związku. Taki stan rzeczy autorzy próbują wytłumaczyć działaniem dwóch czynników:

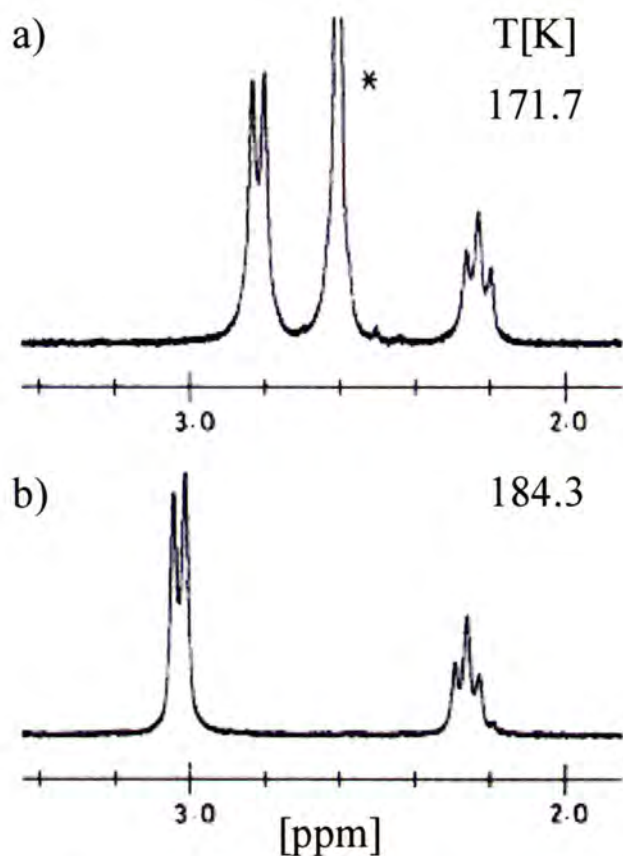
- 1) możliwość istnienia specyficznego oddziaływania pomiędzy atomem w pozycji *peri*, posiadającym wolną parę elektronową a grupą metylową w pozycji 9, zwiększającego barierę rotacji;

2) rotacje obu sąsiadujących ze sobą grup metylowych mogą być ze sobą ściśle skorelowane; stąd, w przypadku 1,4,9-trimetylotryptycenu dość niska bariera rotacji grupy metylowej w pozycji 9.

Do podobnych wniosków, dotyczących wpływu sąsiadujących ze sobą grup metylowych na barierę rotacji jednej z nich, doszedł Imashiro i współautorzy.²⁴ Autorzy ci przeprowadzili pełne badania krystalograficzne, a także pomiary widm temperaturowych NMR ciała stałego i cieczy dla 1,4-dichloro-9,10-dimetylotryptycenu **9** (DCDMT) i 1,4,9,10-tetrametylotryptycenu **10** (rys. 2.8).

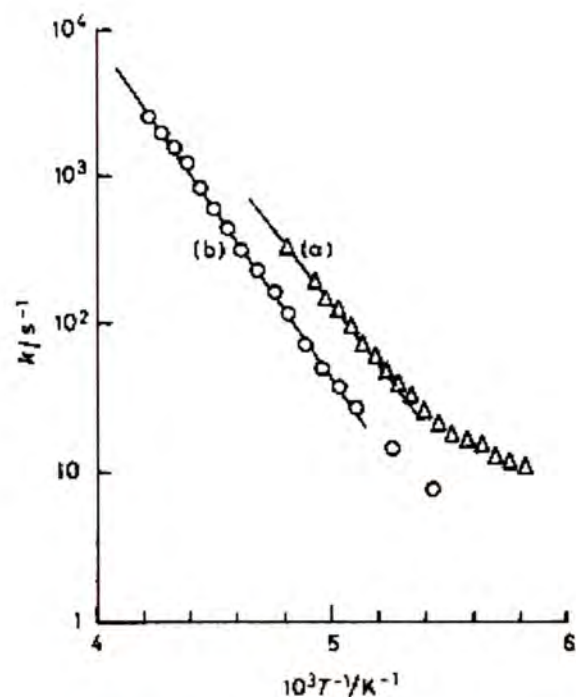


Rys. 2.8 1,4-dichloro-9,10-dimetylotryptycen **9** i 1,4,9,10-tetrametylotryptycen **10**²⁴

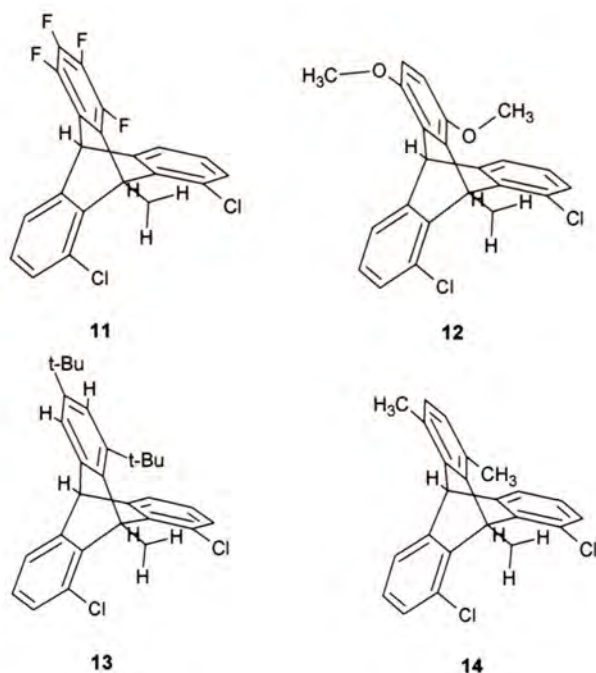


Rys.2.9 Widma ¹H NMR protonów grupy metylowej w związkach **10** (a) i **9** (b) w CD₂Cl₂. (* oznacza sygnał protonów grup metylowych w pozycjach 1 i 4)²⁴

Badania kształtu linii w widmach temperaturowych NMR związków **9** i **10** (rys. 2.9) z zastosowaniem równania AB^{15,16} pozwoliły wyznaczyć zależności Arrheniusa dla stałych szybkości zahamowanej rotacji równocennych grup metylowych w pozycjach 9 i 10 (rys. 2.10). Wyznaczone energie aktywacji wynosiły odpowiednio 44,2(8) i 40(2) kJ/mol, (liczby podane w nawiasach oznaczają błędy standardowe).²⁴ Autorzy, podobnie jak Oki i współautorzy, zaobserwowali, że zamiana podstawników chlorowcowych w pozycjach *peri* na grupy metylowe prowadzi do znacznego obniżenia energii aktywacji zahamowanej rotacji grup metylowych w pozycjach 9 i 10 mimo, iż promienie vdW dla Cl i grupy CH₃ są zbliżone.



Rys. 2.10 Zależność stałej szybkości zahamowanej rotacji grup metylowych w pozycjach 9 i 10 w 1,4,9,10-tetrametylotryptycenie **10** (a) i 1,4-dichloro-9,10-dimetylotryptycenie **9** (b).²⁴ Trójkątami oznaczono obserwowane stałe szybkości dla związku **10** a kółkami dla związku **9**. Linie ciągłe przedstawiają proste regresji Arrheniusa, wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów.



Rys. 2.11 Pochodne 9-metylotryptycenu, w których dwie pozycje *peri* są podstawione atomami Cl a trzeci podstawnik *peri* jest zmienny: 1,5-dichloro-11,12,13,14-tetrafluoro-9-metylotryptycen **11**,²⁵ 1,5-dichloro-11,14-dimetoksy-9-metylotryptycen **12**, 1,5-dichloro-11,13-di-*tert*-butylo-9-metylotryptycen **13**, 1,5-dichloro-9,11,14-trimetylotryptycen **14**.²⁶

Dla pochodnych 9-metylotryptycenów, w których dwie pozycje *peri* w stosunku do grupy metylowej są podstawione atomami chloru a trzeci podstawnik jest zmieniany (rys.2.11), wyznaczono parametry aktywacji w sensie Eyringa (Tabela 2.2).²⁶

Tabela 2.2 Parametry aktywacji dla rotacji grupy metylowej w związkach **11-14**²⁶

Związek	ΔH^\ddagger [kJ/mol] ^a	ΔS^\ddagger [J/molK]	ΔG_{250K}^\ddagger [kJ/mol]
11	56,1(8)	14(5)	52,3(4)
12	57(3)	18(9)	52,7(4)
13	40(10)	10(50)	36,8(8)
14	59(5)	17(21)	54,8(4)

^a Błąd standardowy podany w nawiasach

Uzyskane wyniki wskazują, iż jeśli trzecim podstawnikiem *peri* jest grupa *tert*-butylowa, bariera rotacji zdecydowanie maleje. Dla podstawników F, OCH₃ i CH₃ nie obserwuje się wyraźnej zależności bariery od promieni vdW.

We wszystkich omówionych pracach,^{21-23,26} dotyczących 9-metylotryptycenu z jednym podstawnikiem *peri*, wysokość bariery rotacji grupy metylowej w pozycji 9 jest tłumaczona względami sterycznymi, a dokładniej wielkością promieni vdW podstawników w pozycji *peri*. Natomiast wpływu grupy metylowej w pozycji *peri* na barierę rotacji grupy metylowej w pozycji 9 nie można wytłumaczyć na tej podstawie. Przytoczona powyżej wzmianka na temat możliwej roli wolnych par elektronowych podstawników *peri* nie została rozwinięta w żadnej w cytowanych powyżej prac.^{21-23,26}

Problem ten został częściowo wyjaśniony dopiero ostatnio, w pracy, której jestem jednym ze współautorów.²⁷ Okazuje się, że oprócz czynników sterycznych, na barierę rotacji grupy metylowej wpływa oddziaływanie zwane "wiązaniami wodorowymi o przesunięciu niebieskim". Zanim omówię uzyskane wyniki, przedstawię krótki opis tego efektu, którego istnienie stwierdzono dopiero niedawno.

Typowe wiązanie wodorowe tworzy się pomiędzy ubogim w elektrony wodorem a regionem o dużej gęstości elektronowej (X-H...Y). Najlepiej zbadano wiązania wodorowe

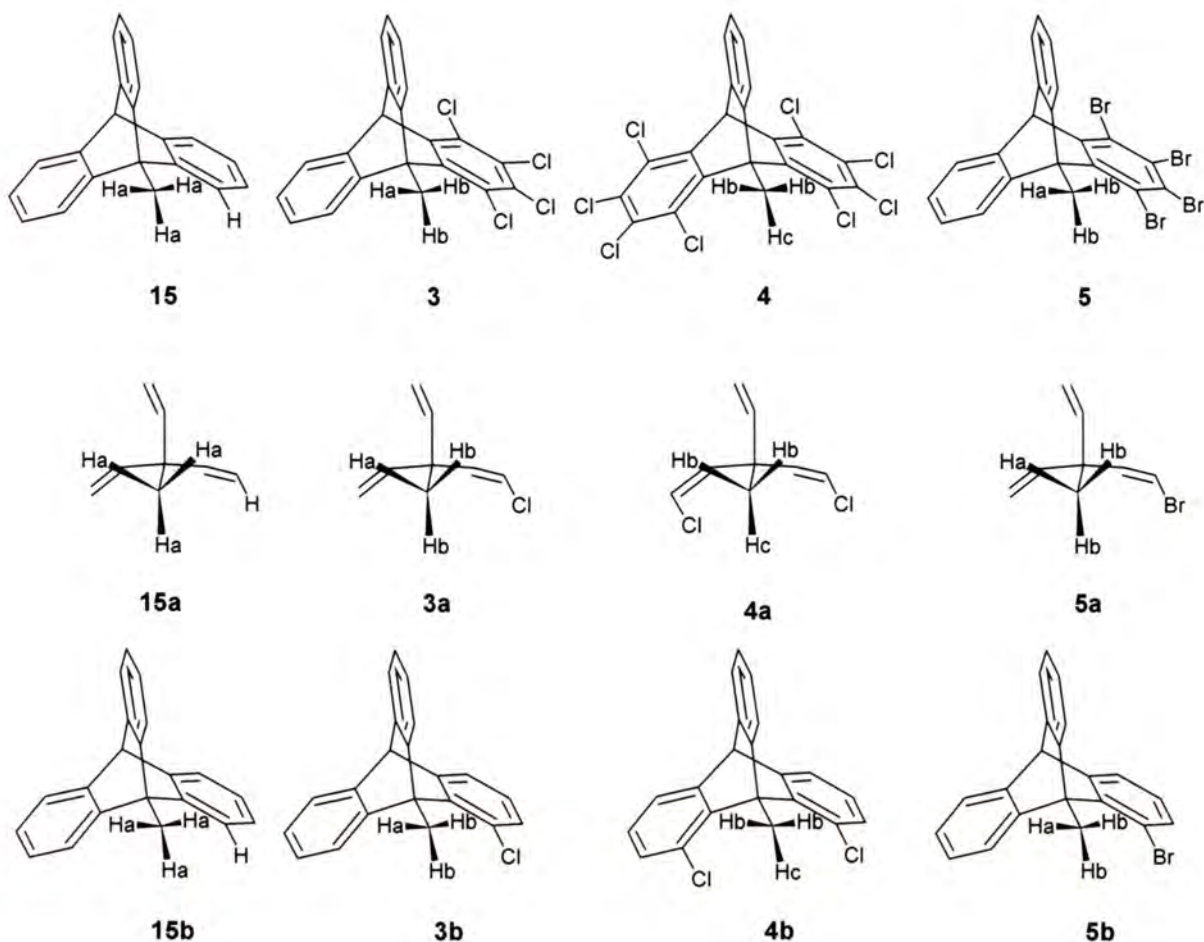
dla akceptorów typu X,Y=F,O i N, jednakże odnotowano przykłady wiązania gdzie X = C²⁸ oraz gdzie akceptor protonu stanowią układy π elektronowe.²⁹

Tworzenie typowego wiązania wodorowego wydłuża i osłabia wiązanie X–H. Towarzyszy temu zmniejszenie częstości drgań rozciągających wiązania. Przesunięcie w stronę niższych częstości (zwane "przesunięciem ku czerwieni" *red shift*) jest najważniejszą i łatwo dostrzegalną manifestacją takiego wiązania.

Od 1989 roku w literaturze chemicznej zaczęły pojawiać się doniesienia, że niektóre kompleksy van der Waalsa mogą zawierać wiązania wodorowe inne niż "klasyczne". Eksperymentalne i teoretyczne badania pokazały, że w niektórych przypadkach tworzenie wiązania wodorowego X–H \cdots Y prowadzi do niespodziewanego przesunięcia częstości drgań rozciągających wiązania X–H w stronę wyższych częstości.³⁰⁻³⁸ Ten nowy typ wiązania wodorowego został nazwany "przesuwającym niebiesko" (*blue-shifting*).³²

Natura "klasycznego" wiązania wodorowego jest dobrze znana: gęstość elektronowa jest przenoszona z akceptora protonu na antywiązący orbital σ^* X–H; tłumaczy to zarówno wydłużenie wiązania X–H oraz przesunięcie częstości drgań rozciągających wiązania X–H w stronę niższych częstości. Nowo odkryty rodzaj wiązania wodorowego "przesuwającego niebiesko" ma właściwości odmienne od typowych wiązań wodorowych X–H \cdots Y.^{31,33,35}

1. Ustawienie jąder X, H i Y możliwie wzdłuż linii prostej nie jest warunkiem stabilności układu.
2. Akceptorem gęstości elektronowej wolnej pary Y nie jest orbital σ^* wiązania X–H, lecz orbital antywiązący σ^* wiązania Z–X (w układzie Z–X–H \cdots Y, gdzie Z jest podstawnikiem atomu X), możliwie odległego od Y.
3. Wiązanie X–H zaangażowane w oddziaływanie ulega skróceniu, a częstotliwość jego drgań rozciągających przesuwana się hiperchromowo (w stronę wyższych częstości), a nie batochromowo, jak ma to miejsce w przypadku klasycznych wiązań wodorowych.
4. Jeśli X jest atomem węgla, wówczas stała sprzężenia $^1J(C,H)$ wzrasta.^{36,37}



Rys. 2.12 Związki: 9-metylotryptycen **15**, TCMT **3**, OCMT **4** oraz TBMT **5**, dla których wyznaczono eksperymentalne stałe $^1J(C,H)$ dla poszczególnych protonów grupy metylowej. Hipotetyczne struktury **15a**, **3a**, **4a** i **5a** oraz **15b**, **3b**, **4b** i **5b** (uproszczone modele związków **15**, **3**, **4** i **5**) wykorzystano, odpowiednio, do obliczeń stałych sprzężenia $^1J(C,H)$ w grupie metylowej oraz do analizy orbitali naturalnych (NBO).

W omawianej pracy²⁷ wykazaliśmy istnienie słabego oddziaływania pomiędzy atomami w pozycji *peri*, posiadającymi wolną parę elektronową a protonami grupy metylowej w pozycji 9. Przedstawiony przez nas dowód wynika z analizy wyników obliczeń kwantowo-chemicznych na poziomie teorii funkcjonału gęstości oraz Hartree-Focka, oraz z rozważań wartości stałych sprzężenia $^1J(C,H)$ dla poszczególnych protonów grupy metylowej w pozycji 9, zmierzonych przeze mnie dla wybranych pochodnych 9-metylotryptycenu w warunkach całkowicie zahamowanej rotacji grupy metylowej (rys. 2.12).

Przeprowadzona analiza orbitali naturalnych (NBO) dla modelowych związków **3b** i **5b** wykazała transfer gęstości elektronowej z wolnej pary elektronowej halogenu na

orbital antywiązący wiązania C-H w grupie metylowej, usytuowany *anti* w stosunku do podstawnika halogenowego. Towarzyszy temu wydłużenie tego wiązania oraz skrócenie pozostałych wiązań C-H, usytuowanych *syn* w stosunku do podstawnika halogenowego. Ten ostatni efekt jest właśnie przejawem występowania wiązania wodorowego z przesunięciem niebieskim. Skrócenie wiązania wiąże się ze wzrostem udziału orbitali *s* obu atomów w tym wiązaniu, czego konsekwencją powinien być wzrost wartości bezwzględnej odpowiednich stałych sprzężenia $^1J(C,H)$ w grupie metylowej (wynikający ze zwiększenia członu kontaktowego Fermiego). Analiza zróżnicowania eksperymentalnych wartości stałych sprzężenia $^1J(C,H)$ w obrębie grupy metylowej w TCMT **3**, OCMT **4** i TBMT **5** oraz jakościowa zgodność tego zróżnicowania z wynikami uzyskanymi z obliczeń kwantowo-chemicznych stałych $^1J(C,H)$ dla związków modelowych **3a**, **4a** i **5a** (rys. 2.12) potwierdzają istnienie w badanych układach wiązania wodorowego "przesuwającego niebiesko" (tabela 2.3).

Tabela 2.3 Stałe sprzężenia $^1J(C,H)$ dla protonów grupy metylowej w pochodnych 9-metylotryptycenu²⁷.

Związek	$^1J(C,H)$ eksperymentalne [Hz]			Związek	$^1J(C,H)$ obliczone ^a [Hz]		
	H _a	H _b	H _c		H _a	H _b	H _c
15	126,8			15a	122,2		
3	124	130,5		3a	118,8	124,2	
4	124	131,5		4a	118,8	124,7	
5		128,0	135,5	5a		121,2	129,5

^a Obliczone dla uproszczonych modeli **15a** oraz **3a-5a** z geometrią optymalizowaną dla **15b** i modeli **3b-5b**. (rys. 2.12).

Spostrzeżenia te wskazują, że wyjaśnianie wpływu podstawników *peri* na wielkość bariery rotacji grupy metylowej w pochodnych 9-metylotryptycenu nie może ograniczać się tylko do rozważań promieni vdW tych podstawników. Istotnym czynnikiem jest tu zdolność podstawnika do tworzenia "niebieskich" wiązań wodorowych z protonami grupy metylowej. Grupa metylowa jako podstawnik *peri* nie jest w stanie utworzyć wiązań wodorowych z protonami grupy metylowej w pozycji 9. Prawdopodobnie właśnie stąd wynika fakt, iż w porównaniu z atomem chloru ma ona

mniejszy wpływ na podwyższenie bariery rotacji tej ostatniej grupy, mimo iż jej promień vdW jest większy niż promień vdW chloru.

Przedstawione ustalenia na temat obecności w układzie 9-metylotryptycenu wiązań wodorowych z przesunięciem niebieskim mają charakter wstępny. Pogłębiona dyskusja czynników kształtujących wysokość bariery rotacji grupy metylowej w takich układach nie wchodzi w zakres rozważań niniejszej rozprawy.

3 BADANIA WŁASNE

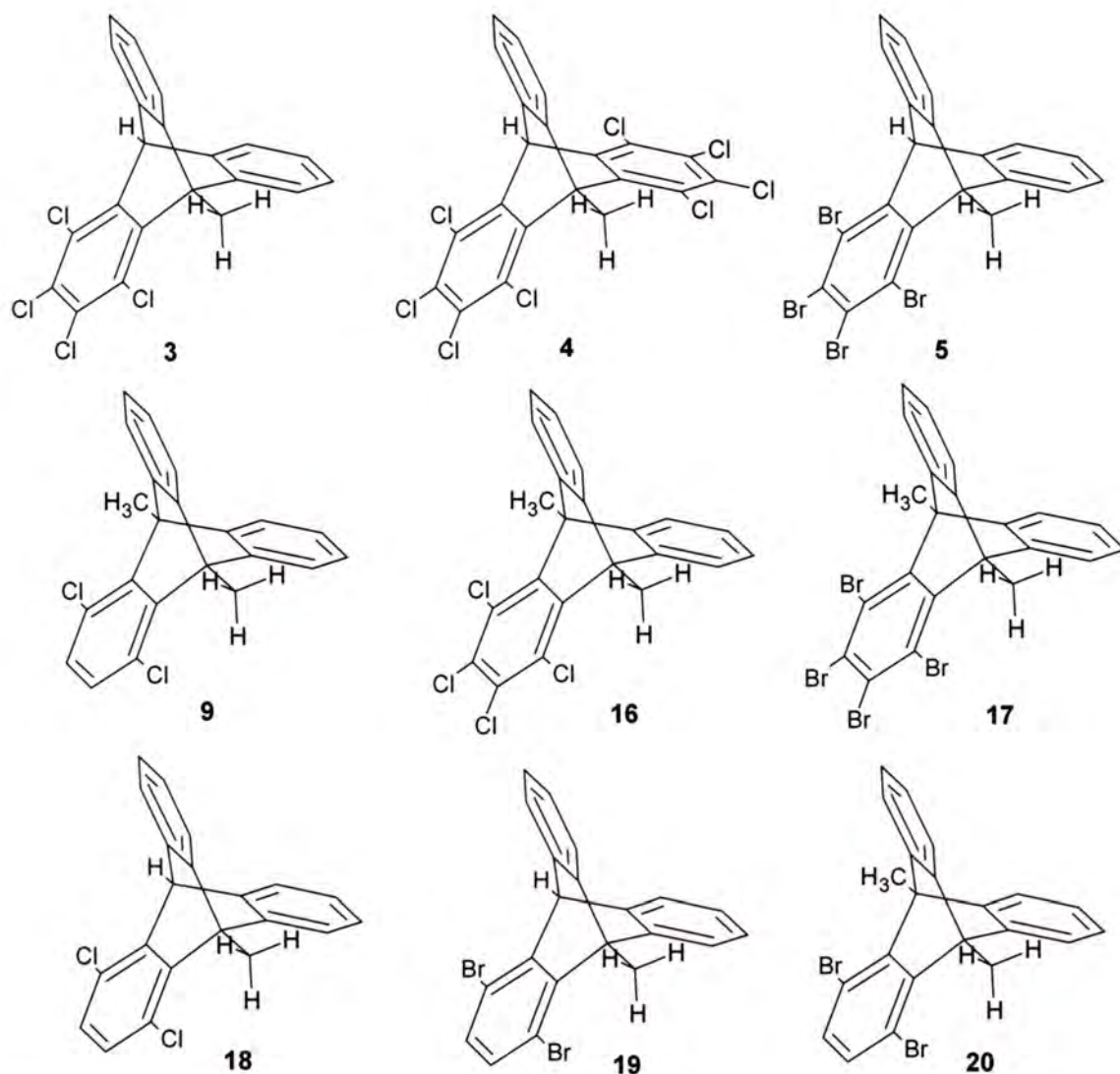
3.1 Cel i zakres pracy

Jak już wspomniałem we wstępie i w rozdziale 2.1, do momentu rozpoczęcia, w lutym 2003 r., moich własnych badań, przedstawionych w niniejszej rozprawie, opisano w literaturze dwie eksperymentalne obserwacje zjawiska TRK. Pierwsza z nich, opublikowana w 2001 r przez Szymańskiego i współautorów, dotyczyła badań ^2H NMR monokryształu kwasu acetylosalicylowego- d_3 .³ Druga, przedstawiona w 2002 roku przez Bernatowicza i Szymańskiego, dotyczyła widm ^1H grupy metylowej w cząsteczce 1,2,3,4-tetrabromo-9-metylotryptycenu TBMT **5** w roztworze.⁵ W obydwu przypadkach stwierdzono, że teoria AB, zakładająca model klasycznych przeskoków grupy metylowej pomiędzy jej trzema równoważnymi orientacjami, nie jest w stanie prawidłowo opisać obserwowanych eksperymentalnie kształtów widm. Perfekcyjne odtworzenie kształtu linii NMR uzyskano dopiero wówczas, gdy w równaniu kształtu widma (równanie 2.4) zastosowano postać macierzy \mathbf{X} zgodną z przewidywaniami teorii TRK (równanie 2.3). W miejsce pojedynczej stałej szybkości k , opisującej klasyczne przeskoki, pojawiają się wówczas dwie kwantowe stałe szybkości k_t i k_K , których sens fizyczny opisany jest w rozdz. 2.1. Dogodną miarą stopnia odchylenia dynamiki grupy metylowej od przewidywań teorii klasycznej AB^{15,16} jest współczynnik "nieklasyczności" $c = k_t / k_K$, ponieważ, jak już wspomniano, dla $c = 1$ teoria TRK staje się równoważna modelowi AB dla klasycznej stałej $k = k_t/3$ ($= k_K/3$). Dla grupy CD_3 kwasu acetylosalicylowego- d_3 wyznaczone eksperymentalnie wartości współczynnika c monotonicznie malały ze wzrostem temperatury, od 2,0 w temperaturze 28 K, do 0,7 w 34 K³. Natomiast dla grupy CH_3 w cząsteczce TBMT **5**, w przedziale temperatur 186 – 196 K, średnia wartość współczynnika c wynosiła 1,18⁵. Obserwacje te zaprzeczyły przyjmowanemu powszechnie pogładowi, iż termicznie indukowane procesy molekularne w fazach skondensowanych muszą być klasyczne z samej natury. Szczególnie niezgodny z powszechną intuicją był fakt zaobserwowania zjawiska TRK w cieczy, w temperaturach zbliżonych do zwykłych.

Zasadniczym celem mojej pracy była eksperymentalna weryfikacja teorii TRK. Z uwagi na wstępny charakter wspomnianego doniesienia dotyczącego TBMT **5**⁵, badania

takie planowałem przeprowadzić dla możliwie obszernej klasy układów modelowych. Spodziewałem się wykazać istnienie korelacji pomiędzy wysokością bariery rotacji grupy metylowej a stopniem odstępstwa jej dynamiki od przewidywań modelu klasycznego, mierzonym wartościami współczynnika "nieklasyczości" c . Zakładałem, że im wyższa jest bariera rotacji, tym bliższe jedności okażą się wartości współczynnika c . Najdogodniejszymi modelami do badań wydawały się pochodne 9-metylotryptycenu, gdyż nie znalazłem w literaturze doniesień na temat innych układów, w których grupa metylowa miałaby na tyle wysoką barierę rotacji, aby efekty hamowanej rotacji można było obserwować za pomocą ciekłowej spektroskopii NMR. Nie obawiałem się ryzyka, że skierowanie uwagi na obiekty przebadane już wcześniej z zastosowaniem teorii AB (patrz rozdz. 2.3) może okazać się przedsięwzięciem jałowym. Brałem pod uwagę zastanawiający fakt, iż poza widmami o słabej jakości zarejestrowanymi na spektrometrach NMR "fali ciągłej" o częstotliwości 100 MHz,^{22,23} autorzy zajmujący się tą problematyką w przeszłości nie podali przykładów dopasowania widm eksperymentalnych do zasymulowanych na bazie teorii AB. Uzasadnione wydawało mi się przypuszczenie, że taki stan rzeczy wynika ze słabej jakości uzyskiwanych dopasowań. Przypuszczenie to mogłem potwierdzić w trakcie własnych badań zahamowanej rotacji grupy metylowej w pochodnych 9-metylotryptycenu. Ze względów, które zostaną omówione w dalszych rozdziałach tej pracy, przy wyborze modeli musiałem ograniczyć się tylko do pochodnych z płaszczyzną symetrii, w których w warunkach zahamowanej rotacji protony metylowe tworzą układ spektralny A_2B .

Kompletne badania NMR, prowadzące do wyznaczenia współczynnika c oraz wielkości bariery rotacji grupy metylowej, udało mi się wykonać dla 7 pochodnych: 1,2,3,4-tetrachloro-9-metylotryptycenu (TCMT) **3**, 1,4-dichloro-9,10-dimetylotryptycenu (DCDMT) **9**, 1,2,3,4-tetrachloro-9,10-dimetylotryptycenu (TCDMT) **16**, 1,2,3,4-tetrabromo-9,10-dimetylotryptycenu (TBDMT) **17**, 1,4-dichloro-9-metylotryptycenu (DCMT) **18**, 1,4-dibromo-9-metylotryptycenu (DBMT) **19** i 1,4-dibromo-9,10-dimetylotryptycenu (DBDMT) **20**. Ponadto, uzupełniłem wstępne dane Bernatowicza i Szymańskiego⁵ dla 1,2,3,4,5,6,7,8-oktachloro-9-metylotryptycenu (OCMT) **4** i 1,2,3,4-tetrabromo-9-metylotryptycenu (TBMT) **5**. Dla dwóch kolejnych pochodnych, 1,2,3,4-tetrafluoro-9-metylotryptycenu (TFMT) **21** i 9-metylotryptochinonu (MTCH) **1**, nie zarejestrowałem widm NMR w warunkach zahamowanej rotacji, z uwagi na niemożność osiągnięcia dostatecznie niskiej temperatury na dostępnym spektrometrze NMR. Wzory strukturalne wszystkich badanych przeze mnie pochodnych zestawione są na rys. 3.1.



Rys. 3.1 Pochodne 9-metylotryptycenu badane w niniejszej pracy.

3.2 Syntezy i eksperymenty NMR

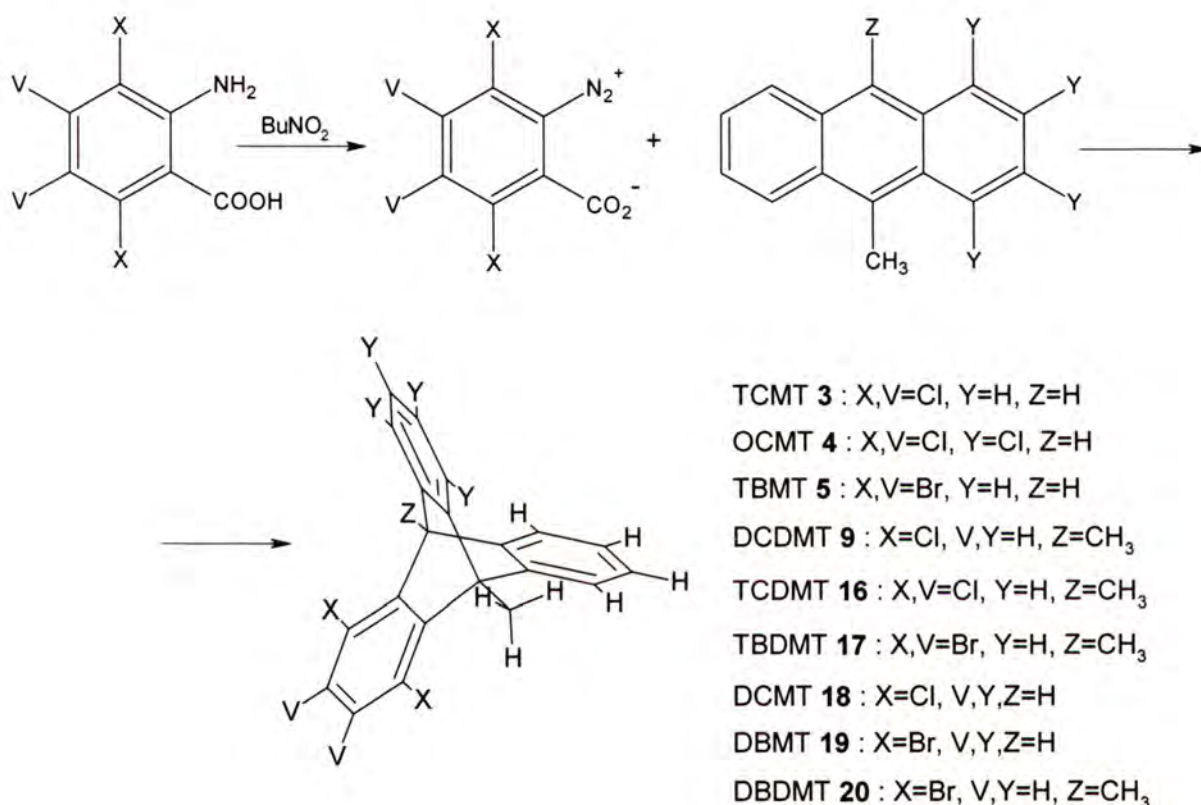
Pochodne 9-metylotryptycenu, stanowiące dogodny układ modelowy do moich badań, otrzymałem stosując metodę literaturową²². Polega ona na reakcji Dielsa-Aldera odpowiednio podstawionego benzyniu z pochodną 9-metyloantracenu (rys. 3.2). Benzyniu otrzymywałem *in situ* z kwasu antranilowego pod wpływem azotynu butylu lub izoamylu. Należy odnotować, iż metoda ta umożliwia otrzymanie pochodnych tryptycenu z podstawnikami halogenowymi w różnych pozycjach. Związki **3**, **4**, **5** i **9**, otrzymane już wcześniej, syntetyzowałem ściśle według metod literaturowych.^{23,24} Związki **16**, **17**, **18**,

19 i **20**, otrzymane po raz pierwszy, zsyntetyzowałem stosując nieznaczne modyfikacje procedur literaturowych.^{23,24} Wstępne potwierdzenie struktury związków nowo otrzymanych uzyskałem z widm NMR w temperaturze pokojowej oraz analizy elementarnej lub spektroskopii masowej dużej zdolności rozdzielczej (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 Charakterystyka nowo otrzymanych pochodnych 9-metylotryptycenu

Związek	Widmo ¹ H NMR (CDCl ₃ , pokojowa) [ppm]	Analiza elementarna (wartości obliczone podano w nawiasach) [%]	Spektroskopia mas. Pik molekularny (wartości obliczone podano w nawiasach)
1,2,3,4-tetrachloro-9,10-dimetylotryptycen TCDMT 16	2,815 (6H, s, 2*CH ₃); 7,150, 7,454 (8H, układ AA'BB')	—————	417,98347 (417,98496)
1,2,3,4-tetrabromo-9,10-dimetylotryptycen TBDMT 17	2,833 (6H, s, 2xCH ₃), 7,152, 7,490 (8H, układ AA'BB')	—————	593,78176 (593.78289)
1,4-dichloro-9-metylotryptycen DCMT 18	2,737 (3H, s, CH ₃), 5,980 (1H, s), 6,876 (2H, układ AB <i>J</i> = 0,7 Hz) 7,083, 7,448 (8H, m)	C - 74,79(74,35) H - 4,29(4,18); Cl - 20,60(21,03)	—————
1,4-dibromo-9-metylotryptycen DBMT 19	2,753 (3H, s, CH ₃); 5,986 (1H, s); 7,010 (2H, d, układ AB <i>J</i> = 0,8 Hz); 7,126 (4H, m), 7,453 (4H, m)	C - 59,00(59,19) H - 3,42(3,31); Br - 37,20(37,50)	—————
1,4-dibromo-9,10-dimetylotryptycen DBDMT 20	2,815 (6H, s, 2xCH ₃); 6,973 (2H, s); 7,095, 7,490 (8H, układ AA'BB')	C - 59,90(60,03) H - 3,66(3,48); Br - 36,56(36,31)	—————

Wydajności otrzymanych produktów wahały się w granicach 30-65% i są o około 10% niższe w porównaniu do danych literaturowych²³. Nie optymalizowałem warunków reakcji w celu podniesienia wydajności, gdyż synteza nie stanowiła głównego przedmiotu moich badań. Najistotniejszym było otrzymanie związków o wysokim stopniu czystości.



Rys. 3.2 Ogólny schemat syntezy związków wykorzystanych w badaniach dynamiki grupy metylowej.

Standardowe metody oczyszczania z wykorzystaniem chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym lub tlenku glinu stosowane przez cytowanych autorów^{23,24} nie prowadziły do uzyskania związków o wystarczającej czystości. W celu oczyszczenia związków próbowałem zastosować sublimację, preparatywną i analityczną chromatografię cienkowarstwową oraz wysokosprawną chromatografię cieczową, lecz bez pozytywnych rezultatów. Najlepsza metoda polegała na wielokrotnej krystalizacji z chlorku metylenu.

Proces przygotowania próbek do pomiarów NMR miał następujący przebieg. Odważoną ilość związku (3-4 mg) rozpuszczoną w 0,7 ml mieszaniny $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ w stosunku 1/6 (z wyjątkiem OCMT **4**, który rozpuszczany był w CDCl_3) umieszczałem w standardowej, cienkościennej, szklanej probówce firmy Armar o średnicy zewnętrznej 5 mm i długości 178 mm. Następnie próbka była odgazowywana za pomocą standardowej aparatury (z trzykrotnym powtórzeniem cyklu: wymrożenie w ciekłym N_2 - odgazowanie - rozmrożenie pod ciśnieniem pary nasyconej) i zatapiana, w stanie zamrożonym, pod zmniejszonym ciśnieniem ok 1 mm Hg.

Pomiary temperaturowe NMR wykonywałem na aparacie Bruker Avance DRX 500 MHz, wyposażonym w sondę TBI oraz jednostkę kontrolującą temperaturę BVT 3000. Stabilność temperatury wynosiła ok. 0,1 K. Temperatura była mierzona na podstawie różnicy przesunięć chemicznych protonów w metanolu.³⁹ Probówka NMR z bezwodnym metanolem została zakupiona w firmie Wilmad. Widma wszystkich związków były mierzone przy użyciu skalibrowanych impulsów $\pi/2$ i (w eksperymentach CP) π . We wszystkich eksperymentach odstęp czasowy pomiędzy ostatnim impulsem a początkiem akwizycji sygnału swobodnej indukcji (FID) wynosił 6 μs ; czas repetycji wynosił 6s. Sygnał FID rejestrowany był w trybie kwadraturowej detekcji cyfrowej, z użyciem 16-to bitowego przetwornika analogowo-cyfrowego HADAC+. Rejestrowano 32 K punktów sygnału FID, przy szerokości spektralnej 5500 Hz. Transformacja Fouriera (FT) była wykonywana dla pierwszych 16 K punktów pomiarowych FID. Dla widm w domenie częstości nie było stosowana korekcja fazowa zależna od częstości. Czynniki fazowe niezależny od częstości był dobierany ręcznie, tak, aby widmo miało poprawną fazę w zakresie częstości protonów grupy metylowej w pozycji 9. Widma grupy metylowej poddawane numerycznej analizie były zazwyczaj opisywane przez 2200 do 3200 punktów, w zależności od stopnia poszerzenia sygnałów. W przypadku serii widm echa CP amplitudy poszczególnych widm były normalizowane w ten sposób, aby wartości maksimum poszczególnych widm w serii były takie same.

3.3 Ogólna charakterystyka temperaturowych widm protonów metylowych w badanych pochodnych 9-metylotryptycenu

Dla wszystkich pochodnych 9-metylotryptycenu badanych przeze mnie, w niskich temperaturach protony grupy metylowej tworzą układ spinowy A_2B , opisywany za pomocą dwóch częstości Larmora ν_A i ν_B oraz jednej stałej sprzężenia J , gdzie znak J jest nieistotny.

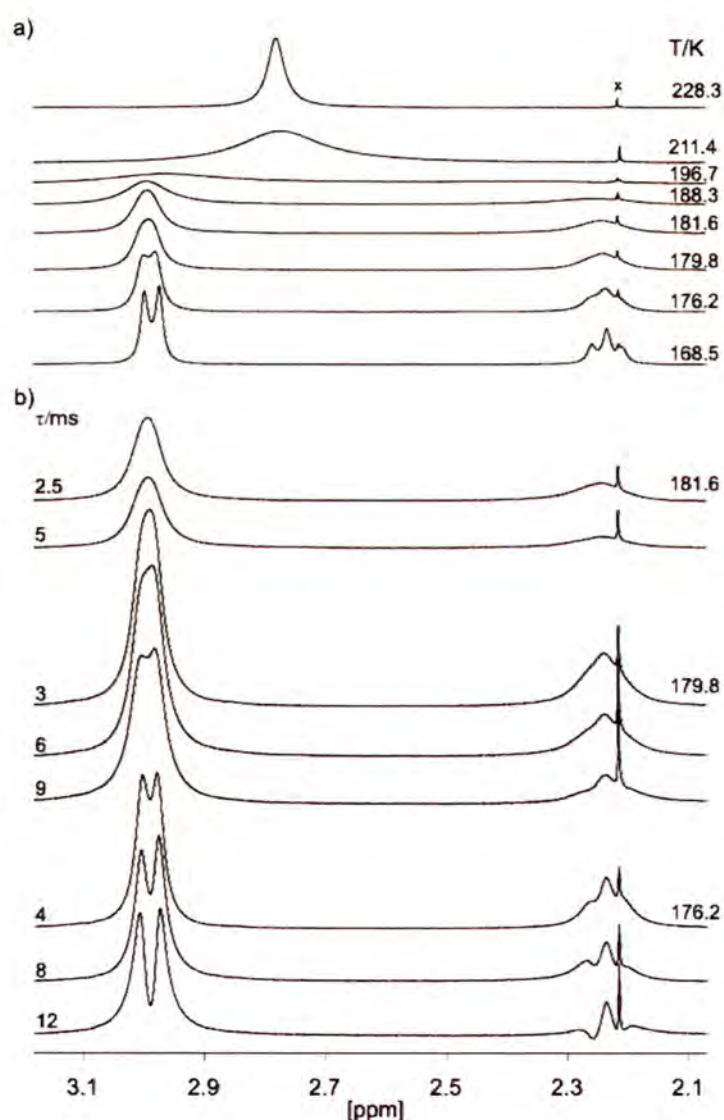
Z punktu widzenia ilościowej analizy kształtu, taki układ jest scharakteryzowany najmniejszą możliwą liczbą parametrów spektralnych, które należy wyznaczać w procesie iteracyjnego dopasowania metodą najmniejszych kwadratów. Użycie do badań układów bez symetrii powiększałoby nadmiernie liczbę parametrów do wyznaczenia, a tym samym, obniżałoby wiarygodność wyników analizy. Dlatego też takie układy nie były przeze mnie badane. Przesunięcia chemiczne protonów A i B w widmach NMR w niskich temperaturach zestawione są w tabeli 3.2

Tabela 3.2 Przesunięcia chemiczne protonów A i B grupy metylowej w pochodnych 9-metylotryptycenu, w warunkach zahamowanej rotacji^a

Związek	Temperatura /K	δ_A /ppm	δ_B /ppm
TCMT 3 ^b	169,5	3,033	2,278
OCMT 4 ^c	204,0	2,781	3,882
TBMT 5 ^{b,d}	174,0	3,055	2,165
DCDMT 9 ^b	183,0	3,024	2,253
TCDMT 16 ^b	191,0	3,105	2,274
TBDMT 17 ^b	189,0	3,173	2,203
DCMT 18 ^b	168,5	2,960	2,257
DBMT 19 ^b	168,5	2,986	2,235
DBDMT 20 ^b	183,0	3,070	2,264

^aOdczytane z położenia pików na widmie (oś przesunięć chemicznych skalibrowana względem CH_2Cl_2); ^bw CD_2Cl_2/CS_2 6:1; ^cw $CDCl_3$; ^dwstępne wyniki były otrzymane przez Bernatowicza i Szymańskiego⁵.

Przykładowe widma temperaturowe protonów grupy metylowej w układzie 1,4-dibromo-9-metylotryptycenu DBMT **19** obrazują zachowanie wszystkich pochodnych 9-metylotryptycenu, w których w otoczeniu CH₃ znajduje się tylko jeden podstawnik (rys. 3.3). Oprócz "standardowych" widm, dla wybranych temperatur, wykonałem serie widm echa Carra-Purcella (CP) dla odpowiednio dobranych czasów echa, τ (rys. 3.3b). Porównanie widma z temperatury 179,8 K z widmami echa CP z tej samej temperatury pokazuje, że struktura subtelna układu nadal jest widoczna w widmach CP dla dłuższych czasów τ , podczas gdy w standardowym widmie jest już niewidoczna.



Rys. 3.3 Widma temperaturowe w zakresie przesunięć protonów grupy metylowej w DBMT. (a) Widma "standardowe"; (b) serie widm echa CP dla odpowiednich czasów echa, τ . Sygnał zanieczyszczenia zaznaczono symbolem x.

Zastosowanie techniki echa jest jednak ograniczone faktem, iż przy użyciu dłuższych czasów τ wszystkie wąskie sygnały pochodzące od zanieczyszczeń będą ulegać względnemu wzmocnieniu, co powoduje zniekształcenia w interesującym mnie przedziale częstości. Wykorzystanie eksperymentów echa będzie również ograniczone w momencie, gdy interesujące sygnały ulegają rozmyciu w szerokim zakresie częstotliwości. Ograniczenie to wynika z niedoskonałości sprzętowych podczas detekcji szybko zanikających sygnałów.

3.4 Metodyka numerycznej analizy widm

W dotychczasowych badaniach dynamiki grupy metylowej pochodnych 9-metylotryptycenu^{21-24,26} opierano się na klasycznej teorii AB^{15,16} z tego względu, iż żadnej alternatywnej teorii wówczas nie było. Metodyka analizy kształtu linii była prosta: z widm zmierzonych w warunkach całkowicie zahamowanej rotacji, za pomocą odpowiedniego programu komputerowego uzyskiwano oceny przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia w układzie protonów metylowych. W analizie widm dynamicznych parametry te traktowano jako niezmiennie; dopasowanie widm doświadczalnych i teoretycznych starano się uzyskać jedynie poprzez optymalizację klasycznej stałej szybkości k . Możliwej zmienności stałej J z temperaturą nie brano pod uwagę. W opisie efektów "naturalnego" poszerzenia linii, będącego skutkiem procesów relaksacyjnych i niejednorodności zewnętrznego pola magnetycznego, zakładano, że wszystkie sygnały mają kształt lorentzowski o takiej samej szerokości na połowie wysokości, $2w$. W procedurach dopasowania widm dynamicznych, naturalną szerokość linii w zadawano na podstawie obserwowanej szerokości sygnału referencyjnego nie doświadczającego poszerzenia dynamicznego.

W swoich badaniach kształtu widm stosowałem na ogół podejście o wiele bardziej zaawansowane. Zmierzone przez siebie widma standardowe i echa CP interpretowałem za pomocą procedur numerycznych analizy kształtu linii metodą najmniejszych kwadratów. Procedury te zostały napisane w języku FORTRAN przez Szymańskiego.^{3,19} Zawierają

one opisany powyżej formalizm TRK w formie udokładnionej, umożliwiającej odejście od przyjmowanego powszechnie założenia idealnego przebiegu impulsów pola elektromagnetycznego. Procedury te umożliwiają analizę kształtu bądź pojedynczego widma standardowego, bądź serii dwóch lub trzech widm echa CP. Szczegółowy opis rozwiązań zastosowanych w tych procedurach przedstawiony jest w cytowanej już pracy.¹⁹

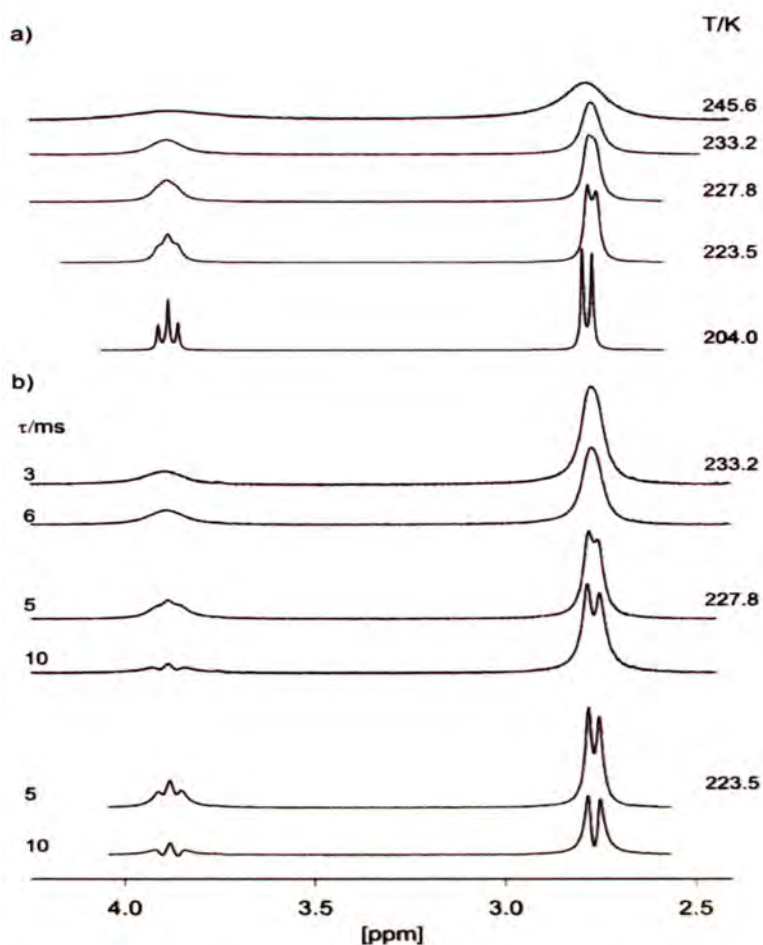
W warunkach powolnej wymiany, tj. w temperaturach, w których sygnały protonów A i B pozostają dobrze rozdzielone, wspomniane procedury umożliwiają wyznaczenie z widma, bądź z serii widm CP, trzech najbardziej interesujących wielkości: k_t , k_K oraz J , a ściślej, k_K , $c = k_t/k_K$ oraz J . Oprócz tego, w celu uniknięcia możliwych obciążeń tych wielkości błędami systematycznymi, należy optymalizować częstości Larmora protonów A i B (z uwagi na ich możliwą zmienność z temperaturą), a także szereg parametrów "instrumentalnych": współczynnik amplitudy widma, wielkość domieszki sygnału dyspersyjnego w widmie o charakterze zasadniczo absorpcyjnym, parametry linii podstawowej oraz, w przypadku serii widm CP, efektywne natężenie impulsu pola elektromagnetycznego o częstotliwości radiowej.^{3,17} Jeśli chodzi o odwzorowanie "naturalnego" kształtu sygnału, nie opracowano alternatywnej metody względem wspomnianego już sposobu opisu każdego pojedynczego sygnału za pomocą krzywej Lorentza o tej samej szerokości połówkowej $2w$. Specyficzną cechą układu A_2B z wyraźnie rozdzielonymi sygnałami protonów A i B jest to, że w widmach z zakresu powolnej wymiany poszerzenie sygnałów protonów A wynikające z wymiany jest mniejsze (około dwukrotnie) niż sygnałów protonów B. Oczywiście, we wspomnianym przybliżeniu lorentzowskim, naturalne poszerzenie w jest z definicji takie same dla wszystkich sygnałów. Wynika stąd, że parametry opisujące dynamikę wymiany oraz poszerzenie w pozostają statystycznie nieskorelowane w widmach z tego zakresu. Włączając parametr w do grupy optymalizowanych parametrów, unika się możliwych obciążeń najbardziej interesujących parametrów, tj. k_t , k_K i J , błędem, wynikającym z niewłaściwej oceny wielkości w . Taki udokładniający zabieg nie byłby możliwy dla grup metylowych z trzema nierównocennymi protonami ABC (w przypadku których poszerzenia pochodzące z wymiany i poszerzenia "naturalne" są statystycznie skorelowane w całym zakresie dynamicznym). Stanowi to kolejny powód ograniczenia niniejszych badań wyłącznie do modeli symetrycznych.

Wraz z poszerzaniem się sygnałów w wyższych temperaturach, wynikającym z coraz szybszej wymiany prowadzącej w efekcie do uśrednionego sygnału, ilość informacji, które można uzyskać z kształtu linii gwałtownie maleje. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie zatem ilość parametrów, których wartości należy założyć, ekstrapolując je z ocen uzyskanych w niższych temperaturach. Dokładność ostatecznych wyników jest w ten sposób uzależniona od trafności ekstrapolowanych parametrów. Wraz z poszerzaniem się sygnałów pojawiają się też instrumentalne błędy nielosowe kształtu linii, które utrudniają interpretację widma. Problemy związane z ustaleniem granicznych szybkości wymiany, powyżej których należy przyjąć ekstrapolowane wartości niektórych parametrów, zasługują na szczegółowe omówienie. Problemy te przedyskutuję dokładnie w rozdziale następnym, na przykładzie widm grupy metylowej w OCMT 4.

3.5 Tłumiona rotacja kwantowa w zakresie powolnej wymiany.

3.5.1 Grupa metylowa w OCMT jako układ testowy dla procedur analizy widm.

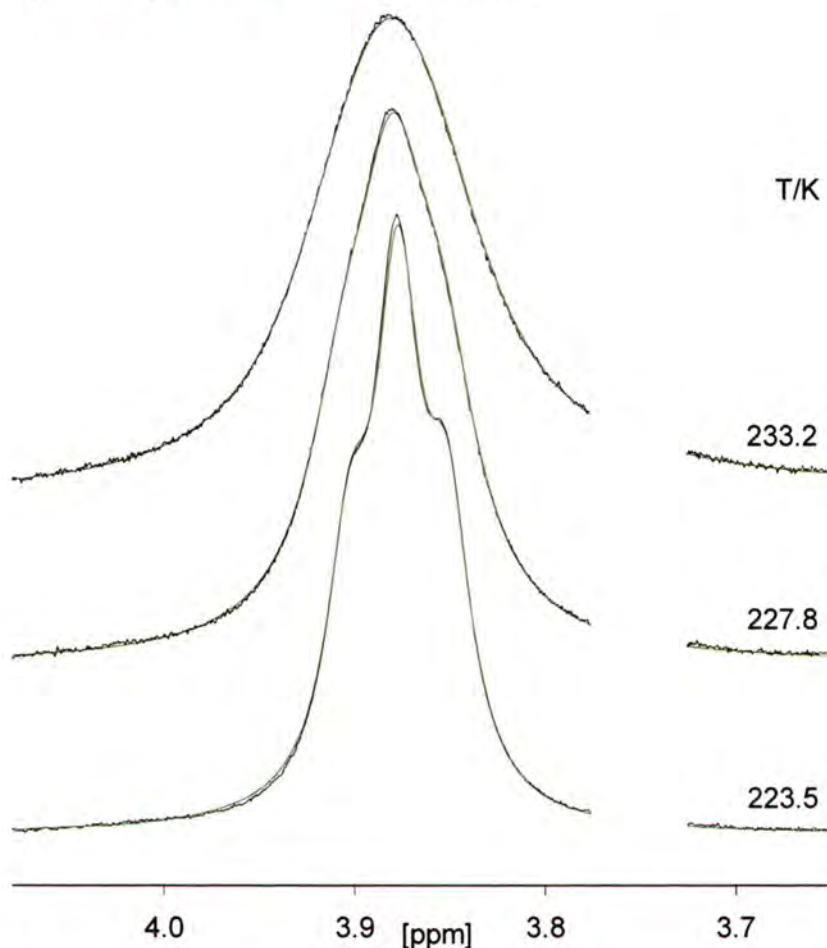
Widma temperaturowe protonów grupy metylowej w OCMT 4, zarejestrowane na spektrometrze 100 MHz przez Oki i współautorów²² w 1973 r., zaprezentowałem w części literaturowej, w rozdziale 2.3 (rys. 2.5). Widma standardowe tego układu zarejestrowane przeze mnie na spektrometrze 500 MHz przedstawiłem na rys. 3.4. Dla wybranych temperatur, wykonałem również pomiary widm echa CP dla serii odpowiednio dobranych czasów τ (rys. 3.4b).



Rys. 3.4 Widma temperaturowe w zakresie przesunięć protonów grupy metylowej w OCMT. (a) Widma "standardowe"; (b) widma echa CP dla dwóch odpowiednio dobranych czasów echa, τ .

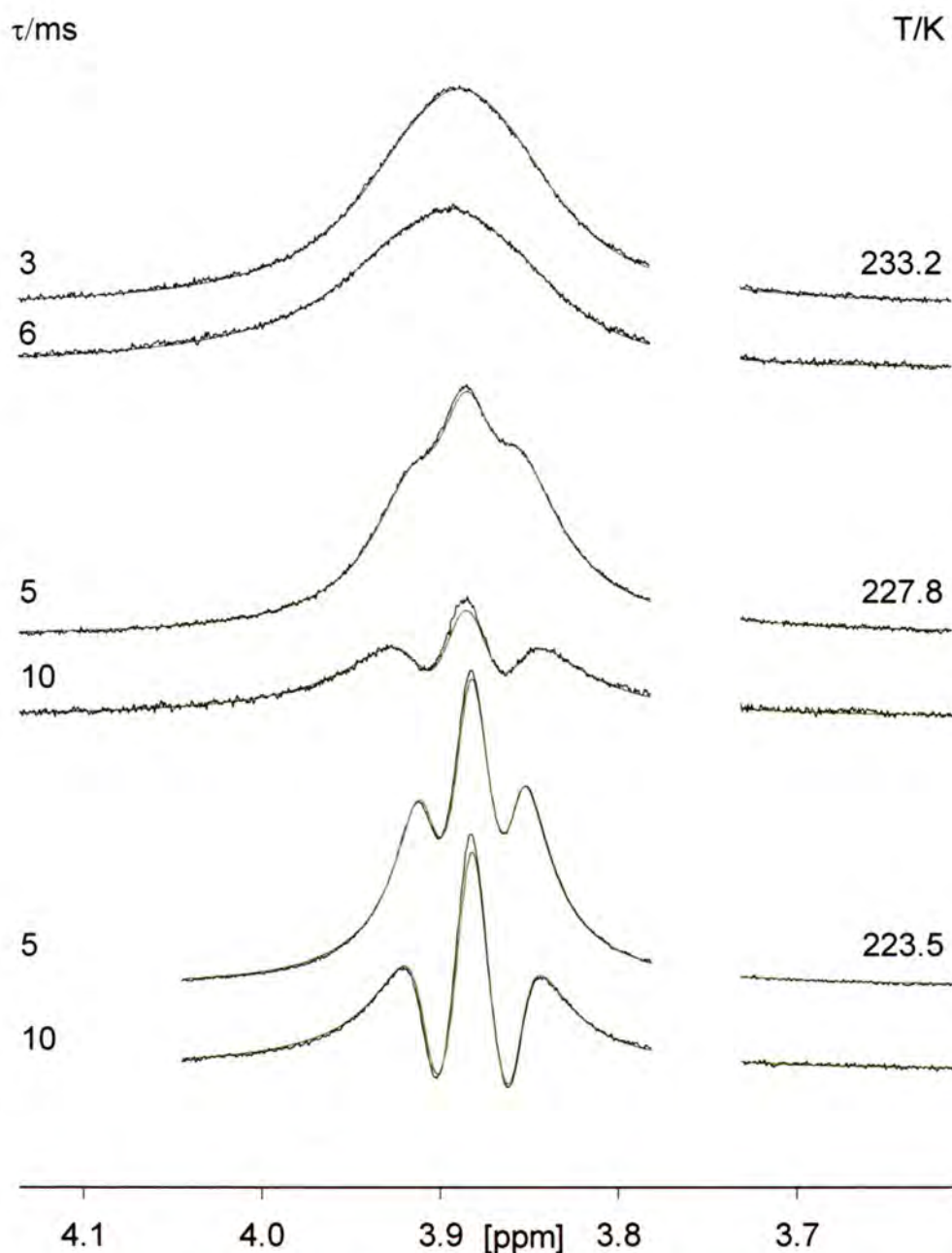
Analizując widma tego układu, jak również pozostałych układów omawianych w tej pracy, stosowałem początkowo podejście możliwie zbliżone do procedury używanej przez cytowanych już badaczy japońskich.^{22-24,26} Widma teoretyczne obliczone były przy założeniu wartości współczynnika "nieklasyczności" $c = k_t / k_K$ równe 1 (równanie 2.3). Tym samym stosowałem równanie 2.3 w wersji identycznej z klasycznym równaniem AB,^{15,16} zakładającym klasyczną reorientację grupy metylowej ze stałą szybkości $k = k_K/3$. Wartość stałej sprzężenia $J = 12,87$ Hz została wyznaczona z dopasowania widma teoretycznego do eksperymentalnego w temperaturze 204,0 K (rys. 3.5) i założona jako niezależna od temperatury. W przypadku standardowego widma optymalizowałem parametry k_K , ν_A i ν_B oraz parametry instrumentalne (patrz rozdz. 3.4). W przypadku dopasowania do serii widm ech CP amplituda, wkład dyspersyjny oraz parametry podstawy linii były dopasowywane oddzielnie dla każdego echa, natomiast wielkości k_K ,

w , ν_A i ν_B były dopasowywane dla całej serii ech w danej temperaturze. Przykłady uzyskanych dopasowań przedstawiono na rys. 3.5 i 3.6.



Rys. 3.5 Widma teoretyczne "najlepszego dopasowania" (linie zielone), obliczone za pomocą modelu $AB^{15,16}$ przy założeniu niezależności stałej sprzężenia $J = 12,87$ Hz od temperatury, nałożone na standardowe widma eksperymentalne (linie czarne) protonów grupy metylowej w OCMT 4. Pokazany jest jedynie zakres protonu B, w zakresie protonów A brak dostrzegalnych defektów dopasowania. Sygnały zanieczyszczeń zostały wyeliminowane z widma.

Obserwacja dopasowań przedstawionych na rys. 3.5 i 3.6 pokazuje, iż model klasyczny ze stałą sprzężenia J niezależną od temperatury, jest wystarczająco dokładny do opisu dynamiki grupy metylowej w OCMT 4, przynajmniej w zakresie temperatur, w którym wymiana jest powolna. Konkluzję taką można wysunąć już na podstawie danych literaturowych przedstawionych na rys. 2.5, gdzie widać wyraźnie wysokie podobieństwo widm eksperymentalnych i teoretycznych, obliczonych na podstawie teorii AB.



Rys. 3.6 Przykłady teoretycznych widm echa CP "najlepszego dopasowania" (linia zielona), obliczonych za pomocą modelu AB przy założeniu niezależności stałej sprzężenia $J = 12,87$ Hz od temperatury nałożonych na eksperymentalne widma CP protonów grupy metylowej w OCMT 4. Pokazany jest jedynie zakres rezonansów protonu B, w zakresie protonów A brak dostrzegalnych defektów dopasowania. Zakres częstotliwości zawierający sygnały zanieczyszczeń został pominięty w analizach.

Jest to bardzo korzystna okoliczność, ponieważ OCMT 4 może być użyty jako wygodny punkt odniesienia (wzorzec) dla innych pochodnych 9-metylotryptycenu, w których dynamika grupy metylowej nie jest klasyczna. Widma związku OCMT 4 posłużyły mi do przeprowadzenia testów wiarygodności używanych przeze mnie procedur analizy kształtu linii. Przede wszystkim zamierzałem sprawdzić, czy

powtórzenie analizy widm OCMT 4, tym razem jednak z użyciem modelu TRK, a więc przy zwiększeniu liczby parametrów optymalizowanych o współczynnik c , potwierdzi klasyczny charakter dynamiki grupy metylowej w tym związku. Najpierw jednak postanowiłem upewnić się, czy stała sprzężenia J w OCMT 4 jest rzeczywiście niezależna od temperatury. Wstępne doniesienie Bernatowicza i Szymańskiego na temat grupy metylowej w TBMT 5⁵ sugerowały, że w tym ostatnim związku, który w odróżnieniu od OCMT, wykazuje efekt TRK, stała J ulega zmianom z temperaturą. Widma OCMT przeanalizowałem z użyciem modelu AB usuwając tym razem założenie niezmienności stałej J z temperaturą. Następnie wykonałem analizy z użyciem modelu TRK, tj. z optymalizacją współczynnika "nieklasyczości" c . W podejściu TRK wykonałem dwa warianty dopasowania. Pierwszy, ze stałą sprzężenia $J = 12,91$ Hz niezależną od temperatury, wyznaczoną z widma z najniższej temperatury (204 K) analizowanego modelem TRK. W drugim wariacie TRK, była optymalizowana także stała sprzężenia. Okazało się, że dla temperatur poniżej 233 K występuje pełna zgodność wyników wszystkich wariantów dopasowania. Temperaturowe zmiany stałej J , wyznaczone w modelu AB, nie przekraczają 0,1 Hz na przedziale 204 - 233 K. Wartości współczynnika "nieklasyczości" c , otrzymane z analiz TRK zarówno ze stałymi jak i optymalizowanymi wartościami J , okazały się być bliskie "klasycznej" wartości 1, z maksymalnym odchyleniem od tej wartości nie przekraczającym 0,05. Wartości J , otrzymane z analiz TRK ze zmienną J , nie różnią się od wartości 12,91 Hz w granicznej temperaturze 204 K o więcej niż 0,1 Hz. Porównanie wszystkich wartości J i c , otrzymanych we wszystkich opisanych powyżej wariantach dopasowania, pokazano na rysunku 3.7.

Wniosek wypływający z tych analiz jest następujący. Jeśli ograniczyć się do widm wykazujących umiarkowany stopień poszerzenia sygnałów, można w pełni zaufać wynikom wieloparametrowej analizy kształtu linii, nawet jeśli w używanym do tego celu modelu TRK poddawać optymalizacji również parametr J . W opisanych powyżej analizach nie pojawiły się żadne istotne artefakty, ani w postaci pozornej zmienności J z temperaturą ani w formie pozornych odchyłeń współczynnika c od jego prawdziwych wartości (bliskich 1 w przypadku OCMT 4).

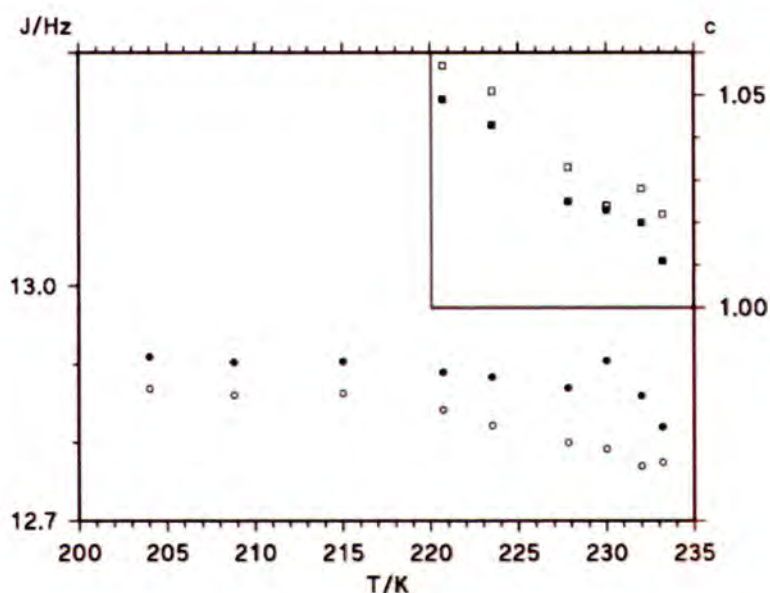
Powstaje jednak pytanie, jak ściślej określić stopień poszerzenia, przy którym wniosek powyższy pozostaje jeszcze prawdziwy. W rozważanym przypadku OCMT 4, powyżej 233 K, w modelu TRK ze zmiennymi J i c pojawiają się ewidentne efekty nadmiernej parametryzacji. Mają one odzwierciedlenie w gwałtownym wzroście błędów standardowych niektórych parametrów (choć błędy te nadal pozostają na "rozsądnym"

poziomie) oraz nieregularnych zależnościach J i c od temperatury. W związku z tym, dla OCMT, wyniki jednoczesnych optymalizacji J i c otrzymane dla temperatur powyżej 233 K nie mogą być uznane za wiarygodne.

Z rozważań Ratajczyka i Szymańskiego² wynika, że w przypadkach, w których stałe k_t i k_K różnią się od siebie mniej niż o rząd wielkości, do jakościowej charakterystyki stopnia poszerzenia sygnałów protonów grupy metylowej można użyć parametru k' zdefiniowanego następująco:

$$k' = (k_K + 2k_t)/9 = k_K (1 + 2c)/9.$$

Dla $k_K = k_t$, a więc dla przypadku dynamiki klasycznej parametr ten jest po prostu równy klasycznej stałej k z teorii AB. Dla OCMT, w granicznej temperaturze 233 K parametr $k'/2\pi$ (równy praktycznie $k/2\pi$ w tym przypadku) przyjmuje wartość około 9 Hz.



Rys. 3.7 Wartości J i c , wyznaczone z dopasowań do widm OCMT 4. Puste i wypełnione okręgi reprezentują wartości J otrzymane z dopasowań odpowiednio modelu AB i modelu TRK z optymalizowanymi wartościami c . Puste i wypełnione kwadraty przedstawiają wartości c uzyskane z dopasowań dla modelu TRK z odpowiednio: ustaloną stałą sprzężenia $J = 12,91$ Hz i optymalizowaną J .

We wszystkich zbadanych pochodnych tryptycenu wielkości różnicy przesunięć $|\delta_A - \delta_B|$ i stałej sprzężenia wahają się w granicach odpowiednio 0,7-1,1 ppm (patrz tab. 3.1) oraz 12,0-13,0 Hz.. Wartości te są zbliżone do obserwowanych w OCMT 4 (jedynie kolejność przesunięć chemicznych δ_A i δ_B jest odwrotna). Dzięki temu wnioski wyciągnięte z badań nad OCMT mogą być przeniesione na pozostałe związki. W szczególności przyjąłem, że wyniki analiz, w których stała sprzężenia J i współczynnik

"nieklasyczości" c są równocześnie dopasowywane, mogą być miarodajne tylko do takich temperatur, dla których wartości parametru poszerzenia $k'/2\pi$, obliczone *ex post* z wyników analizy, nie przekraczają 9 Hz (tj. wartości progowej oszacowanej powyżej dla OCMT 4). Dla analiz z założoną stałą sprzężenia J obliczone wartości c mogą być wiarygodne nawet przy poszerzeniach $k'/2\pi$ dochodzących do 12 – 13 Hz, o ile przyjęte wartości J są poprawne. Ustanawiając takie granice wiarygodności wyników analizy widm, uniezależniam się w znacznej mierze od ocen opartych na rozważaniach wielkości błędów standardowych, ponieważ błędy te, obliczane bez uwzględnienia ewentualnych statystycznych korelacji pomiędzy optymalizowanymi parametrami, mogą być mocno niedoszacowane.

W ocenie wiarygodności wyników, oprócz górnej granicy poszerzeń, należy także ustalić granicę dolną, co nie dotyczy wartości J , a jedynie k_K i c . Dla OCMT najniższą temperaturą, dla której wyznaczone wartości k_K i współczynnika c mogłem uznać za wiarygodne, było 221 K. Jest to temperatura, w której poszerzenie wynikające z wymiany jeszcze przekracza w . W tej temperaturze, gdzie wyznaczona wartość w wynosi 1,78 Hz, wartość $k'/2\pi$ wynosi około 2 Hz. Poniżej 221 K wyznaczone wartości c gwałtownie rosną wraz z obniżaniem poszerzenia k' . Na obecnym poziomie teorii, nie jestem w stanie rozstrzygnąć, czy jest to efekt fizyczny czy też artefakt wynikający z przybliżenia lorentzowskiego w opisie "naturalnego" kształtu sygnału. Dla pozostałych związków badanych w mojej dysertacji granica niskotemperaturowa będzie wyznaczana w sposób podobny jak dla OCMT: wartości k_K i c wyznaczone z widm o poszerzeniu $k'/2\pi$ mniejszym niż dopasowana wartość w nie będą brane pod uwagę.

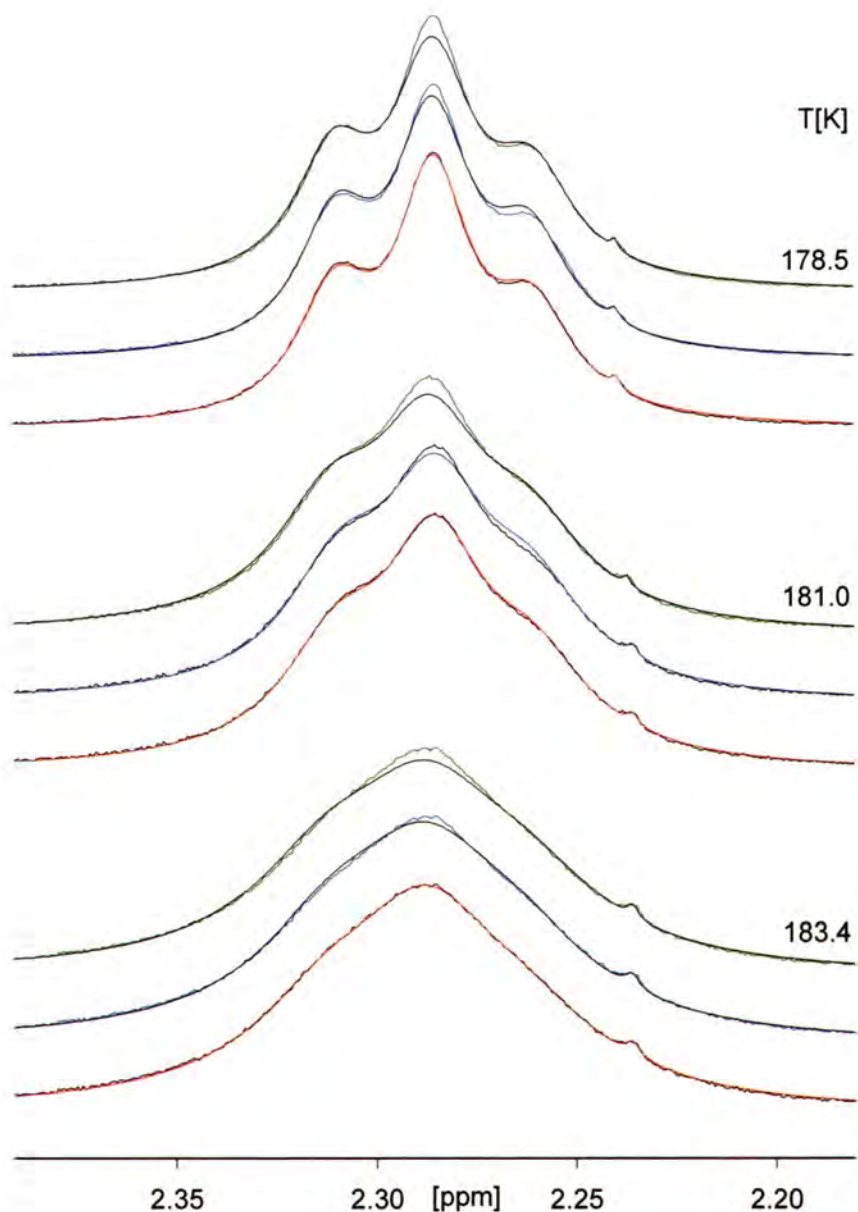
3.5.2 Grupa metylowa w TCMT: efekt TRK i zmiany stałej sprzężenia z temperaturą.

Prowadząc badania 1,2,3,4-tetrachloro-9-metylotryptycenu TCMT 3 (rys. 2.4) wykonałem serię pomiarów standardowych widm NMR i widm echa w zakresie od temperatury pokojowej do 169,5 K. W temperaturze tej wymiana praktycznie już nie zachodzi. Z widma w tej temperaturze wyznaczyłem stałe sprzężenia, wykorzystując w analizie zarówno model AB^{15,16} jak i TRK¹. Wartości stałych J wyniosły odpowiednio 12,51 i 12,60 Hz. Widma w zakresie powolnej wymiany analizowałem w przedziale temperatur od 169,5 do 188,0 K. We wszystkich wariantach analizy, oceny stałych

szybkości i parametru c dotyczą przedziału 178,8 - 188,0 K. Dla tych granicznych temperatur parametr poszerzenia $k'/2\pi$ wyniósł odpowiednio 2,1 oraz 8,8 Hz. Zgodnie z uzasadnieniem podanym w poprzednim podrozdziale (podrozdział 3.5.1 dotyczący OCMT 4), wyniki wieloparametrowych dopasowań do widm grupy metylowej w tak określonym zakresie powolnej wymiany są najbardziej wiarygodne (dla J wiarygodne są również oceny uzyskane przy poszerzeniach $k'/2\pi$ poniżej "naturalnego" poszerzenia w). Oprócz standardowych widm, dla kilku temperatur zmierzyłem również serie widm echa CP dla odpowiednio dobranych czasów echa, τ .

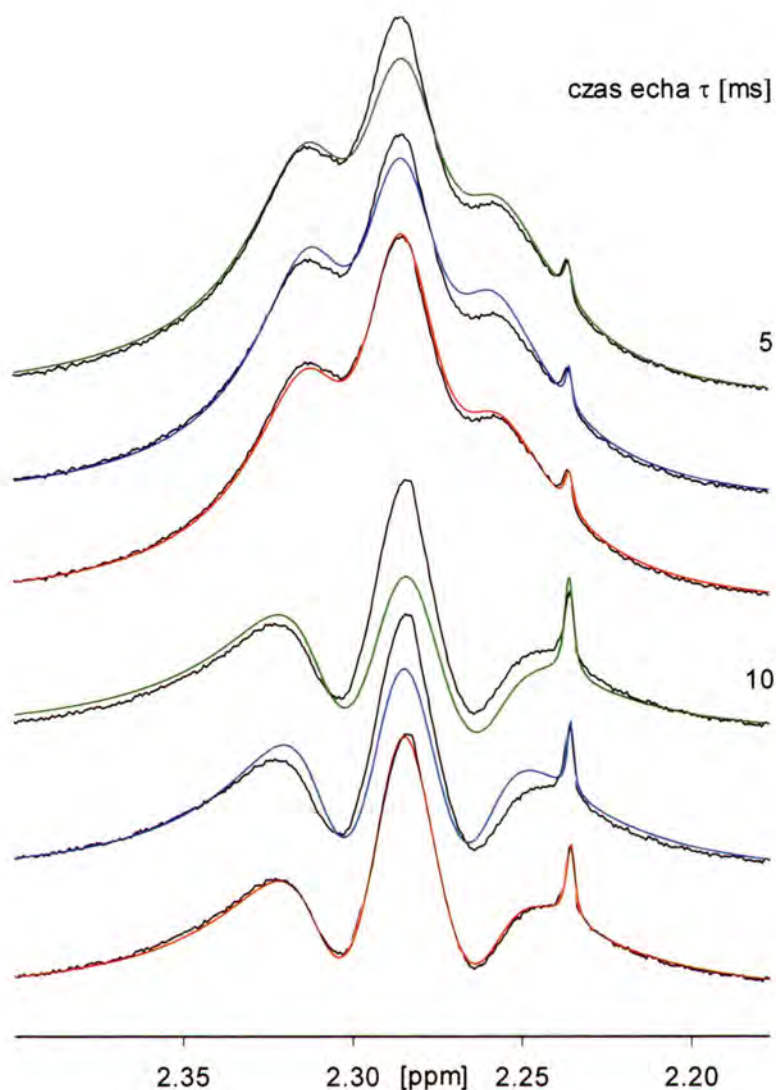
W pierwszej kolejności dokonałem analizy widm zakładając klasyczną reorientację grupy metylowej (współczynnik "nieklasyczności" $c = k_t / k_K = 1$); tym samym korzystałem z modelu AB. W tych obliczeniach stałą sprzężenia, $J = 12,51$ Hz, założyłem jako niezależną od temperatury. Wybrane widma i ich dopasowania przedstawiłem na rysunku 3.8 (górne wykresy dla każdej temperatury). Tą samą metodologię wykorzystałem w analizach serii widm echa CP, których wyniki przedstawiam na rys. 3.9 (górne wykresy dla każdego czasu echa τ) dla temperatury 181,0 K. Na rysunkach tych wyraźny jest brak zbieżności widm eksperymentalnych z obliczonymi, w przeciwieństwie do dość dobrych dopasowań uzyskanych dla OCMT 4 przy tym samym podejściu (rys. 3.5 i 3.6)

Kontynuując badania, wykonałem kolejne analizy widm opierając się na klasycznym modelu AB przy założeniu, że stała sprzężenia jest także parametrem dopasowywanym (rys. 3.8, środkowe wykresy dla każdej temperatury i rys. 3.9, środkowe wykresy dla każdej długości czasu echa τ). Jeśli dla widm standardowych uzyskane w ten sposób dopasowania są lepsze (szczególnie brak jest widocznych defektów w temperaturach, gdzie struktura subtelna jest jedynie zarysowana), to w przypadku widm echa poprawa nie jest zadowalająca. Nawet przy uwzględnieniu możliwej zmienności J z temperaturą, klasyczny model AB^{15,16} jest niewystarczający do opisu dynamiki grupy metylowej w TCMT 4. Jest to niewątpliwie jeden z powodów, dla którego cytowani już autorzy japońscy zajmujący się badaniami dynamiki grupy metylowej w TCMT 4 nie przedstawili w swojej publikacji²³ żadnych symulacji widm.



Rys. 3.8 Standardowe widma TCMT (linie czarne), w zakresie protonu B, z nałożonymi widmami teoretycznymi "najlepszego" dopasowania równania $AB^{15,16}$ z niezmienną stałą J (górne wykresy - linie zielone), równania AB z dopasowywaną stałą J (środkowe wykresy, - linie niebieskie) oraz równania TRK z dopasowywaną stałą J (dolne wykresy - linie czerwone) dla tego układu.

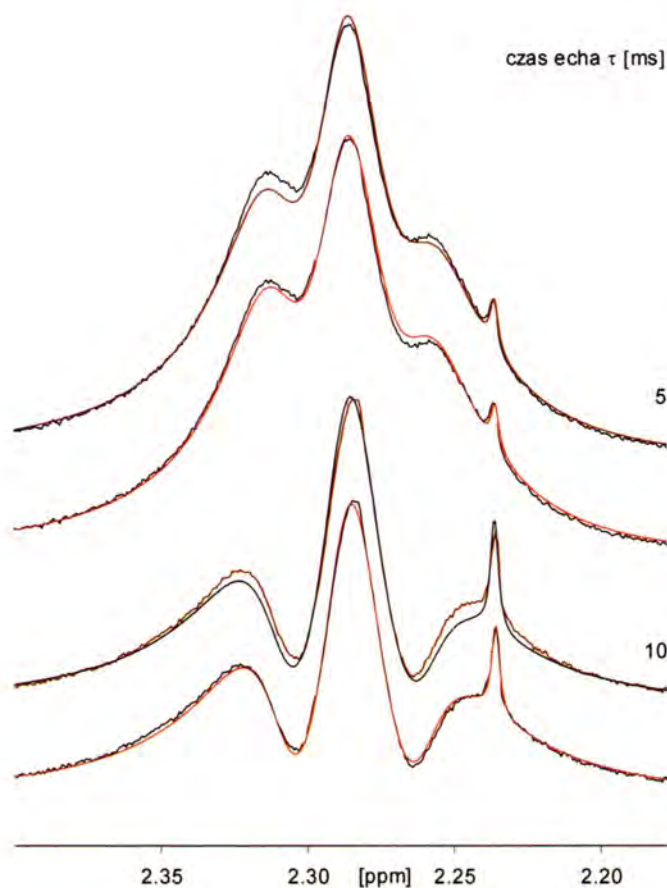
Ponieważ stosowali oni podejście z założoną wartością $J = 12,50$ Hz, nie mogli otrzymać dopasowań lepszych niż te, które przedstawiłem na górnych wykresach na rys. 3.8.



Rys. 3.9 To samo, co na rys. 3.8, dla par widm echa CP w temperaturze 181,0 K.

Analogicznie jak dla OCMT **3** (rozdz. 3.5.1), wykonałem kolejne analizy widm temperaturowych dla TCMT **4** opierając się na teorii TRK (z optymalizacją parametru c). Wykonałem dwa warianty dopasowania. W pierwszym przyjąłem stałą sprzężenia $J = 12,60$ Hz niezależną od temperatury, wyznaczoną z widma z najniższej temperatury (169,5 K) analizowanego modelem TRK. W drugim wariacie stała sprzężenia była również optymalizowana.

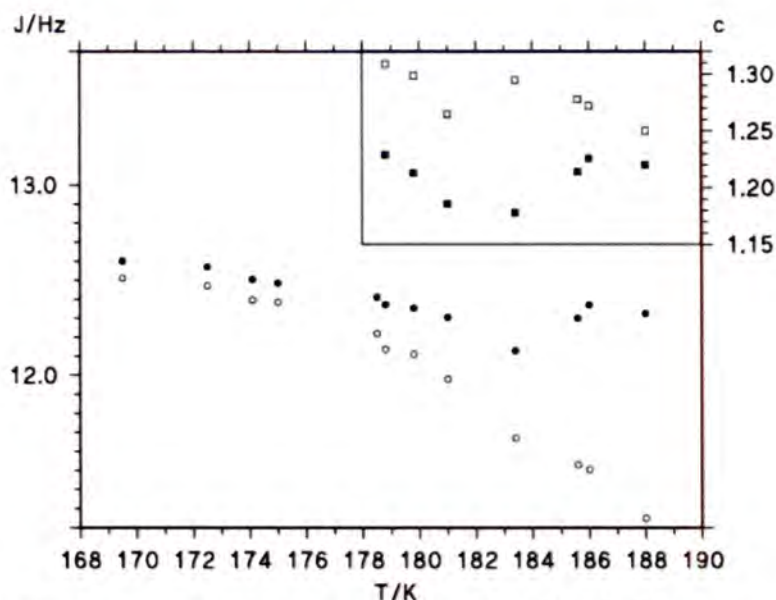
Dla widm "standardowych" jakość dopasowań, w porównaniu z modelem AB, jest bardzo dobra w obu wariantach TRK, jednakże w przypadku widm echa CP (gdzie efekty kształtu linii są bardziej widoczne) widoczne są defekty dopasowań dla wariantu ze stałą sprzężenia niezmienną z temperaturą (rys. 3.10). W analizie widm echa, dopasowania są zdecydowanie najlepsze, gdy nie tylko parametr c ale także i J jest optymalizowany.



Rys. 3.10 Widma ech CP dla TCMT **3** (linie czarne), w zakresie protonu B, z nałożonymi widmami teoretycznymi "najlepszego" dopasowania równania TRK z niezmienną stałą $J = 12,60$ Hz (górne wykresy - linie brązowe) oraz równania TRK z optymalizowaną stałą J (dolne wykresy – linie czerwone).

Wartości stałych sprzężenia J wyznaczyłem w zakresie temperatur 169,5 – 188,0 K a współczynnika c w zakresie 178,8 - 188,0 K (rys 3.11). Zachowanie stałej sprzężenia oraz współczynnika "nieklasyczości" z temperaturą jest dość zaskakujące. Dla wariantu z optymalizowanymi parametrami J i c , wartości bezwzględne J wraz ze wzrostem temperatury najpierw maleją, po czym od 183 K zaczynają rosnać. W zakresie powolnej wymiany nie następuje całkowity odrost stałej sprzężenia do jej granicznej wartości niskotemperaturowej, a wyniki optymalizacji powyżej 188,0 K nie pozwalają wiarygodnie oszacować J . Interesujące jest podobne zachowanie (jak stałej J) wartości współczynnika c , wyznaczone w tym wariantcie. Ze wzrostem temperatury, wartości te zbiegają się z wartościami wyznaczonymi z optymalizacji TRK z założoną stałą $J = 12,60$ Hz (rys. 3.11). Jest to najprawdopodobniej spowodowane faktem, iż błąd (wynikający z

założenia stałej wartości J) zmniejsza się wraz ze stopniowym powrotem "prawdziwej" wartości stałej sprzężenia do 12,60 Hz.



Rys. 3.11 Wartości J i c , wyznaczone z analizy widm TCMT 3. Puste i wypełnione okręgi reprezentują wartości J otrzymane z dopasowań odpowiednio modelu AB^{15,16} i modelu TRK (ze zmienną c). Puste i wypełnione kwadraty przedstawiają wartości c wyznaczone z dopasowań TRK odpowiednio z założoną stałą sprzężenia $J = 12,60$ Hz i dopasowywaną J .

Aby wykluczyć możliwość, iż specyficzne zachowanie się parametrów J i c w TCMT (obserwowane przy umiarkowanych poszerzeniach k') jest jedynie artefaktem, wynikającym z pominięcia efektów relaksacji spinu jądrowego wpływających na "naturalny" kształt linii, przeprowadziłem pomiary czasu relaksacji spinowo-sieciowej, T_1 . Pomiary dla protonów grupy metylowej TCMT przeprowadziłem w temperaturach 175,0, 183,4 i 194,0 K. Krzywe powrotu magnetyzacji do stanu początkowego mają charakter eksponencjalny, a średnie wartości T_1 wynoszą odpowiednio 0,199, 0,201 i 0,222 s (różnice pomiędzy wartościami dla protonów A i B są poniżej 0,003 s). Obserwowane zachowanie T_1 wskazuje, iż pomiary te dotyczą zakresu temperatur powyżej temperatury tak zwanego "minimum T_1 "⁴⁰. Zmiany stałej J obserwujemy w tym samym zakresie, ale w przeciwieństwie do T_1 , wartości J nie zmieniają się monotonicznie i są bardziej wrażliwe na temperaturę. Taka niezgodność obu trendów (dla T_1 i J) w zasadzie wyklucza ewentualność, iż obserwowana zależność J od temperatury jest jedynie artefaktem wynikającym z pominięcia relaksacji przy opisie "naturalnego" kształtu linii.

Zależność J od temperatury w grupie metylowej w TCMT (oraz w innych badanych przeze mnie pochodnych 9-metylotryptycenu) jest drugą taką obserwacją w ciekzowej spektroskopii NMR protonów metylowych. Efekt ten po raz pierwszy zaobserwowali Bernatowicz i Szymański dla TBMT **5**,⁵ jednakże pozostawili go bez komentarza. Przypomnę, że w dawniejszych badaniach zakładano, iż stała J nie zależy od temperatury.²²⁻²⁴

Rozpatrując efektywną stałą sprzężenia jako sumę skalarnej stałej sprzężenia spin-spin poprzez elektrony i dodatku tunelowego (równanie 2.2), wpływ temperatury na J można przypisać efektowi koherentnego tunelowaniu grupy metylowej. W przeciwieństwie do zachowania obserwowanego dla grupy metylowej w molekularnych kryształach badanych poniżej 100 K,^{12-14,41} efekt ten nie jest obserwowany w niskich temperaturach (gdzie wymiana jest powolna). Zaczyna on pojawiać się dopiero ze wzrostem temperatury i stopniowym przyspieszeniem stochastycznej dynamiki. Efekt ten prawdopodobnie zanika ponownie w trakcie dalszego wzrostu temperatury.

W analizach AB z uzmiennioną stałą J (rys. 3.11) znaczny, systematyczny spadek wielkości stałej sprzężenia z temperaturą jest jedynie artefaktem, powstającym w wyniku prób dopasowania nieodpowiedniego modelu teoretycznego do widm eksperymentalnych.

Wstępne wyniki dotyczące kwantowej reorientacji grupy metylowej w TCMT **4** w widmach NMR cieczy zostały już opublikowane w komunikacie, którego jestem współautorem.⁴² Po publikacji Bernatowicza i Szymańskiego dotyczącej TBMT **5**,⁵ jest to drugie takie doniesienie w literaturze. Jeśli chodzi o zależność stałej J od temperatury, w cytowanych powyżej publikacjach^{5,42} obserwowano tylko zmniejszanie wartości J ze wzrostem temperatury; odrost stałej sprzężenia nie został zauważony. Było to prawdopodobnie spowodowane zbyt małym zakresem temperatur, w jakich prowadzono pomiary.

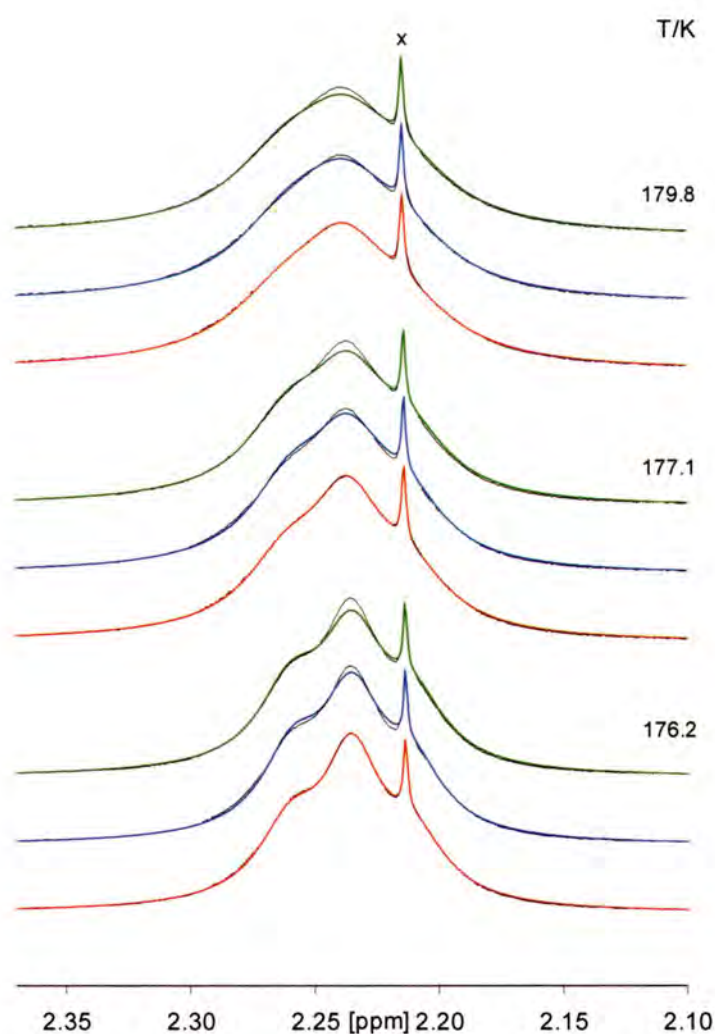
3.5.3 Grupa metylowa w DBMT: największy efekt TRK zaobserwowany dotychczas w spektroskopii NMR cieczy.

Analizę widm protonowych grupy metylowej w DBMT **14** (rys.3.1) przeprowadziłem w analogiczny sposób do opisanego w podrozdziale 3.5.2.

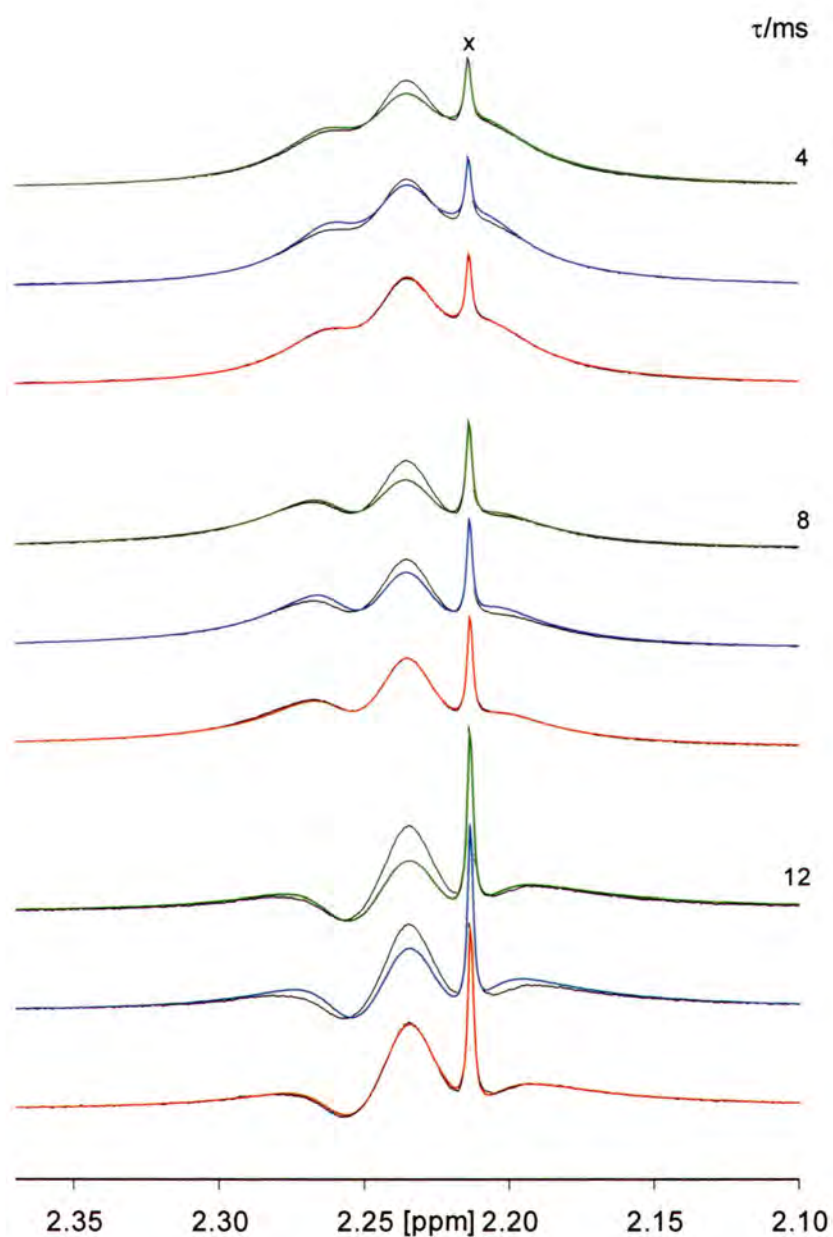
W analizie widm standardowych (oraz widm echa CP) w modelu "klasycznym" AB^{15,16} (współczynnik "nieklasyczności" $c = k_t / k_K = 1$) ze stałą J niezależną od

temperatury, wartość tej ostatniej wyznaczyłem z dopasowania metodą AB do widma z temperatury 168,5 K (rys. 3.2). Jest to najniższa temperatura, w jakiej udało się zmierzyć widmo dla DBMT; w tej temperaturze proces wymiany nadal nie jest w pełni zahamowany. Sygnał zanieczyszczenia o przesunięciu 2,22 ppm również uwzględniłem w optymalizacji, przy założeniu, iż ma on kształt lorentzowski.

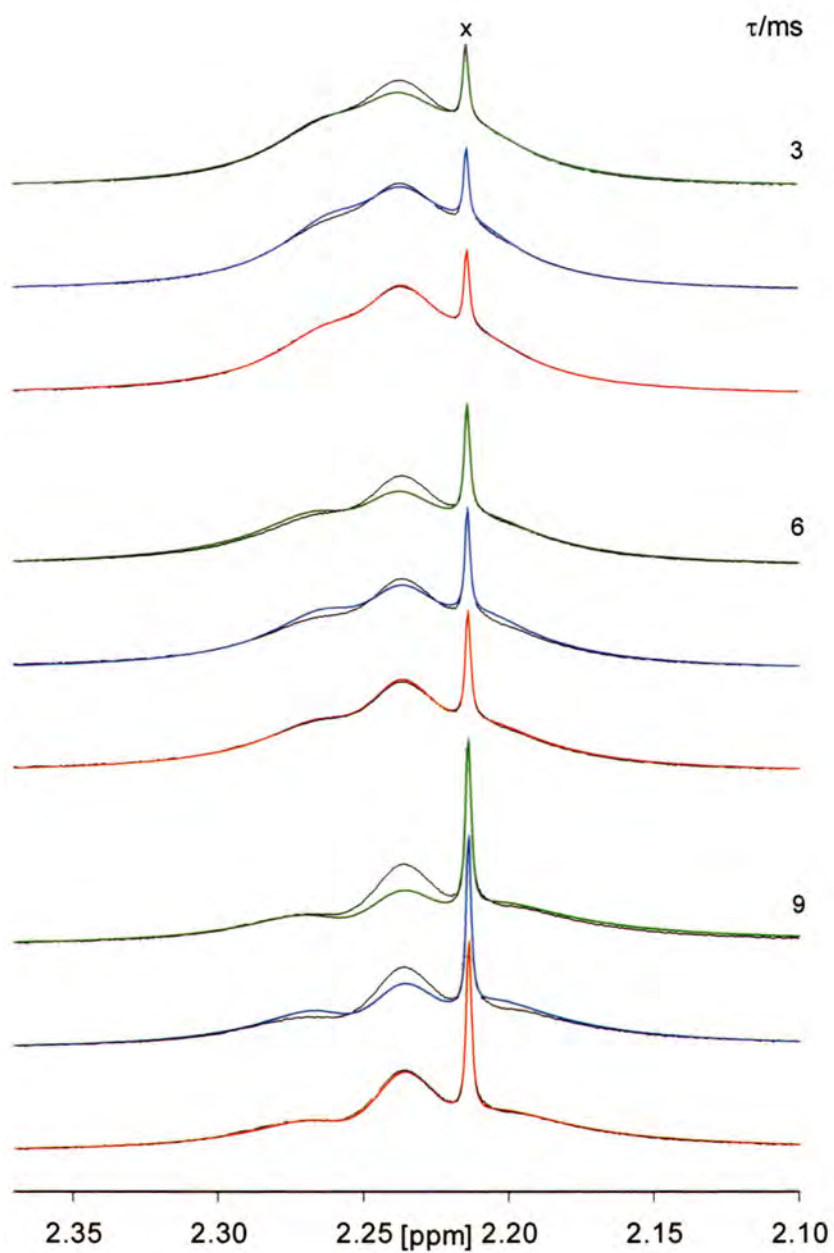
Przykładowe dopasowania równania AB z niezmienną stałą J do widm standardowych oraz serii widm echa CP zaprezentowałem na rysunkach 3.12 oraz 3.13-3.15 (górne widma z każdej temperatury na rys. 3.12 oraz górne widma dla każdego czasu τ na rys. 3.13-15).



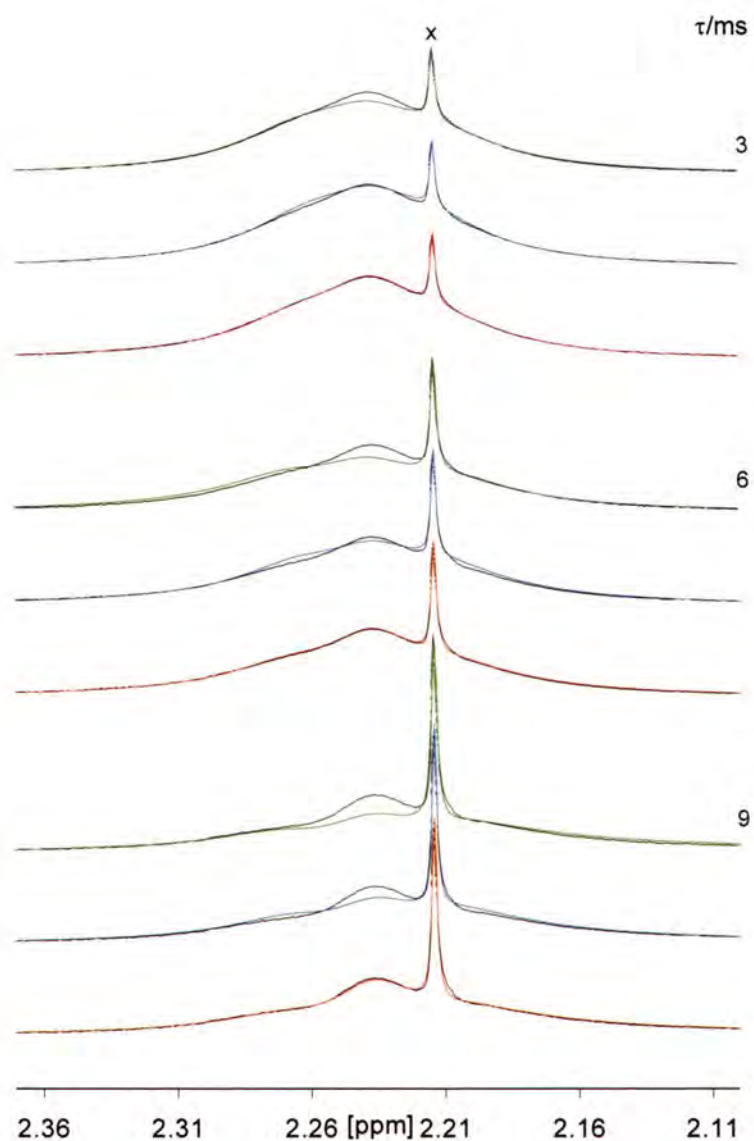
Rys. 3.12 Standardowe widma DBMT 14 (linie czarne), w zakresie protonu B, z nałożonymi widmami teoretycznymi "najlepszego" dopasowania równania AB^{15,16} z niezmienną stałą $J = 12,42$ Hz (górne wykresy - linie zielone), równania AB z dopasowywaną stałą J (środkowe wykresy - linie niebieskie) oraz równania TRK z dopasowywaną stałą J (dolne wykresy - linie czerwone)



Rys. 3.13 Serie widm echa CP dla DBMT 14 (linie czarne) w temperaturze 176,2 K, w zakresie protonu B, z nałożonymi widmami teoretycznymi "najlepszego" dopasowania równania AB z niezmienną stałą $J = 12,42$ Hz (górne wykresy - linie zielone), równania AB z dopasowywaną stałą J (środkowe wykresy, - linie niebieskie) oraz równania TRK z dopasowywaną stałą J (dolne wykresy - linie czerwone)



Rys. 3.14 To samo, co na rys. 3.13, dla serii widm echa CP w temperaturze 177,1 K.



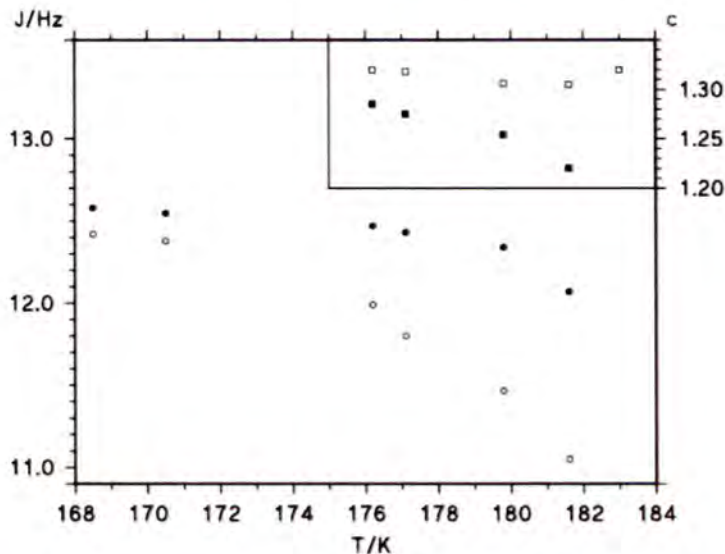
Rys. 3.15 To samo, co na rys. 3.13, dla serii widm echa CP w temperaturze 179,8 K.

Defekty dopasowania modelu AB ze stałą J niezależną od temperatury do widm eksperymentalnych są znaczne; efekt ten jest najbardziej widoczny w niższych temperaturach (dla widm, w których struktura subtelna jest już wyraźnie zarysowana – rys. 3.12) oraz, dla echa CP, przy dłuższych czasach τ (rys. 3.13-15).

Kontynuując badania, wykonałem kolejne analizy widm opierając się na modelu AB przy założeniu, że stała J jest jednym z optymalizowanych parametrów. W standardowych widmach (rys. 3.12, wykresy środkowe dla każdej temperatury) poprawa jakości dopasowań jest widoczna. Jednakże dopasowania widm echa CP nadal są niesatysfakcjonujące (rys.3.13-15, wykresy środkowe dla każdego czasu τ). Wyniki te

wskazują, iż model AB jest zupełnie niewystarczający do opisu dynamiki grupy metylowej w DBMT.

Wyniki analizy widm metodą AB z optymalizowaną stałą J ujawniają znaczącą (o prawie 1,4 Hz na przedziale 13 K) zmianę wartości stałej sprzężenia, od 12,42 Hz dla temperatury 168,5 K do 11,05 Hz w temperaturze 181,6 K (rys. 3.16). Podobnie jak w przypadku TCMT, tak duży efekt wydaje się być jedynie artefaktem, powstającym w wyniku prób przynajmniej częściowej kompensacji defektów dopasowania nieodpowiedniego modelu teoretycznego do widm eksperymentalnych.



Rys. 3.16 Wartości J i c , wyznaczone z analizy widm DBMT 14. Puste i wypełnione okręgi reprezentują wartości J otrzymane z dopasowań odpowiednio modelu AB^{15,16} i modelu TRK (ze zmienną c). Puste i wypełnione kwadraty przedstawiają wartości c wyznaczone z dopasowań TRK odpowiednio z założoną stałą sprzężenia $J = 12,58$ Hz i dopasowywaną stałą J .

Analogicznie jak dla OCMT (podrozdział 3.5.1) i TCMT (podrozdział 3.5.2), wykonałem kolejne analizy widm temperaturowych dla DBMT, opierając się na teorii TRK ($c = k_t / k_K$ jest tu jednym z optymalizowanych parametrów). Dokonałem tego w dwóch wariantach. W pierwszym przyjąłem stałą sprzężenia $J = 12,58$ Hz niezależną od temperatury, wyznaczoną z widma z najniższej temperatury (168,5 K) analizowanego modelem TRK (gdzie dla modelu "klasycznego" odpowiednia wartość wynosi 12,42 Hz). W drugim wariacie stała sprzężenia była optymalizowana (rys. 3.12, dolne wykresy dla każdej temperatury oraz rys. 3.13-15, dolne wykresy dla każdego czasu τ).

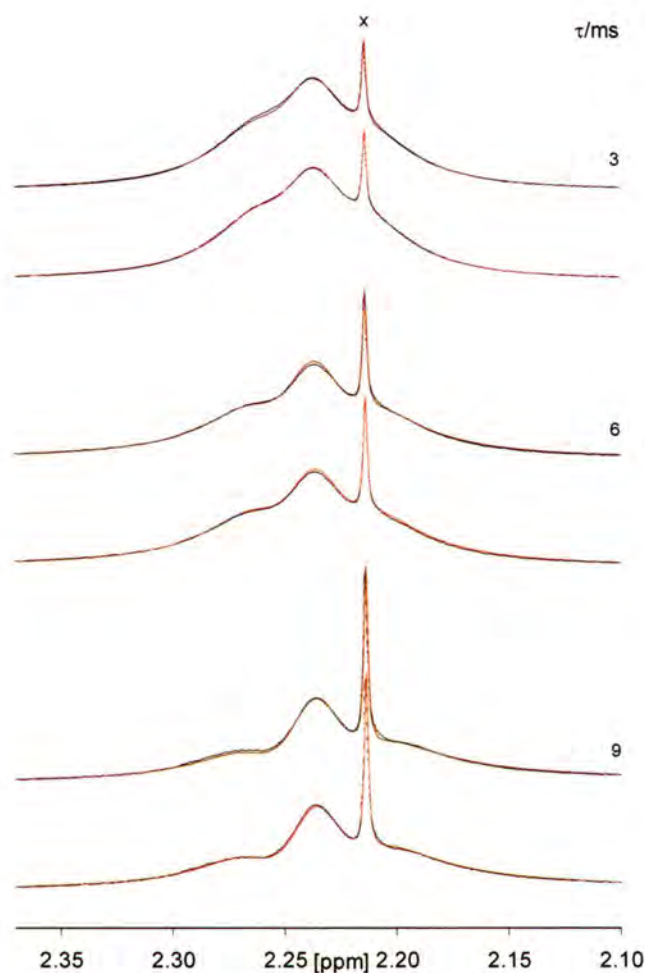
W obu przypadkach dopasowania widm teoretycznych do eksperymentalnych są prawie idealne. Dla optymalizacji z założoną stałą sprzężenia wyznaczone wartości c , w

zakresie temperatur 176,2 – 183,0 K, zmieniają się systematycznie w przedziale 1,30 - 1,32 (rys. 3.16).

Dla wariantu z optymalizowanymi parametrami J i c , wartości stałej sprzężenia maleją wraz ze wzrostem temperatury. W porównaniu do zachowania J w "klasycznym" wariacie ze zmienną J , całkowity zakres zmian jest około trzykrotnie mniejszy i wynosi 0,50 Hz na przedziale 13 K (od 12,58 Hz w 168,5 K do 12,07 Hz w 181,6 K, rys. 3.16). Z uwagi na perfekcyjny charakter dopasowań uzyskanych w omawianym wariacie (w przeciwieństwie do sytuacji w wariacie AB z optymalizowaną stałą J), wyznaczone w niniejszym wariacie zmiany J z temperaturą mają najprawdopodobniej charakter fizyczny. Pewne wątpliwości może jednak budzić wspomniany już fakt, że dopasowania uzyskane w wariacie TRK z niezmienną stałą J są również perfekcyjne. Wyjaśnienie tych wątpliwości, potwierdzające fizyczny charakter obserwowanych zmian J z temperaturą, podane będzie poniżej. Warto tu tylko podkreślić, że jest to jak dotychczas największa zaobserwowana zmiana wartości stałej sprzężenia w grupie metylowej, zaobserwowana w spektroskopii NMR cieczy. W porównaniu do zachowania stałej sprzężenia w TCMT **4**, w przypadku DBMT brak jest jednak widocznego odrostu stałej sprzężenia w badanym zakresie temperatur.

Aby uniknąć możliwych wątpliwości co do prawdziwego charakteru obserwowanej zmiany J z temperaturą, należy wytłumaczyć, czemu dopasowania widm teoretycznych (oparte na teorii TRK) do eksperymentalnych w obu przypadkach (z założoną niezmienną oraz optymalizowaną stałą sprzężenia) są równie dobre. Założona wartość stałej sprzężenia 12,58 Hz, wyznaczona z widma zarejestrowanego w temperaturze 168,5 K, prawdopodobnie nie jest wartością graniczną, gdyż w tej temperaturze proces wymiany nie jest jeszcze całkowicie zahamowany. Dla związków o podobnej strukturze (1,2,3,4-tetrabromo-9-metylotryptycen TBMT **5** i 1,4-dibromo-9,10-dimetylotryptycen DBDMT **20**), dla których widma z całkowicie zahamowaną wymianą zostały zarejestrowane, wartości graniczne stałych sprzężenia wynoszą odpowiednio 12,72 i 12,71 Hz. Jeśli wartość stałej sprzężenia dla grupy metylowej w DBMT założymy jako 12,70 Hz, średnie błędy standardowe dopasowania, uzyskane w wariacie TRK z niezmienną stałą J stają się już znacząco większe, w sensie statystyki Fischera-Snedecora, niż w przypadku optymalizacji c i J (wizualne różnice w dopasowaniach, zilustrowane na rys. 3.17, są tu jednak słabiej zaznaczone niż w przypadku TCMT na rys. 3.10). W omawianym wcześniej wariacie TRK z ustaloną wartością $J = 12,58$ Hz, błędy wynikające z (niewielkiego) zawyżenia wartości J mogły być praktycznie całkowicie

skompensowane przez wzrost zoptymalizowanych wartości współczynnika "nieklasyczności" (rys. 3.16) oraz przez niedoszacowanie szerokości w .



Rys. 3.17 Widma echa CP dla DBMT **19** (linie czarne), w zakresie protonu B, z nałożonymi widmami teoretycznymi "najlepszego" dopasowania równania TRK z niezmienną stałą sprzężenia $J = 12,70$ Hz (górne wykresy - linie brązowe) oraz równania TRK z optymalizowaną stałą J (dolne wykresy - linie czerwone).

W świetle powyższej dyskusji, tylko monotonicznie malejący trend temperaturowy współczynnika "nieklasyczności" c , wyznaczony w wariacie TRK ze zmiennym parametrem J (rys. 3.16) należy uznać jako fizyczny. Podobnie jak w przypadku TCMT, w wariacie TRK z optymalizowaną stałą J (rys. 3.11), jest on podobny do trendu J . Trend c wyznaczony w wariacie TRK z ustaloną wartością J nie ma natomiast charakteru fizycznego.

Analogicznie do analiz przedstawionych w tym i poprzednich podrozdziałach, przeprowadziłem badania kształtu linii widm pozostałych pochodnych 9-

metylotryptycenu (rys. 3.1) w zakresie powolnej wymiany. Wyniki tych badań omówię w skrócie w następnym podrozdziale.

3.5.4 Analiza kształtu linii pochodnych 9-metylotryptycenu w zakresie powolnej wymiany. Zależność stałej sprzężenia J od temperatury.

Badania kształtu linii widm grupy metylowej w TCMT 3 i DBMT 19 wykazały, iż dynamiki grupy metylowej w tych związkach nie da się poprawnie opisać za pomocą klasycznego modelu AB^{15,16} nawet przy założeniu zmienności stałej J z temperaturą. Perfekcyjne odtworzenie obserwowanych widm można uzyskać dopiero przy użyciu modelu TRK z uwzględnieniem zmienności J z temperaturą.

Wyniki uzyskane z analizy widm metodą TRK z optymalizowanymi parametrami J i c dla wszystkich badanych przeze mnie pochodnych 9-metylotryptycenu zamieściłem w tabeli 3.3. Związki podane są w kolejności malejącej średniej wartości współczynnika "nieklasyczności" c .

Tabela 3.3 Wybrane wyniki analizy widm pochodnych 9-metylotryptycenu w zakresie powolnej wymiany, z użyciem modelu TRK z optymalizowanymi parametrami J i c .

związek	zakres temp. [K]	$k_{Kmin.}$ - $k_{Kmax.}$ [s^{-1}]	$c_{min.}$ - $c_{max.}$	$J_{lim.}/T_{lim.}$ [Hz]/[K]	$J_{min.}/T_{min}$ [Hz]/[K]
DBMT 19	176,2–181,6	44,3–124	1,22–1,28	12,58/168,5	12,07/181,6
TCMT 3 ^a	178,8-188,0	35,2-143	1,18-1,23	12,60/169,5	12,13/183,4
DCMT 18	172,5-178,6	42,3-139	1,14-1,23	12,48/168,5	12,20/178,6
TBMT 5 ^b	189,5-194,5	51,8-138	1,16-1,19	12,72/174,0	12,27/194,5
DBDMT 20 ^a	191,6-201,0	36,6-128	1,13-1,18	12,71/183,0	12,50/199,0
DCDMT 9	195,3-200,5	62,5-148	1,09-1,14	12,52/183,0	12,16/200,5
TCDMT 16	201,5-208,5	52,2-129	1,09-1,09	12,63/191,0	12,52/201,5
TBDMT 17	191,5-200,6	39,9-148	1,03-1,06	12,67/189,0	12,56/200,6
OCMT 4	220,7-233,2	37,1-168	1,02-1,05	12,91/204,0	12,82/233,2

^aWartości J i c najpierw maleją z temperaturą a następnie, częściowo odrastają; ^bwstępne wyniki przedstawione były w pracy Bernatowicza i Szymańskiego⁵.

Wartości stałej J w związkach: 1,2,3,4-tetrachloro-9,10-dimetylotryptycen TCDMT **16**, 1,2,3,4-tetrabromo-9,10-dimetylotryptycen TBDMT **17** oraz 1,2,3,4,5,6,7,8-oktachloro-9-metylotryptycen OCMT **4** oscylują nieregularnie ze wzrostem temperatury, z amplitudą poniżej 0,1 Hz. Ponieważ wartości stałej J , wyznaczone z widm tego samego związku, mierzonych w możliwie takiej samej temperaturze, ale w trakcie różnych sesji pomiarowych, wahają się w granicach około 0,1 Hz, występowanie tylko takich niewielkich oscylacji zależności temperaturowych stałej J należy zinterpretować jako brak mierzalnego wpływu temperatury na J . Wartości współczynnika "nieklasyczości" c dla związków, dla których stała J jest praktycznie niezależna od temperatury, są zbliżone do jedności.

Zależność stałej sprzężenia protonów grupy metylowej od temperatury w TCMT **3** (rys. 3.11) i DBMT **19** (rys. 3.16) jest ewidentna, bo całkowity zakres temperaturowych zmian J dla obu tych związków wyraźnie przekracza 0,1 Hz. Zależność J od temperatury obserwowana jest również dla czterech innych związków wymienionych w tabeli 3.3: 1,4-dichloro-9-metylotryptycenu DCMT **18**, 1,2,3,4-tetrabromo-9-metylotryptycenu TBMT **5**, 1,4-dibromo-9,10-dimetylotryptycenu DBDMT **20** i 1,4-dichloro-9,10-dimetylotryptycenu DCDMT **9**. W przedziale temperatur, w którym wymiana jest powolna, zakresy tych zmian są niewiele mniejsze niż dla TCMT i DBMT i wynoszą odpowiednio 0,28, 0,45, 0,21 oraz 0,32 Hz. Dla związków tych średnie wartości współczynnika "nieklasyczości" przekraczają 1,10. Najsilniejsza zależność J od temperatury występuje niewątpliwie dla DBMT: z całkowitej zaobserwowanej zmiany J (0,50 Hz), 80 % (0,4 Hz) występuje w przedziale o długości zaledwie 5,4 K; dla DBMT również wartość $c = k_t / k_K$ najbardziej odbiega od 1 (rys. 3.16).

Biorąc pod uwagę omawiany już fakt braku zbieżności trendów temperaturowych J i T_1 obserwowanych dla TCMT (podrozdział 3.5.2), we wszystkich wymienionych układach zmiany wartości J z temperaturą mogą być tłumaczone jedynie jako efekty koherentnego tunelowania grupy metylowej (patrz równanie 2.2). Jak już wspomniałem, taki przebieg temperaturowy efektu tunelowego w grupie metylowej nie był poprzednio obserwowany (w niskich temperaturach, gdzie wymiana jest zahamowana, efekt nie występuje, bo nie obserwuje się zmiany J ; pojawia się on dopiero wraz ze wzrostem temperatury, gdy obserwowana wartość stałej sprzężenia maleje). Dla TCMT i DBDMT (patrz rys. 3.11 oraz przypis do tabeli 3.3) efekt ten zanika ponownie w trakcie dalszego wzrostu temperatury. Dla pozostałych związków (TBMT, DCMT, DBMT i DCDMT) brak jest widocznego odrostu wartości stałej sprzężenia. Można jednak założyć, iż powrót

stałej sprzężenia do wartości początkowej następuje również i w tych związkach, jednakże nie jest on widoczny w zakresie temperatur powolnej wymiany, w których wartości J można wyznaczyć metodą analizy kształtu linii.

W spektroskopii NMR cieczy pochodne 9-metylotryptycenu są drugą klasą związków, w których zaobserwowano wkład dodatku tunelowego do stałej sprzężenia. Pierwsza obserwacja podobnego efektu w cieczach dotyczyła kompleksów wodorków metali przejściowych.^{43,44} Należy jednak dodać, że w układach wodorkowych udział tunelowania znacznie przewyższa wielkości tego efektu obserwowane przeze mnie.

Zaproponowany teoretyczny model, który w sposób spójny opisuje zachowanie parametrów Δ , k_t i k_K w funkcji temperatury,¹ sprawdział się w badaniach dynamiki umiarkowanie zahamowanej grupy metylowej w monokryształe kwasu malonowego w temperaturach poniżej 110 K.⁴ Dla grupy metylowej w pochodnych 9-metylotryptycenu temperaturowe trendy k_t i k_K są odtwarzane tylko jakościowo, a obliczone wartości Δ nie wykazują odwrócenia trendu wraz ze wzrostem temperatury. Brak podobieństwa obliczonego i obserwowanego charakteru zmian Δ jest prawdopodobnie rezultatem radykalnego uproszczenia, zastosowanego we wspomnianym modelu, a mianowicie, że uwzględniono tam tylko torsyjny stopień swobody grupy metylowej, z nieruchomą osią reorientacji tej grupy. Dla silnie zahamowanej grupy metylowej, badanej powyżej 170 K, uproszczenie to wydaje się być zbyt daleko idące. Jednakże model dokładniejszy, uwzględniający na przykład nutacje osi grupy metylowej, nie został dotychczas przedstawiony w literaturze.

W zakresie szybszej wymiany, gdzie poszerzenie sygnałów jest coraz większe, w procedurze optymalizacji wartości niektórych parametrów kształtu linii muszą zostać z góry założone, aby wyniki dla pozostałych parametrów były wiarygodne. Z uwagi na brak dokładnego modelu teoretycznego, o czym wspomniałem wyżej, wybór wartości parametrów, które nie będą optymalizowane w podwyższonych temperaturach, jest w pewnym stopniu arbitralny. Szczegóły procedur analizy widm pochodnych 9-metylotryptycenu w zakresie szybkiej wymiany przedstawię w następnych podrozdziałach.

3.6 Tłumiona rotacja kwantowa w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany.

3.6.1 Dobór wartości parametrów dla procedur analizy widm w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany.

Jak już wspomniałem, interpretacja widm grupy metylowej w wyższych temperaturach (w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany) wymaga założenia wartości większej ilości parametrów kształtu linii. O ile dla związków, w których dynamikę grupy metylowej można określić jako zbliżoną do "klasycznej" (OCMT **4**, TCDMT **16** oraz TBDMT **17** - tabela 3.3) założenie niezmienności stałej sprzężenia protonów grupy metylowej, oraz współczynnika "nieklasyczności" ($c = k_K / k_t \cong 1$) z temperaturą jest jak najbardziej uzasadnione, o tyle dla pozostałych związków zachowanie zarówno J jak i c wraz ze wzrostem temperatury i przyspieszeniem dynamiki stochastycznej nie jest już tak oczywiste.

Odrost stałej sprzężenia i współczynnika "nieklasyczności", obserwowany w niskich temperaturach w przypadku TCMT **3** i DBDMT **20** nie daje wystarczających podstaw do opisu zachowania się obu tych wielkości dla TBMT, DBMT, DCMT i DCDMT w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany. Teoretyczny model wspomniany wcześniej (patrz podrozdział 3.5.4) również nie daje pod tym względem odpowiedzi. Dlatego też przyjąłem założenie, iż zachowanie J i c obserwowane dla grupy metylowej w TCMT (rys 3.11) i DBDMT (początkowy spadek wartości J i c a następnie co najmniej częściowy odrost do odpowiednich granicznych wartości niskotemperaturowych) ma również miejsce w przypadku tych pozostałych związków. Założenie to byłoby niepoprawne tylko wówczas, gdyby w warunkach szybkiej wymiany wartości współczynnika c w miarę podwyższania temperatury wychodziły daleko poza zakres obserwowany w warunkach powolnej wymiany.

W celu sprawdzenia, jak zachowuje się współczynnik c w temperaturach, w których zachodzi szybka wymiana (gdzie obserwowany jest tylko poszerzony, uśredniony, pojedynczy sygnał grupy metylowej) wykorzystałem eksperyment echa CP. Z teoretycznych rozważań Bernatowicza i Szymańskiego⁴⁵ wynika, iż wartość współczynnika "nieklasyczności" ma odbicie w strukturze takiego uśrednionego sygnału.

Dla $c = 1$ sygnał ten jest superpozycją krzywych Lorentza o takiej samej częstotliwości i takiej samej szerokości połówkowej. W miarę odbiegania wartości współczynnika c od jedności, szerokości połówkowe poszczególnych lorentzowskich składników sygnału uśrednionego coraz bardziej się różnicują. W badanych przeze mnie układach różnice te powinny być stosunkowo niewielkie. W związku z tym nie można oczekiwać, aby zastosowanie dekonwolucji obserwowanego sygnału uśrednionego na poszczególne składowe lorentzowskie mogło dać wiarygodne rezultaty. Bernatowicz i Szymański⁴⁵ wykazali jednak teoretycznie, że jeśli wartości c wykraczają poza przedział 0,8 - 1,3, to sygnał obserwowany w widmie echa CP dla bardzo krótkiego czasu echa, w praktyce 100 μ s, powinien być mierzalnie szerszy (o co najmniej 2,5 %) od sygnału obserwowanego dla długiego czasu echa, 40 ms lub więcej.

Aby sprawdzić, czy powyższy efekt jest w ogóle możliwy do zaobserwowania na dostępnym spektrometrze NMR, eksperyment dwóch czasów echa przeprowadziłem najpierw dla uśrednionego sygnału grupy metylowej (o szerokości połówkowej około 10 Hz) w MTCH 1 (rys. 2.2). Fakt, iż bariera rotacji grupy metylowej w tym związku jest niska,²⁰ (co uniemożliwiło mi uzyskanie widm z zakresu powolnej wymiany), pozwalała przypuszczać, iż dynamika tego układu znacząco odbiega od "klasycznej". W tym przypadku, zgodnie z przewidywaniami Bernatowicza i Szymańskiego⁴⁵, uśredniony sygnał grupy metylowej obserwowany w eksperymencie CP dla długiego czasu echa (80 ms) okazał się węższy o ok. 0,15 Hz (1,50 % szerokości sygnału) niż w widmie CP dla czasu echa 100 μ s. Efekt ten jest mniejszy, niż można by się było spodziewać dla tak niskiej bariery torsyjnej, jaka określa dynamikę grupy metylowej w MTCH 1.

Badania widm echa CP uśrednionych sygnałów o poszerzeniu około 10 Hz, dla krótkich i długich czasów echa, przeprowadziłem następnie dla wszystkich pochodnych wymienionych w tabeli 3.3. Badania te pozwoliłyby mi wykryć ewentualne przypadki znacznego odbiegania współczynnika c od wartości 1 ze wzrostem temperatury, większego niż to, które obserwowałem w zakresie powolnej wymiany (tabela 3.3).

Dla wszystkich tych związków, w eksperymencie echa CP dla długiego czasu echa (co najmniej 80 ms), szerokość połówkowa sygnału grupy metylowej w zakresie szybkiej wymiany była większa (o ok. 0,10 – 0,20 Hz) niż w widmie echa dla krótkiego czasu echa (100 μ s). Ta obserwacja wydaje się być w całkowitej niezgodzie z przewidywaniami Bernatowicza i Szymańskiego⁴⁵: w skrajnym przypadku $c = 1$ powinno się zaobserwować taką samą szerokość sygnału w widmie echa, niezależnie od czasu

echa. Zaobserwowane poszerzenia można jednak wyjaśnić jako skutki niedoskonałości sprzętowych, a przede wszystkim faktu, że układ stabilizujący stosunek indukcji pola magnetycznego do częstości roboczej spektrometru (tzw. "lock") nie działa perfekcyjnie. W dłuższych przedziałach czasowych (ok. 20 - 30 min), potrzebnych do zarejestrowania widma CP dla długiego czasu echa, "rozmycie" częstotliwości sygnału rezonansowego, prowadzące do jego dodatkowego poszerzenia,⁴⁶ będzie większe niż w widmie CP dla krótkiego czasu echa, rejestrowanego w czasie 1 - 2 min.

W przypadku MTCH, przewidywany teoretycznie efekt zwężenia, choć zaciemniany przez poszerzenie instrumentalne, jednak nad nim przeważa. Dla związków z tabeli 3.3, poszerzenia o ok. 0,1 - 0,2 Hz zamiast spodziewanych zwężeń (czyli przewaga efektów instrumentalnych), wskazują wyraźnie, iż odchylenia współczynnika c od jedności jest dla tych związków wyraźnie mniejsze niż dla MTCH. Są więc mocne podstawy aby przyjąć, że ze wzrostem temperatury wartości c w tych pochodnych nie odbiegają drastycznie od odpowiednich wartości zaobserwowanych w zakresie powolnej wymiany.

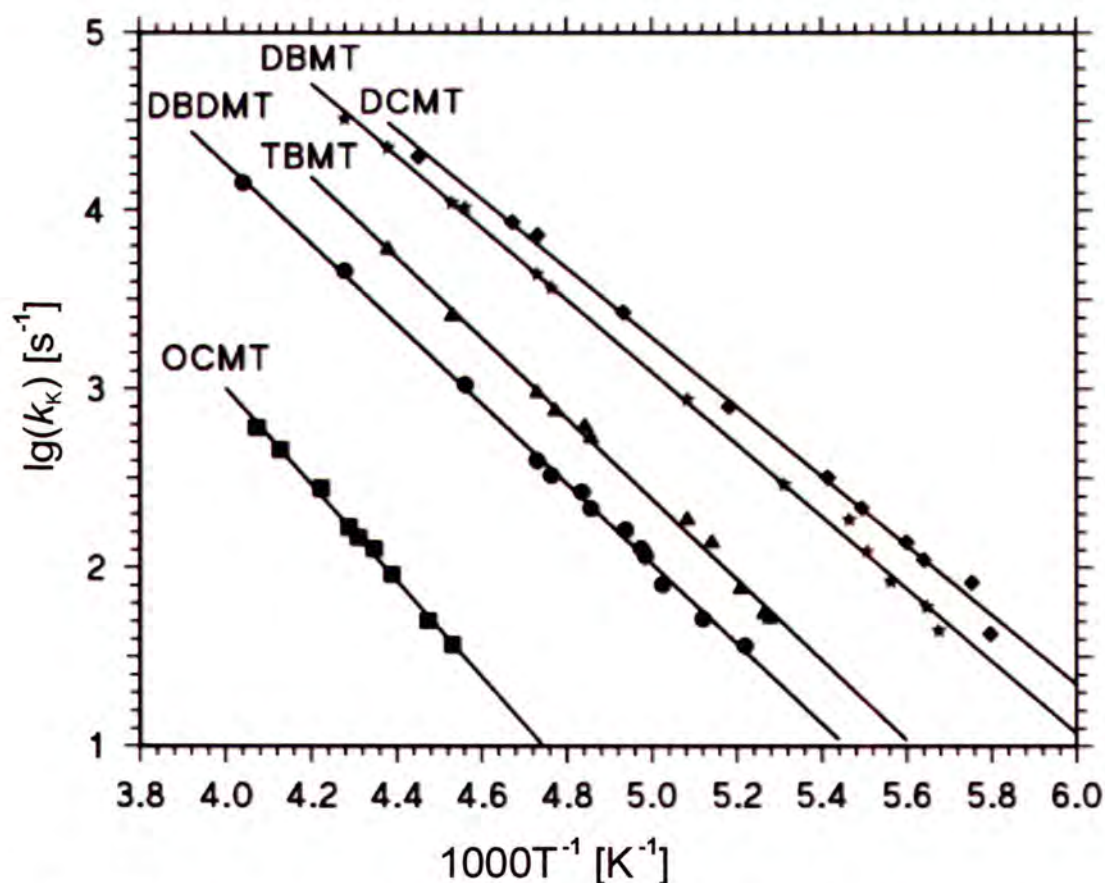
Biorąc pod uwagę powyższe fakty, przy analizie widm w zakresie szybszej wymiany, wartości parametrów J i c założyłem jako niezależne od temperatury, równe średnim arytmetycznym z ich odpowiednich maksymalnych i minimalnych wartości przedstawionych w tabeli 3.3. Szerokości "naturalne" sygnałów, w , były oszacowane na podstawie szerokości sygnałów protonów aromatycznych. W temperaturach, w których nadal widoczne było minimum pomiędzy (poszerzonymi) sygnałami protonów A i B grupy metylowej, częstości Larmora tych protonów były optymalizowane. W wyższych temperaturach tylko jeden z parametrów (ν_A) był optymalizowany, drugi był wyliczony z liniowej ekstrapolacji różnicy wartości $\nu_A - \nu_B$ jako funkcji temperatury. Wyjątkiem jest OCMT 4, dla którego różnica przesunięć chemicznych rośnie silnie nieliniowo z temperaturą. Dlatego też dla tego związku analizowałem jedynie widma, w których nie następowało jeszcze całkowite uśrednienie sygnałów (widoczne było minimum pomiędzy sygnałami A i B). Dopasowania kształtu linii, otrzymane na podstawie powyższych założeń, nie wykazywały systematycznych rozbieżności.

Taki sposób doboru wartości parametrów pozwolił mi zanalizować widma pochodnych 9-metylotryptycenu w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany. Wyniki tych analiz oraz interpretację zaobserwowanych trendów temperaturowych przedstawię w następnym podrozdziale.

3.6.2 Interpretacja widm w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany

Analizę widm w zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany przeprowadziłem w ten sposób, iż spośród trzech najbardziej interesujących parametrów kształtu linii, dwóm z nich, J i c , nadawałem wartości niezależne od temperatury, zgodnie z założeniami zaprezentowanymi w poprzednim podrozdziale, natomiast parametr k_K był optymalizowany.

Zoptymalizowane wartości k_K otrzymane z najlepszych dopasowań widm teoretycznych do eksperymentalnych, posłużyły mi do wyznaczenia empirycznej zależności Arrheniusa dla tej stałej szybkości. Z wyjątkiem OCMT i TBDMT, w przedziale niskich temperatur (gdzie wartości J i c były optymalizowane) zależność logarytmu stałej k_K w funkcji odwrotności temperatury nie ma charakteru ściśle liniowego. Na rysunku 3.18 przedstawiłem wykresy Arrheniusa dla wybranych pochodnych 9-metylotryptycenu, dla których efekt ten jest najbardziej widoczny.



Rys. 3.18 Wykresy Arrheniusa dla stałych szybkości k_K grupy metylowej w wybranych pochodnych 9-metylotryptycenu

Pomimo widocznych odchylenia od prostej w zakresie niskich temperatur, na całkowitym przedziale temperatur ogólne trendy mają z grubsza liniowy charakter. Wartości współczynnika korelacji r , opisujące odchylenia od liniowości, nie spadają poniżej 0,995 (dla zależności ściśle liniowej wartość r wynosi 1). Brak wyraźnej zmiany trendów pomiędzy zakresem powolnej wymiany (gdzie J i c były optymalizowane) a regionem wyższych temperatur stanowi przesłankę potwierdzającą względną poprawność przyjętych przez mnie założeń co do zachowania się stałej sprzężenia i współczynnika "nieklasyczości" w szerokich przedziałach temperatury. Arrheniusa energie aktywacji E_A wyznaczone z dopasowań metodą najmniejszych kwadratów mogą być w przybliżeniu rozpatrywane jako efektywne bariery rotacji grupy metylowej. Wyniki dopasowań równania Arrheniusa zebrałem w tabeli 3.4.

Tabela 3.4 Liniowe współczynniki regresji r , przedeksponencjalne czynniki k_{K0} oraz Arrheniusa energie aktywacji eksperymentalnie wyznaczonych stałych szybkości $k_K(T)$ ^a

Związek	zakres temperatur [K]	c_{av}	r	$\log_{10}(k_{K0}[s^{-1}])$	E_A [kJmol ⁻¹]
DBMT 19	176,2–233,7	1,250	0,998	13,2(1)	38,7(6)
TCMT 3	178,8–238,9	1,205	0,998	13,0(1)	39,1(6)
DCMT 18	172,5–224,6	1,185	0,997	13,0(2)	37,2(6)
TBMT 5	189,5–228,3	1,175	0,995	13,7(3)	43(1)
DBDMT 20	191,6–247,5	1,155	0,998	13,2(2)	42,9(6)
DCDMT 9	195,3–254,3	1,115	0,999	13,3(1)	42,9(6)
TCDMT 16	201,5–265,5	1,090	0,999	13,4(1)	44,8(4)
TBDMT 17	191,5–250,4	1,045	0,999	13,5(1)	43,5(5)
OCMT 4	220,7–245,6	1,035	0,997	13,8(3)	52(1)

^aBłąd standardowy podany w nawiasach.

Różnice w wartościach Arrheniusa energii aktywacji dla poszczególnych pochodnych 9-metylotryptycenu są dość znaczne. Intuicja chemiczna podpowiada, iż powinna istnieć odwrotna (choć niekoniecznie liniowa) korelacja pomiędzy E_A a c . W praktyce można jednak stwierdzić, iż jeśli nawet taka korelacja istnieje, to jest

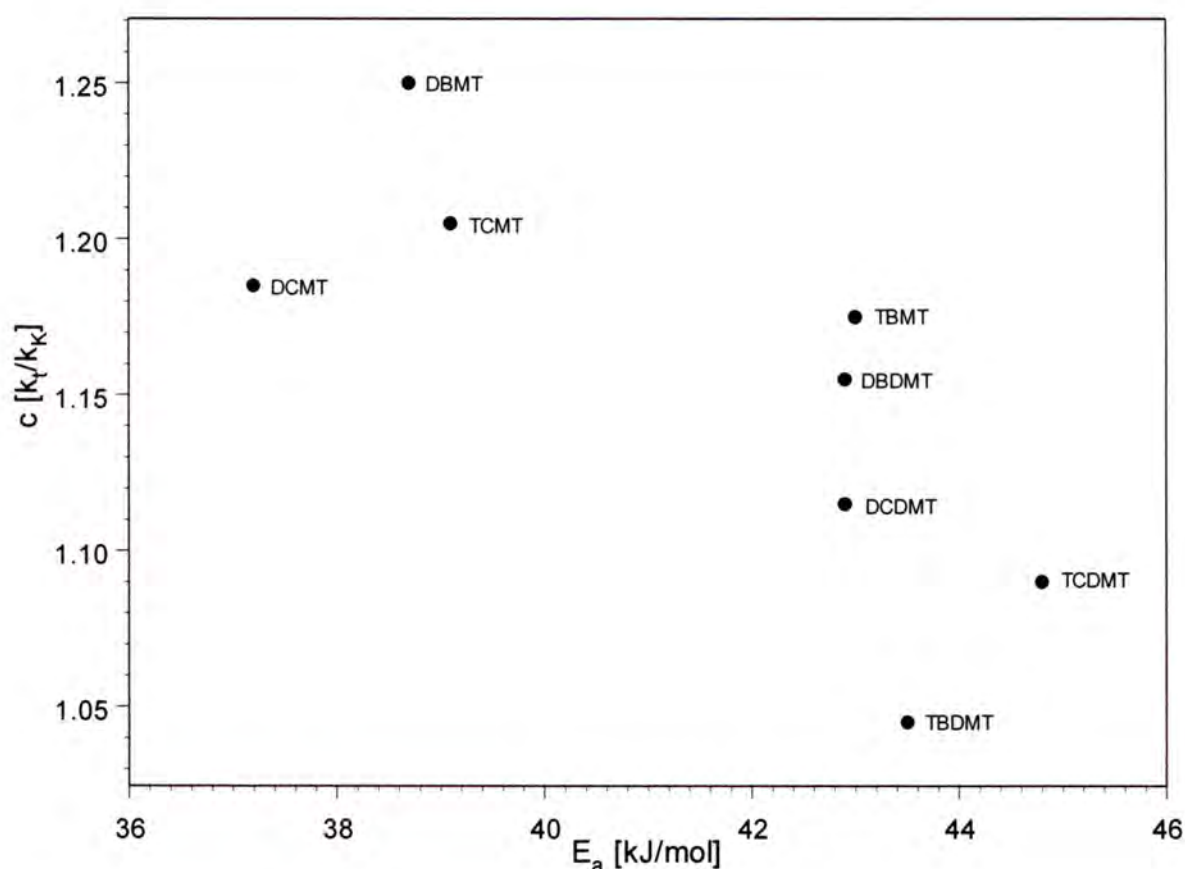
maskowana działaniem innych czynników (rys. 3.19). Dla czterech związków, których Arrheniusa energie aktywacji mają praktycznie te same wartości (TBMT **5**, DBDMT **20**, DCDMT **9** i TBDMT **17**), wartości współczynnika "nieklasyczości" różnią się dość znacznie (od 1,045 dla TBDMT do 1,175 dla TBMT). Problem ten zasługuje na dokładniejsze omówienie, gdyż porównanie wartości E_A i c w parach odpowiednich mono- i dimetylowych pochodnych tryptycenu wskazuje na osobliwe, w stosunku do trzech pozostałych par, właściwości pary TBMT i TBDMT, która najbardziej psuje omawianą korelację (tabela 3.5). Dla tych pozostałych par, wprowadzenie grupy metylowej w pozycję 10 prowadzi do podwyższenia energii aktywacji o ok. 4 - 6 kJ/mol i spadek wartości c o 0,07 - 0,12, co jest z grubsza zgodne z przewidywaniami na temat zależności c od E_a . Natomiast, dla pary TBMT i TBDMT energia aktywacji prawie nie zmienia się, ale po przejściu od TBMT do TBDMT średnia wartość c spada aż o 0,13 i praktycznie osiąga wartość "klasyczną" 1.

Tabela 3.5 Porównanie wartości E_A i c dla odpowiednich par (mono i dimetylowych) pochodnych tryptycenu

Monometylowa pochodna	Dimetylowa pochodna	ΔE_A [kJmol ⁻¹]	Δc_{av}
DCMT 18	DCDMT 9	5,7	-0,070
DBMT 19	DBDMT 20	4,2	-0,095
TCMT 3	TCDMT 16	5,7	-0,115
TBMT 5	TBDMT 17	0,5	-0,130

W przypadku TBDMT, silne zatłoczenie steryczne układu czterech podstawników Br pierścienia benzenowego może pociągać za sobą znaczące odchylenia tych podstawników od płaszczyzny pierścienia, naprzemiennie w jedną i drugą stronę płaszczyzny. Przy przejściu od TBMT do TBDMT, każda z grup metylowych w pozycjach 9 i 10 tego ostatniego układu nie odczuwa zwiększenia oddziaływań sterycznych ze strony podstawnika bromowego w pozycji *peri*, gdyż podstawnik ten wychyla się z płaszczyzny. Jednakże, zdeformowany, niepłaski układ czterech podstawników Br może ulegać swoistej inwersji, która w całym badanym zakresie temperatur jest procesem szybkim w skali czasu NMR. W konsekwencji, również i w TBDMT układ protonów metylowych uzyskuje efektywną symetrię A₂B. Proces inwersji musi bezpośrednio wpływać na chwilową wielkość i kształt barier torsyjnych grup

metylowych w pozycjach 9 i 10, powodując bardzo silne fluktuacje tych barier, znacznie silniejsze niż ma to miejsce w układach, w których płaskość układu podstawników pierścienia benzenowego jest lepiej zachowana. Takie silne fluktuacje potencjału torsyjnego, prowadzące do efektywnego sprzężenia dwóch ruchów wewnątrzcząsteczkowych: inwersji układu podstawników i zahamowanej rotacji grupy metylowych, mogą powodować znaczne zmniejszenie, a nawet utratę kwantowego charakteru dynamiki tych grup w TBDMT mimo, iż bariera torsyjna pozostaje praktycznie taka sama jak w TBMT.



Rys. 3.19 Wykres zależności współczynnika c od energii aktywacji dla pochodnych 9-metylotryptycenu. Dla zwiększenia przejrzystości, dane dla OCMT ($E_a = 52$ kJ/mol, $c = 1.035$) nie zostały uwzględnione.

Brak "gładkości" relacji pomiędzy wartościami E_a i c , widoczny na rys. 3.19, można prawdopodobnie wyjaśnić w kategoriach zróżnicowanego sprzężenia zahamowanej rotacji grupy (grup) metylowych z innymi ruchami wewnątrzcząsteczkowymi i/lub drganiami szkieletowymi w poszczególnych badanych

układach. Hipoteza ta wymaga ściślejszego sformułowania i dalszych studiów teoretycznych, które jednakże wykraczają poza zakres niniejszej rozprawy.

3.7 Podsumowanie i wnioski

Celem mojej pracy było zbadanie zahamowanej rotacji grupy metylowej w serii pochodnych 9-metylotryptycenu oraz próba określenia czynników decydujących o występowaniu oraz wielkości efektu tłumionej rotacji kwantowej (TRK), mierzonego wielkością odstępstwa współczynnika "nieklasyczości" c od jego "klasycznej" wartości 1. Zsyntetyzowałem szereg pochodnych 9-metylotryptycenu, w których, w warunkach całkowicie zahamowanej rotacji, protony grup metylowych tworzą układ spinowy A_2B . Wykonałem pomiary temperaturowe ich protonowych widm NMR. Kompletnie analizy kształtu linii, obejmujące pełen zakres temperaturowy (od niskich temperatur, w których dynamika grupy metylowej była w zasadzie zahamowana, poprzez zakres powolnej i średnio szybkiej wymiany, aż do temperatur, w których zachodzi szybka wymiana) przeprowadziłem dla 9 związków. Dwie z badanych przeze mnie pochodnych 9-metylotryptycenu zostały wstępnie przebadane przez Bernatowicza i Szymańskiego⁵ w warunkach powolnej dynamiki grupy metylowej.

W zakresie powolnej wymiany dokonałem porównania wyników analizy widm opartej na teorii "klasycznej" AB (tzn. wariantu teorii TRK, w którym współczynnik "nieklasyczości" $c = 1$) i teorii TRK (gdzie c jest jednym z parametrów optymalizowanych). Dla siedmiu związków stwierdziłem mniej lub bardziej wyraźne odstępstwa od modelu klasycznego, które nie dają się usunąć nawet przy założeniu zależności od temperatury stałej sprzężenia w układzie spinowym A_2B protonów metylowych. We wszystkich tych przypadkach dopasowania kształtu linii z użyciem modelu TRK, przy uwzględnieniu zmienności stałej J z temperaturą, są perfekcyjne.

Wyniki uzyskane przeze mnie świadczą o tym, iż w opisie dynamiki grup metylowych o bardzo wysokiej barierze rotacji nieadekwatność klasycznego modelu AB jest raczej regułą; poprawne opisanie kształtu widm można uzyskać jedynie za pomocą teorii TRK. W ten sposób wstępna obserwacja efektu TRK dla grupy metylowej w TBMT **5**, dokonana przez Bernatowicza i Szymańskiego,⁵ zostaje umieszczona we właściwym kontekście.

W sześciu badanych przez mnie układach, w zakresie powolnej wymiany, zaobserwowałem znaczący spadek wartości stałej sprzężenia wraz ze wzrostem temperatury. W dwóch z nich obserwowany jest powrót stałej J do niskotemperaturowych wartości granicznych. Dla pozostałych czterech związków nie zaobserwowano podobnego zjawiska "odrostu" wartości J . Zmiana wartości stałej sprzężenia z temperaturą może być wytłumaczona jedynie w kategoriach koherentnego tunelowanie grupy metylowej. Zgodnie z równaniem 2.2, wielkość zmiany stałej J jest równa temperaturowej zmianie przyczynku efektywnego rozszczepienia tunelowego, $2\Delta/3$.

Wnioski z badań w zakresie powolnej wymiany oraz, w zakresie szybkiej wymiany, z obserwacji szerokości sygnałów uśrednionych w zależności od czasów echa CP, pozwoliły mi na przeprowadzenie analizy widm w pełnym zakresie temperatur w możliwie spójny sposób. W zakresie średnio szybkiej i szybkiej wymiany założyłem niezmiennosc stałej sprzężenia i współczynnika "nieklasyczości" z temperaturą, a wartości J i c przyjąłem jako średnie arytmetyczne z odpowiednio najwyższych i najniższych wartości tych parametrów, obserwowanych w zakresie powolnej wymiany.

Z dopasowań widm teoretycznych do eksperymentalnych z użyciem modelu TRK, przeprowadzonych w szerokich przedziałach temperatur, wyznaczyłem wartości stałej k_K , które posłużyły mi do wyznaczenia zależności Arrheniusa dla tej stałej. Na wykresach Arrheniusa, ogólne trendy temperaturowe stałej k_K w całym zakresie temperatur mają charakter niemal liniowy. Zależności te posłużyły mi do wyznaczenia Arrheniusa energii aktywacji, E_a , które mogą być rozpatrywane jako efektywne bariery rotacji grupy metylowej. Wbrew przewidywaniom istnienia monotonicznej zależności pomiędzy wysokością bariery rotacji a stopniem nieklasycznego charakteru dynamiki grupy metylowej, stwierdziłem brak „gładkiej” korelacji pomiędzy tymi dwoma wielkościami. Jednakże, w parach odpowiednich mono- i dimetylowych pochodnych 9-metylotryptycenu, dodanie grupy metylowej w pozycji 10 zwiększa barierę rotacji o około 5 kJ/mol, powodując zarazem spadek wartości współczynnika "nieklasyczości" o około 0,1. Wyjątek stanowi para TBMT 5 i TBDMT 17, gdzie dla obu związków energia aktywacji jest praktycznie taka sama, a charakter dynamiki grup metylowych jest zupełnie różny: dla TBMT wartość c wynosi 1,18 a dla TBDMT 1,05. Na podstawie tych obserwacji wysunąłem hipotezę, że utrata kwantowego efektu dynamiki następuje wówczas, gdy potencjał torsyjny grupy metylowej podlega bardzo silnym perturbacjom. W przypadku TBDMT, takie silne perturbacje mogą wynikać z szybkiej inwersji układu

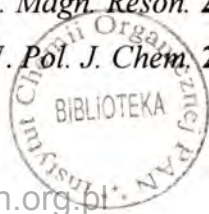
czterech podstawników Br pierścienia benzenowego; na skutek skrajnego zatłoczenia sterycznego podstawniki te prawdopodobnie nie leżą w jednej płaszczyźnie.

4 LITERATURA CYTOWANA

- (1) Szymański, S. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 288.
- (2) Ratajczyk, T.; Szymański, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 204509.
- (3) Szymański, S.; Olejniczak, Z.; Detken, A.; Haeberlen, U. *J. Magn. Reson.* **2001**, *148*, 277.
- (4) Gutsche, P.; Schmitt, H.; Haeberlen, U.; Ratajczyk, T.; Szymański, S. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 886.
- (5) Bernatowicz, P.; Szymański, S. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 023004.
- (6) Szymański, S. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8216.
- (7) Hewson, A. *J. Phys. C* **1982**, *15*, 3855.
- (8) Hewson, A. *J. Phys. C* **1982**, *15*, 3841.
- (9) Würger, A. *J. Phys. Cond. Matter* **1989**, *1*, 6901.
- (10) Redfiled, A. G. *IBM J. Res. Dev.* **1957**, *1*, 19.
- (11) Redfiled, A. G. *Adv. Magn. Res.* **1966**, *1*, 1.
- (12) Apaydin, F.; Clough, S. *J. Phys. C* **1968**, *1*, 932.
- (13) Mottley, C.; Cobb, T. B.; Johnson, C. S. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 5823.
- (14) Prager, M.; Heidemann, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2933.
- (15) Alexander, S. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 967.
- (16) Binsch, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1304.
- (17) Luz, Z.; Vega, A. J. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 1803.
- (18) Carr, H. Y.; Purcell, E. M. *Phys. Rev.* **1954**, *94*, 630.
- (19) Bernatowicz, P.; Czerski, I.; Jaźwiński, J.; Szymański, S. *J. Magn. Reson.* **2004**, *169*, 284.
- (20) Anderson, J. E.; Rawson, D. I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 830.
- (21) Oki, M. w *The Chemistry of Rotational Isomers*; Springer-Verlag: Berlin, 1993, p 51.
- (22) Nakamura, M.; Oki, M.; Nakanishi, H.; Yamamoto, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7169.
- (23) Nakamura, M.; Oki, M.; Nakanishi, H.; Yamamoto, O. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 2415.
- (24) Imashiro, F.; Hirayama, K.; Takegoshi, K.; Terao, T.; Saika, A.; Taira, Z. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, *8*, 1401.

- (25) Yamamoto, G.; Oki, M. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 457.
- (26) Yamamoto, G.; Oki, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 3550.
- (27) Ratajczyk, T.; Czerski, I.; Kamińska-Trela, K.; Szymański, S.; Wójcik, J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 1230.
- (28) Legon, A. C.; Wallwork, A. L. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *173*, 107.
- (29) Pribble, R. N.; Garret, A. W.; Haber, K.; Zwier, T. S. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 531.
- (30) Buděšínský, M.; Fiedler, P.; Arnold, Z. *Synthesis* **1989**, 858.
- (31) Li, X.; Liu, L.; Schlegel, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9639.
- (32) Hobza, P.; Havlas, Z. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4253.
- (33) Muller-Dethlefs, K.; Hobza, P. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 143.
- (34) Reimann, B.; Buchhold, K.; Vaupel, S.; Brutschy, B.; Havlas, Z.; Spirko, V.; Hobza, P. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5560.
- (35) Marques, M. P. M.; Amorim da Costa, A. M.; Ribeiro-Claro, P. J. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5292.
- (36) Vizioli, C.; Ruiz de Azua, M. C.; Giribet, C. G.; Contreras, R. H.; Turi, L.; Dannenberg, J. J.; Rae, I. D.; Weigold, J. A.; Malagoli, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8858.
- (37) Giribet, C. G.; Vizioli, C. V.; Ruiz de Azúa, M. C.; Contreras, R. H.; Dannenberg, J. J.; Masunov, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3029.
- (38) Alabugin, I. V.; Manoharan, M.; Peabody, S.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5973.
- (39) Van Geet, A. L. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 2227.
- (40) Carrington, A.; McLachlan, A. D. *Introduction to Magnetic Resonance: With Applications to Chemistry and Chemical Physics*; John Wiley & Sons Inc, 1999.
- (41) Gutsche, P.; Rinsdorf, M.; Zimmermann, H.; Schmitt, H.; Haebleren, U. *Solid State Nucl. Mag.* **2004**, *25*, 227.
- (42) Czerski, I.; Bernatowicz, P.; Jaźwiński, J.; Szymański, S. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7157.
- (43) Jones, D. H.; Labinger, J. A.; Weitekamp, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3087.
- (44) Zilm, K. W.; Heinekey, D. M.; Millar, D. M.; Payne, N. G.; Demou, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3088.
- (45) Bernatowicz, P.; Szymański, S. *J. Magn. Reson.* **2003**, *164*, 60.
- (46) Kazimierczuk, K.; Koźmiński, W. *Pol. J. Chem.* **2006**, *80*, 1119.

B. Org. 285/06



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.285/06



80000000104582