

*Tadeusz Urbański **

ZASTOSOWANIE NIEKTÓRYCH METOD FIZYKOCHEMICZNYCH DO BADANIA STRUKTURY ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH **

Jest rzeczą powszechnie wiadomą, że współczesna chemia organiczna szeroko korzysta z metod fizykochemicznych i nowoczesne laboratorium chemii organicznej powinno być zaopatrzone w takie narzędzia pracy jak spektrofotometry, polarografy, urządzenia do pomiaru przewodnictwa elektrycznego, pomiaru momentu dipolowego, aparatury do badania dyfrakcji promieni Roentgena, dyfrakcji elektronów itd.

Praca nowoczesnego chemika-organika nie ogranicza się obecnie do syntezy, popularnie i niesłusznie nazywanej pracą w probówce lub w kolbie, lecz musi być poparta pomiarami, które pozwalają szybciej i głębiej sięgnąć w istotę budowy chemicznej związków organicznych. Pomiary takie były dotychczas domeną działalności fizykochemików — obecnie stały się koniecznym narzędziem pracy organika i niezwykle cennym aparatem pomocniczym w jego rękach.

Jest jeszcze inna dziedzina, w której stosowanie metod fizykochemicznych ma dla organika doniosłe znaczenie. Jak wiadomo, należyte rozdzielanie substancji, ich oczyszczanie, izolowanie indywiduum chemicznego jest jednym z najtrudniejszych zadań pracy organika, szczególnie zajmującego się chemią produktów naturalnych. W pracy tej w obecnych czasach przychodzą z pomocą nowoczesne metody fizykochemiczne: udoskonalone metody destylacji, np. azeotropowej, której piękny rozwój zawdzięczamy obecnie W. Świątosławskiemu i jego świetnej szkole, metody destylacji molekularnej pozwalającej na wydzielanie substancji nie destylujących w zwykłych urządzeniach nawet w wysokiej próżni, metody rozdzielania mieszanin substancji drogą różnych sposobów chromatogra-

* Prof. dr, Kierownik Katedry Technologii Chemicznej Organicznej II Politechniki Warszawskiej, członek rzeczywisty Polskiej Akademii Nauk.

** Referat plenarny wygłoszony na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Warszawie.

ficznych — oto w kilku słowach te nowoczesne metody wydzielania i oczyszczania substancji, z których szeroko korzysta nowoczesny organik.

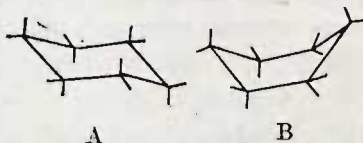
W referacie swoim ograniczę się tylko do omówienia niektórych metod fizykochemicznych stosowanych do wyjaśnienia budowy związków organicznych.

Bogaty arsenał metod, jakie są do dyspozycji organika i jakie wciąż jeszcze powstają, jest oczywiście wynikiem normalnej ewolucji, wynikiem postępu fizyki i chemii. Droga tego rozwoju była długa i urozmaicona.

Już genialny organik i fizykochemik w jednej osobie M. Berthelot prowadzi prace nad kinetyką chemiczną, a następnie publikuje w 1879 i 1897 r. swe klasyczne dzieła o mechanice chemicznej i termochemii, wiążąc dane termochemiczne głównie związków organicznych z zagadnieniami ich budowy. W naszych czasach Berthelot znajduje godnego następcę w osobie W. Świątosławskiego, który przez wiele lat od 1910 r. prowadził badania nad termochemią związków dwuazowych i na podstawie osiągniętych wyników wysunął teorię „deformowanego atomu azotu”, wyjaśniając tą drogą rozmaitą reaktywność różnych postaci związków dwuazowych.

Następnie w 1928 r. w swej *Termochemii* daje uogólnienie tej dziedziny organicznej fizykochemii, wprowadzając pojęcie „charakterystyki termochemicznej” wiązań między atomami i stwarzając nowe oryginalne ujęcie powiązania budowy związków organicznych z danymi termochemicznymi.

Dane termochemiczne i obliczenia termodynamiczne (oparte na III zasadzie termodynamiki) przyczyniły się ostatecznie do stworzenia podstaw, na których wyrosła tzw. analiza konformacyjna, omawiająca budowę przestrzenną pierścieni niearomatycznych (a więc niepłaskich) i położenia podstawników względem pierścienia. Mianowicie Aston (r. 1943) ustalił, że z dwóch możliwych postaci cykloheksanu, „krzesłowej” (A) i „siodłowej” (B) (wzór A i B), do przyjęcia jest tylko krzesłowa, gdyż

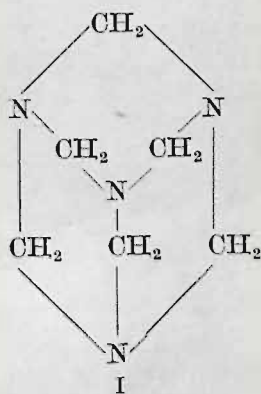


odpowiada układowi energetycznie najtrwalszemu. Niezależnie od niego Hassel (r. 1943) doszedł do identycznego wniosku w oparciu o badania dyfrakcji elektronów przez cykloheksan i jego monopodstawione pochodne.

Zatrzymamy się nieco na sprawie dyfrakcji promieni Roentgena i dyfrakcji elektronów.

DYFRAKCJA PROMIENI ROENTGENA I ELEKTRONÓW

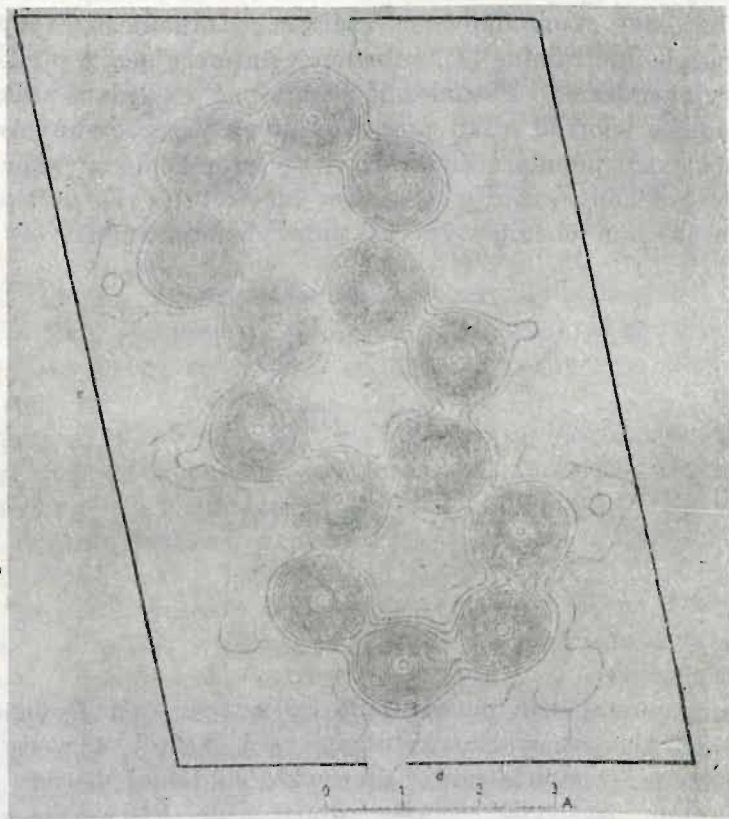
Od czasu wielkiego odkrycia dokonanego przez Lauego w 1912 r., że tzw. siatka krystaliczna utworzona z atomów działa na promienie Roentgena jak siatka dyfrakcyjna przestrzenna, przez wiele lat analiza rentgenograficzna ograniczała się do badania nieskomplikowanych soli nieorganicznych. Dopiero w 1923 r. Dickinson i Raymond zbadali po raz pierwszy bardziej skomplikowaną cząsteczkę organiczną. Wybór padł na heksametylenotetraminę (I), substancję interesującą z punktu widzenia budowy chemicznej i niezmiernie ważną pod względem praktycznym. W owym czasie spośród kilku proponowanych przez organiczków wzorów HMTA największą popularnością cieszył się wzór Dudena (wzór I), który został wyprowadzony przez tego autora już w 1895 r. i najlepiej odpowiadał własnościom chemicznym heksametylenotetraminy.



Analiza rentgenograficzna potwierdziła całkowicie wzór Dudena. Był to wielki triumf klasycznej chemii organicznej, której wywody znalazły potwierdzenie przez użycie nowej niezwykle subtelnej metody fizycznej. Następnie udało się zbadać związki aromatyczne. Pierwszym z nich był sześciometylobenzen zbadany w 1929 r. przez Lonsdale'a. Na rys. 1 podaje budowę antracenu wyprowadzoną z pomiarów dyfrakcji promieni Roentgena. Widać tu doskonałą zgodność danych tej analizy ze wzorem wyprowadzonym na podstawie samych tylko chemicznych własności substancji.

Zebranie ogromnego materiału doświadczalnego na temat dyfrakcji promieni Roentgena przez związki organiczne umożliwiło dokładne określenie długości wiązań międzyatomowych i kątów między wiązaniami atomowymi, dając organiczkom nową broń w ustalaniu budowy przestrzennej związków organicznych. W pracy codziennej organika uzewnętrznia się to w korzystaniu z precyzyjnych modeli atomowych, nieocenionych gdy mamy szybko wyjaśnić zagadnienia steryczne i ustalić budowę nie-

których związków. Dzięki modelom możemy np. odrzucić budowę przestrzennie niemożliwą i wybrać tę, która układa się w modelu. Przytoczę jedno z prostych zagadnień z zakresu przeszkód sterycznych, jakie udało się wyjaśnić z pomocą modeli atomowych, a następnie potwierdzić dyfrakcją promieni Roentgena: w o-dwunitrobenzenie model wykazuje,



Rys. 1

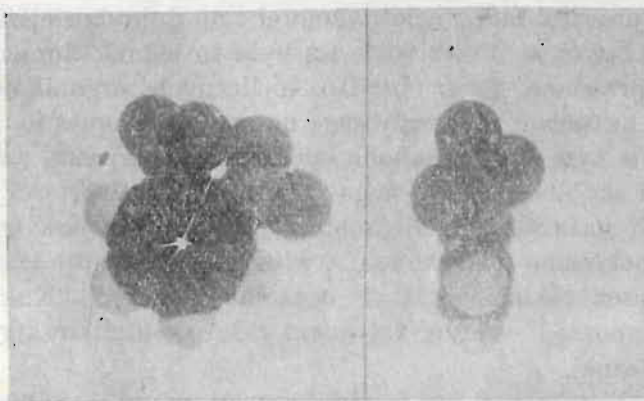
że tylko jedna grupa nitrowa może zająć położenie w płaszczyźnie pierścienia benzenowego, druga natomiast musi umiejscowić się poza płaszczyzną, pod pewnym kątem do niej (rys. 2). Fakt ten tłumaczy niektóre własności o-dwunitrobenzenu różniące go od izomerów m i p, w których grupy nitrowe leżą w jednej płaszczyźnie.

Znajomość odległości międzyatomowych i kątów między wiązaniami umożliwia wykonanie szeregu obliczeń przestrzennych, o czym będę mówił dalej.

Jednym z osiągnięć wpływających z dyfrakcji promieni Roentgena jest studiowanie i określanie istnienia tzw. wiązania wodorowego, mimo

że ustalenie położenia atomu wodoru jest bardzo trudne z powodu bardzo małej jego masy. Mianowicie, zostało ustalone, że trwałe wiązanie wodorowe może istnieć tylko tam, gdzie odległość między wodorem a atomem, z którym tworzy wiązanie „wodorowe” (niekowalentne), jest mniejsza niż 3 Å.

Zasadę proszkowej metody Debye'a i Scherrera stosowanej do badania dyfrakcji promieni Roentgena rozszerzono następnie na dyfrakcję wiązki elektronów. Metoda ta umożliwia badanie nie tylko ciał stałych, ale i gazów, i cieczy.



Rys. 2

Jednym z najciekawszych osiągnięć było udowodnienie na podstawie dyfrakcji elektronów, że monopodstawione cykloheksanu i jego pochodne mają kształt pierścienia krzesłowy, o czym już była mowa, z ekwatorialnym położeniem podstawnika.

Wielkie zasługi w stosowaniu metod fizykochemicznych w chemii organicznej położył na przełomie XIX i XX stulecia Arthur Hantzsch. Swą działalność naukową rozpoczął jako organiczek, wybijając się znalezieniem znanej metody syntezy pochodnych pirydyny, jednakże wkrótce w wyniku swych badań nad oksymami i związkami dwuazowymi doszedł do dobrze już znanego nam obecnie wniosku, że zwykłe wzory strukturalne chemii organicznej nie mogą wytłumaczyć budowy wszystkich połączeń organicznych. Ten wniosek doprowadza go do innej konkluzji, a mianowicie, że konieczne jest mocne oparcie się organiczków o pomiary fizykochemiczne. Zaczyna więc szeroko stosować metody elektrochemiczne (np. bada przewodnictwo elektryczne), a zastanawiając się nad przyczyną zmian barwy niektórych związków organicznych w czasie tworzenia przez nie soli, przez 12 lat bada widma absorpcji związków organicznych w ultrafiolecie i widzialnej części.

WIDMA ABSORPCJI W ULTRAFIOLECIE

Nie potrzebuje chyba podkreślać znaczenia, jakie zyskało sobie badanie widm absorpcji związków organicznych w rozwiązywaniu zagadnień struktury, kinetyki i analizy związków organicznych. Spektrografia absorpcyjna w ultrafiolecie i części widzialnej rozwinęła się szczególnie intensywnie w okresie między dwiema wojnami światowymi.

Jednym z pionierów analizy spektrograficznej w ultrafiolecie był Leon Marchlewski, który w latach 1925-1939 badał widma absorpcji cukrów, związków heterocyklicznych i polimerów. Badania Marchlewskiego nad widmami absorpcji cukrów były przez wiele lat jedynymi tego rodzaju pracami nad węglowodanami i do dnia dzisiejszego uważane są za prace klasyczne. Przez wiele lat była to jednak domena dość ekskluzywna, uprawiana przez bardzo nielicznych organiczków i dopiero około 1928 r. zwrócono większą uwagę na spektrofotometrię, dzięki temu, że udało się w tym czasie metodę spektrofotometryczną zastosować do wykrywania i szybkiego ilościowego wyznaczania zawartości witaminy A w produktach naturalnych. Następnie analiza widmowa karotenoidów, związków genetycznie związanych z witaminą A, prowadzona w latach 1930-1947 przez takich wielkich organiczków, jak R. Kuhn i Karrer, pomogła w uporządkowaniu tej niezwykle skomplikowanej dziedziny chemii organicznej.

Nie ulega wątpliwości, że szybki rozwój nauki o witaminach, jaki obserwujemy w trzecim dziesiątku lat bieżącego stulecia, zawdzięczamy w dużej mierze stosowaniu w tym czasie analizy widmowej.

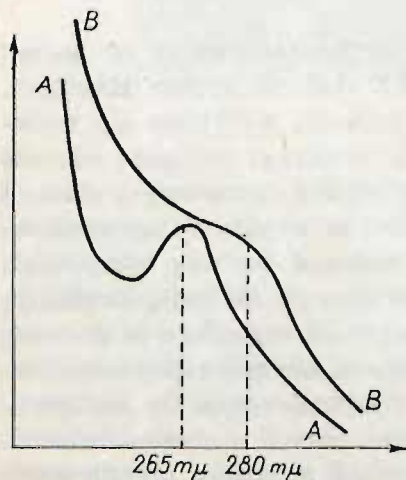
Byłoby trudno w krótkim wykładzie przedstawić szerzej zastosowania analizy widmowej w ultrafiolecie. Ograniczę się do zanotowania jednego

z nowszych spostrzeżeń, które wyszło z naszej pracowni.

Zbadanie widma absorpcji w ultrafiolecie szeregu nitrozwiązków alifatycznych i cyklicznych niearomatycznych wykazało, że związki te można podzielić na dwie grupy: A i B.

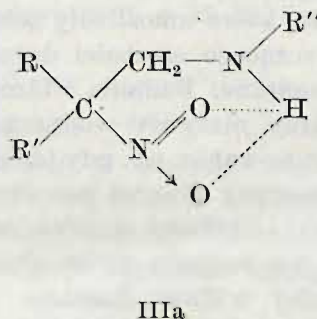
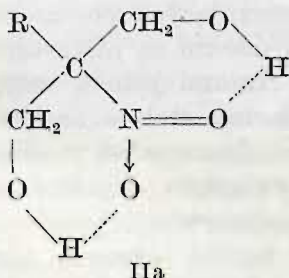
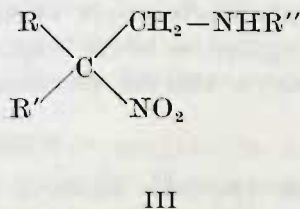
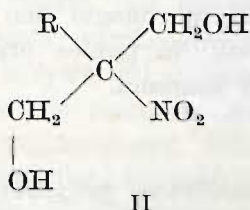
Związki A dają wyraźne maksimum około 260-270 m μ , charakterystyczne dla grupy nitrowej. Związki B nie dają maksimum, lecz tylko mniej lub więcej wyraźne przegięcie przesunięte w kierunku fal dłuższych 270-285 m μ (rys. 3).

Brak maksimum i przesunięcie (przesunięcie batochromowe) w tym



Rys. 3

drugim przypadku przypisałem w 1953 r. obecności wiązań wodorowych w nitroalkoholach typu (II), którym moglibyśmy przypisać budowę z wiązaniami wodorowymi (II a), albo w aminonitrozwiazkach (III), dla których wysunąłem budowę z wiązaniem wodorowym rozgałęzionym (III a):



We wszystkich tych przypadkach, gdy występuje maksimum grupy nitrowej, nie ma tego typu wiązań wodorowych. Są to związki, w których nie występują grupy —OH lub >NH bądź też związki, w których odległość między H i tlenami grupy NO_2 jest większa niż 3 Å.

W owym czasie w literaturze nie był przyjęty pogląd, że wiązanie wodorowe można wykryć na podstawie widma absorpcji w ultrafiolecie. Zazwyczaj wiązanie wodorowe wykrywano na podstawie badania widma absorpcji w podczerwieni. Pracę tę, popartą nowymi danymi doświadczalnymi o widmach absorpcji przeszło 50 związków, referowałem na sympozjum o wiązaniu wodorowym w Ljubljanie w 1957 r. Wówczas zagadnieniu wykrywania wiązania wodorowego na podstawie widma absorpcji w ultrafiolecie poświęcono specjalne posiedzenie z wieloma referatami.

Prócz tej metodycznej, powiedziałbym, nowości, praca ta pozwala na wysunięcie jeszcze jednego wniosku rzucającego nieco światła na istotę wiązania wodorowego.

Mianowicie, aby zamienić maksimum jednej grupy nitrowej w przełicie, potrzebne są 2 grupy OH , czyli 2 atomy wodoru, lub jedna grupa >NH , czyli wystarcza tutaj jeden atom wodoru. Z jednej strony mamy tutaj grupę nitrową, która jest akceptorem elektronów, z drugiej strony

grupy donorowe OH i >NH . Grupa OH jest słabszym, a grupa >NH silniejszym donorem. Stąd wynikałoby silniejsze oddziaływanie grupy >NH na grupę nitrową. Byłoby to dodatkowym dowodem, że wiązanie wodorowe ma głównie elektrostatyczny charakter.

Mimo wielkiego znaczenia jakie badanie widma absorpcji w ultra-fioletcie miało dla rozwoju chemii organicznej, nie mogło ono wnikać w sposób ogólny w istotę wiązań chemicznych. Na pomoc przyszły tu inne metody, z których pierwszą było widmo Ramana.

WIDMO RAMANA

Odkrycie zjawiska Ramana w 1928 r. umożliwiło badanie częstości drgań wiązań chemicznych i w latach 1930-1940 notujemy olbrzymią liczbę prac, które umożliwiły zebranie bogatego materiału eksperymentalnego dotyczącego częstości drgań charakteryzujących poszczególne wiązania chemiczne. Badania widma Ramana czasem są niezastąpione, np. gdy badamy roztwory wodne substancji, czasami jednak mają ograniczone zastosowanie, np. gdy idzie o gazy lub ciała stałe — zarejestrowanie widma absorpcji stwarza poważne trudności. Dlatego też w ostatnich latach punkt ciężkości analizy widmowej związków organicznych przesunął się ku badaniu widm absorpcji w podczerwieni.

Niemniej widmo Ramana pozostaje bardzo cennym narzędziem w rękach chemików, uzupełniając dane w podczerwieni. Nadto, podobnie jak badania w podczerwieni, pozwala obliczyć dane termodynamiczne związków ze wzorów fizyki teoretycznej, a mianowicie: energię swobodną, entropię, zawartość ciepła i ciepło właściwe.

WIDMA ABSORPCJI W PODCZERWIENI

Dziedzina ta rozwinęła się nadzwyczajnie w czasie II wojny światowej. Do 1940 r. badano w podczerwieni przeważnie nieduże cząsteczki w fazie gazowej, np. wodę, amoniak, metan, chlorek metylu. W czasie II wojny światowej, szczególnie w Anglii, rozwinięto technikę badania związków organicznych w podczerwieni dla celów praktycznych, np. opracowano tą drogą szybkie metody analizy takiego ważnego artykułu jak benzyna lotnicza. Zwykle metody analizy trwające kilka lub kilkanaście godzin udało się w ten sposób zastąpić analizą trwającą kilkanaście minut. Największe zasługi położył tutaj H. W. Thompson i G. B. B. M. Sutherland.

Obecnie, dzięki olbrzyimemu postępowi w aparaturze, udoskonalonemu przez zastosowanie automatycznej rejestracji, badanie widma absorpcji w podczerwieni stało się jedną z najpopularniejszych metod badań w rękach chemików-organików.

Przytoczę kilka przykładów zastosowania tej metody.

Wróć do wiązania wodorowego. Zostało stwierdzone, że grupa OH daje ostre i bardzo intensywne pasmo o częstości około 3600 cm^{-1} . Jeżeli jest wiązana wiązaniem wodorowym, ulega przesunięciu ku mniejszym częstościom, od 3500 do 2500 cm^{-1} . Im silniejsze jest to wiązanie, tym mniejsza jest częstość pasma. Również kształt krzywej absorpcji się zmienia: zamiast ostrego wąskiego maksimum o dużej intensywności, mamy krzywą wskazującą słabą absorpcję, ale bardzo szeroką, charakteryzującą się pasmem „rozmytym” (rys. 4).

W przytoczonym przeze mnie poprzednio przykładzie wiązania wodorowego udało się stwierdzić obecność grupy O—H związanej wiązaniem wodorowym. Nadto zostało stwierdzone, że grupa NO_2 ma wówczas częstość zmniejszoną: dla drgań asymetrycznych o $12\text{--}24\text{ cm}^{-1}$, dla symetrycznych o $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$.

W ten sposób uzyskaliśmy dodatkowy dowód istnienia wiązania wodorowego między grupą nitrową a grupą —OH (lub >NH).

Z wielu zastosowań spektrofotometrii w podezrzeniu wspomnę o możliwości różnicowania izomerów, w tej liczbie ustalenie położenia podstawników orto, meta i para, badanie polimerów i śledzenie polimeryzacji addycyjnej, w czasie której następuje zanikanie wiązań podwójnych itd.

Jednym z ostatnich osiągnięć jest powiązanie z widmami w podezrzeniu tzw. stałej Hammeta σ w równaniu:

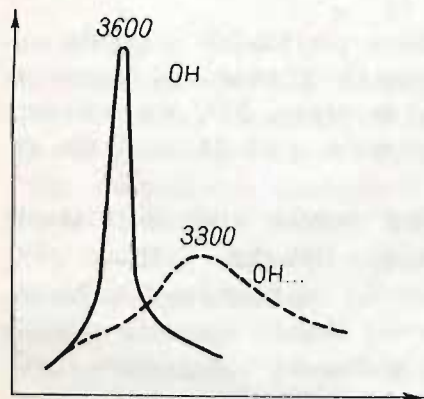
$$\sigma = \frac{1}{\varrho} \cdot \log \frac{K}{K_0},$$

gdzie σ — „stała podstawienia” oznaczająca miarę zdolności podstawnika zmiany zagęszczenia elektronów w ośrodku reaktywnym, ϱ — stała reakcji charakteryzująca zmianę równowagi pod wpływem zmiany zagęszczenia elektronów, K — stała równowagi danego podstawnika, K_0 — stała równowagi niepodstawionego związku.

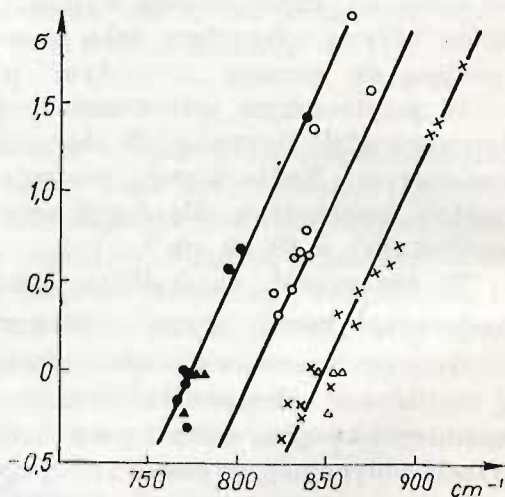
Okazuje się, na podstawie prac szeregu autorów, które zapoczątkował Flett w 1948 r., że częstość drgań w podezrzeniu różnych grup funkcyjnych jest proporcjonalna do wartości σ .

Bellamy (1958 r.) przytacza, że częstość drgań wiązań aromatycznych C—H, wychodzących poza płaszczyznę pierścienia związków aromatycznych w podstawionych pochodnych benzenu, szczególnie 1,3 lub 1,3,5, albo 1,4, jest zależna liniowo od reaktywności związku (rys. 5). A więc wydaje się, że istnieje bezpośrednia zależność między częstością drgań podstawnika przy pierścieniu benzenowym a szybkością reakcji.

Z innych zastosowań podam dane, które uzyskali w naszej pracowni Hofman, Ostrowski i Witanowski. Mianowicie odnoszą się one do badań nad zwęglaniem celulozy i ligniny w wysokiej temperaturze. Badania te mogą mieć pewne znaczenie w poglądach na pochodzenie węgla kamiennego, który według Bergiusa pochodzi ze zwęglania celulozy, a według Fischera i Schradera — ze zwęglania ligniny.



Rys. 4



Rys. 5

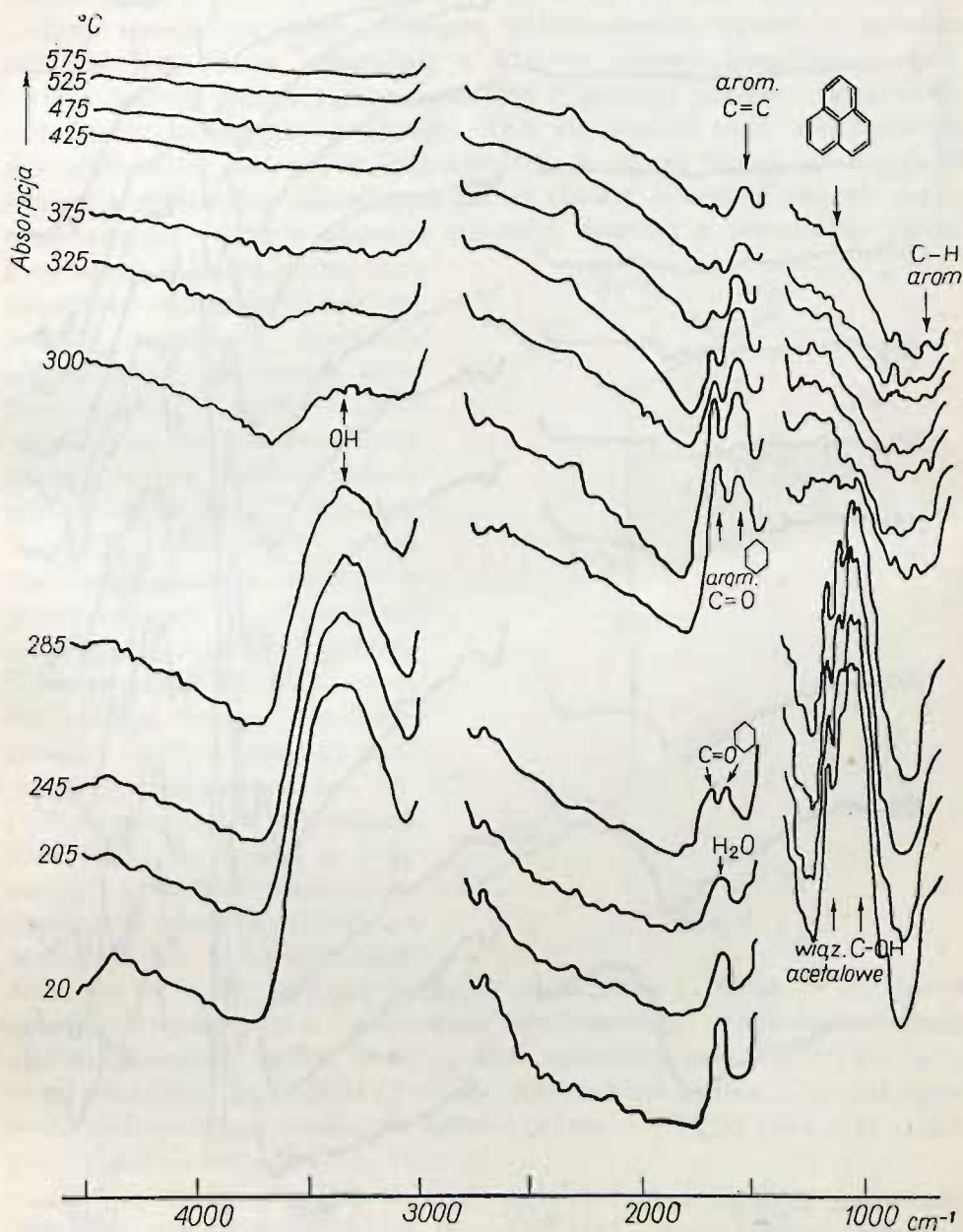
Produkty rozkładu termicznego celulozy w różnych temperaturach od 200 do 575° badaliśmy w spektrofotometrze dla podezerwieni. Badania te umożliwiły stwierdzenie, że powyżej 300° alifatyczna struktura celulozy zanika i zamienia się w strukturę aromatyczną o pierścieniach skondensowanych. Widoczne jest to wyraźnie na rys. 6.

Podobne wykresy daje rozkład ligniny, z tą różnicą, że tutaj przeskok jest mniej zaakcentowany, gdyż sama lignina zawiera pierścienie aromatyczne. Powyżej 350° zanika część alifatyczna struktury ligniny i powstają pierścienie aromatyczne skondensowane (rys. 7).

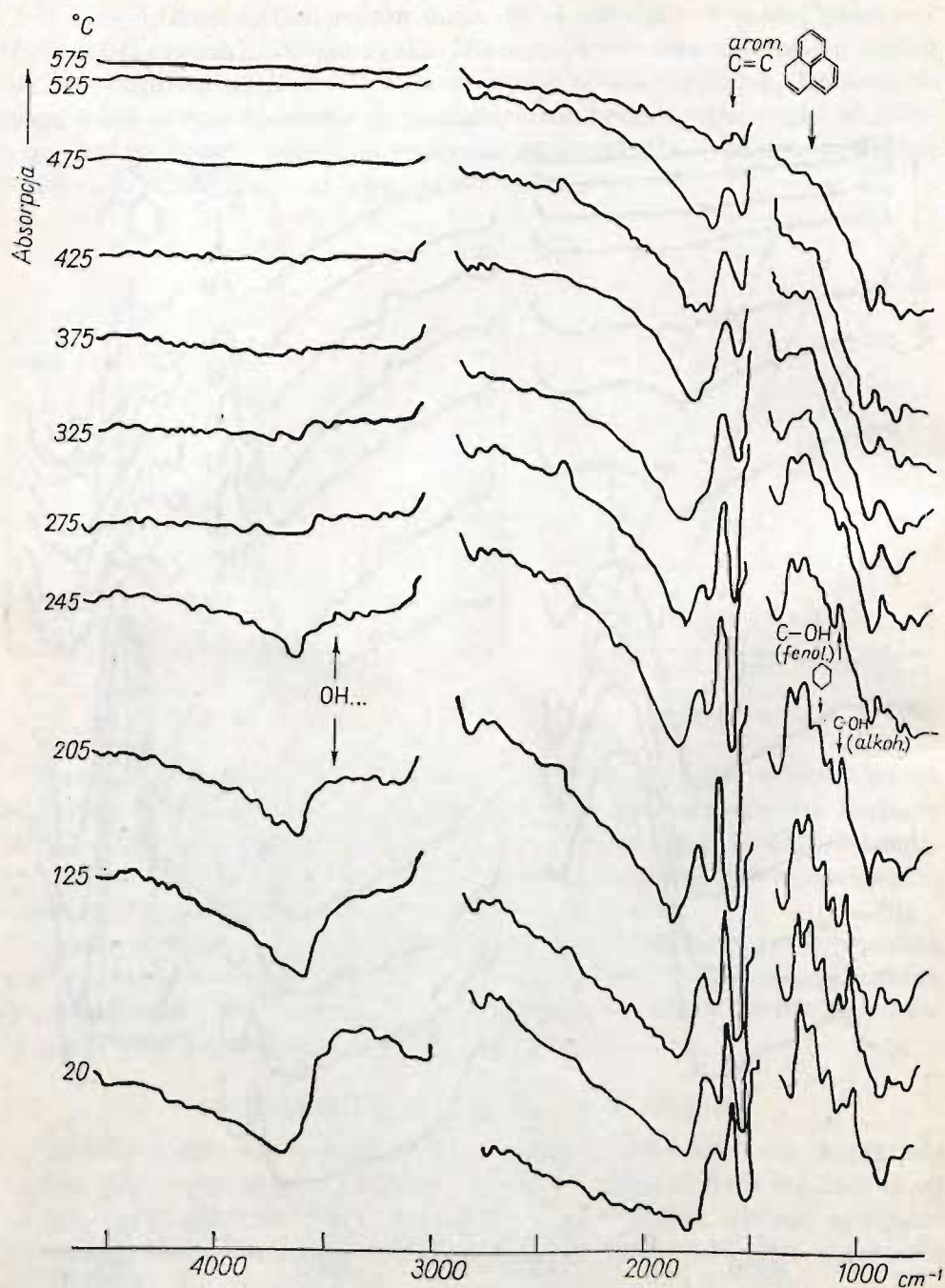
SPEKTROGRAFIA ZA POMOCĄ MIKROFAL

Analizę widmową w podezerwieni prowadzi się zazwyczaj w zakresie 1-15 μ , gdy pryzmat jest z chlorku sodu. Rzadziej stosuje się zakres od 15-50 μ , gdy pryzmat jest z bromku cezu. Wreszcie istnieją specjalne urządzenia do badania widm absorpcji promieniami odbitymi o zakresie 100-300 μ .

Możemy zasięg spektroskopii przenieść do fal jeszcze dłuższych. Wkraczamy wówczas w spektroskopię za pomocą fal radiowych długości 1-4 cm, stosowanych w technice radarowej, w tzw. spektroskopię mikro-



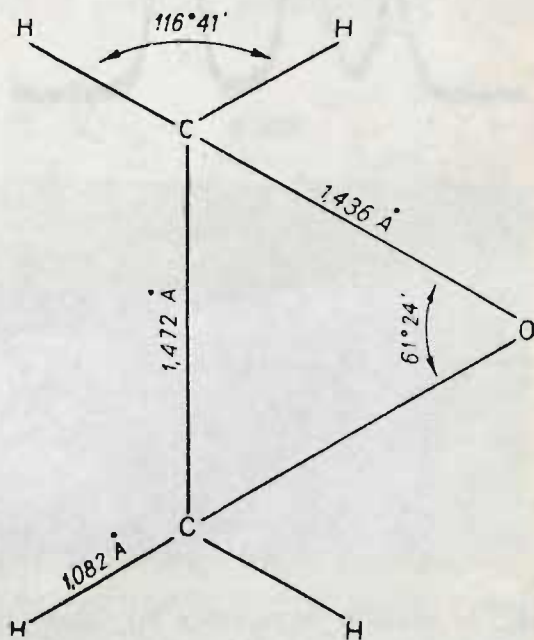
Rys. 6. Widma w podezwirwieni produktów termicznego rozkładu celulozy



Rys. 7. Widmo w podczerwieni produktów termicznego rozkładu ligniny

falową. Olbrzymi postęp techniki radarowej, jaki nastąpił w czasie II wojny światowej, został wykorzystany do analizy widmowej związków chemicznych.

Najważniejszym chyba rodzajem widma otrzymywanego w obszarze mikrofal jest widmo rotacyjne, w którym energia absorbowana podwyższa poziom energetyczny cząsteczki z jednego poziomu skwantowanego energii rotacyjnej do innego. Tym się właśnie różni spektroskopia mikrofalowa od badania w podezwierwieni, w której mamy do czynienia z energią wibracyjną nakładającą się na zmiany rotacji. Z danych eksperymentalnych widm w obszarze mikrofal możemy z równań mechaniki kwantowej obliczyć szereg parametrów odnoszących się do budowy cząsteczek. Staje się więc możliwe obliczenie długości wiązań i kątów walencyjnych, na razie dla substancji gazowych pod bardzo niskim ciśnieniem (0,001-0,1 mm Hg). Na przykład zostały tą drogą zbadane dokładnie halogenowe pochodne metanu, chlorek winylu, proste aldehydy i ketony. Dam przykład tlenku etylenu, dla którego Gwinn i współpracownicy (1951 r.) znaleźli dane przedstawione na rys. 8.

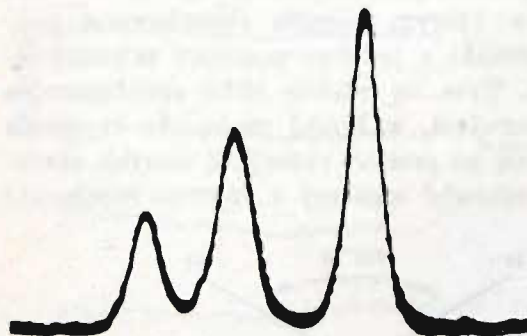


Rys. 8

Spektrografia w mikrofalach stosowana jest często w połączeniu z oddziaływaniem na substancję pola magnetycznego. Rozszerza to stosowanie spektroskopii w falach ultrakrótkich na ciała stałe i ciekłe. W ten sposób powstały metody tzw. rezonansu elektronowego paramagnetycznego (EPR) (Zawojski, ZSRR 1944 r.) albo rezonansu magnetycznego jądrowego (nuklearnego) (NMR) (Purcell i Bloch, USA 1946 r.), lub też jądrowego (nuklearnego) rezonansu kwadrupolowego (NQR) (Dehmelt i Krüger, Niemcy; Pound, USA 1950 r.).

Metody te opierają się na tym, że elektrony i niektóre jądra mają momenty magnetyczne, które mogą przyjąć szereg różnych orientacji określonych wartościami spinu. W oscylującym polu magnetycznym o określonej częstotliwości absorbeja energii zachodzi przez przeorientowanie (reorientowanie) momentów.

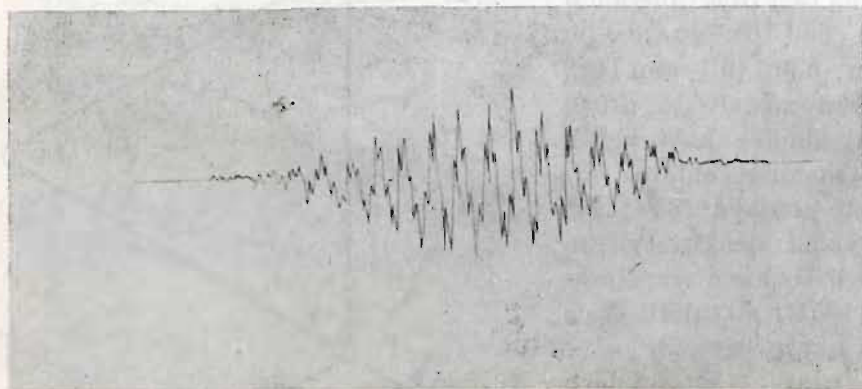
Przykładem zastosowania rezonansu magnetycznego jądrowego może być widmo alkoholu etylowego (rys. 9). Spostrzegamy tutaj 3 pasma o intensywności względnej 1:2:3, pochodzące z atomów wodoru trzech grup występujących w tym związku: OH, CH₂ i CH₃. Mamy tutaj niejako fotografię związku.



Rys. 9

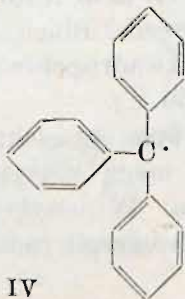
Jeśli idzie o rezonans elektronowy, to badano go głównie w cząsteczkach mających nieparzystą liczbę elektronów, tj. w jonach i wolnych rodnikach.

Na przykład bardzo interesujące było badanie rezonansu elektronowego trójfenyłometylu (IV) (Jarrett, 1954 r.). Okazuje



Rys. 10

się, że roztwór benzenowy tej substancji daje aż 72 maksima i minima (rys. 10). Świadczy to o tym, że wolny elektron nie pozostaje nieruchomo przy centralnym atomie węgla, lecz wędruje do pierścieni benzenowych i zatrzymuje się przy różnych atomach wodoru. Znaczyłoby to, że wolny elektron zajmuje molekularną orbitalę, utworzoną przez atomowe orbitale wszystkich atomów i rodnik.



IV

Jedną z nowoczesnych metod badania struktury związków chemicznych jest połączenie nuklearnego rezonansu kwadrupolowego z badaniem tzw. zjawiska Zeemana. Umożliwiło to Japończykom Morino, Chiba i Shimozawa (1959 r.) dokonanie analizy konformacyjnej związków z ciężkimi podstawnikami, jak np. chlor.

Oto zasada na której opiera się metoda: Jeżeli kryształ zawierający wiązanie C—Cl poddać działaniu pola magnetycznego, to pasmo nuklearnego momentu kwadrupolowego wywołane obecnością jądra Cl rozdziela się na kilka komponentów. Liczba komponentów zależy od kąta działania pola magnetycznego i znając zależność katową każdego komponentu linii można wyznaczyć kąt względnej orientacji poszczególnych wiązań C—Cl.

Rys. 11 podaje analizę sześciu pasm (A-F) widma nuklearnego momentu kwadrupolowego izomerów α i γ -heksachlorocykloheksanu (znanej substancji owadobójczej).

Brak czasu nie pozwala mówić jeszcze o innych, licznych metodach fizykochemicznych, stosowanych przez organicznych. Wspomnę tylko o popularnym i szeroko stosowanym — dzięki łatwości eksperymentowania —

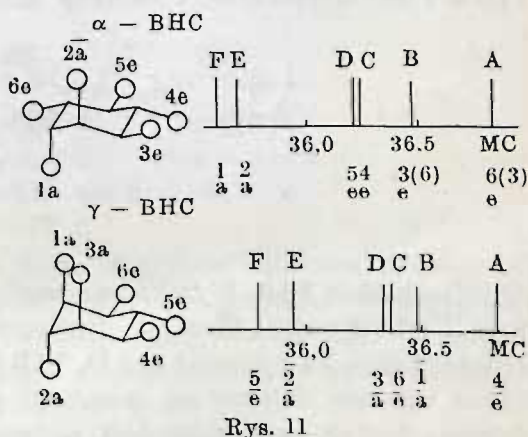
pomiarze współczynnika załamania światła, badaniu własności magnetycznych związków, badaniu napięcia powierzchniowego i obliczaniu tzw. parachory, przeróżnych pomiarach z zakresu kinetyki i mechanizmu reakcji chemicznych, szczególnie z zastosowaniem związków znaczonych izotopami.

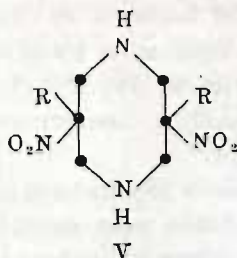
Są to metody bardzo cenne, ale na zakończenie zwrócę uwagę Państwa na jeszcze jedną metodę badań związków organicznych: pomiar i obliczenia tzw. momentów dipolowych, których definicję i teorię podał Debye w 1912 r.

Moment dipolowy określa się eksperymentalnie oraz może być obliczony z „geometrii” cząsteczki, gdy znane są długości wiązań i kąty między nimi. Porównanie danych obliczonych z eksperymentalnymi umożliwia sprawdzenie słuszności wzoru strukturalnego.

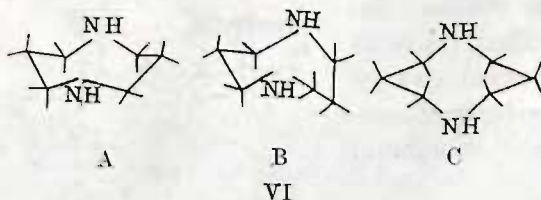
Podam przykłady analizy konformacyjnej za pomocą pomiaru i obliczenia momentów dipolowych.

W pracy z Kolińskim i Piotrowską (1958 r.) interesowaliśmy się budową przestrzenną związków o ogólnym wzorze V, tj. pochodnej diazacyklooktanu.

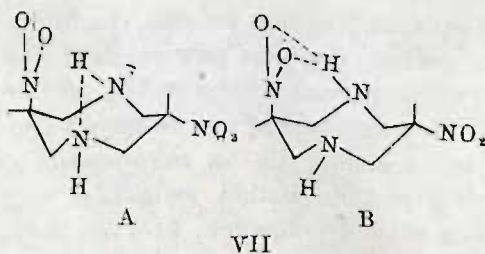




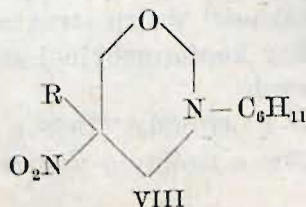
Spośród różnych kształtów pierścienia dokonaliśmy selekcji za pomocą modeli przestrzennych, znajdując, że możliwe są trzy kształty: VIA, VIB i VIC. Z pomiarów i obliczeń momentu dipolowego słuszny okazał



się tylko kształt VIA. Wynika to z wartości momentu dipolowego zmierzonego i obliczonego. Moment dipolowy zmierzony wynosił $\mu = 5,4$ D; obliczony dla: VIA $\mu = 5,4-6,0$ D, VIB $\mu = 3,0-3,6$ D, VIC $\mu = 1,9-3,5$ D (różne wartości zależne od orientacji podstawników). Ostateczna przestrzenna budowa związków jest podana we wzorach VIIA i VIIB.

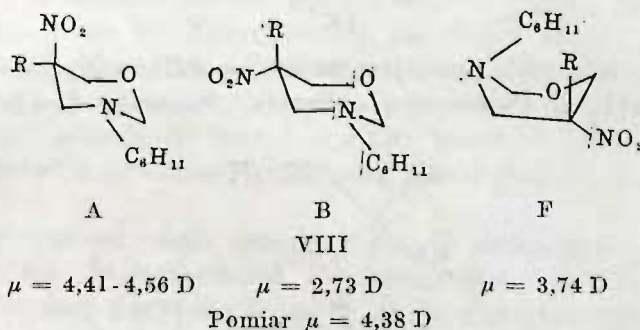


Innym przykładem jest praca Gürne (1959), która również wyszła z naszej pracowni, w której usiłowaliśmy ustalić konformację pochodnych 1,3-oksazyny (VIII).



Okazało się, że spośród możliwych słuszna jest jedynie budowa krześlowa VIIIA z grupą nitrową w położeniu aksjalnym, dla której wielkość μ została obliczona: $\mu = 4,37$ D. Wielkości eksperymentalne wynoszą: $\mu = 4,41$ - $4,56$ D.

Inne postacie, jak np. VIII B z grupą nitrową w położeniu ekwatorialnym lub postać VIII F o strukturze siodłowej, dają wartości niższe niż eksperymentalna.



Pomiar momentu dipolowego może służyć do ustalenia swobodnych lub hamowanych obrotów podstawników. Na przykład w przypadku orto podstawionych pochodnych benzenu mamy często duże odchylenia między wartościami μ obliczonymi a znalezionymi eksperymentalnie.

Tabela 1. Momenty dipolowe pochodnych benzenu

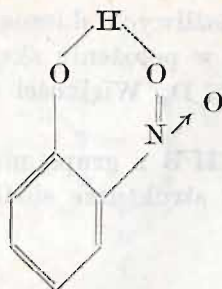
Związek	Moment dipolowy	
	obliczony	znaleziony
o-fenylodwuamina	2,73 D	1,44 D
m-fenylodwuamina	1,32 D	1,79 D
p-fenylodwuamina	1,39 D	1,53 D
o-chlorofenol	2,18 D	1,31 D
m-chlorofenol	2,21 D	2,10 D

Duże odchylenia znalezione dla orto pochodnych tłumaczy się hamowanymi obrotami wskutek przeszkód sterycznych.

Interesujący jest przykład o-nitrofenolu:

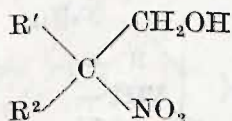
obliczone $\mu = 4,22$ D, znalezione $\mu = 3,10$ D.

Tak dużą różnicę można, moim zdaniem, wytłumaczyć wpływem wiązania wodorowego między NO_2 i OH (IX), którego obecność została stwierdzona innymi metodami.



IX

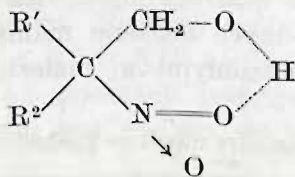
W jednej z ostatnich prac, jeszcze nie opublikowanych, Całus i Janowska zmierzili, a Piotrowska obliczyła, momenty dipolowe β -nitroalkoholi (X):



X

obliczone $\mu = 4,1$ D, znalezione $\mu = 3,35-3,50$ D.

Obniżenie momentu przypisujemy istnieniu wiązania wodorowego (XI):



XI

Uwzględniając to wiązanie można obliczyć wartość momentu dipolowego:

obliczone $\mu = 3,2$ D,

co jest dostatecznie zgodne z eksperymentem.

Kończąc swój wykład pragnę jeszcze dodać kilka słów ogólnych.

Chemia organiczna zeszłego stulecia opracowała szereg pięknych własnych metod, które służą do ustalania budowy związków organicznych. Doprowadziły one do rozkwitu chemii organicznej i wciąż są stosowane jako metody klasyczne.

Słuszność tych metod znalazła ostatnio potwierdzenie w metodach fizykochemicznych. Przykładem jest wspomniana budowa heksametylenotetraminy. Innym przykładem jest ustalenie metodami klasycznymi budowy penicyliny, z bardzo niezwykłym pierścieniem czteroczłonowym β -laktamu, która to budowa następnie została całkowicie potwierdzona analizą rentgenograficzną.

Nawet tak skomplikowane zagadnienia jak konformacja mogą być rozwiązane metodami klasycznymi. Wspomnę tu o pięknych pracach J. Suszki nad konformacją pochodnych cykloheksenu.

Metody fizykochemiczne mają tę zaletę, że w większości przypadków są szybkie lub względnie szybkie. Wzbogacając nasze możliwości, umożliwiają również wnikanie w takie zagadnienia, których klasyczne metody rozwiązać nie mogą.

Jesteśmy świadkami jak zaciera się różnica między chemią fizyczną a chemią organiczną lub nieorganiczną, jak od organika lub nieorganika wymaga się, żeby swobodnie operował wieloma działami chemii fizycznej, a przede wszystkim umiał stosować fizykochemiczne metody badań. Często organik pracuje w bardzo wąskiej tematyce, jednakże powinien umieć korzystać z szerokiego wachlarza metod fizycznych i fizykochemicznych.

Zakończę tym od czego zacząłem: rozwój nowoczesnej chemii organicznej jest nie do pomyślenia bez stosowania nowoczesnych metod pracy. Powinniśmy dążyć do tego, by nasze pracownie zostały jak najszerszej zaopatrzone w te nowoczesne narzędzia pracy, o których mówiłem i te, o których nie zdążyłem powiedzieć.

Rękopis przyjęto do druku 17. X. 1959