

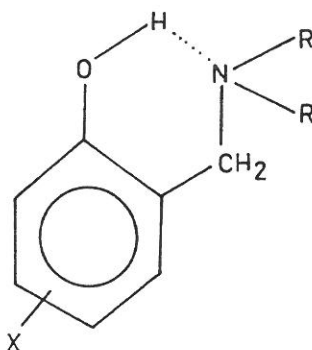
BADANIA NMR WIĄZAŃ WODOROWYCH W ZASADACH MANNICHA

Lucjan Sobczyk

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego
Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Wstęp

Orto- podstawione zasady Mannicha (I), zwane dalej orto- zasady Mannicha, posiadają dogodny do badań wiązania wodorowe O-H...N. Wprowadzając do pierścienia fenyłowego różne podstawniki, takie jak: CH₃, Cl, NO₂, a także zmieniając grupy funkcyjne przy atomie azotu, można regulować w szerokim zakresie własności protono-donorowe i akceptorowe centrów OH i N.



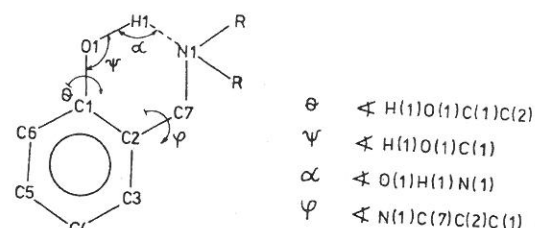
Budowa (I)

Za miarę oddziaływania donorowo-akceptorowego przyjęto $\Delta pK_a = pK_a(\text{NH}^+) - pK_a(\text{OH})$. W badanych dotychczas związkach wielkość ta zmienia się w granicach od -2 do +5 jednostek. W pewnym zakresie ΔpK_a (-3-4) skutek reakcji przenoszenia protonu zostaje osiągnięta w roztworach równowaga

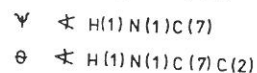


Obszar, w którym następuje przeniesienie protonu, zwany krytycznym lub inwersyjnym, zależy od aktywności środowiska. Charakterystyczne wartości ΔpK_a są mniejsze w fazie stałej niż w roztworach.

Został już zebrany dość bogaty materiał, dotyczący struktury orto- zasad Mannicha w fazie stałej [1]. Parametry określające struktury zasad przed i po przeniesieniu protonu są zdefiniowane na rysunku 1. Najważniejsze z nich to: odległość między atomami mostkowymi $d_{N...O}$, długość wiązania C–O odzwierciedlająca jego podwójny charakter (po przeniesieniu protonu wiązanie ulega radykalnemu skróceniu), kąt torsyjny φ i wreszcie wychylenie atomu azotu poza płaszczyznę pierścienia fenylowego.

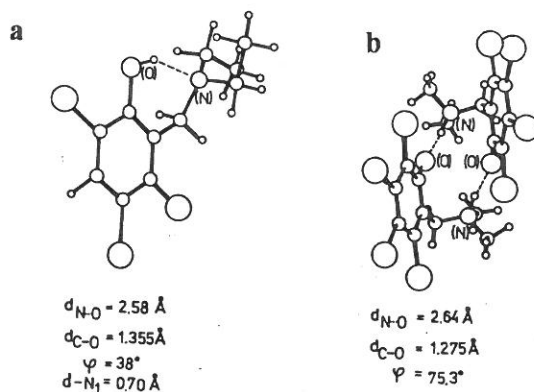


Dla form jonowych:



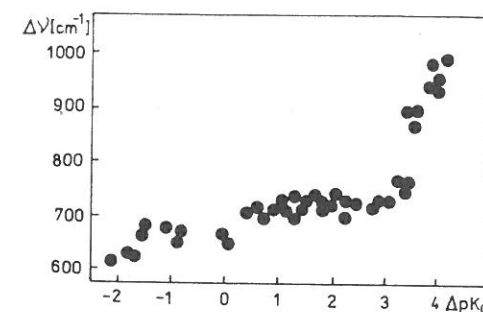
Rys. 1. Parametry struktury zasad Mannicha

Na rysunku 2 są przedstawione przykładowo dwie struktury zasad Mannicha: trichloro-N-dietyl-, w której występuje najkrótsze wiązanie wodorowe, oraz tetrachloro-N-dimetylo-, występująca w postaci cyklicznych dimerów z przeniesionym protonem. Jak się wydaje, takie cykliczne dimery odgrywają znaczącą rolę i w roztworach przy dużych wartościach ΔpK_a . Przeniesienie protonu promuje dimeryzację i na odwrót.



Rys. 2. Struktury 2-(N,N-dimetyloaminometylo)-3,4,6-trichlorofenolu (a) i 2-(N,N-dimetyloaminometylo)-3,4,5,6-tetrachlorofenolu (b)

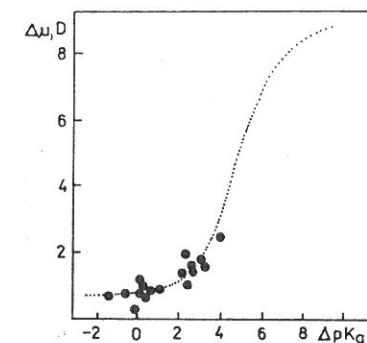
Przeprowadzono systematyczne badania widm w podczerwieni [2]. Zachowanie się pasma drgań rozciągających OH w zasadach Mannicha jest bardzo podobne do znajdowanego w pokrewnych kompleksach fenole – zasady azotowe. Zależność położenia pasma w funkcji ΔpK_a pokazuje rysunek 3.



Rys. 3. Przesunięcie pasma drgań rozciągających OH zasad Mannicha wg [2]

Widzimy, że w zakresie $\Delta pK_a = 3-4$ (roztwór CCl_4) występuje załamanie na krzywej ilustrującej korelację $\Delta\nu = f(\Delta pK_a)$, będące jednym z przejawów krytycznego zachowania się. Dotychczasowe badania widm IR wskazują, że wiązanie wodorowe $OH \cdots N$ w zasadach Mannicha są niezwykle trwałe termodynamicznie, nie ulegają zrywaniu w stanie gazowym w podwyższonych temperaturach [3]. Pasma drgań $\nu_s(OHN)$ są szerokie zarówno w roztworach, w fazie stałej, gazowej [3] jak i w matrycach niskotemperaturowych [4]. Zauważono, że w wypadku gdy w pozycji 6 w stosunku do grupy OH występują grupy nitrowe, trwałym wiązaniem wodorowym w roztworze okazało się $O-H \cdots O$ (do tlenu grupy nitrowej) [5].

Przeprowadzono także systematyczne pomiary momentów dipolowych zasad Mannicha w CCl_4 [6]. Na ich podstawie wyznaczono tzw. polarność wiązań wodorowych, zdefiniowaną jako przyrost momentu $\Delta\mu$ zlokalizowanego na mostku $N \cdots O$. Otrzymano korelację dokładnie pokrywającą się ze znaną wcześniej dla kompleksów fenole – trójetyloamina [7]. Ilustruje to rysunku 4.

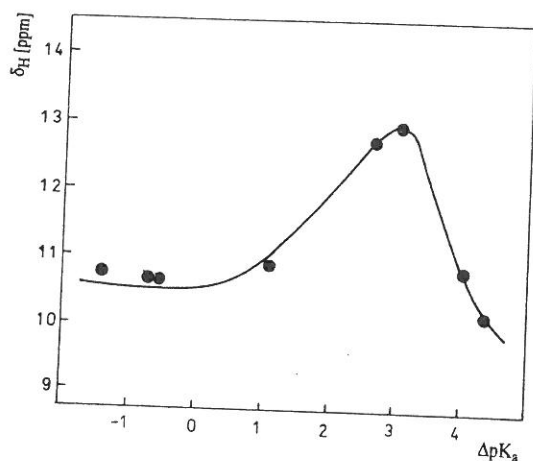


Rys. 4. Polarność wiązania wodorowego w zasadach Mannicha w funkcji ΔpK_a , wg [6]. Krzywa kropkowana odpowiada danym dla kompleksów fenoli z trójetyloaminą, wg [7]

Na podstawie dotychczasowych badań można ogólnie powiedzieć, że wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe O-H...N w zasadach Mannicha są bardzo podobne do wiązań międzycząsteczkowych w pokrewnych kompleksach fenole-aminy i tylko nieznacznie od nich słabsze. Ogromną ich zaletą jest natomiast niepomierne większa trwałość termodynamiczna.

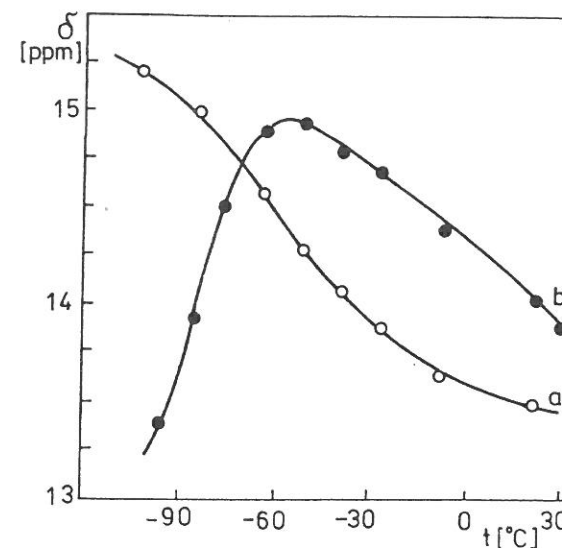
Protonowy rezonans magnetyczny mostkowych atomów wodoru

Wyniki pomiarów przesunięcia chemicznego protonów mostkowych δ_H dla roztworów w CCl_4 [8] są zilustrowane na rysunku 5.



Rys. 5. Przesunięcie chemiczne δ_H protonów mostkowych w zależności od ΔpK_a dla zasad Mannicha w CCl_4 , wg [8]

Przebieg zależności $\delta_H = f(\Delta pK_a)$ jest bardzo podobny do obserwowanego w innych rozpuszczalnikach. Wynik jest zbliżony do zachowania się kompleksów międzycząsteczkowych z udziałem kwasów karboksylowych [9] lub fenoli [10], tzn. położenie maksimum nie zmienia się wraz z rozpuszczalnikiem i odpowiada $\Delta pK_a \sim 3$, tzn. obszarowi krytycznemu. Gdybyśmy założyli, że maksimum odpowiada – w przybliżeniu – 50% przeniesienia protonu (PT), to rozpuszczalnik powinien mieć istotny wpływ na położenie maksimum. Jak wynika z badań spektroskopowych i dielektrycznych [11,12], równowaga K_{PT} silnie zależy od aktywności rozpuszczalnika. Widocznie maksimum na krzywej $\delta_H = f(\Delta pK_a)$ nie pokrywa się z 50% PT. Zwiększenie aktywności rozpuszczalnika powoduje prawdopodobnie silniejszą solwatację stanu polarnego PT i obniżenie wartości $\delta_H(\text{NH}^+)$. Takie wyjaśnienie znajduje potwierdzenie w widmach IR, które wskazują, że wzrost polarności rozpuszczalnika przesuwają pasmo drgań rozciągających NH^+ w kierunku wyższych częstotliwości. Jednocześnie wartość stosunku izotopowego $\nu(\text{NH}^+)/\nu(\text{ND}^+)$ wzrasta ze wzrostem aktywności rozpuszczalnika [13]. Stąd pewien wzrost udziału polarnej formy PT wywołany przez rozpuszczalnik niekoniecznie musi się odzwierciedlić w przesunięciu chemicznym, które jest uśrednieniem form PT i HB.



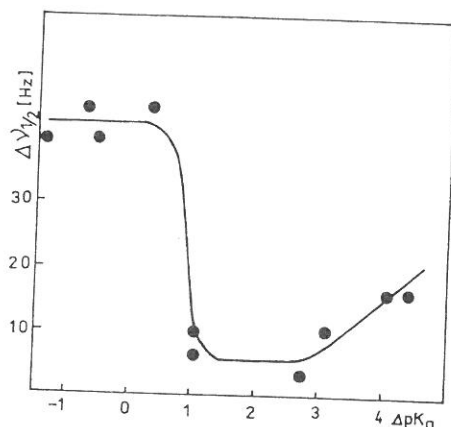
Rys. 6. Przesunięcie chemiczne δ_H w funkcji temperatury dla 2-(N,N-dimetyloamino-metylo)-3,4,6-trichlorofenolu (a) i 2-(N,N-dimetyloaminometylo)-3,4,5,6-tetra-chlorofenolu (b), wg [14]

Maksymalna wartość δ_H , jaką stwierdziliśmy dla zasad Mannicha, wynosi około 14 ppm. Porównując tę wartość z wartością dla innych układów z silnymi wiązaniami wodorowymi, np. z kompleksami kwasów karboksylowych [9] lub fenoli [10], dochodzimy do wniosku, że wiązania wodorowe w zasadach Mannicha są minimalnie słabsze od oczekiwanych. Jest to spowodowane, jak się wydaje, deformacją mostka wskutek przeszkód sterycznych.

Temperatura ma silny wpływ na równowagę przeniesienia protonu. Można było oczekiwać, że w wypadku zasady Mannicha, która wykazuje taką równowagę, przesunięcie chemiczne również będzie silnie zależęć od temperatury. Na rysunku 6 porównano przebieg zależności δ_H od T dla dwóch zasad, a mianowicie trójchloro- i tetrachloropochodnych [14]. Pierwsza z nich wykazuje wyraźnie równowagę PT dopiero poniżej zakresu pomiarowego, natomiast druga – dokładnie w zakresie pomiarowym.

Rezultaty badań efektu temperaturowego można podsumować w następujący sposób. Dla układów poniżej obszaru krytycznego, gdzie występuje wyłącznie forma HB, obniżenie temperatury prowadzi do ciągłego wzmocnienia wiązania wodorowego i w konsekwencji do zwiększenia przesunięcia chemicznego. Efekt ten pozostaje w korelacji z zachowaniem się częstości w widmach IR: wraz z obniżeniem temperatury następuje przesunięcie maksimum pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym $\nu(\text{OH})$ w stronę niższych częstotliwości. Jest to spowodowane zmniejszeniem średniej długości mostków w rezultacie depopulacji wyższych poziomów oscylacji oraz redukcji deformacji mostka powodowanej przez zderzenia z cząsteczkami rozpuszczalnika. Anomalny efekt obserwowany w pobliżu zakresu krytycznego (pochodna tetrachloro-) wynika bez wątpienia z pojawienia się równowagi PT. W temperaturze około -60°C występuje maksimum wartości δ_H . Przeniesienie protonu może wywołać gruntowne przeorganizowanie cząsteczek rozpuszczalnika; następuje znaczne uporządkowa-

nie cząsteczek w sferze solwacyjnej wokół wysoce polaryzowalnego mostka. Oznacza to, że równowaga PT występuje dla ujemnych wartości ΔH_{PT} i silnie ujemnych wartości ΔS_{PT} . Temperaturowa zależność δ_H jest w dobrej zgodności z rezultatami badań spektroskopowych i dielektrycznych [11,12].



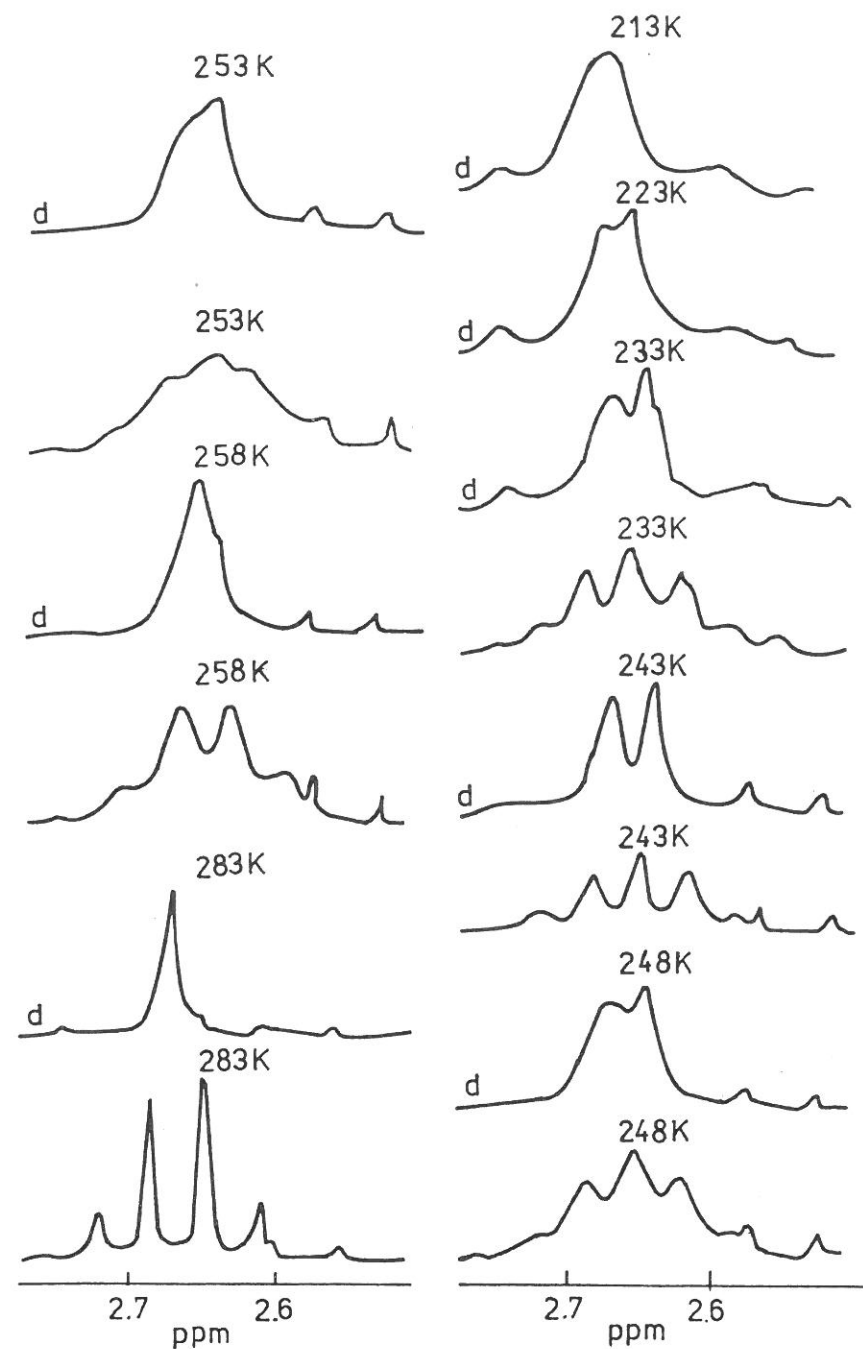
Rys. 7. Szerokość połówkowa $\Delta\nu_{1/2}$ sygnałów protonów mostkowych dla zasad Mannicha w funkcji ΔpK_a , wg [8]

Szerokość połówkowa sygnału protonu mostkowego $\Delta\nu_{1/2}$ zmienia się w zależności od ΔpK_a , jak pokazano na rysunku 7. W pobliżu $\Delta pK_a = 1$ następuje skokowe zwężenie sygnału, natomiast począwszy od $\Delta pK_a = 3$ – jego ponowne poszerzenie. Skokowe zwężenie sygnału świadczy o pojawieniu się mechanizmu, który może być związany bądź z wewnątrzcząsteczkowym, bądź z międzycząsteczkowym ruchem protonu. Pojawienie się wewnątrzcząsteczkowych przeskoków protonu między atomami O i N redukuje szybkość relaksacji. Ostry spadek szerokości połówkowej oznacza, że $1/\tau_1 > 1/\tau_c$, tzn. czas korelacji ruchu wewnętrznego jest krótszy od rotacyjnego czasu korelacji τ_c (rzędu 10^{-11} – 10^{-12} s). Kiedy protony są zlokalizowane przy atomie azotu, następuje znów poszerzenie linii wskutek skalarnej relaksacji drugiego rodzaju. Ponowne poszerzenie linii protonów mostkowych po przesunięciu równowagi PT koreluje z efektami temperaturowymi.

Trzeba jednak podkreślić, że nie można wykluczyć wpływu międzycząsteczkowych efektów na zwężenie sygnałów protonów mostkowych.

Hamowanie inwersji azotu przez wiązanie wodorowe

W wypadku trzeciorzędowych amin z podstawnikami objętościowymi szybkość inwersji można obniżyć tak, by można było prowadzić badania metodą dynamicznego jądrowego rezonansu magnetycznego (d-NMR). I tak np. w piramidalnych cząsteczkach RCH_2NXY (gdzie X i Y są różnymi podstawnikami) spowolnienie procesu prowadzi do tego, że protony grupy CH_2 stają się anizochromowe i mogą być obserwowane w widmach d-NMR [15-17].



Rys. 8. Ewolucja sygnałów CH_2 podczas obniżenia temperatury po rozsprzężeniu ze spinami protonów grup CH_3 , wg [18]

W zasadach Mannicha z wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami O-H...N, bariera inwersji podwyższa się o energię wiązania wodorowego i rozszczepienie sygnału protonów CH₂ w N-etylo pochodnych obserwuje się już w temperaturach z zakresu 240–260 K [18]. Obiektem badań był 2-dyetyloaminometylo-3,4,6-trichlorofenol, w którym występuje najsilniejsze wiązanie wodorowe bez przeniesienia protonu oraz *o*-metylo pochodna, w której nie ma wiązania wodorowego.

Na rysunku 8 przedstawiono ewolucję sygnału protonów CH₂ w grupie etylowej. Widzimy transformację układu spinowego CH₂CH₃ od A₂X₃ do ABX₃ jako konsekwencję spowolnienia procesu uśrednienia. W widmach *o*-metylowanego fenolu nie obserwuje się podobnej transformacji aż do temperatury 150 K, dostępnej dla pomiarów. Być może spowolnienie inwersji w pochodnej metylowanej występuje w zakresie 110–130 K, jak w wypadku innych amin z podstawnikami objętościowymi.

Rozszczepienie sygnału CH₂ jest widoczne najostrzej w temperaturze 245 K. Obniżenie temperatury do 200 K wywołuje zmniejszenie rozszczepienia $\Delta\delta_{HH}$ aż do odwrotnej „koalescencji” sygnału. Zjawisko takie można przewidzieć, jeżeli uwzględnimy wpływ temperatury na obsadzenie trzech nierównoważnych par rotamerów, jak to przedstawiono na schemacie I. Wewnętrzna rotacja wokół pojedynczego wiązania CH₃CH₂-N musi być niemierzalnie szybka aż do temp. co najmniej 150 K – stąd sygnał CH₂ jest uśredniony przez ten proces. Tak więc efektywna wielkość rozszczepienia $\Delta\delta_{HH}$, jako uśredniona po trzech parach rotamerów zależy od temperatury [19].

Z analizy kształtu sygnału dla zakresu 230–260 K określono $\Delta\delta_{HH} = 0.031 \pm 0.002$ ppm i $J(HH) = 13.8$ Hz oraz τ jako funkcję temperatury. Z liniowej zależności $\ln \tau = f(T)$ obliczono parametry aktywacji Arrheniusa: $E = 63.4 \pm 3.5$ kJ·mol⁻¹, $A = 5.6 \cdot 10^{13}$ s⁻¹; Eyringa (przy założeniu $\kappa = 1$): $\Delta G^\ddagger = 54.7 \pm 3.5$ kJ·mol⁻¹, $\Delta H^\ddagger = 61.2 \pm 3.5$ kJ·mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger = 11.0 \pm 0.4$ kJ·mol⁻¹K⁻¹.

Jeżeli założymy, że inwersja jest możliwa tylko po zerwaniu wiązania wodorowego (podobnie racemizacja kationów R₁, R₂, R₃NH⁺ wymaga deprotonacji) możemy sobie wyobrazić mechanizm przedstawiony na schemacie II.

Stałą szybkości procesu określa równanie:

$$\tau^{-1} = k_H k_i (k_i + k_{-H})^{-1} k'_{-H} (k'_{-H} + k_i)^{-1}$$

Na mocy relacji:

$$k_{-H}, k'_{-H} \gg k_i, k_{-i}$$

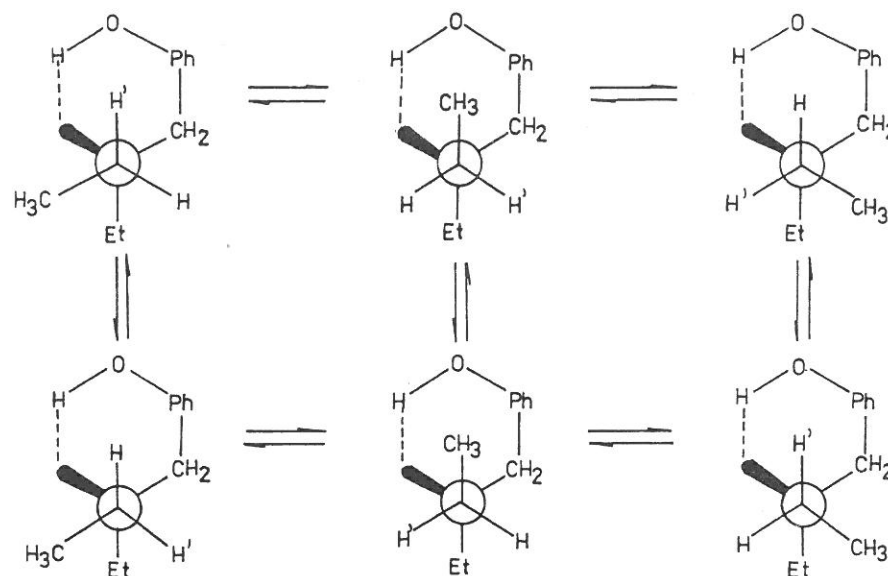
otrzymujemy:

$$\tau^{-1} = k_i k_H k_{-H}^{-1} = k_i K_H$$

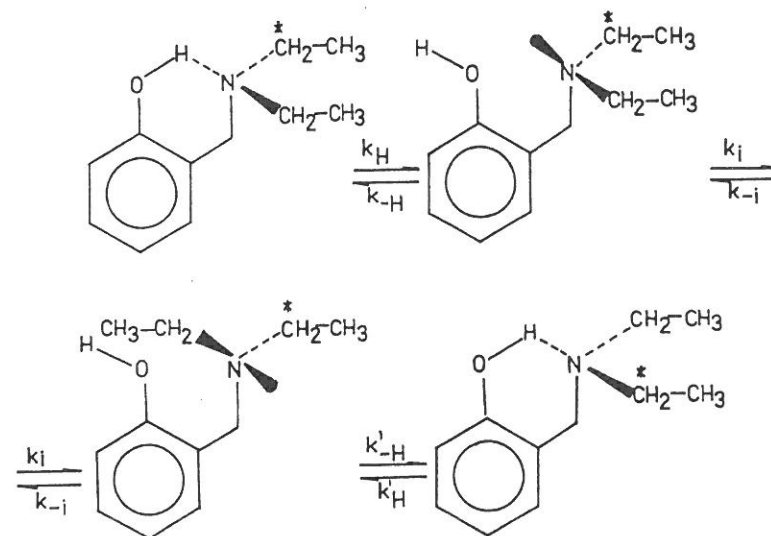
gdzie K_H jest stałą równowagi procesu zrywania wiązania wodorowego. Po zróżniczkowaniu otrzymujemy związek dla obserwowanej entalpii aktywacji:

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_{inv} + \Delta H_{H_b}$$

gdzie ΔH^\ddagger_{inv} jest barierą inwersji, a ΔH_{H_b} – energią wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego. Ta ostatnia wielkość nie może być mierzona niezależnie, gdyż równowaga jest praktycznie całkowicie przesunięta w kierunku stanu z wiązaniem wodorowym. Jego energię można oszacować na podstawie korelacji z przesunięciem chemicznym protonów mostkowych [8] jako równą 32.7 kJ·mol⁻¹. Stąd na entalpię aktywacji stadium inwersji otrzymujemy wartość $\Delta H^\ddagger_{inv} = 28.5 \pm 6.7$ kJ·mol⁻¹.



Schemat I



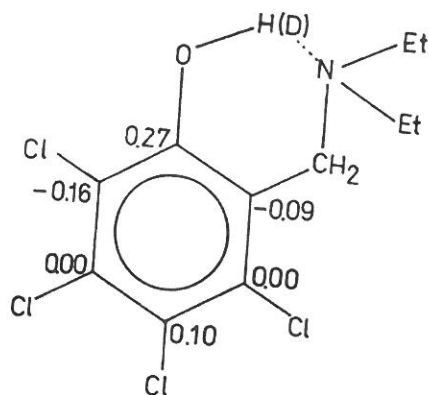
Schemat II

Drugorzędowy efekt izotopowy w widmie ^{13}C NMR

Zamiana wodoru na deuter w wiązaniach wodorowych prowadzi do zmian rozkładu gęstości elektronowej w cząsteczkach, zaś zmiany mogą być dostrzeżone w pomiarach przesunięć chemicznych atomów węgla nie uczestniczących w wiązaniu wodorowym [20–22].

Do badań takiego drugorzędowego efektu izotopowego nadają się szczególnie zasady Mannicha [23]. Występujące tu wiązania wodorowe wywołują zmiany w rozkładzie ładunku w pierścieniu fenylowym. Ponadto są to układy atrakcyjne, gdyż przez dobór podstawników można osiągnąć stan krytyczny z równowagą przeniesienia protonu.

Wielkością mierzona była różnica: $\Delta = \delta^{13}\text{C}(\text{OH}) - \delta^{13}\text{C}(\text{OD})$, dla różnych pozycji w pierścieniu oraz dla węgla grupy metylenowej. Na rysunku 9 przedstawiono – jako ilustrację – wartości Δ dla 2-(N,N-dietyloaminometylo)-3,4,5,6-tetrachlorofenolu w CDCl_3 , związku który leży w obszarze krytycznym. Zgodnie z wynikami Karplusa i Pople [24], zmiany przesunięć chemicznych ^{13}C korelują z lokalną gęstością ładunku na atomie, rzędowością wiązania i średnią energią wzbudzenia. Dla związków strukturalnie podobnych ostatnie dwa człony praktycznie nie zmieniają się. Obliczenia metodą MNDO-PM3 pokazały, że utworzenie wiązania w badanej zasadzie prowadzi do zmiany ładunku na atomie węgla od 0.148 do 0.186, natomiast na atomach węgla 2 i 6 odpowiednio: od -1.127 do -0.153 oraz od -0.182 do -0.197. Zmiany ładunku na atomach węgla 3, 4 i 5 są znikomo małe.

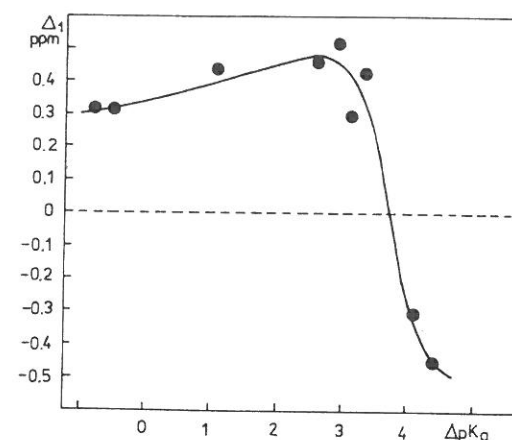


Rys. 9. Wartość $\Delta = \delta^{13}\text{C}(\text{OH}) - \delta^{13}\text{C}(\text{OD})$ dla atomów węgla w różnych pozycjach 2-(N,N-dimetyloaminometylo)-3,4,5,6-tetrachlorofenolu, wg [23]

Efekt deuterowania można zrozumieć, jeśli zdamy sobie sprawę, że wiązanie deuterowe jest nieco słabsze niż zwykłe wiązanie wodorowe [25]. Wynika to stąd, że potencjał dla ruchu protonu (deuteronu) jest anharmoniczny. Średnia długość wiązania OH jest minimalnie większa niż wiązania OD, natomiast długość mostka OHN jest nieco mniejsza niż mostka ODN. Tak więc, znajdujemy dobrą korelację między efektem izotopowym na węglach 1, 2, 3, 5, 6 i obliczonymi wartościami ładunków. Niezgodność dla atomu węgla 4 wynika prawdopodobnie z udziału innych efektów niż gęstość ładunku.

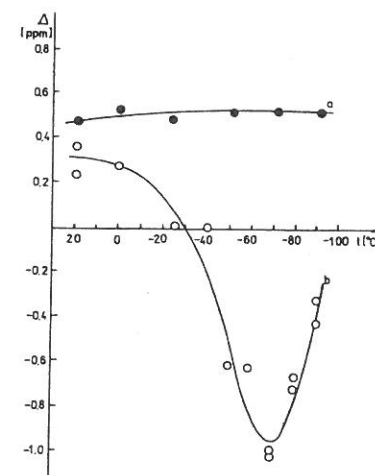
Prześledźmy teraz, jak zmienia się wartość Δ atomu węgla w pozycji 1 dla różnych zasad Mannicha. Na rysunku 10 jest przedstawiony wykres zależności $\Delta = f(\Delta pK_a)$. Krzywa przecina oś ΔpK_a przy wartości równej 3.4 jednostki. Punkt inwersji jest bliski temu, przy którym obserwuje się anomalie przesunięcia chemicznego protonów mostkowych i szerokości

linii, a także pasma drgań rozciągających w widmach IR. Odpowiada on, jak to już podkreślono, stanowi, dla którego wartość $K_{PT} \approx 1$.



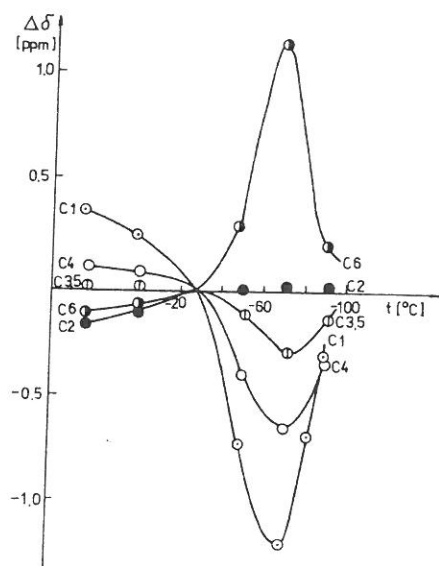
Rys. 10. Zależność wartości Δ atomów węgla w pozycji 1 dla zasad Mannicha w funkcji ΔpK_a , wg [23]

Temperatura wpływa silnie na równowagę PT, więc podjęto badania wpływu temperatury na wartość Δ dla dwóch zasad: 2-(N,N-dietyloaminometylo)-3,4,6-trichlorofenolu i 2-(N,N-dietyloaminometylo)-3,4,5,6-tetrachlorofenolu. W wypadku pierwszego związku, który nie wykazuje równowagi PT, nawet w bardzo niskich temperaturach nie obserwujemy żadnego efektu. W drugim związku natomiast efekt jest znaczny (por. rys. 11).



Rys. 11. Zależność wartości Δ atomów węgla w pozycji 1 dla 2-(N,N-dimetyloamino-metylo)-3,4,6-trichlorofenolu (krzywa oznaczona \bullet) (a) i 2-(N,N-dimetyloaminometylo)-3,4,5,6-tetrachlorofenolu (krzywa oznaczona \circ) (b) w funkcji temperatury, wg [23]

Obniżenie temperatury odgrywa tę samą rolę, co podwyższenie wartości ΔpK_a . Krzywa b na rysunku 11 przecina oś temperatury przy około -30°C i osiąga głębokie minimum przy temperaturze 70°C , następnie szybko rośnie i – prawdopodobnie – zbliża się asymptotycznie do pewnej ujemnej wartości. Niestety, nie było możliwości przeprowadzenia pomiarów poniżej -90°C . Przebiegi zależności Δ od temperatury dla różnych atomów węgla dla tetrachloro-pochodnej są pokazane na rysunku 12.



Rys. 12. Zależność wartości Δ atomów węgla w różnych pozycjach dla 2-(N,N-dimetylo-aminometylo)-3,4,5,6-tetrachlorofenolu w funkcji temperatury

We wszystkich wypadkach inwersja znaku Δ zachodzi w tej samej temperaturze, około -30°C . Zmiana znaku po przeniesieniu protonu jest zrozumiała, gdyż deuterowanie wiązania N-H prowadzi do jego wzmocnienia.

Przy założeniu potencjału z podwójnym minimum Matsushita i Matsubara pokazali [26], że deuterowanie mostka prowadzi do zwiększenia separacji minimów. Oznacza to, że przy atomie tlenu deuteron jest związany silniej niż proton, natomiast po przeniesieniu deuteronu do drugiego minimum jest on przesunięty do atomu azotu silniej niż proton.

Literatura

- [1] A. Koll, P. Wolschann, *Monatsh. Chem.*, w druku
- [2] A. Sucharda-Sobczyk, L. Sobczyk, *Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Chim.*, **26** (1978) 549
- [3] K. Rutkowski, S. M. Melikova, A. Koll, *Vibr. Spectr.*, **7** (1994) 265; K. Rutkowski, A. Koll, *J. Mol. Struct.*, **322** (1994) 195

- [4] A. Kulbida, A. Nosov, A. Koll, M. Rospenk, L. Sobczyk, *J. Mol. Struct.*, **248** (1991) 217
- [5] A. Sucharda-Sobczyk, L. Sobczyk, *J. Chem. Res(s)*, (1985) 208
- [6] A. Koll, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **92** (1983) 313
- [7] H. Ratajczak, L. Sobczyk, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 556
- [8] M. Rospenk, L. Sobczyk, *Magn. Reson. Chem.*, **27** (1989) 445
- [9] B. Brycki, Z. Dega-Szafran, M. Szafran, *Adv. Mol. Relax. Inter. Processes*, **15** (1979) 71; Z. Dega-Szafran, A. Hrynio, M. Szafran, *J. Mol. Struct.*, **240** (1990) 159
- [10] M. Ilcyszyn, L. Le-Van, H. Ratajczak, w: *Protons and Ions Involved in Fast Dynamic Phenomena*, Elsevier, Amsterdam 1978, p. 257
- [11] A. I. Kulbida, V. M. Schreiber, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **250** (1980) 889
- [12] M. Rospenk, A. Koll, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **92** (1983) 329; Z. Pawełka, M. Rospenk, L. Sobczyk, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **96** (1987) 415
- [13] M. Rospenk, Th. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 3974
- [14] J. Sitkowski, Z. Stefaniak, M. Rospenk, L. Sobczyk, G. A. Webb, *J. Phys. Org. Chem.*, **8** (1995) 463
- [15] A. Rand, L. C. Allen, K. Mislow, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 400
- [16] R. G. Kostyanovsky, A. A. Fomichev, Z. E. Samojlova, *Tetrahedron Lett.*, **40** (1970) 3459
- [17] J. E. Anderson, D. Kasarini, L. Lunazzi, *J. Org. Chem.*, **56** (1991) 1731
- [18] G. S. Denisov, V. A. Gindin, N. S. Golubev, A. I. Koltsov, S. N. Smirnov, M. Rospenk, A. Koll, L. Sobczyk, *Magn. Reson. Chim.*, **31** (1993) 1034
- [19] M. Raban, *Tetrahedron Lett.*, **36** (1966) 3105
- [20] P. E. Hansen, *Magn. Reson. Chem.*, **24** (1986) 903; *Progress in NMR Spectroscopy*, **20** (1988) 207, Eds. J. W. Emsley, J. Feeney, L. H. Sutcliffe.
- [21] P. E. Hansen, *J. Mol. Struct.*, **321** (1994) 79
- [22] H.-U. Siehl, *Isotope Effects on NMR Spectra of Equilibrating Systems*, w: *Adv. Phys. Org. Chem.*, Vol. 23, Academic Press, London, 1987, p. 63
- [23] M. Rospenk, A. Koll, L. Sobczyk, *J. Mol. Liquids*, w druku
- [24] M. Karplus, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **38** (1963) 2803
- [25] A. Novak, *Struct. Bonding*, **18** (1994) 177
- [26] E. Matsushita, T. Matsubara, *Progr. Theoret. Phys.*, **67** (1982) 1

Dyskusja

- Prof. Z. Ruziewicz: *Komentarz w nawiązaniu do samego początku referatu: pamiętam serię referatów, wygłoszonych podczas naszych wspólnych seminariów, kiedy to wszyscy – nie wyłączając referenta – zapoznawali się z bardzo nowym wówczas zjawiskiem, z rezonansem jądrowym. Słyszeliśmy wtedy o tym, że być może, będzie to potężne narzędzie badań chemicznych. Zestawienie wspomnień z dzisiejszym referatem pokazuje, że czas upływa ...*
- Dr hab. M. Soroka: *Przesunięcie chemiczne zależy od wielu czynników. Czy można dowiedzieć się, w jaki sposób były mierzone efekty kinetyczne? Czy wykluczono wpływ tych czynników?*
- L. S. :
Głównym czynnikiem jest temperatura, która wpływa na interesującą nas zjawisko rozszczepienia sygnału związanego z inwersją. Staramy się eliminować inne czynniki, np. wpływ rozpuszczalnika, wiązania międzycząsteczkowe czy silną samoasocjację, które mogłyby mieć wpływ. Ostatecznie są to efekty niewielkie .
- Prof. J. Sworakowski: *W przedstawionych układach podstawnikami przy azocie są grupy etylowe. Czy zostały wybrane ze względu na ich szczególną przydatność w badaniach? Czy były badane pochodne zawierające inne podstawniki, np. długie, alkilowe?*
- L. S.:
Nie. Badano tylko cząsteczki z podstawnikami etylowymi ze względu na prostotę układu. Zwiększenie długości łańcucha nie powinno mieć zasadniczego wpływu na obserwowane efekty, choć może zmodyfikować (zwolnić) proces inwersji azotu, a to będzie prowadzić do przesuwania stałych szybkości reakcji w kierunku wyższych temperatur.