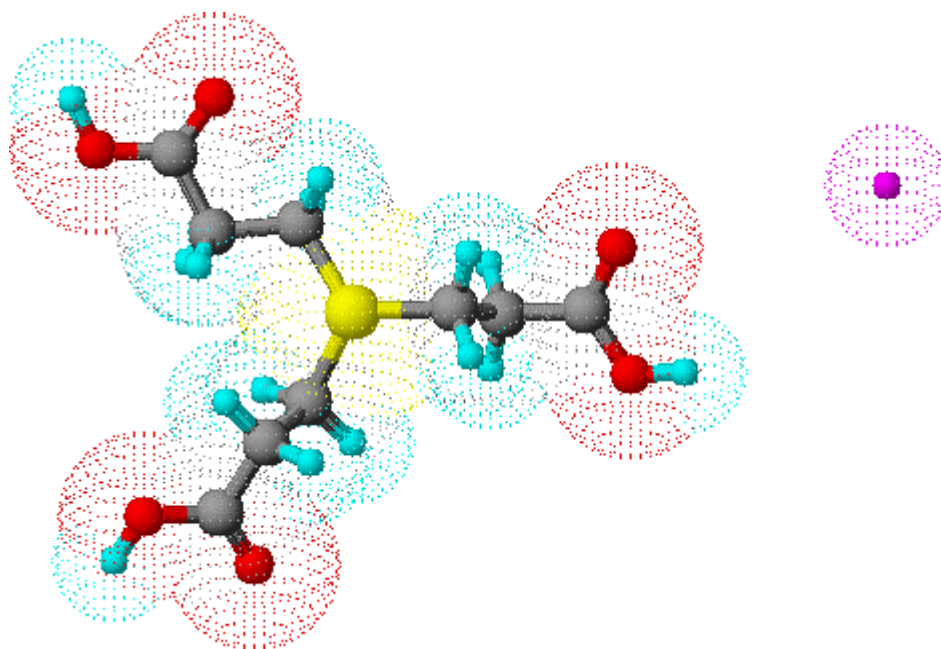


Syntese og analyse av noen
tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumsalter
 $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+[X]^-$



Forord

Dette arbeidet ble startet høsten 2000 og er utført ved Kjemisk institutt, Universitetet i Bergen. Jeg må først og fremst få takke veileder, Prof. Jon Songstad, for god praktisk og solid teoretisk hjelp. En stor takk for å ha holdt ut med mine mange mer eller mindre fornuftige påstander og gjetninger.

Jeg må også takke personalet ved Kjemisk Institutt for hjelp med små og store problemer. En særlig takk går til Dr. Karl W. Törnroos for opptak av røntgenkrystallografiske data.

Av medstudenter som fortjener takk, vil jeg fremheve Bjørn Inge Larsen for godt samarbeid og Ketil Djurhuus for mang en pause med kaffedriking.

Til slutt vil jeg gjerne takke mine foreldre og spesielt min kone Marianne for all mulig støtte gjennom studietiden.

Bergen 19 06 2003

Øystein Rantrud

Sammendrag

Følgende sulfoniumsalter er syntetisert; Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumklorid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Cl}^-$, Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$ og Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+[\text{NO}_3]^-$. Saltene er krystallinske, ikke-hygroskopiske og med relativt høye smeltepunkter.

Saltene er undersøkt i vandig løsning ved hjelp av NMR. Det er ikke mulig å skille saltene fra hverandre ved hjelp av NMR-spekteret.

IR-spektroskopiske undersøkelser viste derimot forskjeller i IR-spekteret av halogenidene og nitratet.

Røntgenkrystallografiske undersøkelser på bromidet og nitratet er derfor utført. Disse undersøkelsene viste til dels store forskjeller i strukturene av de to saltene. Bromidets enhetscelle inneholder to kationer og to anioner mens nitratets enhetscelle består av ett kation og ett anion. Hovedkreftene som holder bromidet stammer fra kontakter mellom kation og anion innad i enhetscellen. Nitratet holdes sammen av karboksylsyredimerisering mellom to kationer fra forskjellige enhetsceller i tillegg til hydrogenbindinger mellom kation og anion.

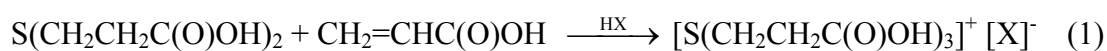
Innholdsfortegnelse

	side
<u>1. Innledning</u>	
1.1 Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium salter, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{X}^-$	1
1.2 Substituentkonstantene σ og σ^*	4
1.3 Reaktivitet av R_2S generelt og $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2$ spesielt	6
<u>2. Eksperimentelt</u>	
2.1 Syntese av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]\text{Br}$ og tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumklorid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]\text{Cl}$	9
2.1-1 Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]\text{Cl}$	9
2.1-2 Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]\text{Br}$	11
2.2 Syntese av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]\text{NO}_3$	13
2.3 Reagenser brukt i syntesene og analysene	14
2.4 IR - eksperimentelt	15
2.5 NMR - eksperimentelt	15
2.6 Forberedelser til røntgenkrystallografiske undersøkelser	15
<u>3. Teori / Metoder</u>	
3.1 Teori - generelt om IR	17
3.2 Teori - generelt om NMR	20
3.3 Teori - generelt om røntgenkrystallografi	21
3.4 Teori - hydrogenbindinger	23
<u>4. Resultater / Diskusjon</u>	
4.1 IR spektre	27
4.2 Resultater NMR	29
4.3 Resultater fra strukturbestemmelsene	32
<u>5. Referanser</u>	47
<u>6. Appendiks</u>	
6.1 IR spektre	49
6.2 NMR spektre (^1H)	51
6.3 NMR spektre (^{13}C)	53
6.4 Krystallografiske data for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$	55
6.5 Krystallografiske data for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium nitrat, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$	64

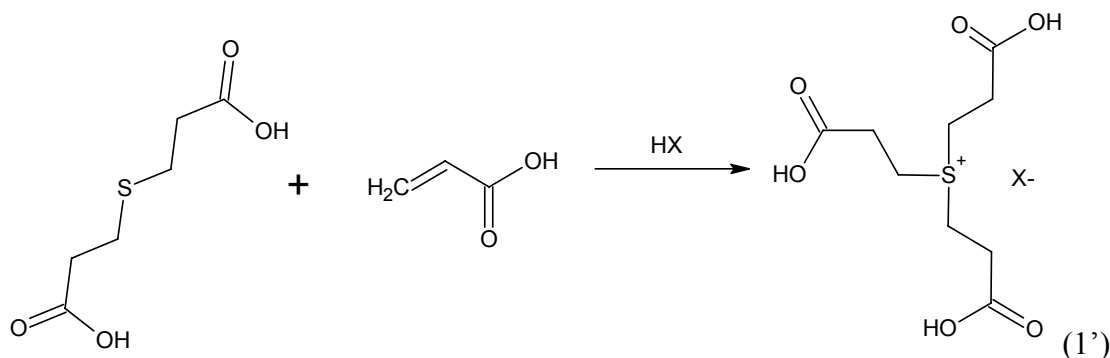
1. Innledning

1.1 Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium salter $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{X}^-$

Denne klassen av forbindelser synes å ha blitt diskutert bare en gang i litteraturen, av tyskerne Schöberl og Lange i 1957 [1]. Forbindelsene ble syntetisert i meget surt miljø, konsentrert HCl eller konsentrert HBr sammen med eddiksyre, ved addisjon av 3,3-tiodipropionsyre, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2$, til propensyre (akrylsyre), $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$.



X = Cl, Br



Saltene kan også syntetiseres fra en ekvivalent 3-tiopropionsyre, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, og to ekvivalenter propensyre, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$, fortsatt i en meget sur blanding av mineralsyre og eddiksyre [1]. Man antar at det primært dannes 3,3-tiodipropionsyre, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2$,

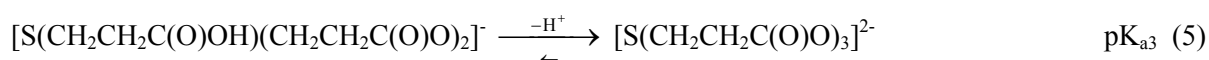
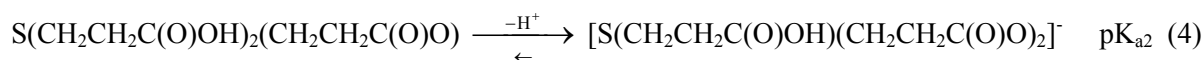


som så adderes til det andre mol av propensyre som vist i (1). Ved henstand i sterkt sur reaksjonsblanding krystalliserer forbindelsene ut. Som angitt i [1] er hittil kun kloridet og bromidet framstilt.

Saltene er fargeløse og krystallinske. De er ikke-hygroskopiske, stabile ved værelsestemperatur og renses ved krystallisasjon fra en etanol / eter blanding [1].

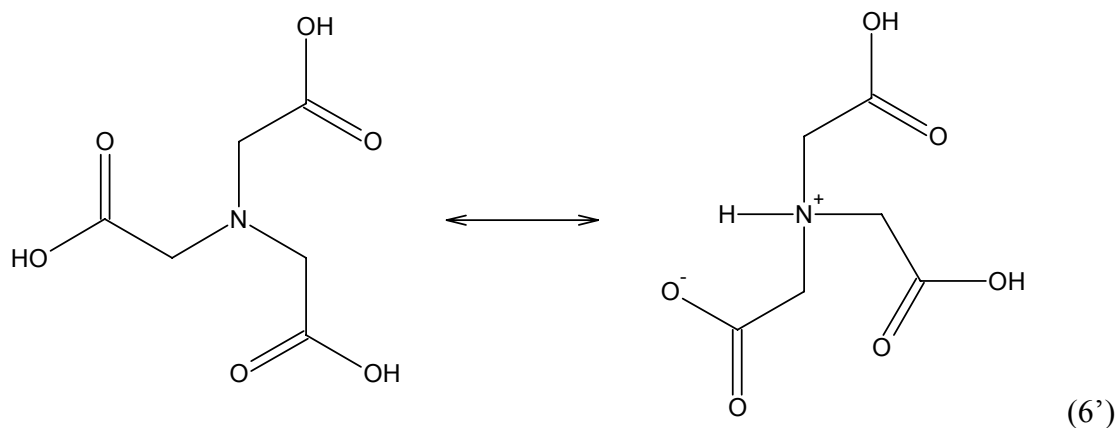
Forbindelsene er lettløselige i vann men dekomponerer ved oppvarming av den vandige løsningen. Ved dekomponeringen dannes 3,3-tiodipropionsyre, $S(CH_2CH_2C(O)OH)_2$, tilbake.

Kationene i de angitte sulfoniumsaltene kan i prinsippet betraktes som tre-basiske syrer, som dissosierer på følgende måte:



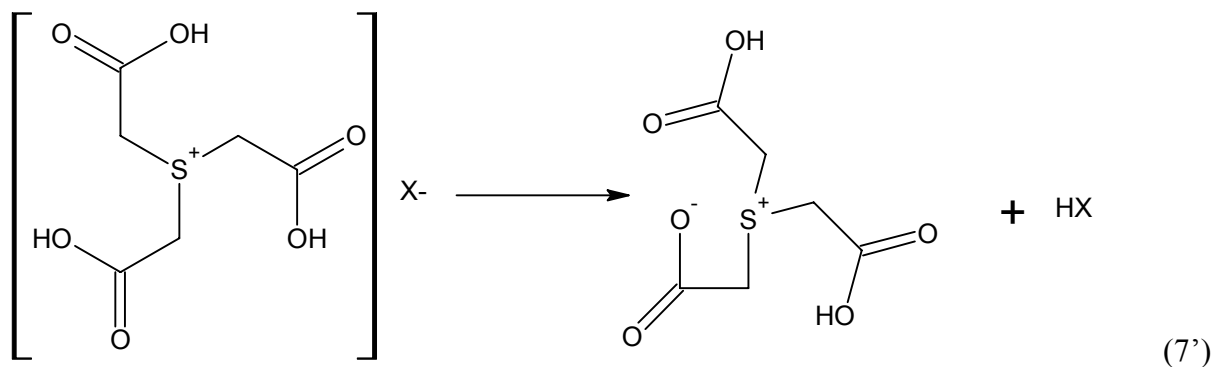
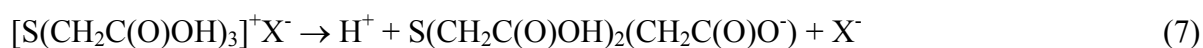
Det er ikke foretatt pK_a bestemmelser for likevektene som angitt i ligninger (3)-(5). Vi kan likevel anta med en viss sikkerhet at pK_{a1} for kationet $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+$ ligger i nærheten av pK_a for sterke syrer som saltsyre og salpetersyre. Sulfoniumsaltene $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3][X]$ er dermed svært mye sterkere syrer enn den korresponderende disyre bis(3-propionsyre), $(S(CH_2CH_2C(O)OH)_2)$. (pK_{a1} for $S(CH_2CH_2C(O)OH)_2 = 3,9$, $pK_{a2} = 4,67$) [2].

Kationene i disse saltene kan i prinsippet betraktes som analoger til nitrilotrieddiksyre, $(N(CH_2C(O)OH)_3)$, selv om denne foreligger som et betain i fast fase [3].



Nitrilotrieddiksyre har en rik kjemi som ligand i uorganiske komplekser [3,4,5].

$N(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3$ og $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+$ er isoelektroniske. En kan derfor anta at det også er muligheter for å bruke $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+$ som et ligand. Foreløpig foreligger det ingen slike komplekser. De korresponderende eddiksyrederivatene, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{X}^-$, er ikke kjent. Disse antas å være meget sterke syrer da kun det korresponderende betain, $\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-)$, lar seg isolere, selv i konsentrerte løsninger av HX (X = Cl og Br):



Illustrasjonen gir ikke et helt korrekt bilde da det foreligger $\text{O} \cdots \text{S}$ interaksjoner innad i molekylet (intramolekylært) og mellom to molekyler (intermolekylært) [6].

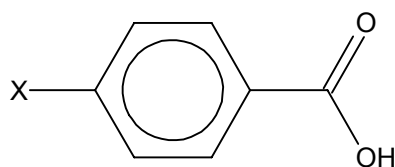
Deprotoneringen som angitt ved 7, skjer ikke med tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumsaltene, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{X}^-$. Disse trenger tilsats av en base for å danne betainer og forblir i syreform også etter oppløsning i vann. Trietylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, har vist seg å være en tilfredsstillende base [7]. Betainer av tris-(3-karbetoksypropyl) derivater, $[\text{X}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]$, med både S og Se som sentralatom er nylig karakterisert ved hjelp av røntgenkrystallografiske metoder [7,8].

Vi har i dette arbeidet undersøkt videre $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+[\text{X}]^-$, et arbeide som var initiert av den rike komplekskjemien til $\text{N}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3$. Forbindelsene er relativt lette å syntetisere som angitt av Schöberl [1], og syntesene gir godt utbytte. Det viste seg i praksis at det derimot var vanskelig å få god krystallvekst av det tidligere beskrevne kloridet og bromidet. Kun bromidet, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+[\text{Br}]^-$, gav tilfredsstillende krystaller for en røntgenkrystallografisk undersøkelse. Vi har derfor forsøkt andre stabile anioner, anioner fra

nødvendigvis sterke syrer. Vi fant nitraten, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+[\text{NO}_3]^-$, tilfredsstillende. Vi har derfor undersøkt spesielt dette saltet nærmere.

1.2 Substituentkonstantene σ og σ^*

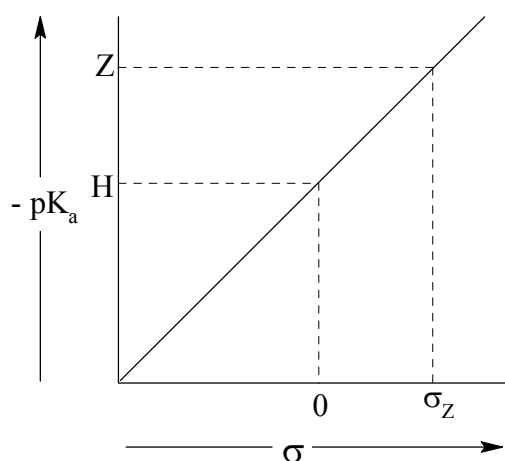
Effekten av substituenten på et reaktivitetssenter er blitt estimert ut fra flere forskjellige reaksjonstyper. En av de første som vurderte slike effekter var Hammett [9], som blant annet baserte seg på studier av effekten forskjellige substituenten hadde på syrestyrke (pK_a) av benzoesyrer, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}$ osv.



figur 1.2-1 4-Substituerte benzoesyrer, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{OH}$

Hammett definerte en substitusjonskonstant σ ved å benytte seg av pK_a -verdiene til 4-substituerte benzoesyrer (figur 1.2-1); 2- og 5-substituerte benzoesyrer gav ikke tilsvarende resultater pga steriske effekter.

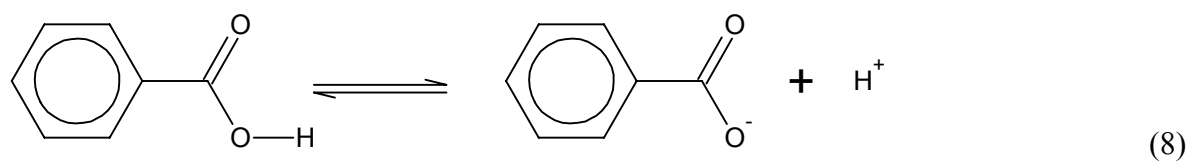
Hammett plottet pK_a -verdiene som vist nedenfor:



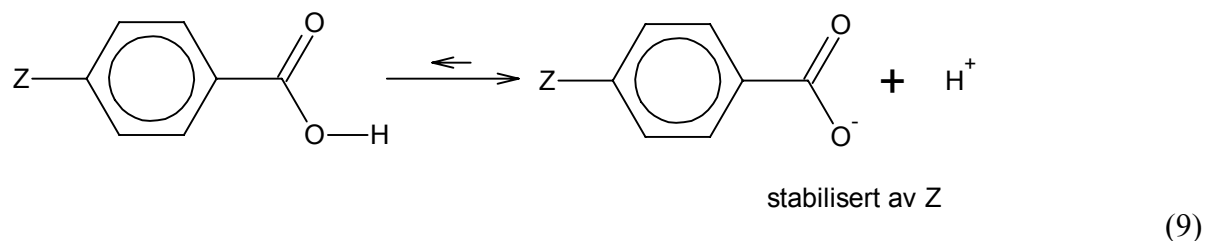
figur 1.2-2 Definisjonsplot for σ

Hammets substituentkonstant, σ , er satt til 0 for H og stigningstallet til den rette linjen er satt til 1 for pK_a -verdier i vann. σ verdien til en substituent viser hvilken effekt en aktuell substituent vil ha på pK_a verdien av benzosyre. Substituenten som minker pK_a -verdien til benzosyre, dvs elektrontiltrekkende substituenten som $-\text{CN}$, CF_3 , NO_2 osv, vil redusere ladningen på karboksylatgruppen dannet ved dissosiasjoner og dermed stabilisere anionet hvorved syrestyrken økes.

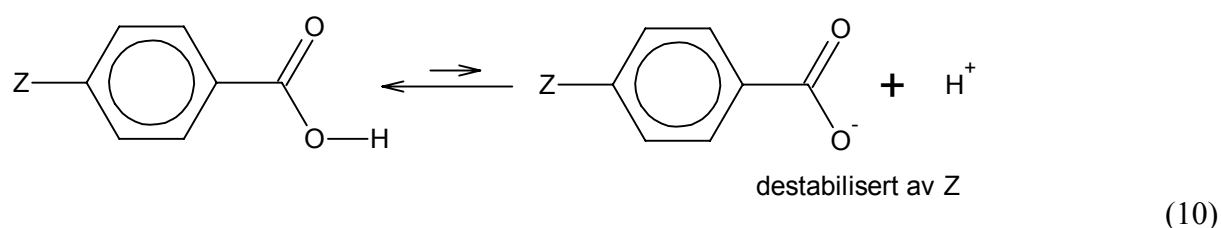
Benzosyre:



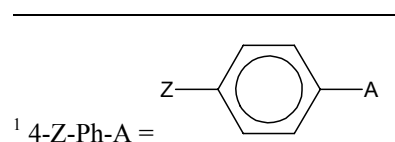
4-Substituert benzosyre hvor Z er elektrontiltrekkende substituenten:



4-Substituert benzosyre hvor Z er elektrondonerende substituenten:



For en reaksjon av en aromatisk forbindelse 4-Z-Ph-A¹ med en nukleofil, nuk, vil man få følgende transisjonstilstand, 4-Z-Ph-A¹⋯nuk, med en påfølgende økning av elektrontetthet på A. En elektrontiltrekkende substituent vil stabilisere denne transisjonstilstanden og øke



reaksjonshastigheten (ligning 9) og omvendt senke reaksjonshastigheten for en elektrofil reaksjon (ligning 10). Stigningskoeffisienten, ρ , er et mål for effekten av substituenten.

Tafts polare konstant σ^* [10] er den alifatiske analogen til Hammets substituentkonstant, σ . σ^* er definert på omtrent samme måte som σ , men i stedet for benzosyre er brukt substituerte eddiksyrer, $XCH_2C(O)OH$. Nullpunktet for σ^* er definert ved $CH_3CO(O)H$.

Såkalte transmisjonseffekter reduserer effekten av σ og σ^* , alt etter hvor langt borte substituenten er fra reaksjonssenteret. Typiske transmisjonskoeffisienter fører til at σ og σ^* minker med en tredel for hver CH_2 gruppe som ligger mellom substituent og reaksjonssenter.

1.3 Reaktivitet av R_2S generelt og $S(CH_2CH_2C(O)OH)_2$ spesielt

Generelt kan sulfoniumsalter, $R_3S^+ X^-$, syntetiseres fra sulfider, R_2S , og alkylhalogenider, RX , ved nukleofilt angrep av sulfidet på alkylhalogenidet :



Reaksjonen som vist i ligning 11 forløper i utgangspunktet ganske sakte da sulfider er relativt svake nukleofiler ovenfor RX . Nukleofilisitetskonstantene ovenfor CH_3I i metanol er tilnærmet som for Br^- (5,79); $(CH_2)_4S$ (5,66), $(C_2H_5)_2S$ (5,34), $(CH_3)_2S$ (5,54) og $(CH_2)_5S$ (5,42) [11]. Selv om disse verdiene er målt i metanol kan en overføre slike verdier målt i metanol til vandige løsninger i det man antar en grad av likhet i solvatiseringen av nukleofiler, særlig uladete nukleofiler, i de to protiske oppløsningsmidlene.

En kan i utgangspunktet ikke regne med nevneverdige utbytter av reaksjoner som vist i ligning 11, fordi såpass like nukleofilisitetskonstanter på høyre og venstre side av en reaksjon medfører at en likevekt vil oppstå. Siden nukleofilisiteten av Br^- overfor R_3S^+ , k_b , vil være av samme størrelsesorden som nukleofilisiteten av R_2S overfor RBr , k_f , blir likevektskonstanten K , (k_f/k_b), tilnærmet lik 1. I reaksjonsblandingen får vi derfor en likevekt hvor frigjort Br^- vil angripe det dannede sulfoniumsalt, som vist i ligning 12.

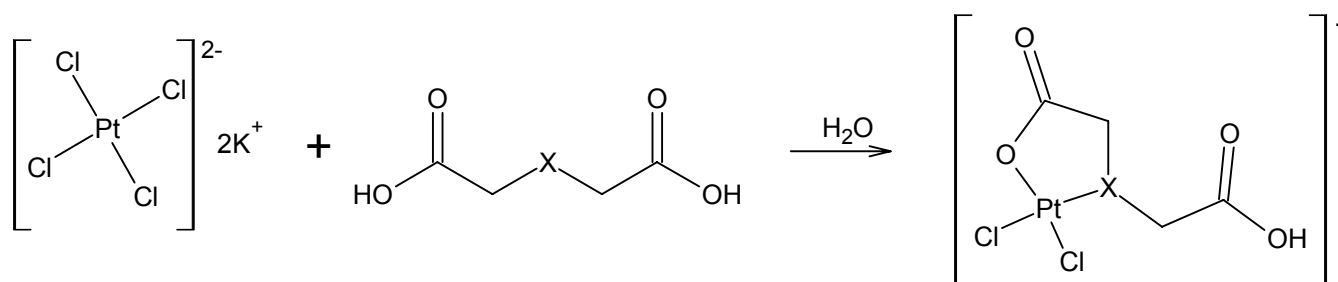


Utbyttet av det ønskede produkt, $R_3S^+Br^-$, vil derfor bli begrenset.

tabell 1.3-1 σ^* -verdier for noen substituenten [12]

Substituent	σ^* -verdi	Substituent	σ^* -verdi	Substituent	σ^* -verdi
t-C ₄ H ₉	-0,300	(C ₆ H ₅) ₂ CH	0,405	ClCH ₂	1,050
n-C ₄ H ₉	-0,130	H	0,490	CH ₂ C(O)OH	1,050
C ₂ H ₅	-0,100	C ₆ H ₅	0,600	Cl ₂ CH	1,940
CH ₃	0,000 ²	ICH ₂	0,850	Cl ₃ C	2,65
C ₆ H ₅ CH ₂	0,215	BrCH ₂	1,000		

I tabell 1.3-1 er samlet σ^* -verdier for noen vanlige substituenten. Man ser at σ^* -verdien for en CH₂C(O)OH gruppe er meget høy, 1,05. For tiodieddiksyre, som har to CH₂C(O)OH grupper, blir σ^* dermed 2,10. S(CH₂C(O)OH)₂ vil derfor være en svak nukleofil, noe som er dokumentert ovenfor både alifatisk karbon [13] og sulfinyl svovel [14]. Tiodieddiksyre, S(CH₂C(O)OH)₂ er kjent for bare å lage spor av S-alkylerte produkter etter lange reaksjonstider, selv ved bruk av BrCH₂C(O)OH i stedet for ClCH₂C(O)OH [1]. Den dårlige nukleofilisiteten av S(CH₂C(O)OH)₂ er ytterligere demonstrert ved forsøk på å alkylere denne forbindelsen ved CH₃I i CD₃OD. Ingen spor av jodidet av [CH₃S(CH₂C(O)OH)₂]⁺ eller noen andre S-alkylerte produkter kunne påvises, bare de deutererte mono- og dimetylestrene ble sakte produsert, antagelig ved syrekatalysert esterifisering av disyren [6]. Det må likevel påpekes at S(CH₂C(O)OH)₂ er høyst reaktiv ovenfor [Pd(OH₂)₄]²⁺ [15] og reagerer villig med PtCl₄²⁻ i vandig løsning [16]:



X = S, Se

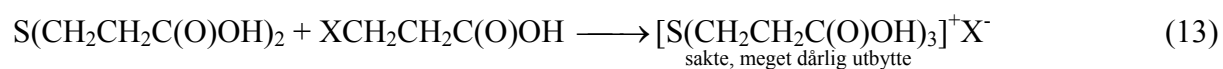
figur 1.3-1 Reaksjonen mellom dikaliumtetrakloroplatinat(II) og tio- og selenodieddiksyre [16]

Tiodieddiksyre, S(CH₂C(O)OH)₂, har som nevnt ovenfor, en σ^* verdi på 2,10.

Transmisjonseffekter medfører at tiodipropionsyre, S(CH₂CH₂C(O)OH)₂, får en σ^* verdi på 0,63. Tiodipropionsyre burde derfor i utgangspunktet være mer egnet til nukleofilt angrep enn tiodieddiksyre, selv om σ^* gir en merkbart reduserende effekt på nukleofilisiteten

² definisjonspunkt

sammenlignet med f eks. $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Steriske effekter vil videre redusere reaktiviteten av $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2$ ved at $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ gruppene skjerner svovelatomet. En generell reaksjon som i ligning 12 som involverer tiodipropionsyre, vist i ligning 13 vil derfor gå svært sakte i tillegg til å gi lavt utbytte.



Ved syntesen av tittelforbindelsene benyttet man seg derfor ikke av nukleofilt angrep på RX som angitt i ligning 13, men ved addisjon til en dobbeltbinding i svært sur oppløsning (ligning 1 i kapittel 1.1). Det lages antagelig et intermediat karbenium-type ion fra $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, tilsvarende det som dannes ved HX eliminasjon fra $\text{XCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (ligning 14).



Karbeniumionet virker deretter som elektrofil over $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2$. Reaksjonen ble funnet å forløpe ganske raskt og med akseptabelt utbytte av produkt [1].

2. Eksperimentelt

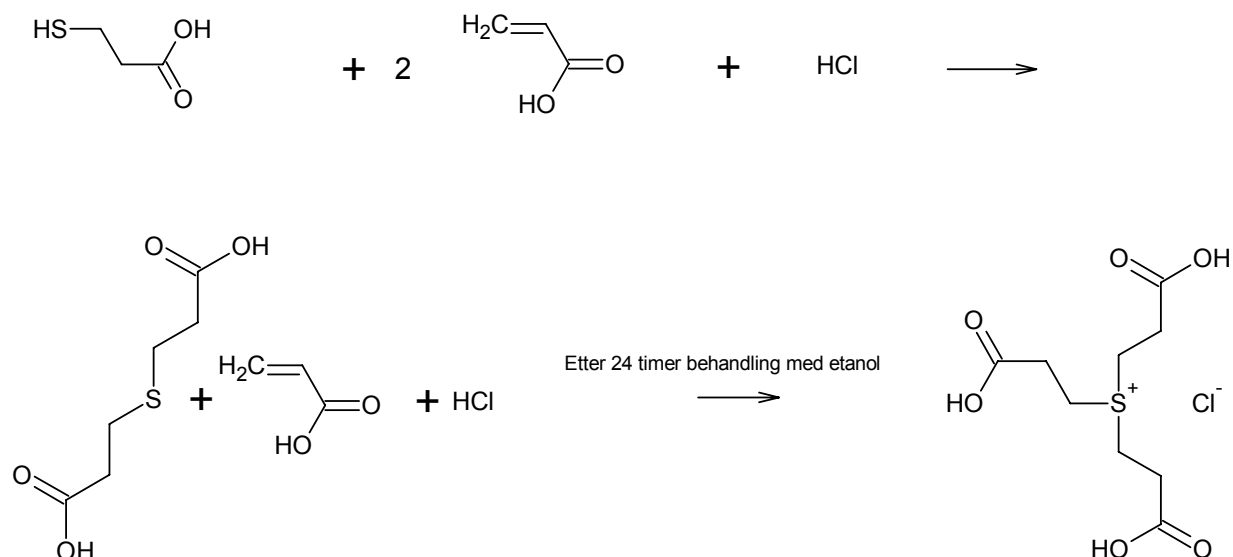
2.1 Syntese av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid, $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]Br$, og tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid, $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]Cl$

Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid, $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]Br$, og tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid, $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]Cl$, ble syntetisert som beskrevet av Schöberl og Lange. [1] De beskrev to synteseveier og begge disse to ble utprøvd for å se hvilken som var mest effektiv. Syntesene er identiske for kloridet og bromidet, eneste forskjell er at for kloridets del benyttes HCl mens for bromidet benyttes HBr. I originaloppskriftene ble HCl og HBr i gassform benyttet; her ble i stedet anvendt konsentrert HCl (37 %) og HBr (50 %).

2.1-1 Syntese av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]Cl$

Metode 1: Utgangspunkt i 3-tiopropionsyre og propensyre

En ekvivalent (4,0 g, 0,037 mol) 3-tiopropionsyre, $HSCH_2CH_2C(O)OH$, og tre ekvivalenter (8,0 g, 0,111 mol) propensyre, $CH_2=CHC(O)OH$, ble løst i 13 ml av en blanding (50/50 %) av konsentrert saltsyre HCl og 2-N eddiksyre, $CH_3C(O)OH$. Reaksjonen ble utført med en ekvivalent av propensyre i overskudd, støkiometrien tilsier 1 del 3-tiopropionsyre og to deler propensyre. Temperaturen ble holdt ved 0° C under blandingen av forbindelsene. Etter henstand i ett døgn ved romtemperatur ble løsningen behandlet med 15 ml kald etanol i 24 timer hvorved produktet, tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid, $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]Cl$, falt ut. Smeltepunkt 163° C. Utbytte etter rekrystallisering fra metanol/eter var 6,5 g, 61 %.

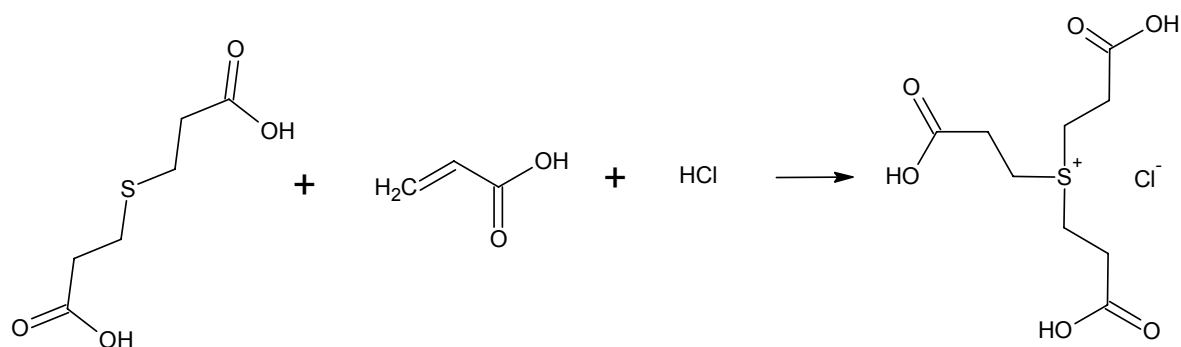


figur 2.1-1 Syntesevei 1 for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid, med utgangspunkt i 3-tiopropionsyre.

Metode 2: Utgangspunkt i tiodipropionsyre og propensyre

En ekvivalent (10,0 g, 0,056 mol) tiodipropionsyre, $S(CH_2CH_2C(O)OH)_2$, og 1,2 ekvivalenter (5,0 g, 0,069 mol) propensyre, $CH_2=CHC(O)OH$, ble blandet med 6 ml konsentrert HCl. Også her ble anvendt et overskudd av propensyre; forholdet mellom tiodipropionsyre og propensyre er 1:1,2. Reaksjonsvarmen førte til at tiodipropionsyren løste seg og etter hvert krystalliserte tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid, $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]Cl$, ut. Forbindelsen ble vasket med iskald etanol for å fjerne rester av saltsyre og reagenser.

Utbytte etter krystallisering fra metanol/eter var 6,2 g, 37,5 %.



figur 2.1-2 Syntesevei 2 for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid, med utgangspunkt i tiodipropionsyre

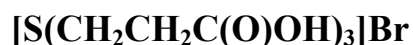
Smeltepunkt 163° C

Molvekt: 286,73 g/mol

Fargeløse krystaller

Stabil ved romtemperatur

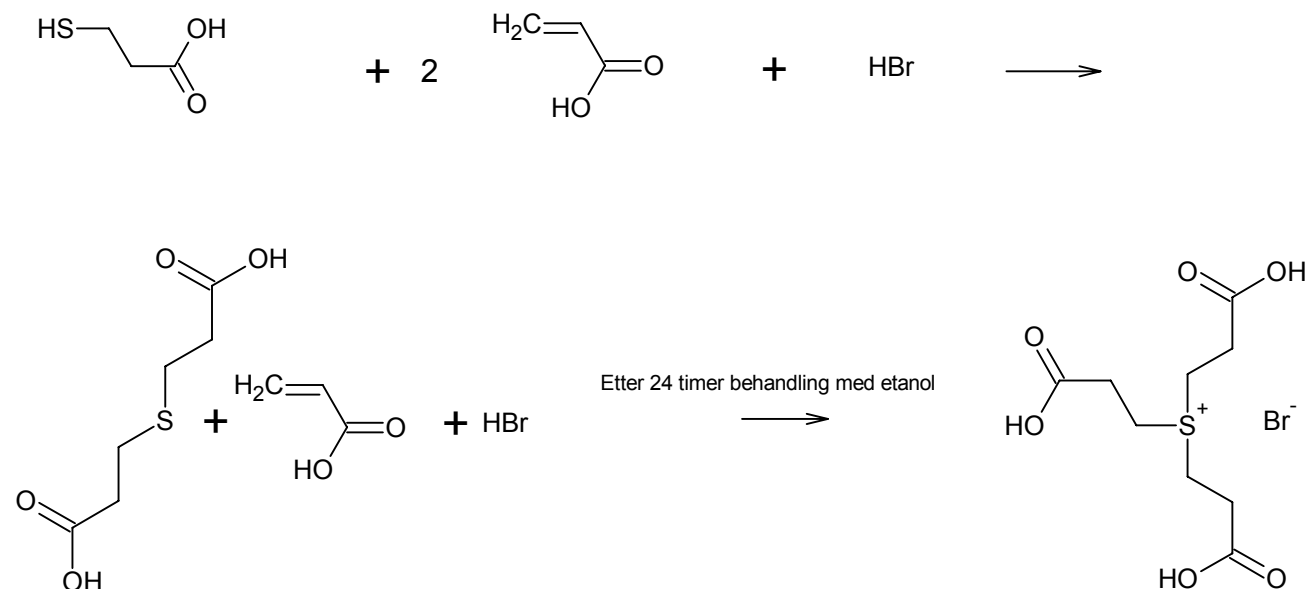
2.1-2 Syntese av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid



Metode 1: Utgangspunkt i 3-tiopropionsyre og propensyre

En ekvivalent (4,0 g, 0,037 mol) 3-tiopropionsyre, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, og tre deler (8,0 g, 0,111 mol) propensyre, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OH}$, ble løst i 13 ml av en blanding av konsentrert HBr og 2-N eddiksyre, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Syntesen for øvrig ble utført på samme måte som for kloridet. Smeltepunkt 151° C.

Utbytte etter rekrystallisering fra metanol/eter var 8,8 g, 72 %

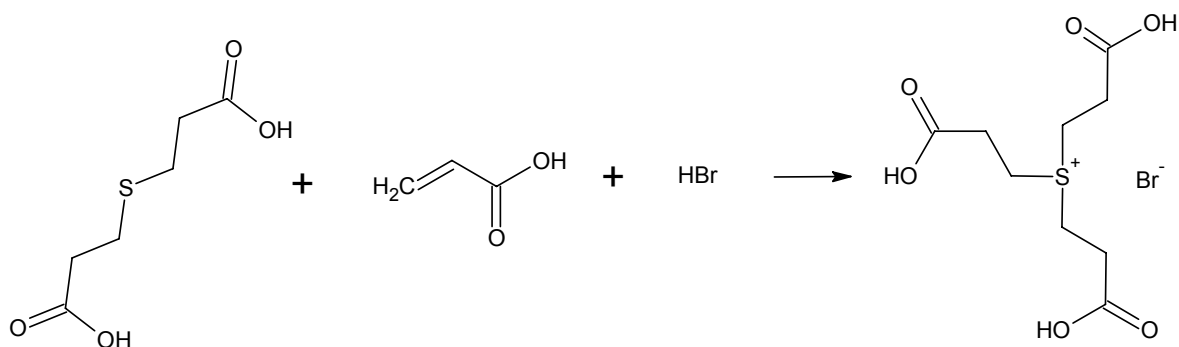


figur 2.1-3 Syntesevei 1 for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid med utgangspunkt i 3-tiopropionsyre

Metode 2: Utgangspunkt i tiodipropionsyre og propensyre

En ekvivalent (10,0 g, 0,056 mol) tiodipropionsyre, $S(CH_2CH_2C(O)OH)_2$, og 1,2 ekvivalenter (5,0 g, 0,069 mol) propensyre, $CH_2=CHC(O)OH$, ble blandet i 13 ml konsentrert HBr. Også her ble brukt et overskudd av propensyre. Syntesen foregikk som for det korresponderende kloridet.

Utbytte etter rekrystallisering fra metanol/eter var 9,5 g, 50 %



figur 2.1-4 Syntesevei 2 tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid med utgangspunkt i tiodipropionsyre

Smeltepunkt 151° C

Molvekt: 331,18 g/mol

Fargeløse krystaller

Stabil ved romtemperatur

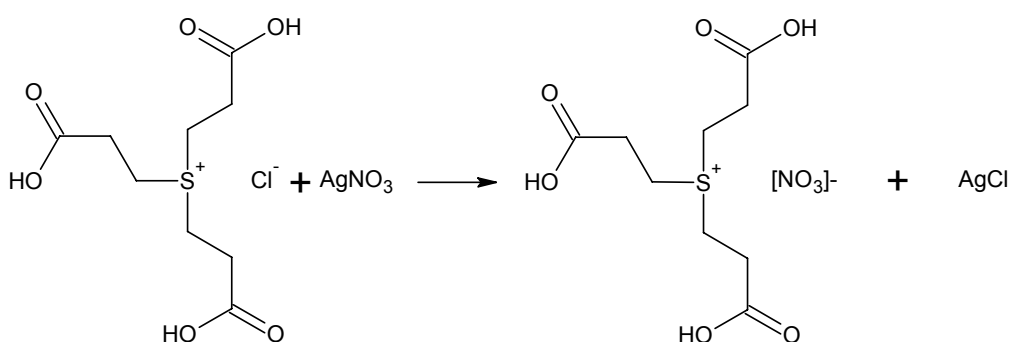
Det er verdt å merke seg at syntesevei nr 1, med utgangspunkt i 3-tiopropionsyre, gav høyest utbytte av både kloridet og bromidet. I praksis anbefales det derimot å benytte syntesevei 2, med utgangspunkt i tiodipropionsyre, da denne er luktfri og syntesen er enklere å gjennomføre.

2.2 Syntese av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium nitrat [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺NO₃⁻

Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium nitrat, [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺NO₃⁻, ble forsøkt laget på samme måte som tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid og tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid, ved å bruke konsentrert salpetersyre HNO₃. Desverre gav ikke dette tilfredsstillende resultat da det var umulig å isolere noen produkter. Da sølvklorid er uløselig i vann ble forsøk utført med å bytte ut kloridionet med et nitration ved å tilsette en løsning av sølvnitrat til en vandig løsning av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid.



En del (1,0 g, 3,48·10⁻³ mol) tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid, [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺Cl⁻, ble løst i minimum mengde vann (3 ml) og blandet sammen med en vandig løsning av (0,59 g, 3,48·10⁻³ mol) sølvnitrat, AgNO₃. Løsningen ble blakket av sølvklorid, AgCl. Blandingen ble sentrifugert og AgCl filtrert fra.



figur 2.2-1 Syntese av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium nitrat

Vannet ble fjernet fra reaksjonsblandingen ved hjelp av rotavapor. Dette gav krystaller av $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]NO_3$ som ble tørket i oljevakuum. Disse ble så krystallisert fra en metanol/eter blanding hvorved tilfredsstillende krystaller for røntgenkrystallografiske undersøkelser ble oppnådd.

Utbytte etter krystallisering: 0,80 g, 73 %

Etter krystallisering viste nitraten ingen tegn til forurensing av verken sølvforbindelser eller kloridioner. Forbindelsen ble f. eks. ikke misfarget av sølv etter henstand i dagslys.

Smeltepunkt: Dekomposisjon ved 120°

Molvekt: 313,24 g/mol

Fargeløse krystaller

Stabil ved romtemperatur

2.3 Reagenser brukt i syntesene og analysene

Populærnavn	Formel	IUPAC navn	Merkevare/kvalitet
Hydrogenbromid	HBr	Hydrogenbromid	Baker 47-49 %
Saltsyre	HCl	Hydrogenklorid	Riedel-de Haën 37 %
Tungtvann	D ₂ O	Dideuteriummonoksid	Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	Metanol	Kebo Lab purum 99,5 %
Eddiksyre	CH ₃ C(O)OH	Etansyre	Riedel-de Haën 99,8 %
Akrylsyre	CH ₂ =CHC(O)OH	2-Propensyre	Aldrich 99 %
Propionsyre	CH ₃ CH ₂ C(O)OH	2- Hydroksypropionsyre	Aldrich 99 %
Brompropionsyre	BrCH ₂ CH ₂ C(O)OH	3-Bromo-propionsyre	Aldrich 97 %
Tiopropionsyre	HSCH ₂ CH ₂ C(O)OH	3-Tiopropionsyre	Janssen Chimica 99 %
Dietyler	(CH ₃ CH ₂) ₂ O		Baker Analyzed
Tetrametylsilan	(CH ₃) ₄ Si	Tetrametylsilan	Aldrich 99,9 %
Tiodipropionsyre	S(CH ₂ CH ₂ C(O)OH) ₂	3,3'-Tiodipropionsyre	Aldrich 97 %
Salpetersyre	HNO ₃		Riedel-de Haën 65 %
Sølvnitrat	AgNO ₃	Sølvnitrat	Baker

Tiodipropionsyren ble rensset ved rekrystallisering fra vann, de øvrige reagensene er brukt i syntesene som mottatt. Syntesene ga likevel akseptabelt utbytte og rene produkter.

2.4 IR - eksperimentelt

IR spektre av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$, tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumklorid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Cl}^-$, tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$ og 3-tiopropionsyre, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$, ble tatt opp på et Nicolet Protégé 460 dempet totalrefleksjonsinstrument. Prøvene ble tatt opp i ren form, dvs krystaller av $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NO}_3$) og som væske av 3-tiopropionsyre.

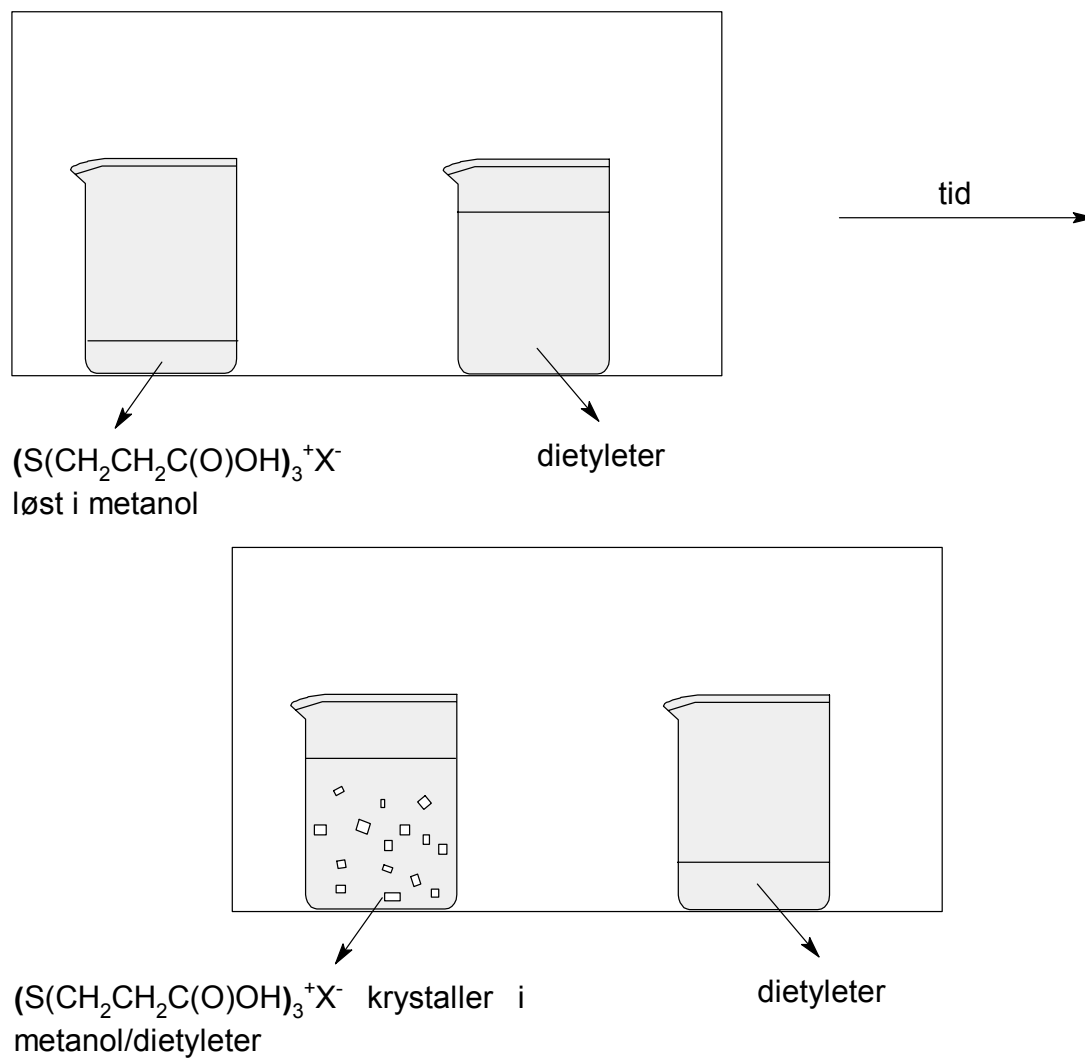
2.5 NMR - eksperimentelt

^1H og ^{13}C NMR spektre av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$, tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumklorid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Cl}^-$, tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$, 3-tiopropionsyre, $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}$ og 3,3'-tiodipropionsyre, $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2$, ble tatt opp på et Bruker 200 MHz spektrometer ved 298 K. D_2O ble brukt som løsemiddel og HOD som referansetopp i spektrene. Hvert NMR rør ble tilsatt ekvivalente mengder og fortynnet med 600 μl tungtvann, D_2O . Konsentrasjonen av forbindelsene var i størrelsesorden 0,25M. HOD toppen ble satt til 4,75 ppm og de andre toppen i spektrene ble bestemt ut fra denne. Til å prosessere spektrene ble programvaren MestRe-C, versjon 2.3a [17], brukt.

2.6 Forberedelser til røntgenkrystallografiske undersøkelser

Egnede krystaller for røntgenkrystallografiske undersøkelser av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$, og tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$, ble dyrket fra en metanolløsning ved å benytte et lukket eksikatorsystem som vist i figur 2.5-1. Egnede krystaller av $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$ og $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$ ble undersøkt av Karl W Törnroos som bestemte strukturene ved hjelp av et Bruker-AXS 2K SMART CCD area detector diffractometer. Det ble dessverre ikke dyrket gode nok krystaller

av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumklorid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Cl}^-$, til at strukturen kunne bestemmes.



figur 2.5-1 Krystallvekst av $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_3$) i lukket atmosfære av dietyleter.

3. Teori / Metoder

3.1 Teori - generelt om IR

Når infrarødt lys blir sendt gjennom en prøve av en forbindelse vil noen av frekvensene absorberes mens andre frekvenser vil transmitteres gjennom prøven uten å bli påvirket. Et molekyl vil absorbere infrarødt lys av en bestemt frekvens hvis det skjer en energitransisjon innad i molekylet slik at

$$\Delta E = h\nu \quad (16)^1$$

Ved å plote absorbans eller transmittans mot frekvens blir resultatet et infrarødt spekter. Transisjonene involvert i infrarød absorpsjon henger sammen med vibrasjoner innad i molekylet. Forskjellige bindinger innad i molekylet har forskjellige vibrasjoner som korresponderer med eksakte frekvenser i det infrarøde spekteret. Et eksempel er strekkvibrasjoner av C-H som har en frekvens på $9,3 \cdot 10^{13}$ Hz. Dette gir utslag i et IR spekter ved et absorpsjonsbånd nær 3000 cm^{-1} . På samme måte gir C-H bøyingsvibrasjoner opphav til et absorpsjonsbånd nær 1400 cm^{-1} . Nøyaktige bølgetall er avhengig av hvordan molekylet er bygget opp og hvilke "naboer" den aktuelle C-H bindingen har.

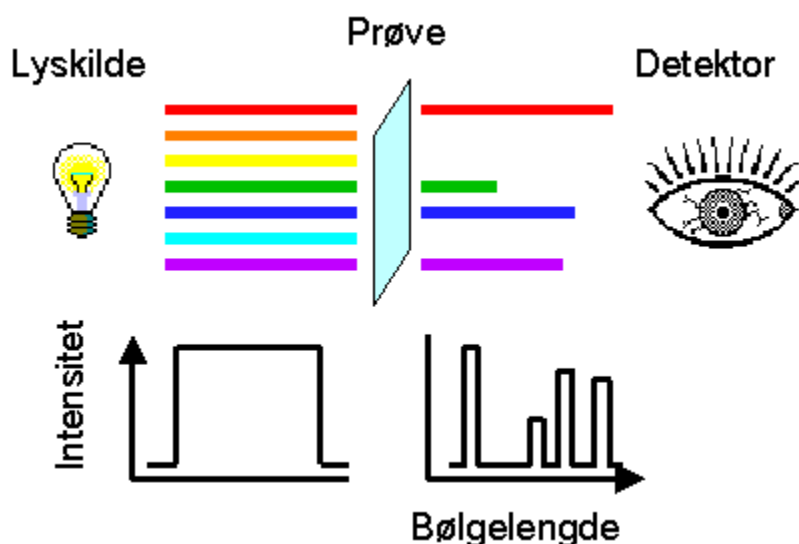
Infrarød spektroskopi er derfor egentlig vibrasjonsspektroskopi. Den største verdien infrarød spektroskopi har kan relateres til følgende observasjon: Forskjellige bindinger C-C, C=C, C≡C, C-O, C=O, O-H, C-Cl osv. har forskjellige vibrasjonsfrekvenser og vi kan påvise bindingene i et gitt molekyl ved å identifisere den enkelte karakteristiske frekvens i et infrarødt spekter. Ved å påvise de enkelte vibrasjonsfrekvenser kan en påvise bindinger i et molekyl. Fravær av en vibrasjonsfrekvens er derimot ikke sikkert bevis for at molekylet mangler det aktuelle bindingsforholdet. Måten molekylet er bygget opp på har betydning for om de aktuelle vibrasjonsfrekvensene kommer frem i spekteret. Hvis molekylet er symmetrisk kan enkelte vibrasjonsfrekvenser kansellere hverandre ut.

Posisjonen av et absorpsjonsbånd i et spekter kan beskrives med; frekvenser, ν (s^{-1} eller Hz), bølgelengder, λ (mikrometer, μm) eller bølgetall, $\bar{\nu}$ (cm^{-1}). Strekk-absorpsjonen til C-H opptrer ved $\approx 9,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} = 9,3 \cdot 10^{13} \text{ Hz} = 3,3 \mu\text{m} = 3000 \text{ cm}^{-1}$.

¹ ΔE = endring i energi, h = Planck's konstant $6,6256 \times 10^{-34} \text{ J s}$, ν = lysets frekvens i Hz

Det er vanlig blant kjemikere å oppgi absorpsjonsbåndene i et IR spekter i bølgetall, $\bar{\nu}$. Ved å sette opp korrelasjonstabeller er det en enkel sak å undersøke hvilke bindingstyper som finnes i et molekyl. Hvor de enkelte båndene finnes i spekteret er også en indikasjon på hvor sterk bindingen er. Jo sterkere binding, jo høyere energi må til for å gi utslag i spekteret, som fører til at bølgetallet blir høyere. Strekkabsorpsjoner forekommer ved høyere frekvens enn bøyingsabsorpsjoner, noe som er enkelt å forklare med at det kreves mer energi for å strekke en binding enn å bøye den.

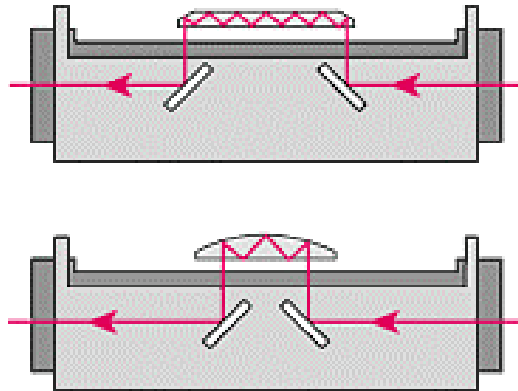
”Tradisjonelle” IR spektre blir tatt opp ved at det sendes en IR-stråle gjennom en celle som inneholder en prøve (Transmittans-IR). Energien til strålingen som har gått gjennom prøven måles av en detektor og leder til IR-spekteret til den aktuelle prøven. Både væsker, gasser og faste forbindelser kan måles ved transmittans IR. Væsker kan måles direkte mellom to vinduer av NaCl eller KBr. Faste forbindelser kan enten slemmes opp i Nujol før de plasseres mellom vinduene, eller de kan blandes med KBr pulver som så presses til en brikke. Spesielt i et Nujol spekter, men også i et KBr spekter kan det forekomme topper fra andre ting enn prøven, altså forurensninger. Nujol er en blanding av forskjellige alkaner og har sitt eget spekter. Skal en benytte Nujol er det derfor viktig at prøven ikke har interessante topper i områdene som finnes i Nujol spekteret.



figur 3.1-1 Forenklet fremstilling av hvordan transmittans-IR foregår [18]

I et ATR-IR spektrometer går ikke IR strålen gjennom prøven men måles på overflaten av prøven. Fordelen er klar, en kan måle direkte på krystallinske prøver, og slipper dermed å tenke på forurensninger av Nujol etc. ATR står for Attenuated Total Reflection, dempet

totalrefleksjon på norsk. En ATR celle består av en krystall med høy brytningsindeks som det sendes IR stråling gjennom. Ved at strålingen reflekteres innad i krystallen dannes en kortlivet bølge som strekker seg utenfor krystallen. I en prøve som har god kontakt med krystallen vil denne bølgen absorberes og dempe den infrarøde strålingen. Forskjellen mellom IR strålingen som sendes inn og den som kommer ut fra prøven måles i en detektor og gir opphav til prøvens IR spekter.



figur 3.1-2 Forenklet fremstilling av hvordan dempet totalrefleksjons IR måles [19]

ATR-IR gir litt andre intensiteter på de forskjellige toppene enn et transmittans-IR spekter. Det er viktig å påpeke at bølgelengdene ikke nødvendigvis er helt identiske i et transmittans-IR spekter og et ATR-IR spekter av samme forbindelse. Den største fordel med ATR spektrene er at det ikke foreligger noe som forurensespektrene i og med at det ikke er nødvendig å bruke NaCl eller KBr disketter eller at man må slemme opp forbindelsene i Nujol.

3.2 Teori - generelt om NMR

NMR (Nuclear Magnetic Resonance) kan være et viktig verktøy når man skal se på hvordan et gitt molekyl vanligvis foreligger i løsning, med tanke på både interaksjon innad i molekylet og interaksjon med tilsvarende eller andre molekyler i omgivelsene. Posisjonen av NMR signalene, dvs. de kjemiske skift, er svært avhengig av både strukturen til det gitte molekylet og omgivelsene, med andre ord løsemiddelet. For å kunne sammenligne NMR data er det derfor viktig at de foreligger på samme skala. Dette kan gjøres ved å bruke en inert forbindelse som referanse. I de fleste løsemidler bruker man tetrametylsilan (TMS). I D₂O, derimot, må man bruke HOD signalet som referanse da TMS ikke er løselig i D₂O.

Bakgrunnen for bruk av NMR ligger i at de aller fleste nuklider har et nukleært angulært moment, \mathbf{P} . Det vil si at en atomkjerne er sfærisk og roterer rundt en akse, noe som gir opphav til et moment. Kvantemekanikken viser at det angulære momentet er kvantifisert:

$$P = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (17)$$

Her er $\hbar = h/2\pi$, hvor h er Planck's konstant = $6,6256 \times 10^{-34}$ J s, og I er det nukleære spinn som kan ha verdier $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, \dots 6$.

Det angulære momentet \mathbf{P} er assosiert med et magnetisk moment $\boldsymbol{\mu}$. De er begge vektor kvantiteter og er proporsjonale til hverandre ved

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{P} \quad (18)$$

hvor proporsjonalitetsfaktoren γ er en konstant, karakteristisk for hver nuklide, og blir kalt gyromagnetisk ratio. Denne faktoren angir hvor sensitiv en nuklide er, som vil si hvor lett det er å observere den gitte nukliden. En høy gyromagnetisk faktor vil tilsi at en nuklide er sensitiv mens en lav verdi vil gi en lite sensitiv nuklide.

Ut fra likningene 13 og 14 kan vi se at nuklider med spinn $I = 0$ ikke har angulært moment og da heller ikke et magnetisk moment. Disse nuklidene kan derfor ikke observeres med NMR spektroskopi; de er NMR inaktive.

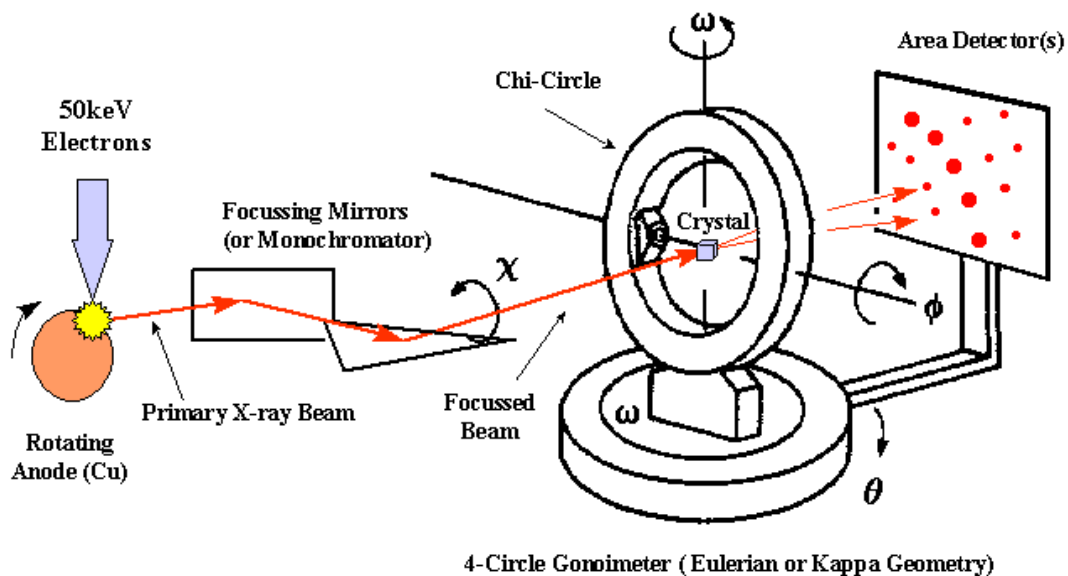
De mest aktuelle teknikkene for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium salter $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{X}^-$ vil være ^1H og ^{13}C NMR. Svovelatomet i $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{X}^-$ kan man ikke å observere. Årsaken er at ^{32}S har $I = 0$ og er inaktiv. ^{35}S nukliden er NMR aktiv men er radioaktiv og kan derfor ikke brukes under normale omstendigheter. Det finnes en nyere teknikk som gjør det mulig å observere ^{33}S nukliden. Ulempen er at kun 0,6 % av svovelatomene er ^{33}S som medfører at det kreves meget høye konsentrasjoner.

3.3 Teori - generelt om røntgenkrystallografi [20],[21]

Røntgenkrystallografi er en effektiv metode for bestemmelse av strukturen til forbindelser. Den krever at det er mulig å dyrke egnede krystaller av forbindelsen, dette setter begrensninger på hvilke forbindelser som det er mulig å undersøke med metoden.

Når monokromatiske røntgenstråler sendes mot en krystall blir strålene diffraktert, alt etter hvordan krystallstrukturen til den aktuelle krystallen er bygget opp. Diffraksjonsmønster kan samles fra en enkelt krystall. Enkeltkrystall røntgen diffraksjons data måles med et computerkontrollert diffraktometer som måler Bragg vinkelen θ og intensiteten I for hver enkelt hkl refleksjon.

Et automatisk firesirkel diffraktometer samler intensiteten av alle refleksjoner ved å føre detektoren til de riktige Bragg posisjonene. Instrumentet er oppkalt etter de fire buene som tillater relative bevegelser av krystall og detektor. Røntgenrøret står fast slik at strålen kommer fra en fastsatt retning. Instrumentet ved Kjemisk institutt, UiB, er en Bruker-AXS 2K SMART CCD Area Detector Diffractometer (en annen betegnelse er area detector platform goniometer). ω (chi) vinkelen på dette diffraktometeret er satt til $54,81^\circ$. En enkelt krystall plasseres i diffraktometeret og, etter å ha bestemt enhetscellen og dens størrelse, regner diffraktometeret ut posisjoner og intensiteter av hkl refleksjoner, (Miller-indeks) som beskriver plan i krystallen og som brukes til å bestemme romgruppen til krystallen samt nøyaktige atomære posisjoner. Hver enkelt hkl refleksjon defineres ut fra 4 vinkler.



figur 3.3-1 Skjematisk fremstilling av et firesirkel diffraktometer [22]

Diffraktometeret fører så krystallen og reflektoren i en slik posisjon at hvert plan ligger i refleksjonsplanet. Intensiteten av hver refleksjon måles ved å variere ω - sirkelen med $0,3^\circ$ pr skanning over refleksjonsplanet.

Et typisk datasett består av noen tusen refleksjoner. Datasettet blir så behandlet med et dataprogram, fouriertransformert og fasebestemt, som gir krystallstrukturen, eller tettheten i enhetscellen.

Oppsummering:

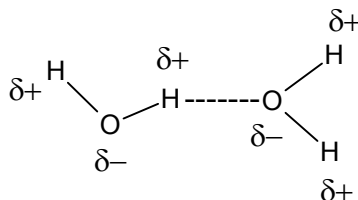
- 1: Størrelse og form av enhetscellen bestemmes. Dette gjøres vanligvis ved hjelp av rotasjonsfotografier og skanning rutiner direkte på diffraktometeret. I gamle dager ble det benyttet fotografiske plater til dette, i dagens instrumenter benyttes en CCD-brikke, på samme måte som i digitale kameraer. I figur 3.3-1 er dette vist ved area-detector helt til høyre i figuren
- 2: Refleksjonene indekseres og ut fra de systematiske fraværene av intensiteter, kan Bravais gitterverket og de translasjonale symmetrielementene til strukturen bestemmes. Romgruppen blir ofte bestemt av denne informasjonen. Skulle ikke dette skje er det vanligvis bare to eller tre alternativer å velge mellom.
- 3: Intensiteten av de indekserte refleksjonene måles og lagres i en datafil.

- 4: Intensitetsdata blir korrigert for geometriske- og polarisasjonseffekter
- 5: Kvadratroten av de korrigerede data blir tatt for å gi et sett av observerte strukturfaktor moduli. Disse er kjent som F_{obs} eller F_o .
- 6: For å kunne beregne elektrontetthetsdistribusjonen i enhetscellen må man vite størrelsen av strukturfaktoren samt fasen som de foreligger i.

Krystallstrukturer løses ved å lage et sett prøvefaser for strukturfasene. Dette kan gjøres på to forskjellige måter; Patterson metoden eller direkte metoder. Patterson metoden kan brukes hvis det er et tungt atom i enhetscellen. Er det flere tunge atomer tilstede er det bedre å bruke direkte metoder. Direkte metoder utnytter at elektrontettheten i en struktur må alltid være positive og at strukturen består av diskrete sfæriske symmetriske atomer til å regne ut matematiske sannsynligheter for faseverdiene og som sådan regne ut et elektrontetthets kart over enhetscellen.

3.4 Teori - Hydrogenbindinger

Hydrogenbindingen ble introdusert for ca 100 år siden for å beskrive interaksjoner mellom vannmolekyler. Konseptet har senere blitt utvidet til å dekke en lang rekke meget svake til meget sterke interaksjoner av samme type.



figur 3.4-1 Modell av dimeren av vann som prototypen på hydrogen binding

I disse interaksjonene virker forskjellige polare grupper $X^{\delta-}-H^{\delta+}$ som hydrogen binding donorer og Y som hydrogen binding akseptor [23].²

Der eksisterer en rekke definisjoner av hydrogen bindinger. Den følgende dekker mye av dagens kunnskap om emnet:

En $X-H\cdots Y$ interaksjon kalles en hydrogen binding hvis 1: den utgjør en lokal binding og 2: X-H virker som en proton donor til Y [24]. En hydrogenbinding kan altså beskrives som en binding mellom et elektronfattig hydrogenatom og en region med høy elektrontetthet [25]. Interaksjonene varierer i styrke fra så svake som Van der Waals interaksjoner til interaksjoner som er nesten like sterke som kovalente bindinger. Dissosiasjonsenergiene kan variere fra ca 0,8 til 170 kJ/mol [24]. Hvis dissosiasjonsenergien ligger mellom 15 og 65 kJ/mol, som i vannmolekyler, kalles bindingen for moderate hydrogenbindinger. Avstanden mellom atomene sier også noe om hvor sterk en hydrogenbinding er. Avstander mellom to oksygenatomer ($O\cdots H-O$) på 2,3 – 2,4 Å regnes som sterke bindinger, avstander mellom 2,6 – 2,65 regnes som moderate bindinger. Er avstanden større enn 2,8 Å er bindingen svak til meget svak. Det siste tiåret har konseptet ”svært svake hydrogenbindinger” blitt introdusert [26]. Dette er bindinger hvor avstanden mellom atomene er meget nær summen av van der Waals radier av atomene.

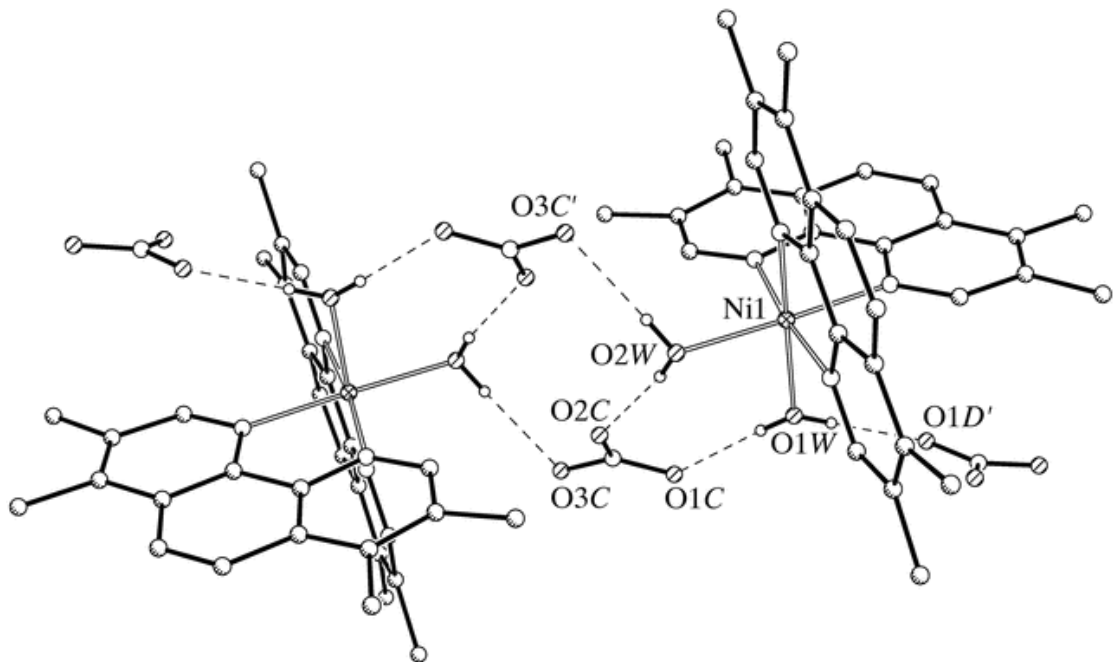
Innen organisk kjemi er sannsynligvis den viktigste hydrogenbindingen av typen $O-H\cdots Y$ med O-H gruppen som hydrogenbinding donor. I den senere tid er $C-H\cdots Y$ bindinger med C-H gruppen som hydrogenbinding donor blitt mer og mer viktig. Opprinnelig var denne typen bindinger litt kontroversiell. En rekke indikasjoner har kommet de siste tjue år og forbindelser med $C-H\cdots N$, $C-H\cdots O$ og $C-H\cdots Cl$ hydrogenbindinger er beskrevet i litteraturen.

Det er beklageligvis åpent for misforståelser når organikere og uorganikere snakker sammen om hydrogenbindinger; en organiker vil si at C-H gruppen er en hydrogenbinding-donor mens en uorganiker vil si at C-H gruppen er en akseptor. Det hele kommer an på om en har fokus på selve hydrogenbindingen eller på elektronene som er involvert i hydrogenbindingen.

I enkelte forbindelser er det funnet at nitrater i krystallgitteret gir mer stabile strukturer enn andre motiver. Nitraterne, med sine tre oksygenatomer, hjelper til med krystallbygging ved å bidra som donorer med hydrogenbindinger intermolekylært i krystallen. Nitraterne

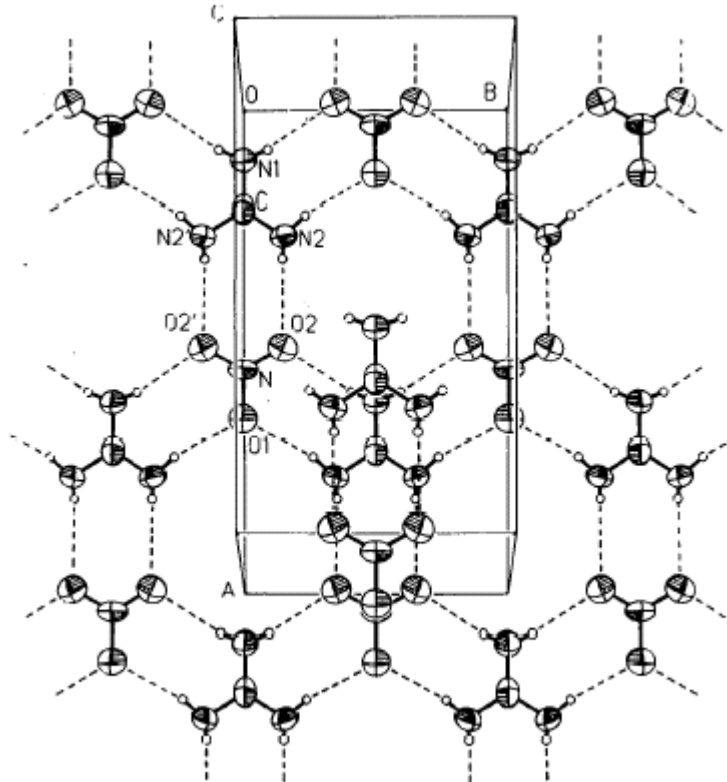
² $X^{\delta-} = O, N$ og halogenatomer, $Y = O, N, S$ eller halider, i tillegg er det nylig påvist at Se og Te bør vurderes som akseptorer [21].

kan gi både O···H-N og O···H-O hydrogenbindinger, som vist i figurene 3.4-2 og 3.4-3 nedenfor.



figur 3.4-2. Dimer av diakvabis(3,4,7,8-tetrametyl-1,10-phenantrolin- π^2N,N')nikkel(II) dinitrat metanol solvat, $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_4\text{O}$ (metanol er utelatt) [27]

I strukturen av denne og andre nikkelforbindelser [27] er nitrationer og vannmolekyler (krystallvann) med på å bygge opp et svært avansert krystallgitter ved hjelp av O···H-O hydrogenbindinger. Avstandene mellom oksygenatomene fra krystallvannet i ”hovedmolekylet” og oksygenatomene i nitrasyonet varierer i lengde fra 2,638 Å til 2,907 Å. Nitrasyonet er også med på å stabilisere strukturer uten krystallvann, som i guanidiniumnitrat $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+[\text{NO}_3]^-$ [28]. Guanidiniumnitrat er bygget opp av flak av guanidinium-kationer med nitrationer som holder flakene sammen med N-H···O hydrogenbindinger, som vist i figur 3.4-3.



figur 3.4-3 Tegning av strukturen av guanidiniumnitrat $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+[\text{NO}_3]^-$, sett perpendikulært til flaket av hydrogenbindende ioner. Ett kation og ett anion av naboflakene er tatt med for å vise overlappingen av flakene. Hydrogenbindingene er vist med stiplede linjer [28].

I guanidiniumnitrat er avstanden mellom oksygen fra nitrationset og nitrogen i guanidiniumionet ($\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$) mellom 2,945 og 2,968 Å [28].

4. Resultater / Diskusjon

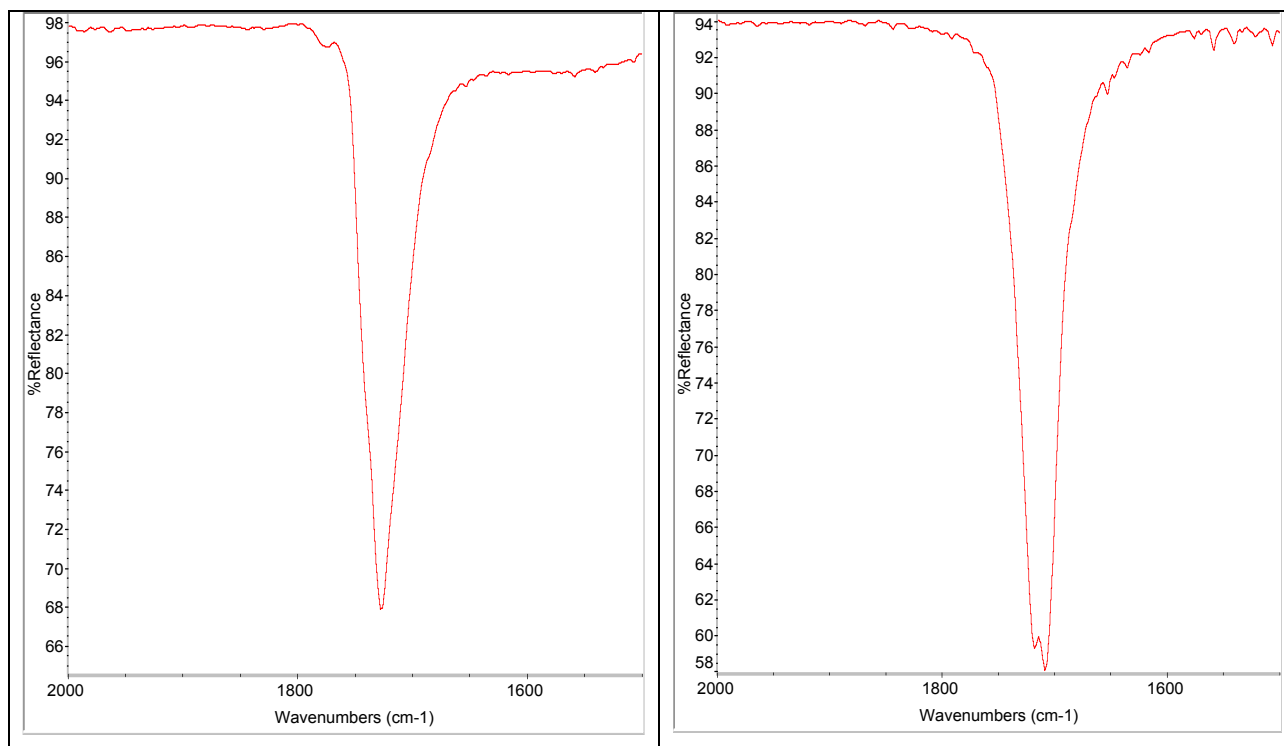
4.1 IR spektre.

Spektrene av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium saltene ble tatt opp i pulverform ved hjelp av et ATR spektrometer. Også spekteret av 3-tiopropionsyre ble tatt opp på ATR spektrometeret, men dette ble tatt opp i væskeform.

tabell 4.1-1 Bølgetall fra Ir spektre av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium saltene og 3-tiopropionsyre (s = sharp, m = multiple, w = weak)

Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid $\nu(\text{cm}^{-1})$	Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid $\nu(\text{cm}^{-1})$	Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium nitrat $\nu(\text{cm}^{-1})$	3-Tio propionsyre $\nu(\text{cm}^{-1})$	opphav
3004 (w)	2922 (w)	2964 (w)	2945 (w)	C-H
1723 (s)	1723 (s)	1721/1706 (s)	1700 (s)	C=O
1389 (s)	1392 (s)	1391 (s)	1404 (w)	O-H
		1344 (s)		NO ₃
1185 (s)	1186 (s)	1197 (s)	1197 (s)	C-O
1162 (s)	1159 (s)			
1145 (s)		1147 (s)	1147 (w)	
			921 (w)	
		894 (s)		
		814 (s)		NO ₃
785 (w)	805 (s)			
753 (s)	754 (s)			
621 (s)	621 (s)	625 (s)	649 (w)	C-S

IR spektrene av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium saltene og 3-tiopropionsyre er sammenlignbare. Det er mange av toppene som ligner på hverandre, men den mest karakteristiske toppen for karboksylsyrer, C=O, ved ca 1700 cm^{-1} er litt forskjellig i de fire spektrene. Kloridet og bromidet viser en enkelt topp i karbonylområdet mens nitratets spekter viser tydelig en karbonyltopp som er splittet i to. Toppene ligger ved 1721 cm^{-1} , omtrent det samme som kloridet og bromidet, og ved 1706 cm^{-1} , omtrent det samme som for 3-tiopropionsyre.



figur 4.1 a + b, Karbonyltoppen i tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid (singlett – til venstre) og tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat (dublett – til høyre)

Dette kan bety at tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid og -klorid pakkes på samme måte i krystallen mens tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitratet har en annen krystallpakning.

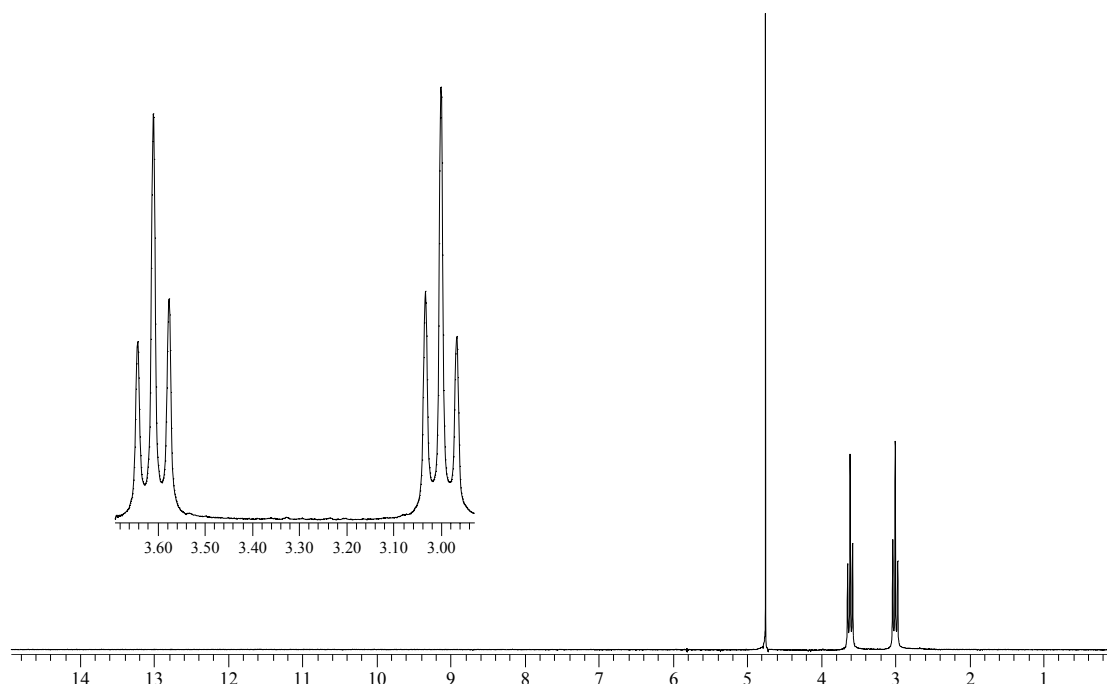
En annen forskjell mellom spektrene av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumhalogenidene og tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitratet er selvfølgelig toppene som stammer fra $[\text{NO}_3]^-$ ionet. Disse foreligger ved 1344 og 814 cm^{-1} . Toppen ved 814 cm^{-1} kan tilsa at nitratet er bundet, og ikke ligger "fritt" i krystallstrukturen. Fritt $[\text{NO}_3]^-$ ville gitt resonans rundt 760 cm^{-1} , den tilsvarende toppen fra KNO_3 og NaNO_3 ligger rundt 830 cm^{-1} [29]. Dette kan være en indikasjon på at krystallstrukturen er mindre tettpakket ("friere") i $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3]^+[\text{NO}_3]^-$ enn i NaNO_3 og KNO_3 . Dette er ikke så veldig overraskende tatt i betraktning størrelsen på kationet i tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitratet.

Det er verdt å legge merke til at spektrene ble tatt opp i krystallinsk pulverform med rene forbindelser. Vi har derfor ingen løsemidler som påvirker spektrene.

For komplette IR-spektre av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium saltene og 3-tiopropionsyre henvises til appendiks 6.1

4.2 Resultater NMR

NMR spektre av de tre tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium saltene $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+X^-$ ($X = Br, Cl, NO_3$) ble tatt opp. I tillegg ble spektre av tiopropionsyre, $HSCH_2CH_2C(O)OH$, og bis(3-tiopropionsyre), $S(CH_2CH_2C(O)OH)_2$, bestemt. Både proton 1H og karbon-13 ^{13}C spektre av de fem forbindelsene nevnt ovenfor ble tatt opp. Spektrene ble tatt opp på et Bruker 200 MHz spektrometer med tungtvann D_2O som løsemiddel og under så identiske forhold som mulig. Spektrene ble tatt opp fortløpende, ved romtemperatur. Det ble i tillegg tatt opp et spekter av D_2O for å kontrollere dets renhet. I og med at TMS, tetrametylsilan, ikke er løselig i D_2O ble HOD toppen i spektrene satt til referansetopp for protonspektrene. Denne toppen ble satt til 4,75 ppm, og de andre toppene i protonspektrene ble bestemt relativt til denne. ^{13}C spektrene er uten referansetopper. Tabell 4.2-2 viser likevel at det er godt samsvar mellom spektrene.



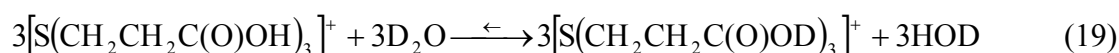
figur 4.2-1 Protonspekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid, $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+Br^-$, med utsnitt av triplettene ved 3,6 og 3,0 ppm

tabell 4.2-1 Kjemisk skift (ppm) for CH₂ triplettene relativt til HOD skiftet (4,75 ppm)

Salt	1	2	3	4	5	6
[S(CH ₂ CH ₂ C(O)OH) ₃] ⁺ Br ⁻	2.966	3.000	3.033	3.575	3.608	3.641
[S(CH ₂ CH ₂ C(O)OH) ₃] ⁺ Cl ⁻	2.957	2.991	3.024	3.566	3.599	3.633
[S(CH ₂ CH ₂ C(O)OH) ₃] ⁺ [NO ₃] ⁻	2.956	2.989	3.021	3.563	3.595	3.629

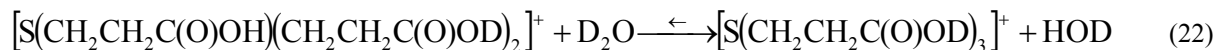
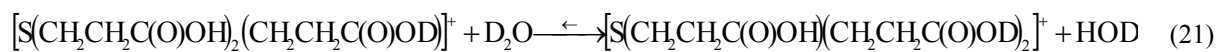
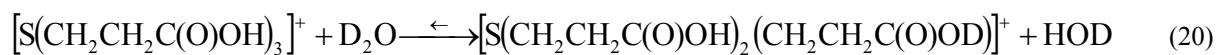
Protonspektrene av de tre tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium saltene, [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻ (X = Br, Cl, NO₃), er så godt som identiske og viser to tripletter rundt 3,0 ppm og 3,6 ppm relativt HOD topp ved 4,75 ppm. Dette stemmer godt med de to CH₂ gruppene ([S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻) i hver av de tre propionsyredelene av molekylet. Svovelatomet, med betraktelig sulfoniumkarakter, vil være meget elektronegativt og trekke protonene α til svovelatomet ned i felt. Tripletten rundt 3,6 ppm stammer derfor fra CH₂ gruppen nærmest S, ([S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻), mens tripletten rundt 3,0 ppm stammer fra den andre CH₂ gruppen, ([S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻).

Det er ikke mulig å detektere protonene fra karboksylsyredelene ([S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻) i spektrene. Dette kan ha sammenheng med at NMR er en for sein metode til å oppfatte den raske utskiftingen mellom karboksylsyre H og D fra tungtvannet, slik at all ”karboksylsyre H” fra forbindelsen er kommet inn i HOD toppen som vist i ligningen under:

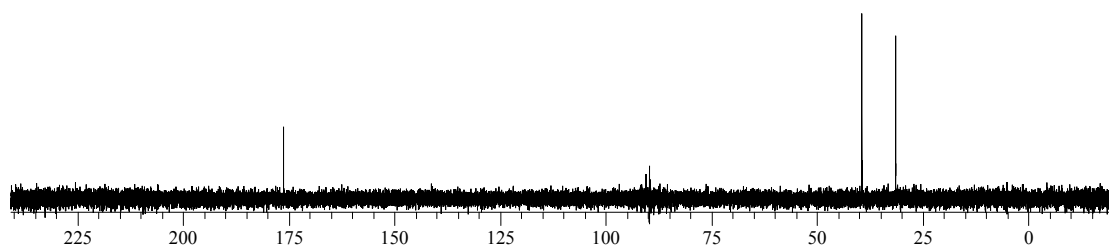


Denne prosessen kan skje i tre trinn som vist i ligninger 20 - 22 men, på grunn av den store forskjellen i konsentrasjon mellom D₂O og [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺, kan vi anta at utskiftningen er forskjøvet svært kraftig mot høyre. Forskjellen mellom konsentrasjonen av [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻ (ca 0,25M) og D₂O (ca 55M) i NMR-røret er ca 1:220 i favør av D₂O.

Vi kan også anta at utskiftningen vil skje svært raskt, da [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺ antas å være en sterk syre.



^{13}C spektrene av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium saltene $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+ \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$) har ikke like god oppløsning som protonspektrene, da andelen av ^{13}C er liten, $\approx 1\%$. I disse spektrene er det desverre heller ikke referansetopp. Spektrene er likevel entydige og viser tre forskjellige karbontopper, rundt 31, 39 og 176 ppm



figur 4.2-2 Karbon 13 spekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid



tabell 4.2-2 Kjemisk skift (ppm) for toppene i ^{13}C – spektrene

Salt	1	2	3
$[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+ \text{Br}^-$	31.5	39.5	176.2
$[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+ \text{Cl}^-$	31.4	39.5	176.2
$[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+ [\text{NO}_3]^-$	31.5	39.5	176.2

Selv om det ikke er noe topper å relatere karbonskiftet til på samme måte som HOD toppen i protonspektrene er det tydelig at karbonspektrene viser de samme tre toppene for alle tre

$[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+$ saltene. Vi kan anta at toppene ved 31 og 39 ppm kommer fra

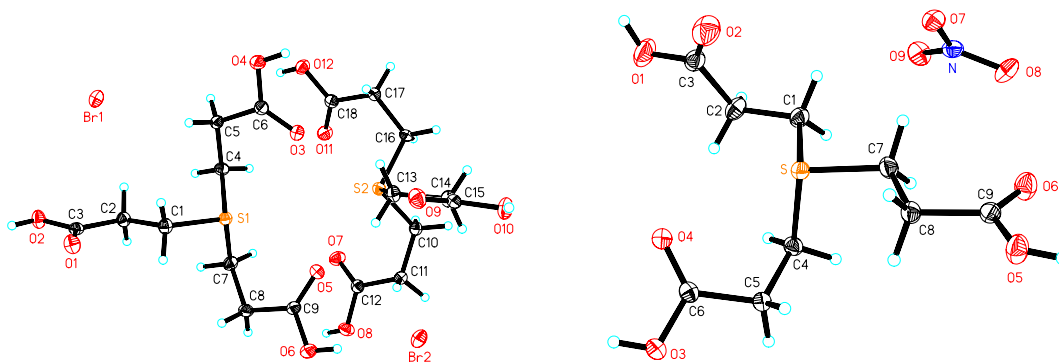
karbonet i CH₂ gruppene, mens toppen ved 176 ppm stammer fra karbonet i C(O)OH gruppen. Denne vil være mer downfield på grunn av nærheten til oksygenatomene. Karbonet som er bundet til svovel ([S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻) vil være mot lavere felt enn karbonet som ligger mellom to andre karbonatomer ([S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻). Dermed stammer toppen ved 31,4 ppm fra ([S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻), og toppen ved 39,4 ppm fra ([S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺X⁻).

Ut fra likhetene i både proton og karbonspektrene av de tre saltene er det rimelig å anta at de oppfører seg identisk i vandig løsning. Samtidig er det tydelig at væske NMR ikke er egnet til videre studier av disse saltene. Fast stoff NMR hadde antagelig gitt forskjellige spektre med muligheter for videre foredling av strukturer.

De øvrige proton- og karbonspektrene er samlet i appendiks 6.2 og 6.3.

4.3 Resultater fra strukturbestemmelsene

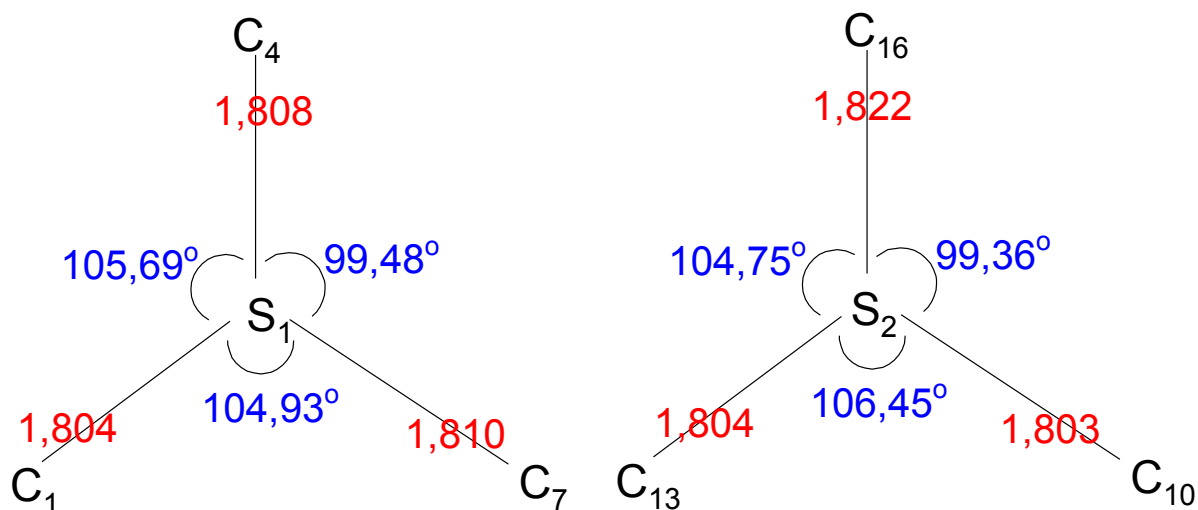
Røntgenstrukturer av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid, [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺Br⁻, og tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat, [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺NO₃⁻, ble bestemt. Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumklorid, [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺Cl⁻, som også lot seg syntetisere, (se side 9) ble ikke nærmere undersøkt da det ikke var lett å dyrke egnede krystaller. Basert på IR spektrene kan man anta at [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺Cl⁻ er strukturelt ganske lik [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺Br⁻. Forskjellen mellom strukturen av bromidet og nitrattet ga utslag i IR-spektrene, (se figur 4.1 a + b) og ble også bekreftet av røntgenstrukturene. Den mest påfallende forskjellen mellom de to strukturene er at enhetscellen i [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺Br⁻ inneholder to forskjellige [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺ kationer og to Br⁻ anioner mens enhetscellen i [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺NO₃⁻ bare har ett [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺ kation og ett [NO₃]⁻ anion. De repeterende enhetene i bromidet og nitrattet vises i figur 4.3-1.



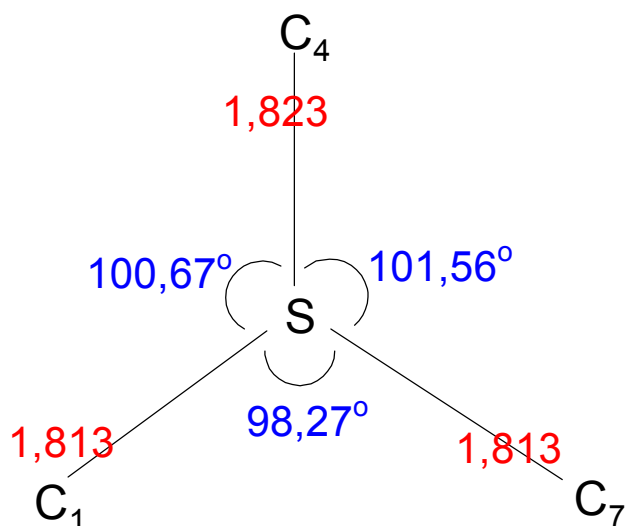
figur 4.3-1: Repeterende enhet av $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$ og $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$

Kommentarer til strukturene

I skissene nedenunder, figur 4.3-2 og 4.3-3, er vist bindingsvinkler ($^\circ$) og –lengder (\AA) rundt svovelatomene i tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid og -nitrat. For oversiktens skyld er feilgrenser utelatt.



figur 4.3-2 Bindingsvinkler og lengder ($^\circ$ og \AA) rundt svovelatomene i tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid

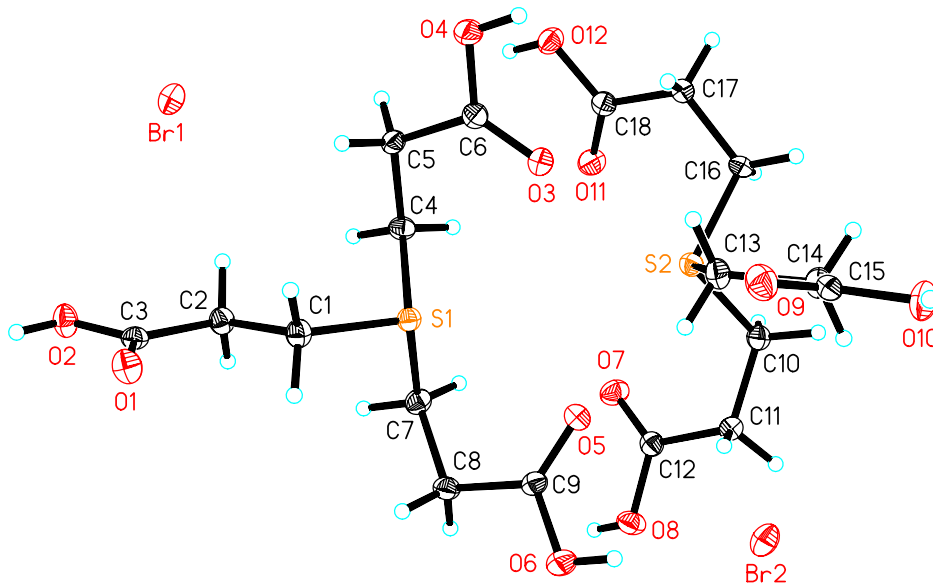


figur 4.3-3 Bindingsvinkler og lengder ($^{\circ}$ og Å) rundt svovelatomet i tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat.

Som vist i figur 4.3-2 er vinklene rundt svovelatomet ($\angle\text{CSC}$) svært ulike i de to kationene i bromidet. Begge kationene har to $\angle\text{CSC}$ vinkler rundt 105° og en $\angle\text{CSC}$ vinkel rundt 100° , summen av de tre vinklene er $310,6^{\circ}$ og $310,1^{\circ}$. I nitrattet (figur 4.3-3) er $\angle\text{CSC}$ alle rundt 100° , summen av vinklene er her $300,5^{\circ}$. Det er intet som taler for at + ladningen på svovelatomet skal være større i Br^{-} (begge former) enn i nitrattet. Hvis det hadde vært tilfelle ville den økte sulfoniumkarakteren i bromidet vært en forklaring på den større gjennomsnittsvinkelen $\overline{\angle\text{CSC}}$ i bromidet, $103,5^{\circ}$, i forhold til nitrattet, $100,2^{\circ}$.* Siden denne forklaringen ikke synes å være relevant står man tilbake med at $\overline{\angle\text{CSC}}$ er relatert til pakningseffekter; jfr. de store variasjoner i denne vinkelen i bromidet (begge former). De resterende vinkler og bindingslengder i de to kationene i bromidet, og også i nitrattet, er i prinsippet som forventet, $\text{C}=\text{O}$ og $\text{C}-\text{OH}$ er i området $1,20 - 1,21$ Å og $1,33 - 1,34$ Å, som er karakteristisk for denne type av bindinger [30]. Alle karboksylsyregrupper $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ er helt plane, det vil si at summen av vinklene rundt C i karboksylsyregruppen er 360° .

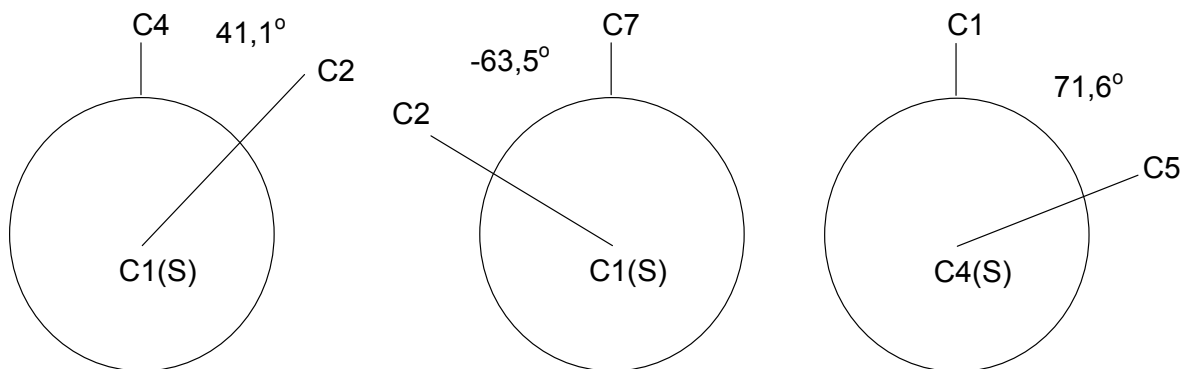
* Til sammenligning er $\overline{\angle\text{CSC}}$ $98,8^{\circ}$ i Me_2S (gassfase) [31], $96,36^{\circ}$ i $\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2$ [32], og $101,1^{\circ}$ i $[\text{S}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-)]$ [7].

Figuren nedenfor viser strukturen av bromidet, med nummerering av atomene

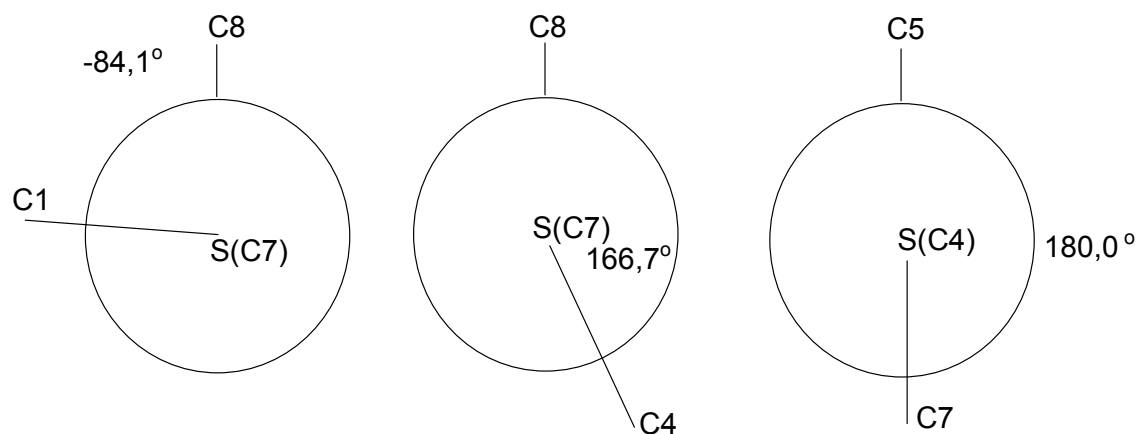


figur 4.3-4 Struktur av $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+[Br]^-$

Torsjonsvinklene i de to kationene i bromidet, heretter kalt Br(1) og Br(2), viser store variasjoner, kfr figur. 4,3-5 og 4,3-6.



figur 4.3-5 Diagrammer som viser torsjonsvinkler i Br(1); fra venstre C2-C1-S-C4, C2-C1-S-C7 og C5-C4-S-C1. (feilgrenser utelatt)

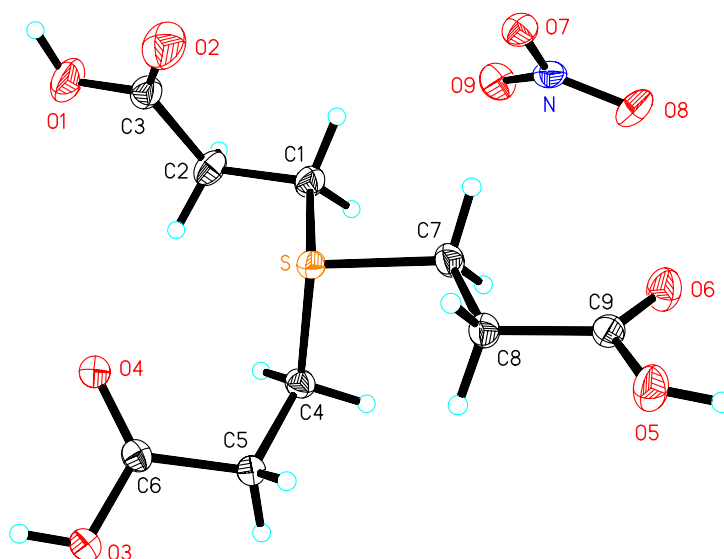


figur 4.3-6 Diagrammer som viser torsjonsvinkler fra Br(1); fra venstre C1-S-C7-C8, C4-S-C7-C8 og C7-S-C4-C5. (feilgrenser utelatt)

Denne fleksibiliteten synes å være nødvendig for å få en god krystallpakning.

De tre torsjonsvinklene i figur 4.3-5 og den første i figur 4.3-6 viser en synklinale konformasjon, to – og to +. De to siste vinklene i figur 4.3-6 viser en nesten antiparallell vinkel (C4-S-C7-C8) og en helt antiparallell vinkel (C7-S-C4-C5). C3 er også helt antiparallell til S i Br(1).

I Br(2) er formen på C13 C14 C15 –kjeden spesiell; kfr figur 4.3-4. C15 er distinkt antiparallell til S mens C12 og C18 er synklinale, torsjonsvinklene er henholdsvis $+69,5^\circ$ og $-60,9^\circ$. C11 er også antiparallell til C16 ($-176,0^\circ$) mens C17 er antiparallell til C10, ($162,8^\circ$). Med så forskjellige torsjonsvinkler både innad i Br(1) og Br(2) og ved sammenligning av Br(1) og Br(2) er det helt tydelig at torsjonsvinklene er et resultat av krystallpakningen.



figur 4.3-7 Struktur av $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+[\text{NO}_3]^-$

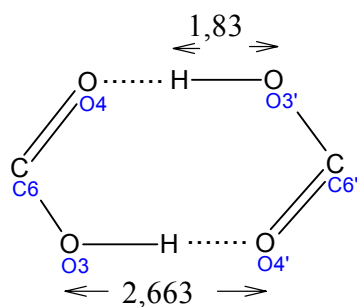
Nitratet viser også stor variasjon med hensyn til torsjonsvinklene. C2 er synklinal til C4 men antiparallell til C7. C8 er antiparallell til C1, likeledes er C9 antiparallell til S. Igjen er det torsjonsvinklene som gir seg og tilpasser seg gitterkreftene.

Sammenbinding av molekylerne

Smeltepunktet av forbindelsene, 151° for bromidet og 120° for nitratet, er relativt høye.

Dermed må det være krefter som holder molekylerne sammen, enten noen sterke eller en rekke svake.

Hovedkreftene som binder nitratet sammen synes å være en vanlig karboksylsyredimerisering som vist i figur 4.3-8



figur 3.4-8 Bindingen mellom karboksylsyregrupper fra to kationer i tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat

I nitrattet er et kation bundet til ett annet kation via ”vanlig” karboksylsyredimerisering. Anionet, nitrat-ionet er bundet til karboksylsyredeler via hydrogenbindinger som bare er litt svakere enn i karboksylsyredimeren. I tillegg kommer en rekke svake interaksjoner mellom O fra nitrat-ionet og H fra CH₂-gruppene α til S⁺.

I bromidet er det noen svake interkontakter mellom S2 i det ene kationet og oksygenatomer i det andre kationet S2···O3, 3,195 Å og S2···O5, 3,15 Å. Da summen av van der Waals radier for svovel og oksygen er 3,25 Å [33], vil kontaktene være svake. I tillegg kommer kontakter mellom O og H fra CH₂ (spesielt CH₂ α til S). De sterkeste kontaktene som binder molekylene sammen er kontakter mellom Br⁻ og H-O (Br⁻···H(H-O)) med avstander fra 2,38 til 2,48 Å. Summen av van der Waals radier for brom og hydrogen er 3,05 Å [33]. I tillegg kommer meget svake interaksjoner mellom Br⁻ og O fra OH-grupper, (avstander 3,20 – 3,30 Å, summen av van der Waals radier for brom og oksygen er 3,32 Å) men ingen interaksjoner mellom Br⁻ og O fra C=O grupper.

I tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitratet fører nitrattet til en enklere og enhetscelle med bare ett kation og ett anion. I [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺Br⁻, uten nitrat med sine gode hydrogenbindende egenskaper, får man en annen struktur med en enhetscelle som består av to forskjellige kationer. Det kan også være steriske grunner til forskjellen i krystallstrukturene mellom [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺NO₃⁻ og [S(CH₂CH₂C(O)OH)₃]⁺Br⁻.

En måte å illustrere hvordan molekylene bindes sammen er ved å tegne svært forenklede todimensjonale strukturer av krystallgitteret i de to forbindelsene, som vist i figur 4.3-9 og figur 4.3-10.

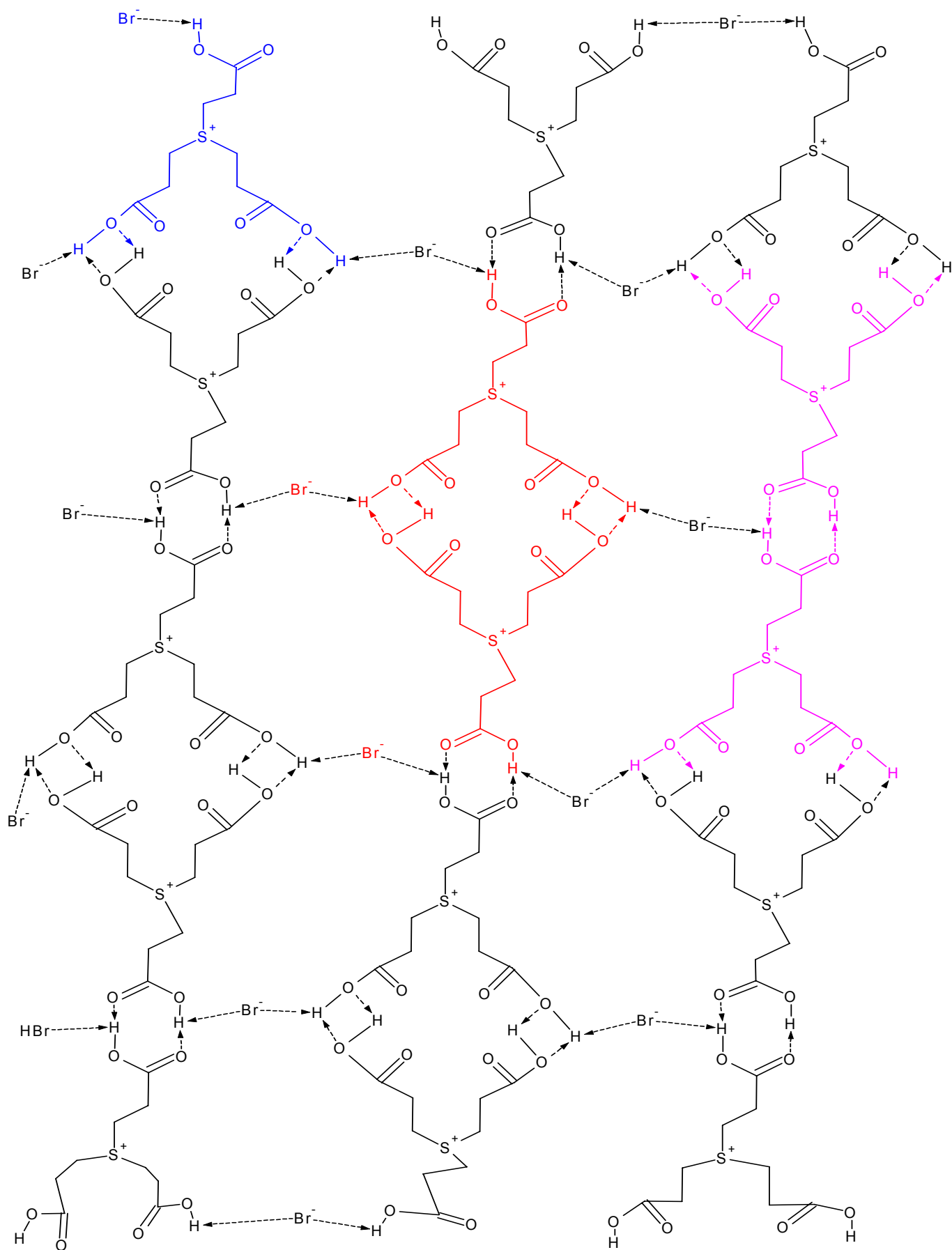


fig 4.3-9 Svært forenklet todimensjonal struktur av tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid

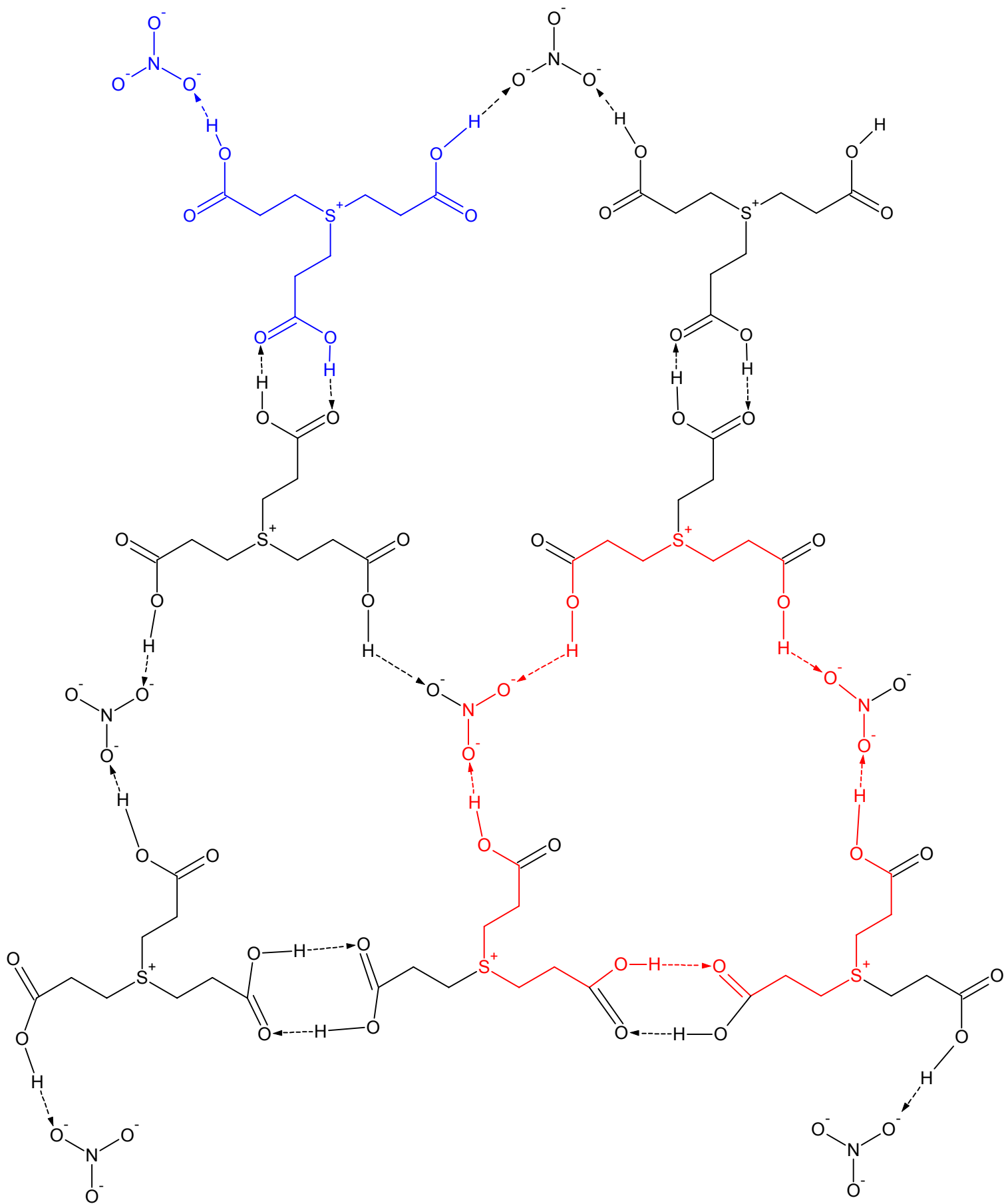
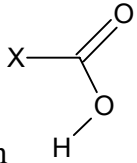
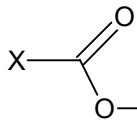
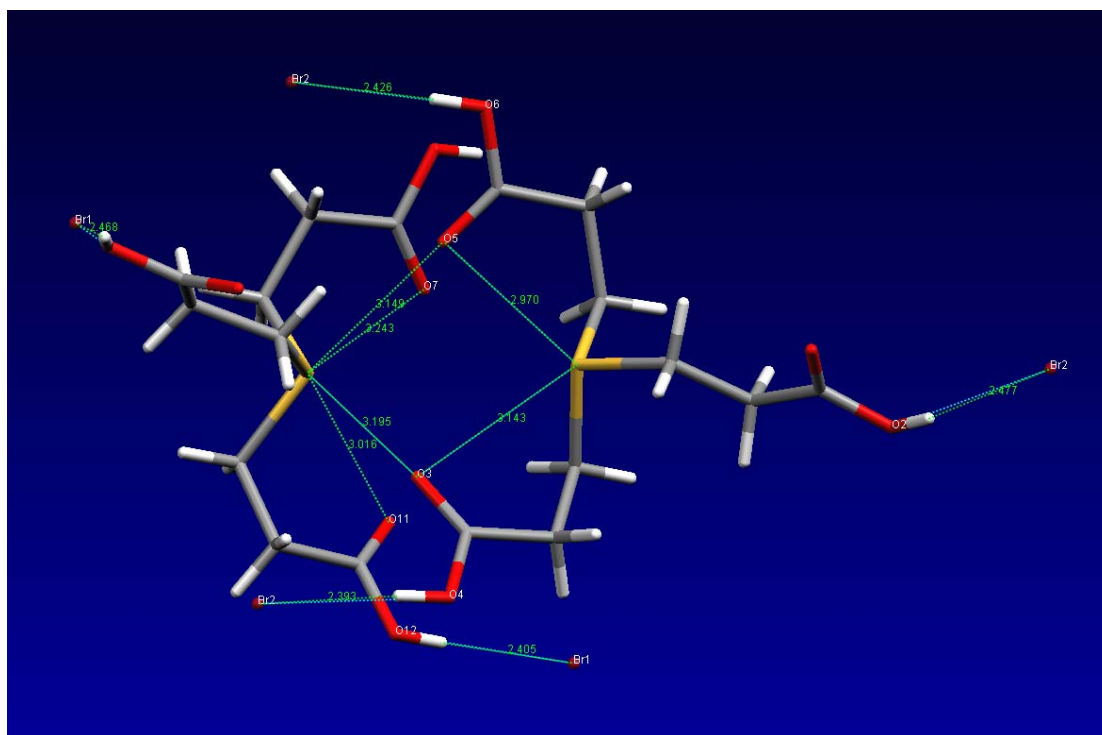


fig 4.3-10 Svært forenklet todimensjonal struktur av tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat

Bromidet (figur 4.3-9) har en struktur som viser at to kationer er bundet sammen i en ”dobbelt dimerisert” del, med en fri del som også er bundet sammen via dimerisering til en annen to-kation del. De to måtene kationene er bundet sammen på er markert med henholdsvis rødt og lilla på figuren.

Ingen av karboksylsyregruppene, hverken i bromidet eller nitraten, inntar den transoide

form , alle er cisoide, , den sistnevnte formen er vanligvis observert for denne type forbindelser [30]. Dette kommer dessverre ikke tydelig frem i figur 4.3-9 på grunn av vanskeligheten med å tegne en tredimensjonal pakning i to dimensjoner. Figur 4.3-11 derimot viser et riktig bilde av strukturen, også med hensyn på karboksylsyredelene.



figur 4.3-11 Krystallstruktur av $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+Br^-$

I nitraten (figur 4.3-10) ser vi at tre kationer og to anioner bygger sammen en 37-ring, markert med rødt på figuren. Den repeterende enheten, bestående av ett anion og ett kation, er markert med blått på figuren. Det er verdt å merke seg at ladningene på nitrationsnet på figuren ikke er

”hele” men heller burde vært markert som 3 δ^- . (Ladningene er markert som de er pga programmet som ble brukt til å tegne strukturen.)

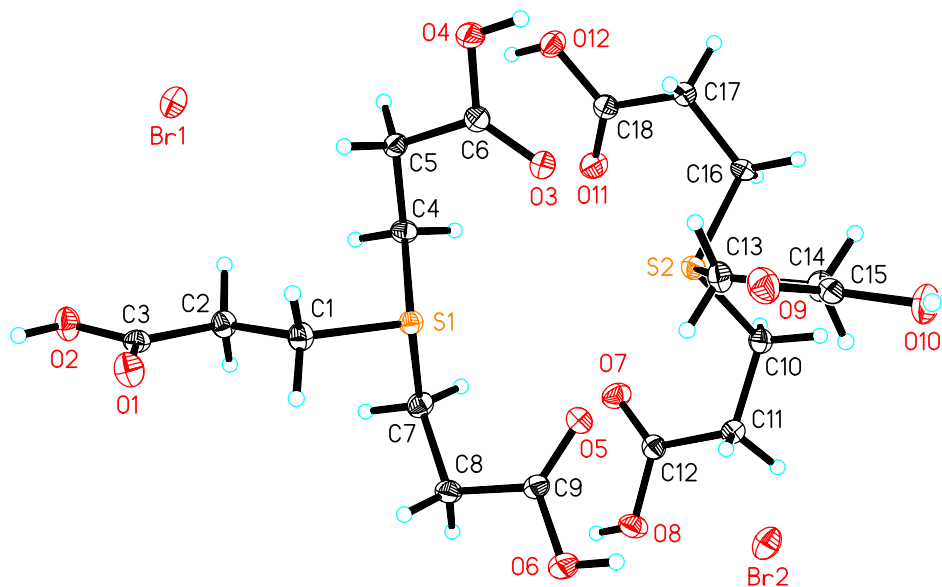
Ionene i $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+ [\text{NO}_3]^-$ er bundet til hverandre på en slik måte at hvert nitration er bundet til tre forskjellige kationer. Hvert kation er igjen bundet til to forskjellige nitrationser samt ett annet kation.

Alle bindinger mellom nitration og kation er hydrogenbindinger. Avstandene mellom O i nitrattet og H(HO) i kationet varierer fra 1,89 til 1,84 Å. Avstandene mellom O og H(HO) i karbonylgruppene (dimeriseringsbindingen) er 1,831 Å med en $\text{O}\cdots\text{O}$ avstand på 2,601 Å. En tredimensjonal fremstilling av nitrattet er vist nedenfor; figur 4.3-12.

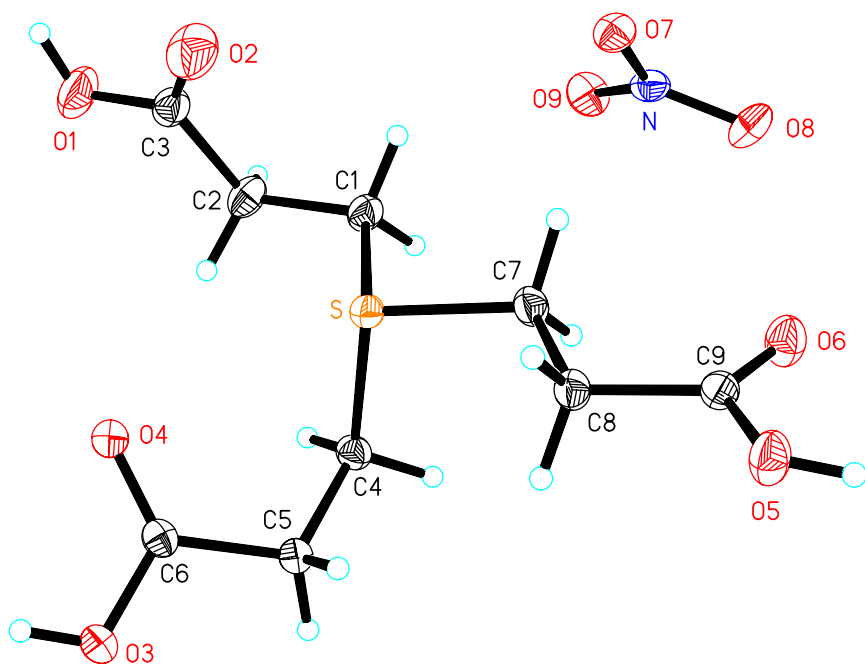


figur 4.3-12 Krystallstrukturen av $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+ [\text{NO}_3]^-$

I tabellene som følger er satt opp noen utvalgte bindingslengder og vinkler i $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$ og $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$. For nummerering av atomene, se figur 4.3-4 og 4.3-7 (vist på nytt nedenfor). En mer fullstendig oversikt finnes i appendikset.



figur 4.3-4 Struktur av $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$



figur 4.3-7 Struktur av $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$

tabell 4.3-1: Utvalgte bindingslengder i tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumsaltene
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$ $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$

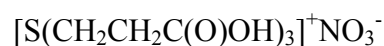
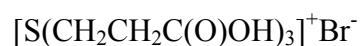
Bindingslengder (Å)		Bindingslengder (Å)	
S(1) – C(1)	1,804(19)	S – C(7)	1,8126(11)
S(1) – C(4)	1,808(2)	S – C(1)	1,8128(12)
S(1) – C(7)	1,810(2)	S – C(4)	1,8227(11)
S(2) – C(10)	1,803(2)		
S(2) – C(13)	1,804(2)		
S(2) – C(16)	1,822(2)		
O(1) – C(3)	1,205(2)	O(2) – C(3)	1,1988(17)
O(3) – C(6)	1,211(2)	O(4) – C(6)	1,2249(14)
O(5) – C(9)	1,206(2)	O(6) – C(9)	1,2150(4)
O(7) – C(12)	1,209(3)		
O(9) – C(15)	1,200(3)		
O(11) – C(18)	1,209(2)		

tabell 4.3-2: Utvalgte intramolekylære kontakter i tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumsaltene [†]
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$ $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$

Intramolekylære kontakter (Å)		Intramolekylære kontakter (Å)	
Br(1a) – HO(10)	2,47	O(4)a – HO(3)b	1,83
Br(1b) – HO(12)	2,41	O(4)b – HO(3)a	1,83
Br(2a) – HO(6)	2,43		
Br(2b) – HO(4)	2,39		
Br(2c) – HO(2)	2,48		
S(1) – O(3)	3,143	S – O(4)	3,1315(10)
S(1) – O(5)	2,970		
S(2) – O(7)	3,243		
S(2) – O(11)	3,016		

[†] Enkelte feilgrenser er dessverre ikke tilgjengelige da Dr. K.W. Törnroos, som utførte de røntgenkrystallografiske undersøkelsene, har friår

tabell 4.3-3: Utvalgte intermolekylære kontakter i tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumsaltene



Intermolekylære kontakter (Å)		Intermolekylære kontakter (Å)	
S(2) – O(3)	3,195	O(7)a – HO(1)	1,89
S(2) – O(5)	3,149	O(9)b – HO(5)	1,85
		O(7) – O(1)	2,739
		O(9) – O(5)	2,670
		O(3a) – O(4b)	2,601
		O(4a) – O(3b)	2,601

tabell 4.3-4: Utvalgte bindingsvinkler i tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumsaltene



Bindingsvinkler (°)		Bindingsvinkler (°)	
C(1) – S(1) – C(4)	105,69(9)	C(7) – S – C(1)	98,27(5)
C(1) – S(1) – C(7)	104,93	C(7) – S – C(4)	101,56(5)
C(4) – S(1) – C(7)	99,48(9)	C(1) – S – C(4)	100,67(5)
C(10) – S(2) – C(13)	106,45(10)		
C(10) – S(2) – C(16)	99,36(9)		
C(13) – S(2) – C(16)	104,75(9)		
C(3) – C(2) – C(1)	107,52(16)	C(3) – C(2) – C(1)	114,11(10)
C(6) – C(5) – C(4)	112,75(17)	C(6) – C(5) – C(4)	112,94(9)
C(9) – C(8) – C(7)	111,80(17)	C(9) – C(8) – C(7)	110,22(9)
C(12) – C(11) – C(10)	113,22(18)		
C(15) – C(14) – C(13)	108,13		
C(18) – C(17) – C(16)	111,42(17)		

tabell 4.3-5: Utvalgte torsjonsvinkler i tris(3-karbetoksypropyl)sulfoniumsaltene
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$ $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$

Torsjonsvinkler (°)		Torsjonsvinkler (°)	
C(4) – S(1) – C(1) – C(2)	42,12(18)	C(4) – S – C(1) – C(2)	77,24(9)
C(7) – S(1) – C(1) – C(2)	-63,47(17)	C(7) – S – C(1) – C(2)	-179,25(9)
C(1) – S(1) – C(4) – C(5)	71,58(16)	C(1) – S – C(4) – C(5)	-153,75(8)
C(7) – S(1) – C(4) – C(5)	-179,86(15)	C(7) – S – C(4) – C(5)	105,41(9)
C(1) – S(1) – C(7) – C(8)	-84,16(16)	C(1) – S – C(7) – C(8)	178,38(9)
C(4) – S(1) – C(7) – C(8)	166,67(15)	C(4) – S – C(7) – C(8)	-78,87(9)
C(16) – S(2) – C(13) – C(14)	-63,47(18)		
C(10) – S(2) – C(13) – C(14)	41,19(18)		
C(13) – S(2) – C(16) – C(17)	-87,27(16)		
C(10) – S(2) – C(16) – C(17)	162,84(15)		
C(13) – S(2) – C(10) – C(11)	75,48(17)		
C(16) – S(2) – C(10) – C(11)	-176,00(16)		

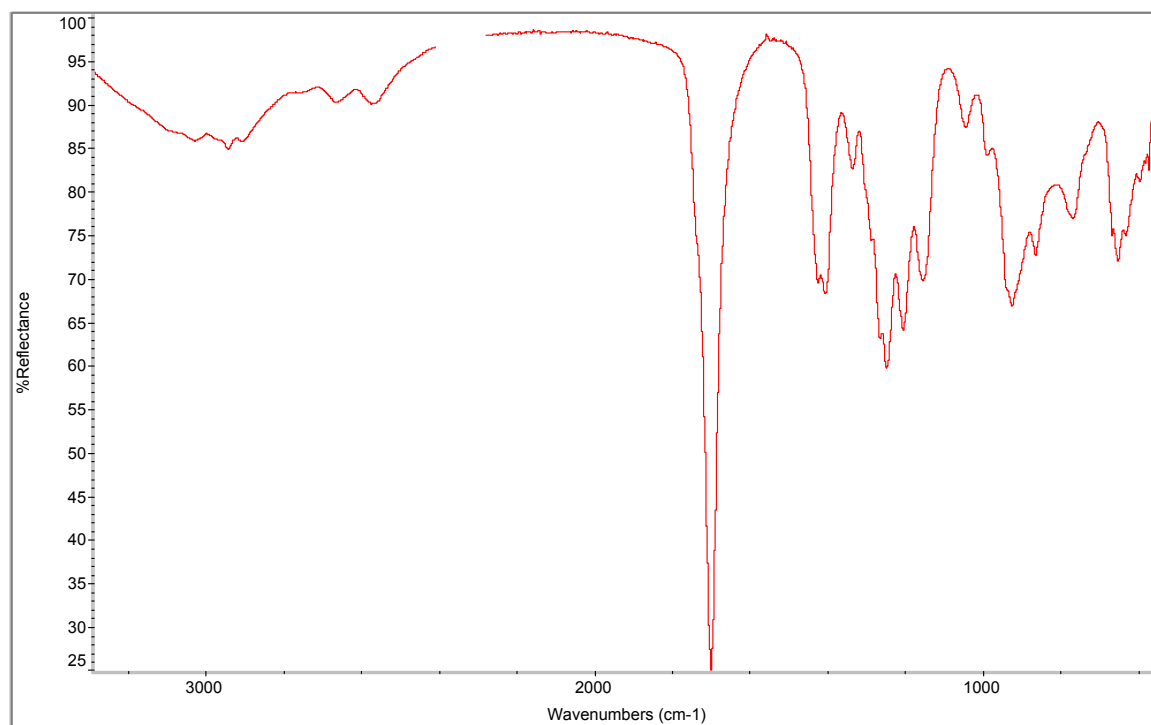
5 Referanser

- [1] : Schöberl, A. og Lange, G. *Liebigs Ann.Chem.* ,**599** (1956) 140
- [2] : Laing, D.K og Pettit, L.D. *J. Chem. Soc., Dalton*, (1975) 2297
- [3] : Skrzypczak-Jankun, E., Smith, D.A og Maluszynska, H. *Acta Cryst.* (1994). **C50**, 1097
- [4] : Whitlow, S. H, *Acta Cryst.* (1972) **B28**, 1914
- [5] : Shan, N., Bind, A.D. og Jones, W. *Acta Cryst.* (2001). **E57**, o811
- [6] : Doudin, K. I., Lipowsky, G., Berge, R. K., Songstad J. og Törnroos K.W. : 2,2',2''-Thiotris(acetic acid) betaine and 2,2',2''-selenotris(acetic acid) betaine $X(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})$ (X = S, Se). Til publikasjon i *J. Mol. Struct.*
- [7] : Doudin, K. I., Rantrud Ø., Songstad J. og Törnroos K.W. : 3,3',3''-Thiotris(propanoic acid) betaine and 3,3',3''-selenotris(propanoic acid) betaine $X(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})$ (X = S, Se). Til publikasjon i *J. Mol. Struct*
- [8] : Doudin, K. I. : Spectroscopic and Structural Studies of Seleno-substituted Carboxylic Acids, Dr. scient avhandling, Universitetet i Bergen 2000
- [9] : Hammett, L.P. : *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2nd edition, 1970
- [10] : Isaacs, N. S, *Physical Organic Chemistry*, Longman Scientific & Technical, (1986), 154
- [11] : Sobel, H., Songstad, J. og Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 319
- [12] : Leffler, J. E., Grunwald, E., *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Dover Publications, New York 1989, 222
- [13] : Hellström, N., *Z. Phys. Chem. A* 177 (1936) 337
- [14] : Kice, J.L, Guaraldi, G., *J. Am. Chem. Soc.* 88(1966) 5236
- [15] : Shi, T., Elding, L.I., *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5941
- [16] : Larsen B. I. : Reaksjonen mellom K_2PtCl_4 og Tio- og Selenodiddiksyre, Cand. scient oppgave, Universitetet i Bergen, 2002
- [17] : Departamento de Química Orgánica, Universidade de Santiago de Compostela, <http://qobru.e.usc.es/jsgroup/MestRe-C/MestRe-C.html>
- [18] : figur hentet fra Egil Nodlands internettider om IR målinger <http://www.kj.uib.no/ft-ir-norsk/transmisjon.htm>

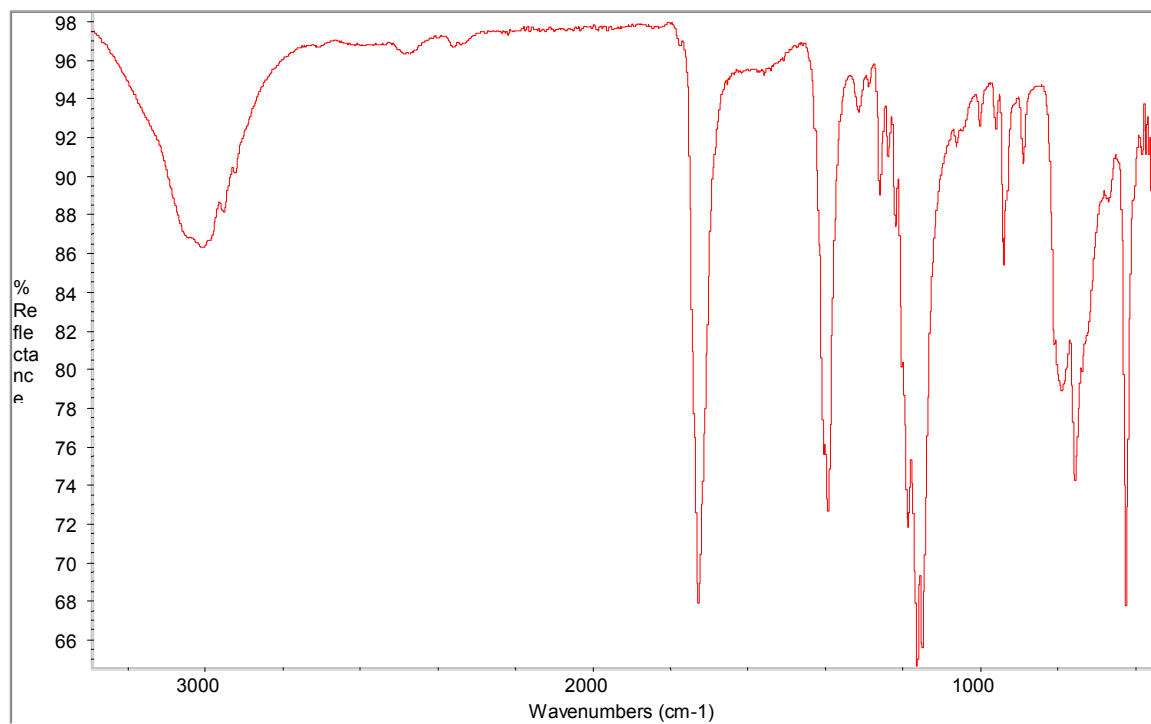
- [19] : figur hentet fra Egil Nodlands internettider om IR målinger
http://www.kj.uib.no/ft-ir-norsk/Dempet_totalrefleksjon.htm
- [20] : Douglas B. E., McDaniel D. H. og Alexander J. J.: *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, 3rd ed., John Wiley & Sons, (1994) 261-264
- [21] : Smart L. og Moore E. : *Solid State Chemistry*, 2nd ed., Stanley Thornes, (1995) 98
- [22] : figur hentet fra Bernhard Rupp: X-ray 101,
<http://www-structure.llnl.gov/Xray/101index.html>
- [23] : Steiner, T. *J.Mol Struct.* (1998), 447, 39
- [24] : Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2002), 41 og 48
- [25] : Hobza, P og Havlas, Z. *Chem Rev.* (2000), 100, 4253
- [26] : Desiraju, G. R. N. D. og Steiner, T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press/ International Union of Crystallography, Oxford, 1999
- [27] : Freire E., Baggio S., Muñoz J. C. og Baggio R. *Acta Cryst.* (2002), C58, m221
- [28] : Katrusiak A. og Szafranski M., *Acta Cryst.* (1994), C50, 1161
- [29] : Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., John Wiley & Sons, (1997) Part A 180
- [30] : Leiserowitz, L., *Acta Cryst.* (1976), B32, 775
- [31] : Hayashi, M., Nakata, M. og Miyasaki S., *J. Mol. Spectrosc.*, **135** (1989), 270
- [32] : Paul, S. *Acta Cryst.*, **23** (1967), 491
- [33] : Alcock, N.W., *Adv. Inorg. Radiochem.* **15** (1972), 1

6. Appendiks

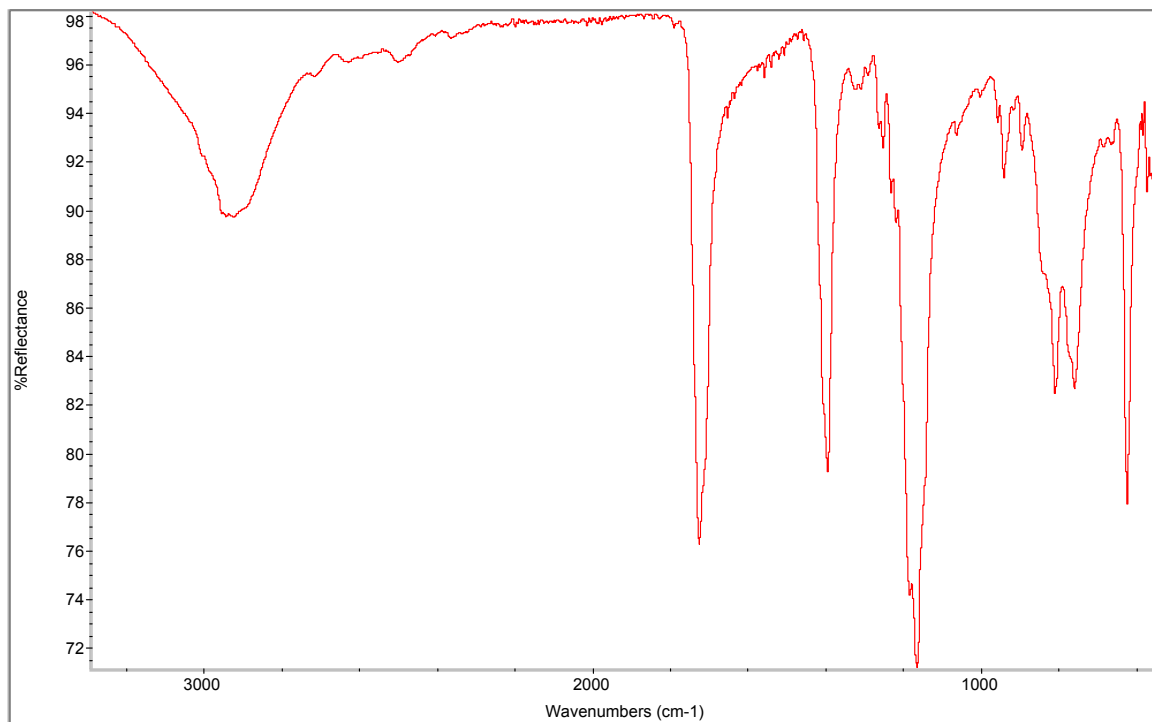
6.1 IR spektre



figur 6.1-1 IR spekter av 3-tiopropionsyre (CO₂'s topper er fjernet)
S(CH2CH2C(O)OH)2



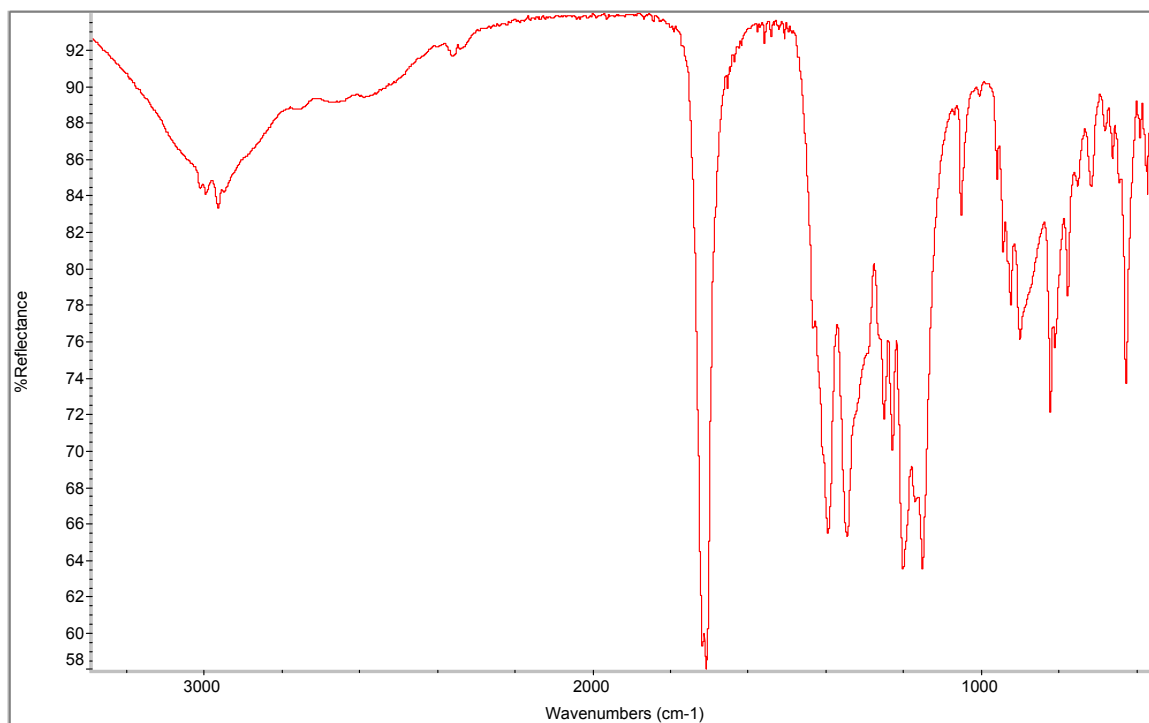
figur 6.1-2 IR spekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid
[S(CH2CH2C(O)OH)3]+Br-



figur 6.1-3

IR spekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium klorid
 $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+Cl^-$

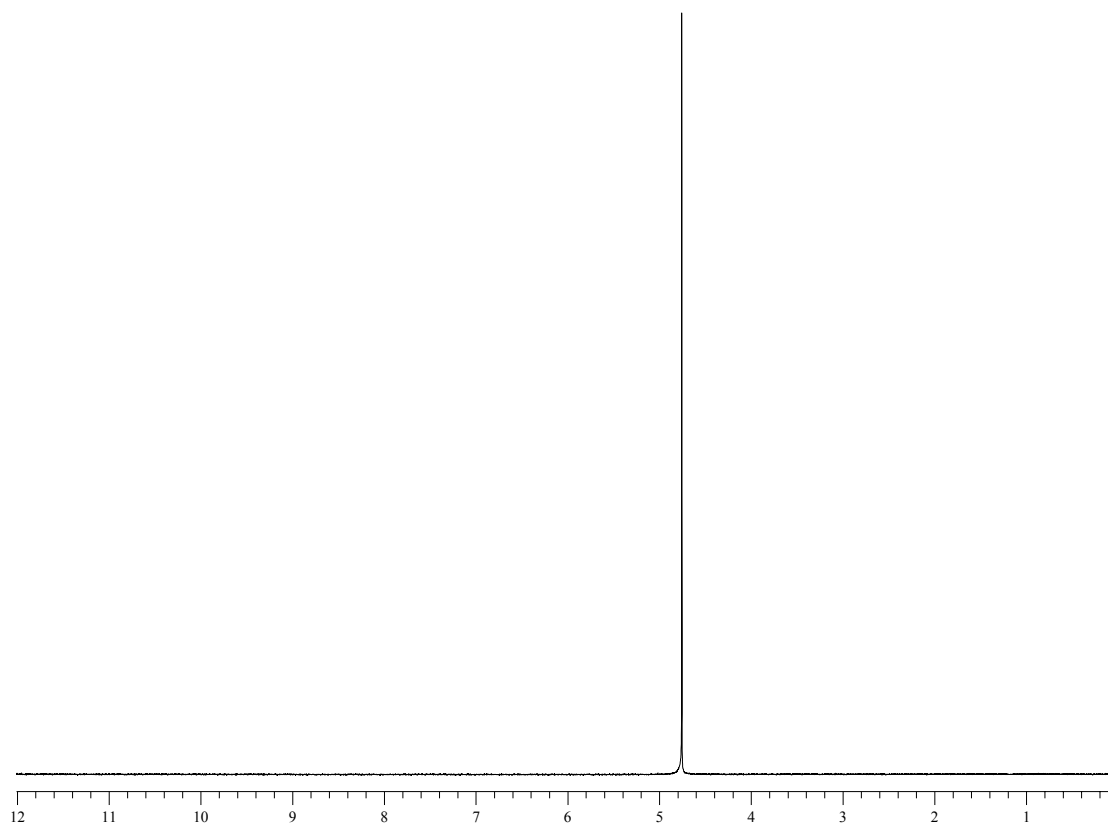
fig



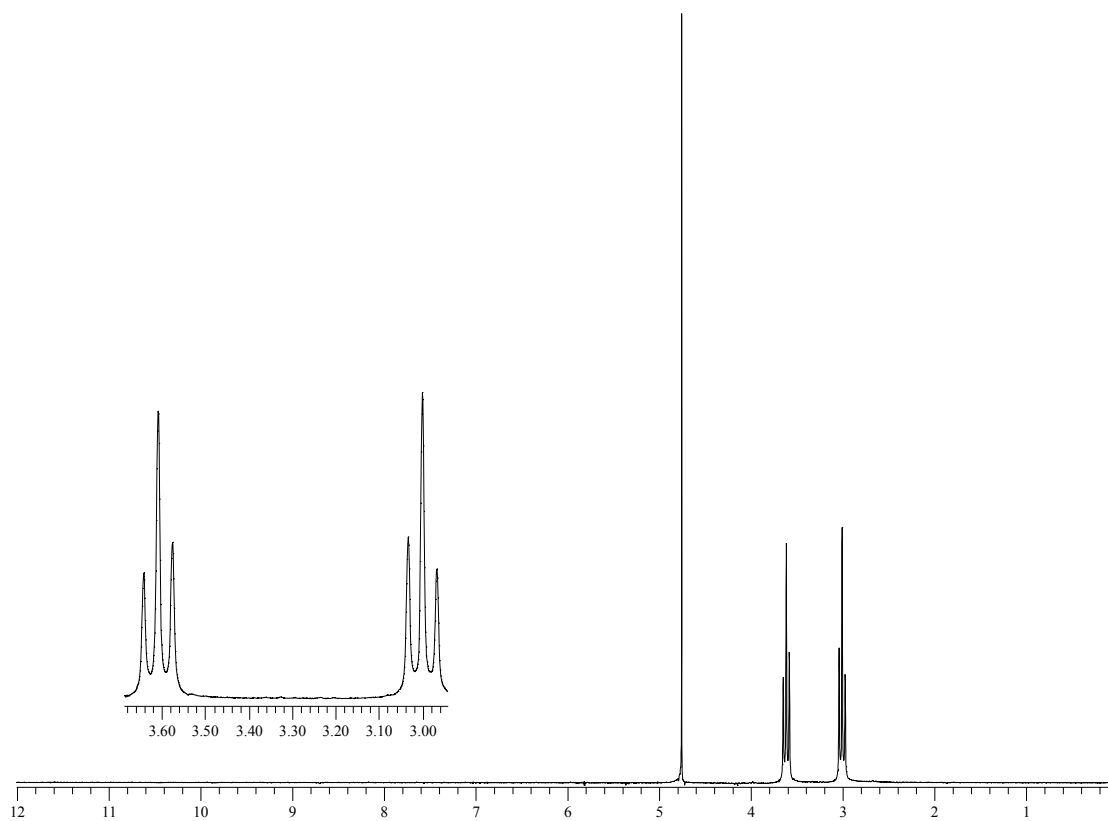
figur 6.1-4

IR Spekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium nitrat
 $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+[NO_3]^-$

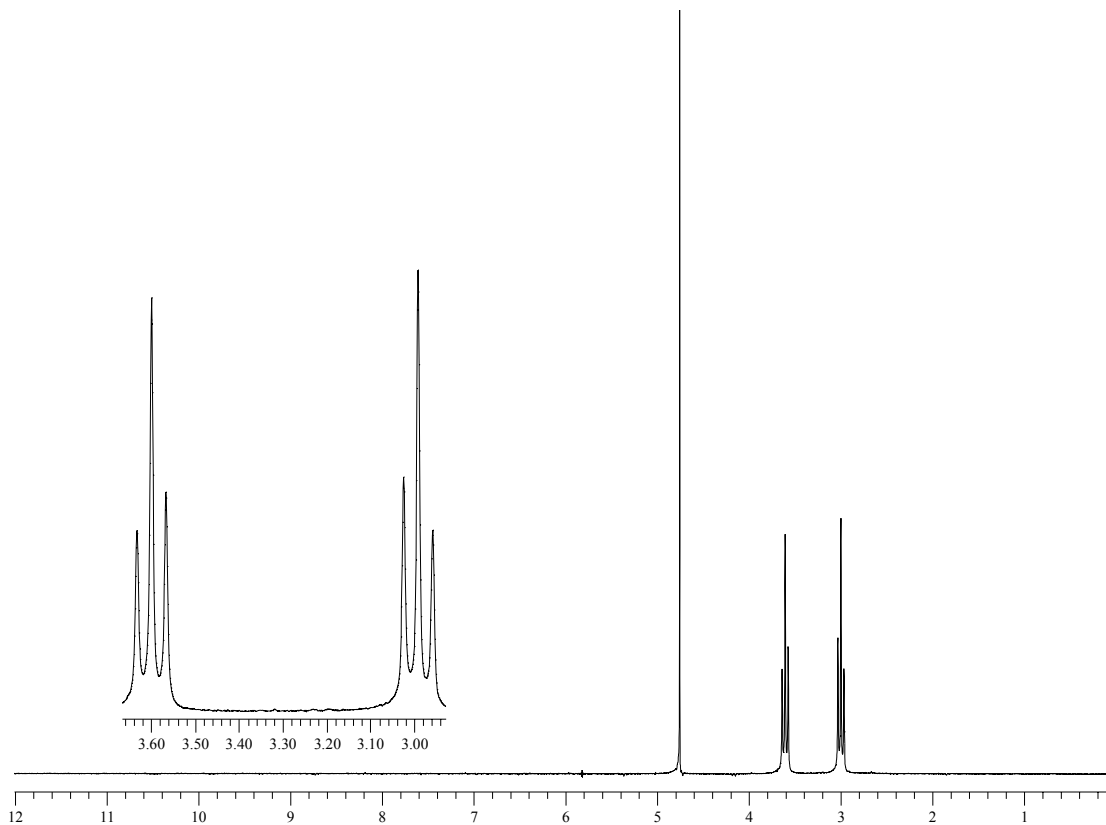
6.2 NMR spektre (^1H)



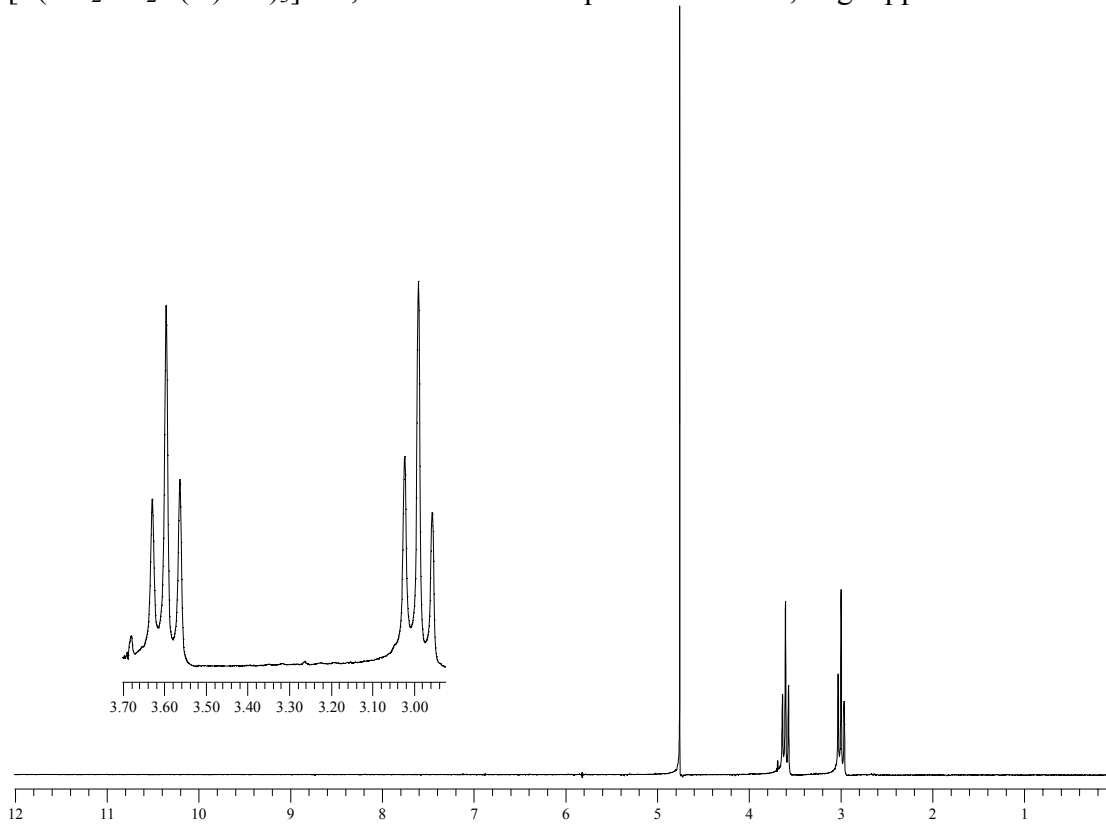
figur 6.2-1 Protonspekter av rent D_2O



figur 6.2-2 Protonspekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$, med utsnitt av tripliettene ved $\sim 3,6$ og 3 ppm

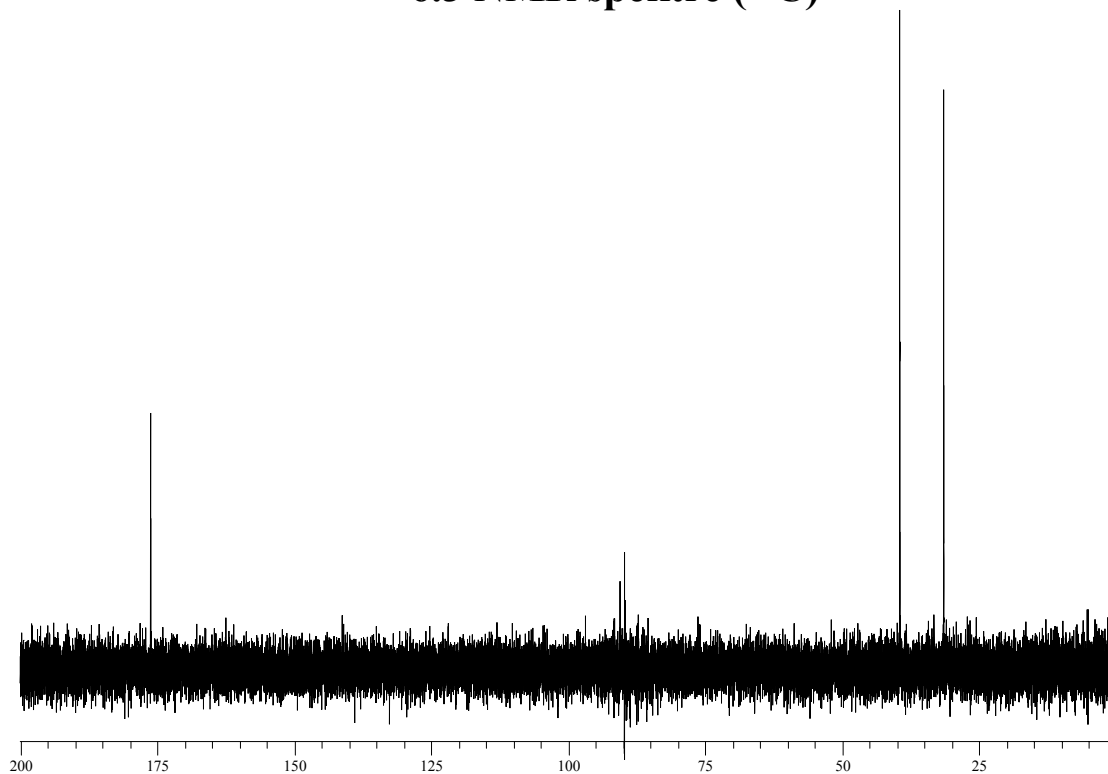


figur 6.2-3 Protonspekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumklorid,
 $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+Cl^-$, med utsnitt av triplettene ved $\sim 3,6$ og 3 ppm

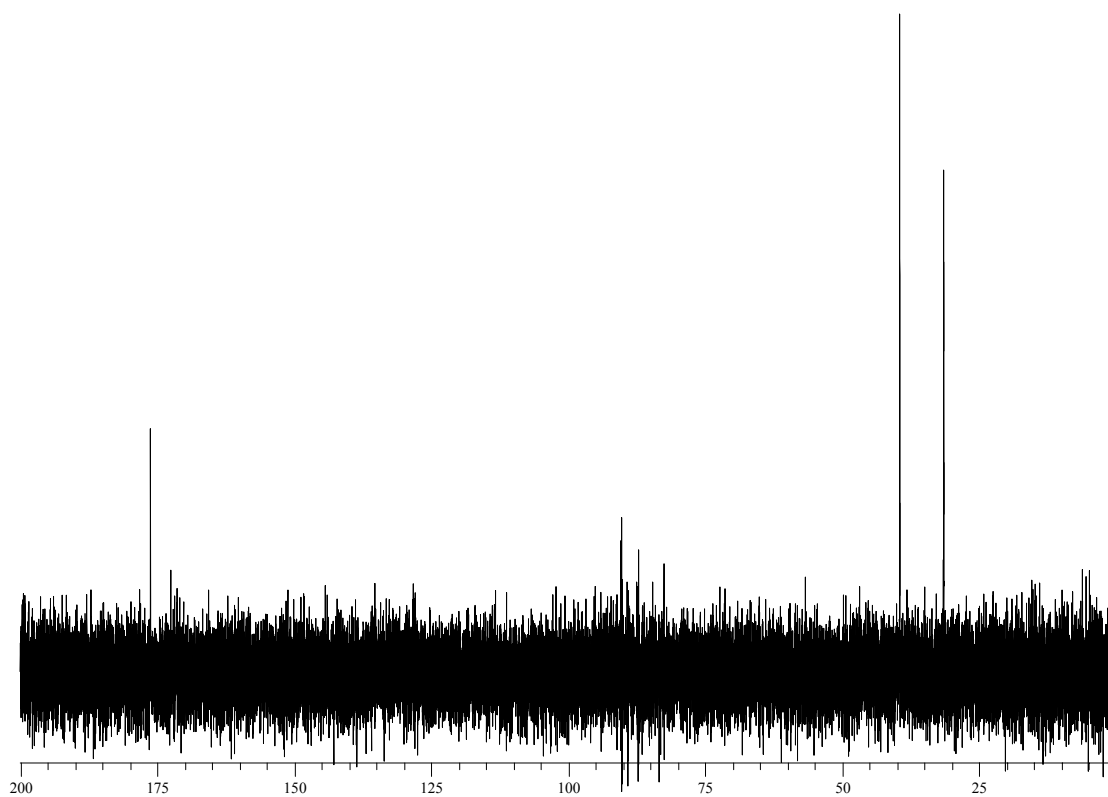


figur 6.2-4 Protonspekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat,
 $[S(CH_2CH_2C(O)OH)_3]^+[NO_3]^-$, med utsnitt av triplettene ved $\sim 3,6$ og 3 ppm

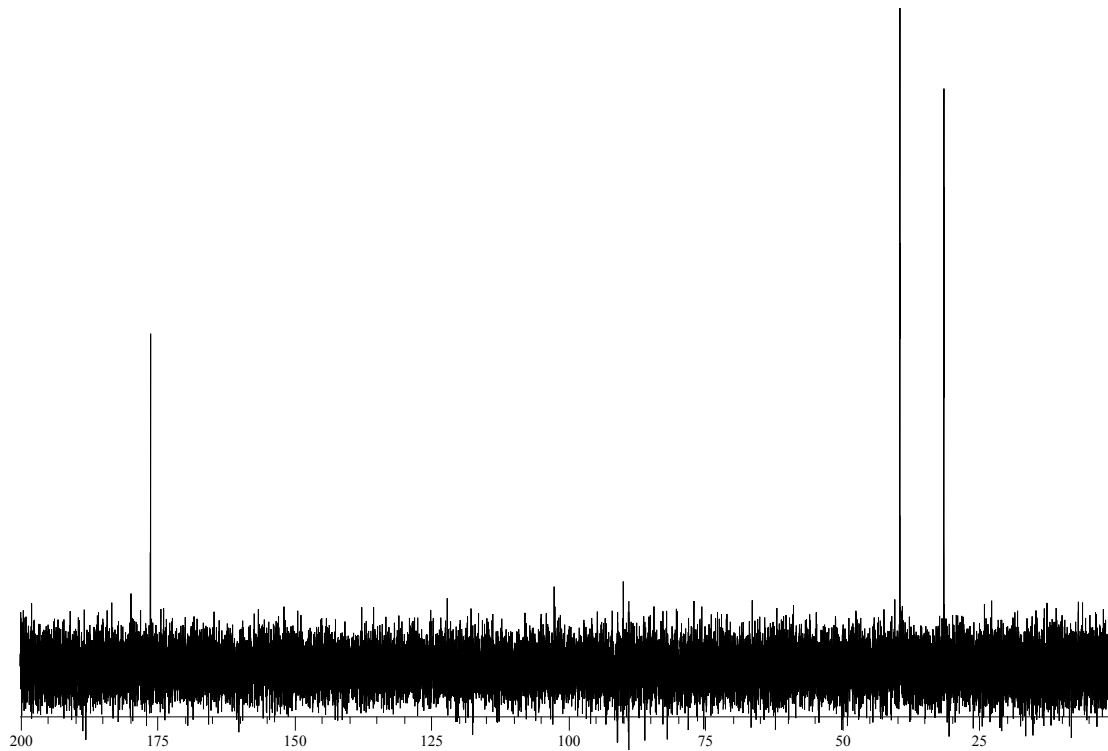
6.3 NMR spektre (^{13}C)



figur 6.3-1 Karbonspekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumbromid,
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$



figur 6.3-2 Karbonspekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumklorid,
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Cl}^-$

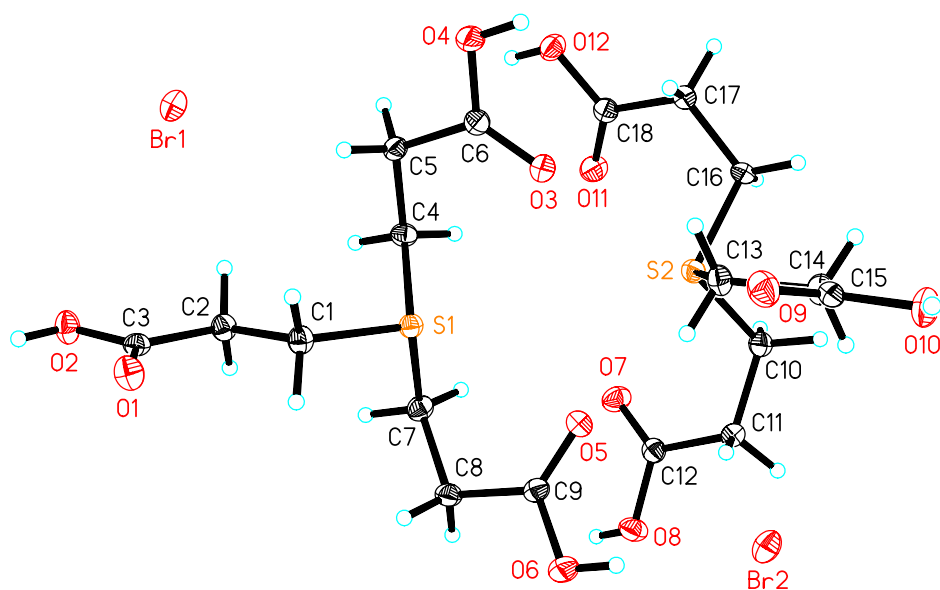


figur 6.3-3 Karbonspekter av tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat,
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+[\text{NO}_3]^-$

6.4 Krystallografiske data for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid



Identifikasjonskode :	ran2
Empirisk formel:	C9 H15 Br O6 S
Formelvekt:	331,18
Temperatur:	123(2) K
Bølgelengde:	0,71073 Å
Dimensjoner enhetscelle:	a = 23,7901(12) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 6,5911(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 15,9660(8) Å $\gamma = 90^\circ$
Volum:	2503,5(2) Å ³
Z:	8
Densitet (beregnet):	1,757 Mg/m ³
Absorpsjons koeffisient:	3,464 mm ⁻¹
F(000)	1344
Theta rekkevidde for datainnsamling:	1,71 til 31,01°
Indeksrekkevidde:	-34<=h<=34, -9<=k<=9, -23<=l<=23
Antall refleksjoner:	41139
Uavhengige refleksjoner:	7986 [R(int) = 0,0303]
Fullstendig i henhold til theta = 31,01°:	100,0 %
Refinement method	fullmatrise minste kvadraters på F ²
Data / restriksjoner / parametre:	7986 / 1 / 320
Goodness-of-fit på F ² :	1,305
Absolutt R indekser [I>2sigma(I)]:	R1 = 0,0221, wR2 = 0,0551
R indekser (alle data):	R1 = 0,0256, wR2 = 0,0560
Absolutt struktur parameter:	0,436(4)
Største forskjell topp og hull:	0,557 og -0,449 e.Å ⁻³



tabell 6.4-1: Bindingslengder og kontakter[Å] for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid, $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$ *

S(1) – C(1)	1,8036(19)
S(1) - C(4)	1,808(2)
S(1) - C(7)	1,810(2)
S(1) – O(3)	3,143
S(1) – O(5)	2,970
O(1) - C(3)	1,205(2)
C(1) – C(2)	1,526(3)
C(1) – H(1A)	0,99
C(1) – H(1B)	0,99
O(2) – C(3)	1,339(3)
O(2) – H(2O)	0,84
C(2) – C(3)	1,515(3)
C(2) – H(2A)	0,99

* Enkelte feilgrenser er dessverre ikke tilgjengelige da Dr. K.W. Törnroos, som utførte de røntgenkrystallografiske undersøkelsene, har friår

C(2) – H(2B)	0,99
S(2) – C(10)	1,803(2)
S(2) – C(13)	1,804(2)
S(2) – C(16)	1,822(2)
S(2) – O(3)	3,195
S(2) – O(5)	3,149
S(2) – O(7)	3,243
S(2) – O(11)	3,016
O(3) – C(6)	1,211(2)
O(4) – C(6)	1,332(2)
O(4) – H(4O)	0,84
C(4) – C(5)	1,520
C(4) – H(4A)	0,99
C(4) – H(4B)	0,99
C(5) – C(6)	1,508(3)
C(5) – H(5A)	0,99
C(5) – H(5B)	0,99
O(5) – C(9)	1,206(2)
O(6) – C(9)	1,338(2)
O(6) – H(6O)	0,84
O(7) – C(12)	1,209(3)
C(7) – C(8)	1,530(3)
C(7) – H(7A)	0,99
C(7) – H(7B)	0,99
C(8) – C(9)	1,507(3)
C(8) – H(8A)	0,99
C(8) – H(8B)	0,99
O(8) – C(12)	1,334(3)
O(8) – H(8O)	0,84

O(9) – C(15)	1,200(3)
O(10) – C(15)	1,339(2)
O(10) – H(10O)	0,84
C(10) – C(11)	1,527(3)
C(10) – H(10A)	0,99
C(10) – H(10B)	0,99
O(11) – C(18)	1,209(2)
C(11) – C(12)	1,505(3)
C(11) – H(11A)	0,99
C(11) – H(11B)	0,99
O(12) – C(18)	1,340(3)
O(12) – H(12O)	0,84
C(13) – C(14)	1,524(3)
C(13) – H(13A)	0,99
C(13) – H(13B)	0,99
C(14) – C(15)	1,518(3)
C(14) – H(14A)	0,99
C(14) – H(14B)	0,99
C(16) – C(17)	1,527(3)
C(16) – H(16A)	0,99
C(16) – H(16B)	0,99
C(17) – C(18)	1,508(3)
C(17) – H(17A)	0,99
C(17) – H(17B)	0,99
Br(1a) – HO(10)	2,47
Br(1b) – HO(12)	2,41
Br(2a) – HO(6)	2,43
Br(2b) – HO(4)	2,39
Br(2c) – HO(2)	2,48

tabell 6.4-2: Bindingsvinkler [°] for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid,
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$

C(1) - S(1) - C(4)	105,69(9)
C(1) - S(1) - C(7)	104,93
C(4) - S(1) - C(7)	99,48(9)
C(2) - C(1) - S(1)	119,45(13)
C(2) - C(1) - H(1A)	107,5
S(1) - C(1) - H(1A)	107,5
C(2) - C(1) - H(1B)	107,5
S(1) - C(1) - H(1B)	107,5
H(1A) - C(1) - H(1B)	107
C(3) - O(2) - H(2O)	109,5
C(3) - C(2) - C(1)	107,52(16)
C(3) - C(2) - H(2A)	110,2
C(1) - C(2) - H(2A)	110,2
C(3) - C(2) - H(2B)	110,2
C(1) - C(2) - H(2B)	110,2
H(2A) - C(2) - H(2B)	108,5
C(10) - S(2) - C(13)	106,45(10)
C(10) - S(2) - C(16)	99,36(9)
C(13) - S(2) - C(16)	104,75(9)
O(1) - C(3) - O(2)	123,28(19)
O(1) - C(3) - C(2)	124,49(19)
O(2) - C(3) - C(2)	112,23(16)
C(6) - O(4) - H(4O)	109,5
C(5) - C(4) - S(1)	112,40(13)
C(5) - C(4) - H(4A)	109,1
S(1) - C(4) - H(4A)	109,1
C(5) - C(4) - H(4B)	109,1

S(1) – C(4) – H(4B)	109,1
H(4A) – C(4) – H(4B)	107,9
C(6) – C(5) – C(4)	112,75(17)
C(6) – C(5) – H(5A)	109,0
C(4) – C(5) – H(5A)	109,0
C(6) – C(5) – H(5B)	109,0
C(4) – C(5) – H(5B)	109,0
H(5A) – C(5) – H(5B)	107,8
O(3) – C(6) – O(4)	124,03(19)
O(3) – C(6) – C(5)	124,68(19)
O(4) – C(6) – C(5)	111,28(17)
C(9) – O(6) – H(6O)	109,5
C(8) – C(7) – S(1)	111,56(14)
C(8) – C(7) – H(7A)	109,3
S(1) – C(7) – H(7A)	109,3
C(8) – C(7) – H(7B)	109,3
S(1) – C(7) – H(7B)	109,3
H(7A) – C(7) – H(7B)	108,0
C(9) – C(8) – C(7)	111,80(17)
C(9) – C(8) – H(8A)	109,3
C(7) – C(8) – H(8A)	109,3
C(9) – C(8) – H(8B)	109,3
C(7) – C(8) – H(8B)	109,3
H(8A) – C(8) – H(8B)	107,9
C(12) – O(8) – H(8O)	109,5
O(5) – C(9) – O(6)	123,80(19)
O(5) – C(9) – C(8)	123,90(19)
O(6) – C(9) – C(8)	112,30(17)
C(15) – O(10) – H(10O)	109,5

C(11) – C(10) – S(2)	113,55(14)
C(11) – C(10) – H(10A)	108,9
S(2) – C(10) – H(10A)	108,9
C(11) – C(10) – H(10B)	108,9
S(2) – C(10) – H(10B)	108,9
H(10A) – C(10) – H(10B)	107,7
C(12) – C(11) – C(10)	113,22(18)
C(12) – C(11) – H(11A)	108,9
C(10) – C(11) – H(11A)	108,9
C(12) – C(11) – H(11B)	108,9
C(10) – C(11) – H(11B)	108,9
H(11A) – C(11) – H(11B)	107,7
C(18) – O(12) – H(12O)	109,5
O(7) – C(12) – O(8)	124,37(19)
O(7) – C(12) – C(11)	124,4(2)
O(8) – C(12) – C(11)	111,26(17)
C(14) – C(13) – S(2)	118,62(14)
C(14) – C(13) – H(13A)	107,7
S(2) – C(13) – H(13A)	107,7
C(14) – C(13) – H(13B)	107,7
S(2) – C(13) – H(13B)	107,7
H(13A) – C(13) – H(13B)	107,1
C(15) – C(14) – C(13)	108,13
C(15) – C(14) – H(14A)	110,1
C(13) – C(14) – H(14A)	110,1
C(15) – C(14) – H(14A)	110,1
C(13) – C(14) – H(14A)	110,1
H(14A) – C(14) – H(14B)	108,4
O(9) – C(15) – O(10)	123,6(2)

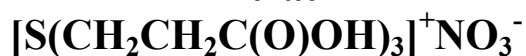
O(9) – C(15) – C(14)	124,4(2)
O(10) – C(15) – C(14)	112,05(18)
C(17) – C(16) – S(2)	111,54(13)
C(17) – C(16) – H(16A)	109,3
S(2) – C(16) – H(16A)	109,3
C(17) – C(16) – H(16B)	109,3
S(2) – C(17) – H(1B)	109,3
H(16A) – C(16) – H(16B)	108,0
C(18) – C(17) – C(16)	111,42(17)
C(18) – C(17) – H(17A)	109,3
C(16) – C(17) – H(17A)	109,3
C(18) – C(17) – H(17A)	109,3
C(16) – C(17) – H(17A)	109,3
H(17A) – C(17) – H(17B)	108,0
O(11) – C(18) – O(12)	123,5(2)
O(11) – C(18) – C(17)	124,05(19)
O(12) – C(18) – C(17)	112,45(17)

tabell 6.4-3 Torsjonsvinkler [°] for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium bromid,
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{Br}^-$

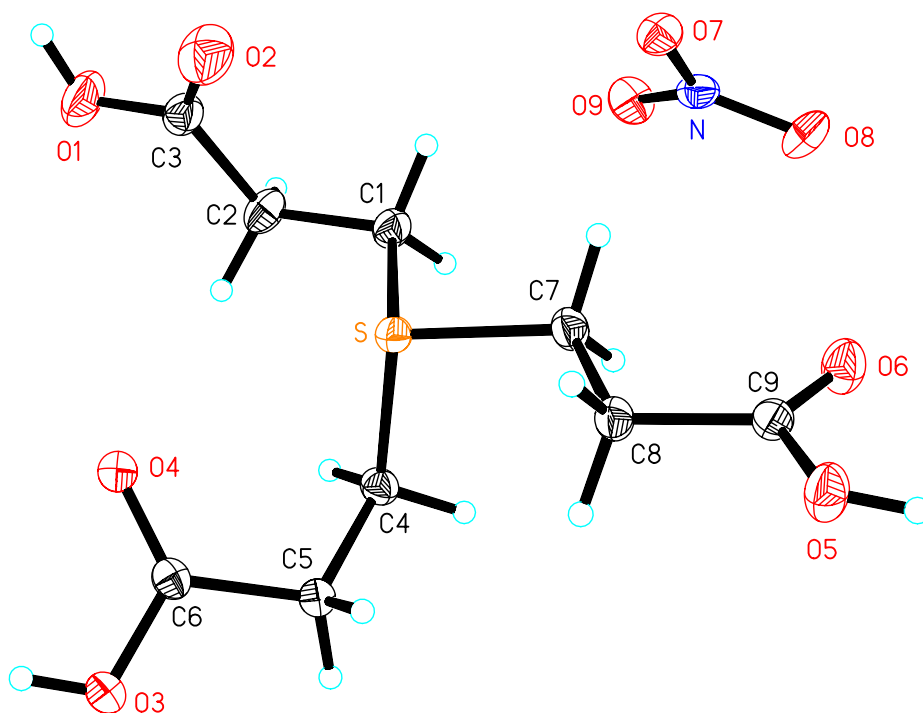
C(4) – S(1) – C(1) – C(2)	41,12(18)
C(7) – S(1) – C(1) – C(2)	-63,47(17)
S(1) – C(1) – C(2) – C(3)	179,16(14)
C(1) – C(2) – C(3) – O(1)	-6,2(3)
C(1) – C(2) – C(3) – O(2)	174,20(18)
C(1) – S(1) – C(4) – C(5)	71,58(16)
C(7) – S(1) – C(4) – C(5)	-179,86(15)
S(1) – C(4) – C(5) – C(6)	66,88(19)
C(4) – C(5) – C(6) – O(3)	-2,7(3)
C(4) – C(5) – C(6) – O(4)	176,02(16)

C(1) – S(1) – C(7) – C(8)	-84,16(16)
C(4) – S(1) – C(7) – C(8)	166,67(15)
S(1) – C(7) – C(8) – C(9)	-58,8(2)
C(7) – C(8) – C(9) – O(5)	-2,1(3)
C(7) – C(8) – C(9) – O(6)	178,10(16)
C(13) – S(2) – C(10) – C(11)	75,48(17)
C(16) – S(2) – C(10) – C(11)	-176,00(16)
S(2) – C(10) – C(11) – C(12)	69,5(2)
C(10) – C(11) – C(12) – O(7)	-0,3(3)
C(10) – C(11) – C(12) – O(8)	178,67(16)
C(10) – S(2) – C(13) – C(14)	41,19(18)
C(16) – S(2) – C(13) – C(14)	-63,47(18)
S(2) – C(13) – C(14) – C(15)	178,47(14)
C(13) – C(14) – C(15) – O(9)	-1,7(3)
C(13) – C(14) – C(15) – O(10)	177,49(18)
C(10) – S(2) – C(16) – C(17)	162,84(15)
C(13) – S(2) – C(16) – C(17)	-87,27(16)
S(2) – C(16) – C(17) – C(18)	-60,93(19)
C(16) – C(17) – C(18) – O(11)	-3,1(3)
C(16) – C(17) – C(18) – O(12)	177,37(16)

6.5 Krystallografiske data for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium nitrat



Identifikasjonskode :	suno	
Empirisk formel:	C9 H15 N O9 S	
Formelvekt:	313,28	
Temperatur:	123(2) K	
Bølgelengde:	0,71073 Å	
Dimensjoner enhetscelle:	a = 8,5748(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 21,0653(17) Å	$\beta = 115,236(2)^\circ$
	c = 8,1253(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volum:	1327,60(19) Å ³	
Z:	4	
Densitet (beregnet):	1,567 Mg/m ³	
Absorpsjons koeffisient:	0,288 mm ⁻¹	
F(000)	656	
Theta rekkevidde for datainnsamling:	1,93 til 32,09°	
Indeksrekkevidde:	-12<=h<=12, -30<=k<=30, -12<=l<=12	
Antall refleksjoner:	23638	
Uavhengige refleksjoner:	4588 [R(int) = 0,0316]	
Fullstendig i henhold til theta = 32,09°:	98,8 %	
Refinement method	fullmatrise minste kvadraters på F ²	
Data / restriksjoner / parametre:	4588 / 0 / 213	
Goodness-of-fit på F ² :	1,035	
Absolutt R indekser [I>2sigma(I)]:	R1 = 0,0353, wR2 = 0,0841	
R indekser (alle data):	R1 = 0,0480, wR2 = 0,0893	
Største forskjell topp og hull:	0,507 og -0,378 e.Å ⁻³	



figur 6.5-1 Tris-(3-karbetoksypropyl)sulfonium nitrat,
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$

tabell 6.5-1 : Bindingslengder og kontakter[Å] for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat,
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$ †

S – C(7)	1,8126(11)
S – C(1)	1,8128(12)
S – C(4)	1,8227(11)
S – O(4)	3,1315(10)
C(1) – C(2)	1,5202(16)
C(1) – H(1A)	0,99
C(1) – H(1B)	0,99
O(1) – C(3)	1,3348(15)
O(1) – H(1)	0,84

† Enkelte feilgrenser er dessverre ikke tilgjengelige da Dr. K.W. Törnroos, som utførte de røntgenkrystallografiske undersøkelsene, har friår

O(2) – C(3)	1,1988(17)
C(2) – C(3)	1,536(17)
C(2) – H(2A)	0,99
C(2) – H(2B)	0,99
O(3) – C(6)	1,3204(13)
O(3) – H(3)	0,84
O(4) – C(6)	1,2249(14)
C(4) – C(5)	1,5173(16)
C(4) – H(4A)	0,99
C(4) – H(4B)	0,99
O(5) – C(9)	1,3285(14)
O(5) – H(5)	0,84
C(5) – C(6)	1,5020(15)
C(5) – H(5A)	0,99
C(5) – H(5B)	0,99
O(6) – C(9)	1,2150(4)
C(7) – C(8)	1,5235(16)
C(7) – H(7A)	0,99
C(7) – H(7B)	0,99
C(8) – C(9)	1,5087(15)
C(8) – H(8A)	0,99
C(8) – H(8B)	0,99
N – O(7A)	1,116(7)
N – O(9)	1,2256(16)
N – O(8)	1,2581(16)
N – O(8A)	1,266(5)
N – O(7)	1,2779(19)
N – O(9A)	1,410(5)
O7 – O(7A)	0,575(8)

O9 – O(9A)	0,681(5)
O9 – O(8A)	1,636(5)
O8 – O(9A)	0,873(5)
O8 – O(7A)	1,705(8)
O(4)a – HO(3)b	1,83
O(4)b – HO(3)a	1,83
O(7)a – HO(1)	1,90
O(9)b – HO(5)	1,85
O(7) – O(1)	2,739
O(9) – O(5)	2,670
O(3a) – O(4b)	2,601
O(4a) – O(3b)	2,601

tabell 6.5-2 : Bindingsvinkler [°] for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat,
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$

C(7) – S – C(1)	98,27(5)
C(7) – S – C(4)	101,56(5)
C(1) – S – C(4)	100,67(5)
C(2) – C(1) – S	112,75(8)
C(2) – C(1) – H(1A)	109,0
S – C(1) – H(1A)	109,0
C(2) – C(1) – H(1B)	109,0
S – C(1) – H(1B)	109,0
H(1A) – C(1) – H(1B)	107,8
C(3) – O(1) – H(1)	109,5
C(3) – C(2) – C(1)	114,11(10)
C(3) – C(2) – H(2A)	108,7
C(1) – C(2) – H(2A)	108,7
C(3) – C(2) – H(2B)	108,7

C(1) – C(2) – H(2B)	108,7
H(2A)– C(2) – H(2B)	107,6
O(2) – C(3) – O(1)	125,09(12)
O(2) – C(3) – C(2)	125,29(12)
O(1) – C(3) – C(2)	109,62(11)
C(6) – O(3) – H(3)	109,5
C(5) – C(4) – S	113,52(8)
C(5) – C(4) – H(4A)	108,9
S – C(4) – H(4A)	108,9
C(5) – C(4) – H(4B)	108,9
S – C(4) – H(4B)	108,9
C(9) – O(5) – H(5)	109,5
C(6) – C(5) – C(4)	112,94(9)
C(6) – C(5) – H(5A)	109,0
C(4) – C(5) – H(5A)	109,0
C(6) – C(5) – H(5B)	109,0
C(4) – C(5) – H(5B)	109,0
H(5A)– C(5) – H(5B)	107,8
O(4) – C(6) – O(3)	123,90(10)
O(4) – C(6) – C(5)	123,51(10)
O(3) – C(6) – C(5)	112,58(9)
C(8) – C(7) – S	110,96(8)
C(8) – C(7) – H(7A)	109,4
S – C(7) – H(7A)	109,4
C(8) – C(7) – H(7B)	109,4
S – C(7) – H(7B)	109,4
H(7A)– C(7) – H(7B)	108,0
C(9) – C(8) – C(7)	110,22(9)
C(9) – C(8) – H(8A)	109,6

C(7) – C(8) – H(8A)	109,6
C(9) – C(8) – H(8B)	109,6
C(7) – C(8) – H(8B)	109,6
H(8A)– C(8) – H(8B)	108,1
O(6) – C(9) – O(5)	124,09(11)
O(6) – C(9) – C(8)	124,06(11)
O(5) – C(9) – C(8)	111,84(10)
O(7A) – N – O(9)	145,3(4)
O(7A) – N – O(8)	91,6(5)
O(9) – N – O(8)	122,55(13)
O(7A) – N – O(8A)	131,5(5)
O(9) – N – O(8A)	82,1(3)
O(8) – N – O(8A)	40,5(2)
O(7A) – N – O(7)	26,7(4)
O(9) – N – O(7)	119,97(13)
O(8) – N – O(7)	117,49(13)
O(8A) – N – O(7)	157,9(3)
O(7A) – N – O(9A)	117,6(4)
O(9) – N – O(9A)	29,1(2)
O(8) – N – O(9A)	150,7(3)
O(8A) – N – O(9A)	110,7(3)
O(7) – N – O(9A)	91,3(3)
O(7A) – O(7) – N	60,8(8)
O(9A) – O(9) – N	89,9(4)
O(9A) – O(9) – O(8A)	138,9(5)
N – O(9) – O(8A)	50,0(2)
O(8A) – O(8) – N	70,2(3)
O(8A) – O(8) – O(7A)	110,7(4)
N – O(8) – O(7A)	40,9(3)

O(8) – O(8A) – N	69,3(4)
O(8) – O(8A) – O(9)	117,2(4)
N – O(8A) – O(9)	47,90(17)
O(9) – O(9A) – N	61,0(4)
O(7) – O(7A) – N	92,5(9)
O(7) – O(7A) – O(8)	138,3(10)
N – O(7A) – O(8)	47,5(3)

tabell 6.5-3 : Torsjonsvinkler [°] for tris-(3-karbetoksypropyl)sulfoniumnitrat,
 $[\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH})_3]^+\text{NO}_3^-$

C(7) – S – C(1) – C(2)	-179,25(9)
C(4) – S – C(1) – C(2)	77,24(9)
S – C(1) – C(2) – C(3)	81,09(12)
C(1) – C(2) – C(3) – O(2)	-6,20(19)
C(1) – C(2) – C(3) – O(1)	173,39(10)
C(7) – S – C(4) – C(5)	105,41(9)
C(1) – S – C(4) – C(5)	-153,75(8)
S – C(4) – C(5) – C(6)	70,45(11)
C(4) – C(5) – C(6) – O(4)	-16,26(16)
C(4) – C(5) – C(6) – O(3)	163,10(9)
C(1) – S – C(7) – C(8)	178,38(9)
C(4) – S – C(7) – C(8)	-78,87(9)
S – C(7) – C(8) – C(9)	177,05(8)
C(7) – C(8) – C(9) – O(6)	-7,74(16)
C(7) – C(8) – C(9) – O(5)	173,19(10)
O(9) – N – O(7) – O(7A)	164,9(9)
O(8) – N – O(7) – O(7A)	-15,1(10)
O(8A) – N – O(7) – O(7A)	-12,3(13)
O(9A) – N – O(7) – O(7A)	170,2(10)

O(7A) – N – O(9) – O(9A)	22,9(8)
O(8) – N – O(9) – O(9A)	-169,0(4)
O(8A) – N – O(9) – O(9A)	-170,0(5)
O(7) – N – O(9) – O(9A)	11,1(5)
O(7A) – N – O(9) – O(8A)	-167,5(7)
O(8) – N – O(9) – O(8A)	1,0(3)
O(7) – N – O(9) – O(8A)	-178,9(3)
O(9A) – N – O(9) – O(8A)	170,0(5)
O(7A) – N – O(8) – O(8A)	171,7(5)
O(9) – N – O(8) – O(8A)	-1,6(4)
O(7) – N – O(8) – O(8A)	178,4(4)
O(9A) – N – O(8) – O(8A)	-12,5(6)
O(9) – N – O(8) – O(7A)	-173,2(4)
O(8A) – N – O(8) – O(7A)	-171,7(5)
O(7) – N – O(8) – O(7A)	6,7(4)
O(9A) – N – O(8) – O(7A)	175,8(6)
O(7A) – O(8) – O(8A) – N	5,8(4)
N – O(8) – O(8A) – O(9)	1,1(3)
O(7A) – O(8) – O(8A) – O(9)	6,9(6)
O(7A) – N – O(8A) – O(8)	-11,1(7)
O(9) – N – O(8A) – O(8)	178,7(3)
O(7) – N – O(8A) – O(8)	-3,8(9)
O(9A) – N – O(8A) – O(8)	173,5(3)
O(7A) – N – O(8A) – O(9)	170,2(6)
O(8) – N – O(8A) – O(9)	-178,7(3)
O(7) – N – O(8A) – O(9)	177,5(7)
O(9A) – N – O(8A) – O(9)	-5,2(3)
O(9A) – O(9) – O(8A) – O(8)	13,9(10)
N – O(9) – O(8A) – O(8)	-1,4(4)

O(9A) – O(9) – O(8A) – N	15,3(8)
O(8A) – O(9) – O(9A) – N	-11,7(6)
O(7A) – N – O(9A) – O(9)	-165,5(5)
O(8) – N – O(9A) – O(9)	19,2(7)
O(8A) – N – O(9A) – O(9)	10,6(5)
O(7) – N – O(9A) – O(9)	-170,4(4)
N – O(7) – O(7A) – O(8)	14,8(9)
O(9) – N – O(7A) – O(7)	-23,4(14)
O(8) – N – O(7A) – O(7)	166,7(9)
O(8A) – N – O(7A) – O(7)	173,9(7)
O(9A) – N – O(7A) – O(7)	-11,0(11)
O(9) – N – O(7A) – O(8)	170,0(6)
O(8A) – N – O(7A) – O(8)	7,2(5)
O(7) – N – O(7A) – O(8)	-166,7(9)
O(9A) – N – O(7A) – O(8)	-177,7(3)
O(8A) – O(8) – O(7A) – O(7)	-28,7(17)
N – O(8) – O(7A) – O(7)	-20,3(13)
O(8A) – O(8) – O(7A) – N	-8,4(5)