



**ZESZYTY  
NAUKOWE  
POLITECHNIKI  
ŚLĄSKIEJ**

P. 3346/76

**C H E M I A**

**Z. 77  
GLIWICE  
1976**



**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

**ZESZYTY NAUKOWE**

Nr 491

P. 3346/76

JOLANTA MAŚLIŃSKA-SOLICH

**BADANIA NAD REAKCJĄ NIENASYCONYCH  
POCHODNYCH 1,3-DIOKSANU  
Z BEZWODNIKIEM MALEINOWYM**

REDAKTOR NACZELNY WYDAWNICTW UCZELNIANYCH  
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

*Jan Bandrowski*

REDAKTOR DZIAŁU

*Genowefa Bieńkiewicz*

SEKRETARZ REDAKCJI

*Jan Znamirowski*

Wydano za zgodą  
Rektora Politechniki Śląskiej

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej  
Gliwice, ul. Kujawska 2

---

Nakł. 80+170 Ark. wyd. 5,73 Ark. druk. 5,25 Papier offsetowy kl. III 70x100, 80 g  
Oddano do druku 1.7.76 Podpis. do druku 21.8.1976 Druk ukończ. w październiku 1976  
Zam. 829 76 Cena zł 14,-

---

Skład, fotokopie, druk i oprawę  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Py-374/76

Autorka składa serdeczne podziękowanie wszystkim, którzy pomogli jej w wykonaniu niniejszej pracy, a przede wszystkim Dyrektorowi Instytutu Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej prof. dr Zbigniewowi Jedlińskiemu, wszystkim Kolegom i Współpracownikom, których życzliwe dyskusje ułatwiły jej opracowanie przedstawionego materiału.

Jednocześnie składam serdeczne wyrazy wdzięczności Koordynatorowi problemu węzłowego O3.1.2. Panu Profesorowi Doktorowi Zbigniewowi Jedlińskiemu za częściowe finansowanie przedstawionej pracy.





## SPIS TREŚCI

Str.

WPROWADZENIE .....	7
 <b>R o z d z i a ł I</b>	
KONFIGURACJA I KONFORMACJA NIENASYCONYCH POCHODNYCH 1,3-DIOKSANU	9
1. Wstęp .....	9
Przegląd literatury .....	9
2. Analiza widm magnetycznego rezonansu jądrowego nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu .....	11
Omówienie wyników .....	11
3. Część doświadczalna .....	19
4. Wnioski .....	22
5. Literatura .....	22
 <b>R o z d z i a ł II</b>	
KOPOLIMERYZACJA NAPRZEMIENNA NIENASYCONYCH POCHODNYCH 1,3-DIOKSANU Z BEZWODNIKIEM MALEINOWYM [MA] .....	24
1. Wprowadzenie - przegląd literatury .....	24
2. Omówienie wyników .....	28
Budowa kopolimerów. Analiza spektralna w podczerwieni, widm NMR i rentgenograficzna .....	33
3. Próby ustalenia zależności kinetycznych w procesie naprzemiennej kopolimeryzacji nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu z MA	36
3.1. Kompleksy elektrono-donorowo-akceptorowe [EDA] .....	36
3.2. Określenie rzędu reakcji .....	39
3.3. Zależność szybkości reakcji od temperatury .....	42
3.4. Dyskusja wyników .....	47
4. Wnioski .....	48
5. Literatura .....	48
 <b>R o z d z i a ł III</b>	
REAKCJE BEZWODNIKA MALEINOWEGO Z SZEREGIEM POCHODNYCH 2-(2-furylo)-1,3-DIOKSANU .....	51

1. Cykloaddycja 1,4 - 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z bezwodnikiem maleinowym .....	51
1.1. Omówienie wyników .....	51
1.2. Budowa produktów addycji .....	53
1.3. Metoda przemian chemicznych .....	57
1.4. Wnioski .....	59
2. Kopolimerazacja pochodnych 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z bezwodnikiem maleinowym .....	59
2.1. Wstęp .....	59
2.2. Kopolimerazacja 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z MA .....	60
Budowa kopolimerów 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów - MA .....	61
2.3. Dyskusja wyników .....	63
2.4. Literatura .....	66

#### R o z d z i a ł   IV

NIEKTÓRE REAKCJE CHEMICZNE KOPOLIMERÓW NIENASYCONYCH POCHODNYCH 1,3-DIOKSANU I BEZWODNIKA MALEINOWEGO .....	67
1. Wstęp .....	67
Przegląd literatury .....	68
2. Hydroliza pierścieni acetalowych w kopolimerach 2-izopropenylo-1,3-dioksanu - MA .....	69
3. Próby hydrolizy pierścieni acetalowych w kopolimerach 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów - MA (FDOX-MA) .....	72
4. Przyłączenia nukleofilowe do kopolimerów 2-izopropenylo-1,3-dioksanów - MA .....	73
5. Przyłączenia nukleofilowe do kopolimerów FDOX-MA .....	74
6. Wnioski .....	76
7. Literatura .....	77
Streszczenie w j. polskim .....	78
Streszczenie w j. rosyjskim .....	80
Streszczenie w j. angielskim .....	82

## WPROWADZENIE

Szybki i groźny w skutkach wzrost chorób nowotworowych zmusza do intensywnych badań nad lekami dla tej grupy schorzeń. W ostatnim dziesięcioleciu szczególną uwagę zwrócono na pewną grupę syntetycznych związków wielkocząsteczkowych - polianionów, których fizjologiczne działanie polega głównie na możliwości kontrolowania przez nie biologicznych procesów.

Do tej grupy polimerów należą również kopolimery bezwodnika maleinowego, a zwłaszcza kopolimery z eterem dwuwinylowym, etylenem i furanem. Kopolimery te okazały się potencjalnymi czynnikami kancerostatycznymi. Biologiczne działanie kopolimerów bezwodnika maleinowego polega również na wytwarzaniu proteiny antywirusowej - interferonu, wywołaniu wzrostu aktywności fagocytozy retikuloendotelialnej oraz zdolności adsorpcji endotoksyn i entrotoksyn.

Stosunkowo duży zakres działania kopolimerów bezwodnika maleinowego w procesach biologicznych sprawia, że synteza jego kopolimerów z innymi monomerami jest problemem stale aktualnym.

W pracy niniejszej postawiono sobie za zadanie zbadanie możliwości reakcji bezwodnika maleinowego z szeregiem nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu. Ten rodzaj komonomerów wybrano z dwóch przyczyn:

- a) Z chemicznego punktu widzenia związku te stanowią interesujący model do badań nad mechanizmem polireakcji. Obecność dwóch grup funkcyjnych w nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu stwarza możliwość przebiegu reakcji w wielu kierunkach. Wiele zagadnień z tego zakresu nie zostało opisanych w literaturze.
- b) Niektóre pochodne 1,3-dioksanu wykazują również biologiczną aktywność (bakteriostatyczną, fungostatyczną). Należało zatem spodziewać się podobnej aktywności w przypadku nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu.

Podjęte badania nad reakcją bezwodnika maleinowego z szeregiem nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu miały na celu w szczególności wyjaśnienie związku między budową monomerów, w tym również ich konfiguracją, a zdolnością do polireakcji. W badaniach tych należy wyróżnić trzy podstawowe kierunki.

Pierwszy z nich dotyczy reakcji licznej grupy 2-alkenyl-1,3-dioksanów i obejmuje próby ustalenia konfiguracji tych związków oraz zależności między ich konfiguracją a reaktywnością.

Drugim kierunkiem są badania obejmujące reakcje bezwodnika maleinowego z pochodnymi 2-(2-furylo)-1,3-dioksanu.



Bodźcem do podjęcia takiego kierunku badań był brak w literaturze opisu badań nad wpływem konfiguracji pochodnych 1,3-dioksanów w procesach polimeracji, a w szczególności pochodnych zawierających sprzężony układ wiązań podwójnych w podstawniku przy C-2.

Trzeci kierunek - to badanie podstawowych reakcji (nukleofilowego i elektrofilowego przyłączenia) obejmujące polimery opisane w poprzednich częściach.

Niniejsze opracowanie stanowi sumaryczne zestawienie wyników badań wykonanych w latach 1970-1975, które były w znacznej części opublikowane w specjalistycznych czasopismach naukowych a mianowicie:

Copolymerization of unsaturated 1,3-dioxane derivatives with maleic anhydride - J. Polymer Sci P.C. 42, 411 (1973)

Charge transfer complexes of unsaturated 1,3-dioxane with maleic anhydride - Roczn. Chem. 49, 611 (1975).

Reaction of 2-(2-furyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane with maleic anhydride - Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., 22, 747 (1974)

Addition of 2-(2-furyl)-1,3-dioxane and its derivatives to maleic anhydride - J. Chem. Soc. Perk. I. 606 (1975)

Radical copolymerization of 2-(2-furyl)-5,5-dimethyl-1,3-dioxane with maleic anhydride - Eur. Polymer J., 11, 43 (1975).

Niniejsze opracowanie stanowi zatem uzupełnienie materiałów faktograficznych i ich omówienie zawarte we wzmiankowanych publikacjach.

## Rozdział I

### KONFIGURACJA I KONFORMACJA NIENASYCONYCH POCHODNYCH 1,3-DIOKSANU

#### 1. Wstęp

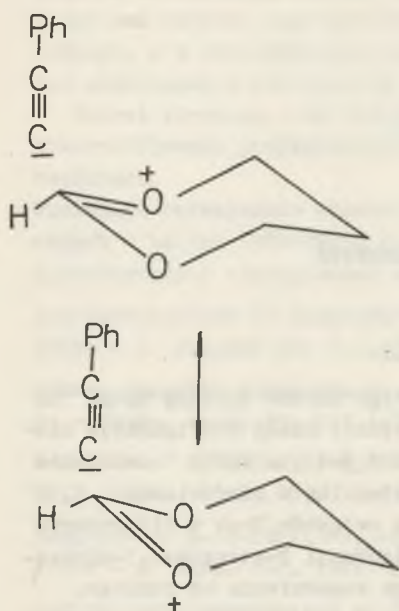
W reakcjach z udziałem bezwodnika maleinowego bardzo istotny wpływ na ich przebieg (a zwłaszcza cykloaddycji 1,4) będzie miała konfiguracja nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu. Dlatego też podjęto próby ustalenia przestrzennego usytuowania nienasyconego podstawnika w pierścieniu 1,3-dioksanylowym dla szeregu nowo zsyntezowanych związków. Brak w literaturze danych, dotyczących badań nad ustaleniem konfiguracji 2-etynylo-1,3-dioksanu i jego pochodnych, wymagał opracowania tego zagadnienia od podstaw.

#### Przegląd literatury

Opisane w literaturze badania nad ustaleniem konfiguracji pierścienia 1,3-dioksanylowego dotyczyły tylko alkilo- i alkoksypodstawionych 1,3-dioksanów [1-8]. Ostatnie prace Bailey, Eliela [9] obejmują również wpływ podstawnika o potrójnym wiązaniu przy C-2 na konfigurację i równowagę konformacyjną.

Pierścień 1,3-dioksanowy podobnie jak cykloheksan występuje przeważnie w konformacji krzesłowej. Zastąpienie dwóch atomów węgla atomami tlenu w cykloheksanie spowodowało skrócenie odległości wiązań C-C 1.54 Å do C-O 1.41 Å [3]. To nieznaczne skrócenie wiązań powoduje, że dla niektórych alkilopodstawionych 1,3-dioksanu równowaga konformacyjna przesunięta jest na korzyść podstawnika w położeniu aksjalnym. Badania Eliela i współk. [6-9] wykazały, że na orientację różnych podstawników wpływają nie tylko efekty przestrzenne, ale również dipolowe. Wiadomo, że energia potencjalna układu pochodnych 1,3-dioksanu osiąga minimum, gdy podstawniki zajmują położenie ekwatorialne. Choć konformacja ekwatorialna jest zawsze przestrzennie korzystniejsza, to na skutek odpychania dipoli wartość jej może ulec zmniejszeniu.

I tak np. grupa metoksy przy C-2 w 1,3-dioksanie występuje w konformacji aksjalnej ( $\Delta G = 0.35$  kcal/mol). Równowaga konformacyjna 2-etynylo-4-metylo-1,3-dioksanu oraz 2-(2-fenyloetynylo)-4,6-dwumetylo-1,3-dioksanu zdaniem Bailey, Eliela [9] przesunięta jest na korzyść izomeru z podstawnikiem przy C-2 w położeniu aksjalnym, przy czym zależy ona znacznie od polarności stosowanego rozpuszczalnika.



Rys. I-1. Schemat zjonizowanego podstawnika etynylowego w położeniu aksjalnym pierścienia 1,3-dioksanowego

waż związki te wykazują przynajmniej 4 różne rodzaje protonów, które w takim układzie łatwo można odróżnić. Konfigurację nasyconych izomerów 1,3-dioksanu ustalano na podstawie wartości przesunięć chemicznych sygnałów protonów acetalowych  $-O-CH-O-$ , protonów alkoksy-  $-CH_2-O-$  oraz protonów alkilowych lub arylowych i wartości stałych sprzężenia protonów wicynalnych [3]. Dla nasyconych pochodnych 1,3-dioksanu protony acetalowe w położeniu ekwatorialnym dają poszerzony sygnał ( $J_{2e5e} = 0.9$  Hz) w obszarze  $\delta$  4.53-5.42 ppm, a w położeniu aksjalnym ostry sygnał  $\delta$  4.15-4.72 ppm.

Stałe sprzężenia protonów wicynalnych, będące miarą kątów dwuściennych między wiązaniami, dla kilkudziesięciu przebadanych nasyconych pochodnych 1,3-dioksanu są prawie niezmiennie i wynoszą odpowiednio:

$$J_{4e5e} = 1.4-2.3 \text{ Hz}; \quad J_{4e5a} = 4.2-5.3 \text{ Hz}; \quad J_{4a5a} = 10-12 \text{ Hz};$$

$$J_{4e4a} = 10-12.5 \text{ Hz (gem-protony)}.$$

Należało oczekiwać, że nienasycony podstawnik (etenylowy lub furylowy) w pierścieniu 1,3-dioksanowym również będzie wpływał na ustalenie równowagi konformacyjnej tych związków.

Zjawisko to autorzy tłumaczą nie tylko elektrostatycznym oddziaływaniem (dipol-dipol) podstawnika o ujemnym efekcie indukcyjnym w położeniu aksjalnym z niesparowanymi elektronami atomów tlenu, zajmujących również pozycję aksjalną, ale przyjmują również, że częściowo zjonizowany charakter podstawnika etynylowego w położeniu aksjalnym, wynikający z samego charakteru wiązania  $sp-sp^3$  jest odpowiedzialny za jego położenie.

Równowagę konformacyjną pomiędzy izomerami aksjalnymi i ekwatorialnymi w nasyconych pochodnych 1,3-dioksanu Eliel i wapół. [1-9] osiągnęli przez stosowanie wymienniaczy jonowych lub katalizatorów kwaśnych jak kwas p-toluenosulfonowy, czy eterat trójfluorku boru. Ilościową zawartość izomerów po osiągnięciu stanu równowagi autorzy ci określali przy pomocy chromatografii gazowej oraz analizy widm NMR.

Analiza widm NMR nasyconych pochodnych 1,3-dioksanu jest analizą prostą, ponie-

waż analiza jest prostą, ponieważ



## 2. Analiza widm magnetycznego rezonansu jądrowego nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu

### Omówienie wyników

Szereg nowo zsyntezowanych nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu (tablice I-3, I-4 patrz część doświadczalna) poddano analizie przy pomocy magnetycznego rezonansu jądrowego, w celu ustalenia ich konfiguracji oraz powiązania jej z reaktywnością w procesach polireakcji i cykloaddycji 1,4 z bezwodnikiem maleinowym.

Należało przede wszystkim ustalić położenie nienasyconego podstawnika (ekwatorialne, aksjalne). Parametrem, jakim Eliel [1-9] określał konfigurację nasyconego podstawnika przy C-2 w pierścieniu 1,3-dioksanylowym, była wartość przesunięcia chemicznego protonu acetalowego. Podany zakres przesunięć chemicznych dla protonu acetalowego w położeniu aksjalnym i ekwatorialnym w nasyconych pochodnych 1,3-dioksanu nie powinien obowiązywać dla nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu, ponieważ obecność wiązania  $\alpha$ ,  $\beta$  nienasyconego przy C-2 bez względu na jego położenie będzie przesuwawała tę wartość w kierunku pola o niższym natężeniu.

W tablicy I-1 zestawiono wartości przesunięć chemicznych protonów acetalowych, w zależności od budowy podstawnika nienasyconego.

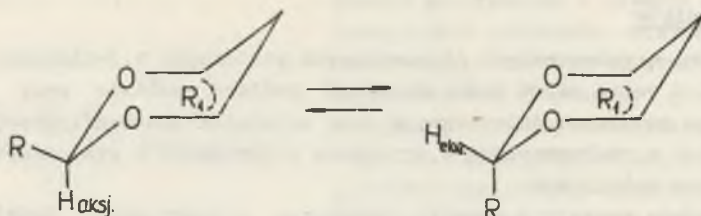
Ponieważ ustalenie wartości przesunięć chemicznych i stałych sprzężenia dla izomerów o znanej konfiguracji pozwala na zasadzie porównania wyciągnąć wnioski umożliwiające identyfikację innych izomerów, analizę widm NMR nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu rozpoczęto do analizy widm związków modelowych, a mianowicie pochodnych 2-(1'-bromo-2'-fenyloetenyl)-1,3-dioksanu.

### 2-(1'-bromo-2'-fenyloetenyl)-1,3-dioksany

Absolutna konfiguracja dla niektórych tych pochodnych została określona przez Żmudzińskiego przy pomocy analizy rentgenograficznej [10]. Okazało się, że 2-(1'-bromo-2'-fenyloetenyl)-5,5-dwumetylo- i 2-(1'-bromo-2'-fenyloetenyl)-4,6-dwumetylo-1,3-dioksany występują w konfiguracji krzesłowej, w której nienasycony podstawnik zajmuje położenie ekwatorialne. Wykonane widma NMR dla tych związków oraz 2-(1'-bromo-2'-fenyloetenyl)-5,5-dwumetylo-6-izopropyl- i 2-(1'-bromo-2'-fenyloetenyl)-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksanów wykazują różnice w wartościach przesunięć chemicznych protonu acetalowego tylko w przypadku tego ostatniego związku. Różnica 0.3 ppm sugeruje, że 2-(1'-bromo-2'-fenyloetenyl)-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksan jest izomerem, w którym proton acetalowy zajmuje położenie ekwatorialne. Założenie to wydaje się być słusznym, ponieważ w widmie NMR tego związku zauważa się anizotropowy wpływ podstawnika  $\text{PhCH}=\text{CBr}$  na wartości przesunięć chemicznych protonów grup  $\text{gem-CH}_3$  przy C-4. Wpływ ten polega na zniwelowaniu różnicy w przesunięciach chemicznych protonów  $\text{CH}_3$  znajdujących się

Tablica I-1

Wartości przesunięć chemicznych protonów acetalowych w niektórych nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu



R	R <sub>1</sub>	$\delta_{H_{acet}}$ [ppm]		R	R <sub>1</sub>	$\delta_{H_{acet}}$ [ppm]	
		aksj.	ekwat.			aksj.	ekwat.
CH <sub>2</sub> =CMe	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4.68		PhCH=CBr	-CH <sub>2</sub> -CMeEt-CH <sub>2</sub> -	4.98	
CH <sub>2</sub> =CMe	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4.55		PhCH=CBr	-CH <sub>2</sub> -CEtCH <sub>2</sub> OH-CH <sub>2</sub> -	5.02	
CH <sub>2</sub> =CMe	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4.65		PhCH=CH	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4.9	
CH <sub>2</sub> =CMe	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CHPr <sup>1</sup> -	4.62		PhCH=CH	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHMe-	4.85	
CH <sub>2</sub> =CMe	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -		4.9	PhCH=CH	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -		5.2
CH <sub>2</sub> =CMe	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CHMe-	4.67 61%	4.95 39%	PhC≡C	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		5.32
CH <sub>2</sub> =CMe	-CHMe-CHMe-CHMe-	4.67 40%	4.91 60%	PhC≡C	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		5.62
CH <sub>2</sub> =CMe	-CH <sub>2</sub> -CEtMe-CH <sub>2</sub> -	4.58		PhC≡C	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CHPr <sup>1</sup> -		5.35
CH <sub>2</sub> =CMe	-CH <sub>2</sub> -CEt <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4.51		PhC≡C	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -		5.62
CH <sub>2</sub> =CBr	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		4.94	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	5.35	
CH <sub>2</sub> =CBr	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHMe		4.88	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	5.25	
PhCH=CBr	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4.9		C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	5.44	
PhCH=CBr	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CHMe-	4.88		C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -		5.55
PhCH=CBr	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -		5.3	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CHPr <sup>1</sup> -	5.2	
PhCH=CBr	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4.9		C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CHMe-	5.45	5.68
PhCH=CBr	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CHPr <sup>1</sup> -	5.04		C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	-CHMe-CHMe-CHMe-	5.35	5.63
				C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	-CHMe-CHMe-CHPr-	5.28	5.56



w położeniu aksjalnym i ekwatorialnym ( $\delta$  1.0 ppm,  $\delta$  1.03 ppm), podczas gdy ta różnica dla 2-(1'-bromo-2'-fenyloetynylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu wynosi 0.4 ppm (0.6 ppm, 1.0 ppm). Przesunięcie sygnału protonów grupy aksjalnej  $\text{CH}_3$  przy C-4 z 0.6 ppm do 1.0 ppm może nastąpić jedynie w przypadku aksjalnego położenia podstawnika  $\text{PhCH}=\text{CBr}$ -. Wartości stałych sprzężeń protonów wicynalnych w pierścieniu 1,3-dioksanylowym dla wszystkich przebadanych pochodnych 2-(1'-bromo-2'-fenyloetynylo)-1,3-dioksanu również dowodzą, że izomery te w roztworze zachowują konformację krzesłową (tablica I-2).

Tablica I-2

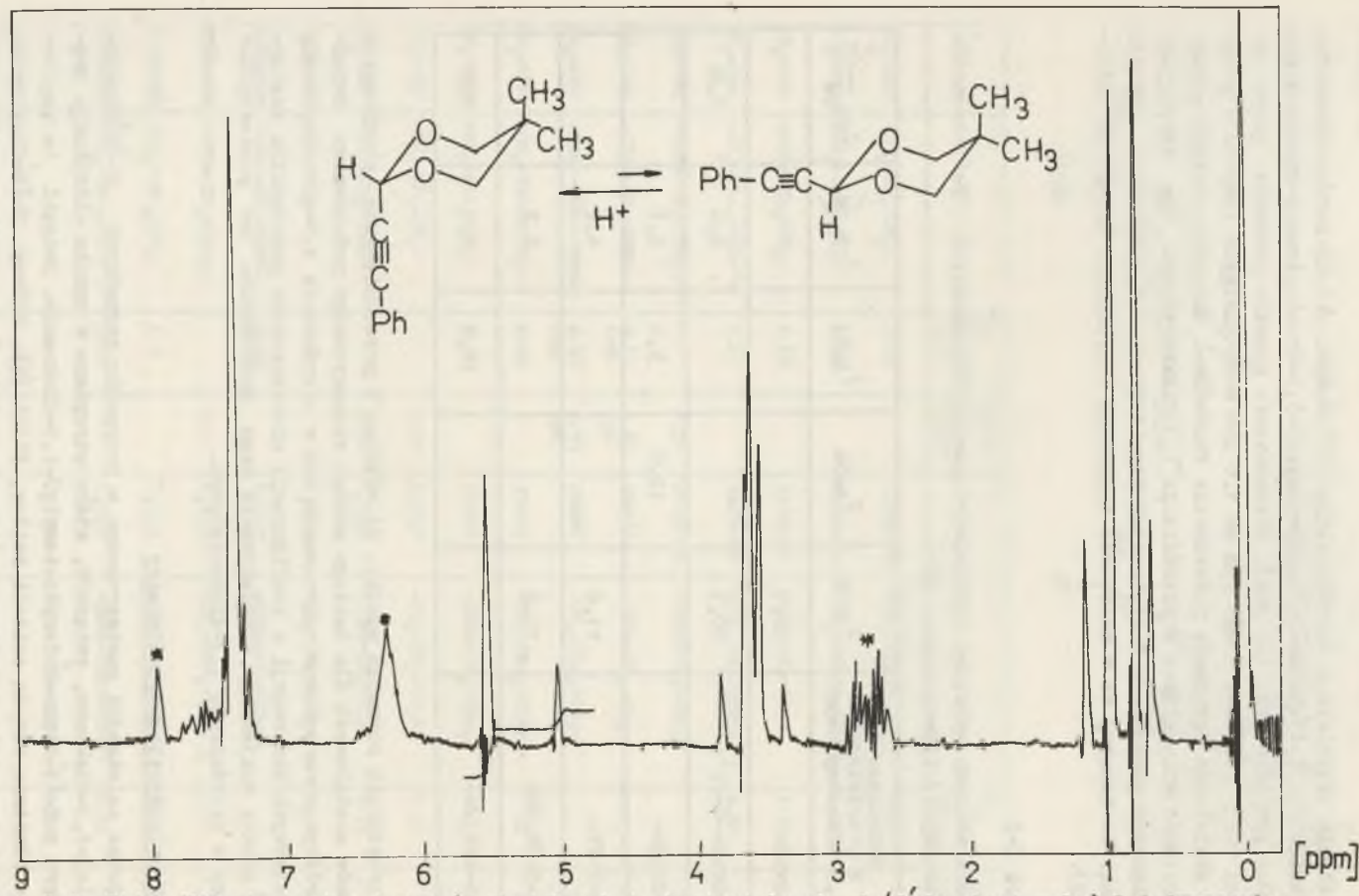
Wartości stałych, sprzężeń protonów wicynalnych pochodnych 2-(1'-bromo-2'-fenyloetynylo)-1,3-dioksanu [Hz]

Podstawniki w pierścieniu 1,3-dioksanylowym	$J_{4e4a}$	$J_{4a5a}$	$J_{4a5e}$	$J_{\text{CH}_3\text{CH}}$	$J_{\text{CH}_6a\text{---CH}}$
5,5-dwuMe-	10,9				
5,5-dwuMe-6-Pr <sup>1</sup> -	10,5			6,0	5,0
4,6-dwuMe-		12,0	5,8	6,1	
5-Me-5-Et-	11,0			6,2	
5-Et-5-CH <sub>2</sub> OH-	10,6			6,2	
4,4,6-trójkMe-			11,5	5,6	6,2

Z powyższych rozważań wynika, że różnice w przesunięciach chemicznych protonów acetalowych dla takiego samego nienasyconego podstawnika świadczą o różnym przestrzennym usytuowaniu ich w pierścieniu 1,3-dioksanylowym, a dodatkowych informacji o konfiguracji nienasyconego podstawnika dostarczają efekty wzajemnego oddziaływania tego podstawnika na poszczególne protony w pierścieniu 1,3-dioksanylowym.

#### 2-(2-Fenyloetynylo)-1,3-dioksany

Podobne zależności zaobserwowano w przypadku pochodnych 2-(2'-fenyloetynylo)-1,3-dioksanu, związków, które otrzymano w wyniku eliminacji bromowodoru z 2-(1'-bromo-2'-fenyloetynylo)-1,3-dioksanów. Związki te zsyntezowano odmienną metodą aniżeli Bailey, Eliel [9], którzy 2-(2'-fenyloetynylo)-4,6-dwumetylo-1,3-dioksan (izomer aksjalny) otrzymali w wyniku ste-



Rys. I-2. Widmo NMR mieszaniny izomerów aksjalnych i ekwatorialnych 2-(2-fenyletynylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu w  $\text{DMP-d}_7$

reospecyficznnej syntezy Crignarda [7], z 2-metoksy-4,6-dwumetylo-1,3-dioksanu.

Wartości przesunięć protonów acetalowych tych związków znajdują się w obszarze  $\delta$  5.62 ppm za wyjątkiem 2-(2-fenylloetynylo)-5,5-dwumetylo-6-izopropyl-1,3-dioksanu ( $\delta$  5.35 ppm).

Porównując część widma 2-(1-bromo-2-fenylloetynylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu z częścią widma 2-(2-fenylloetynylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu obejmującą obszar sygnałów protonów geminalnych grup metylowych przy C-5 zauważa się zmniejszenie różnicy w wartościach przesunięć chemicznych tych protonów (z 0.4 ppm do 0,03 ppm w  $\text{CCl}_4$ ), mimo aksjalnego i ekwatorialnego usytuowania w pierścieniu 1,3-dioksanylowym. Podobne zjawisko obserwowano w przypadku 2-(1-bromo-2-fenylloetynylo)-4,4,6-trójmetrylo-1,3-dioksanu.

Aksjalne położenie podstawnika  $\text{PhC}\equiv\text{C}$  w tym związku tłumaczy obserwowany efekt anizotropowy. Potwierdzeniem takiej hipotezy było otrzymanie mieszaniny izomerów aksjalnych i ekwatorialnych, których stan równowagi został osiągnięty w temperaturze pokojowej po 24 h w deuterowanym DMF zakwaszonym kwasem mrówkowym.

Rysunek I-2 przedstawia widmo NMR mieszaniny izomerów. Widmo zawiera dwa pojedyncze sygnały protonu acetalowego w obszarze  $\delta$  5.53 ppm (ekwatorialny) oraz  $\delta$  5.02 ppm (aksjalny). W obszarze sygnałów protonów metylowych obserwuje się 4 pojedyncze singlety, których różnica przesunięć chemicznych wynosi odpowiednio 0.2 ppm i 0.475 ppm. Stosunek sygnałów protonów acetalowych aksjalnych : ekwatorialnych wynosi 5:1. Takim samym stosunkiem wyraża się powierzchnia pól sygnałów protonów  $\text{CH}_3$  aksjalnych i ekwatorialnych w izomerze  $\text{PhC}\equiv\text{C}$  aksjalnym do sygnałów  $\text{CH}_3$  w izomerze ekwatorialnym. Powyższe dane dowodzą, że otrzymany 2-(2-fenylloetynylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksan w wyniku eliminacji bromowodoru z 2-(1-bromo-2-fenylloetynylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu posiada podstawnik nienasycony w położeniu aksjalnym, czyli w trakcie reakcji nastąpiła zmiana jego konfiguracji z ekwatorialnej na aksjalną.

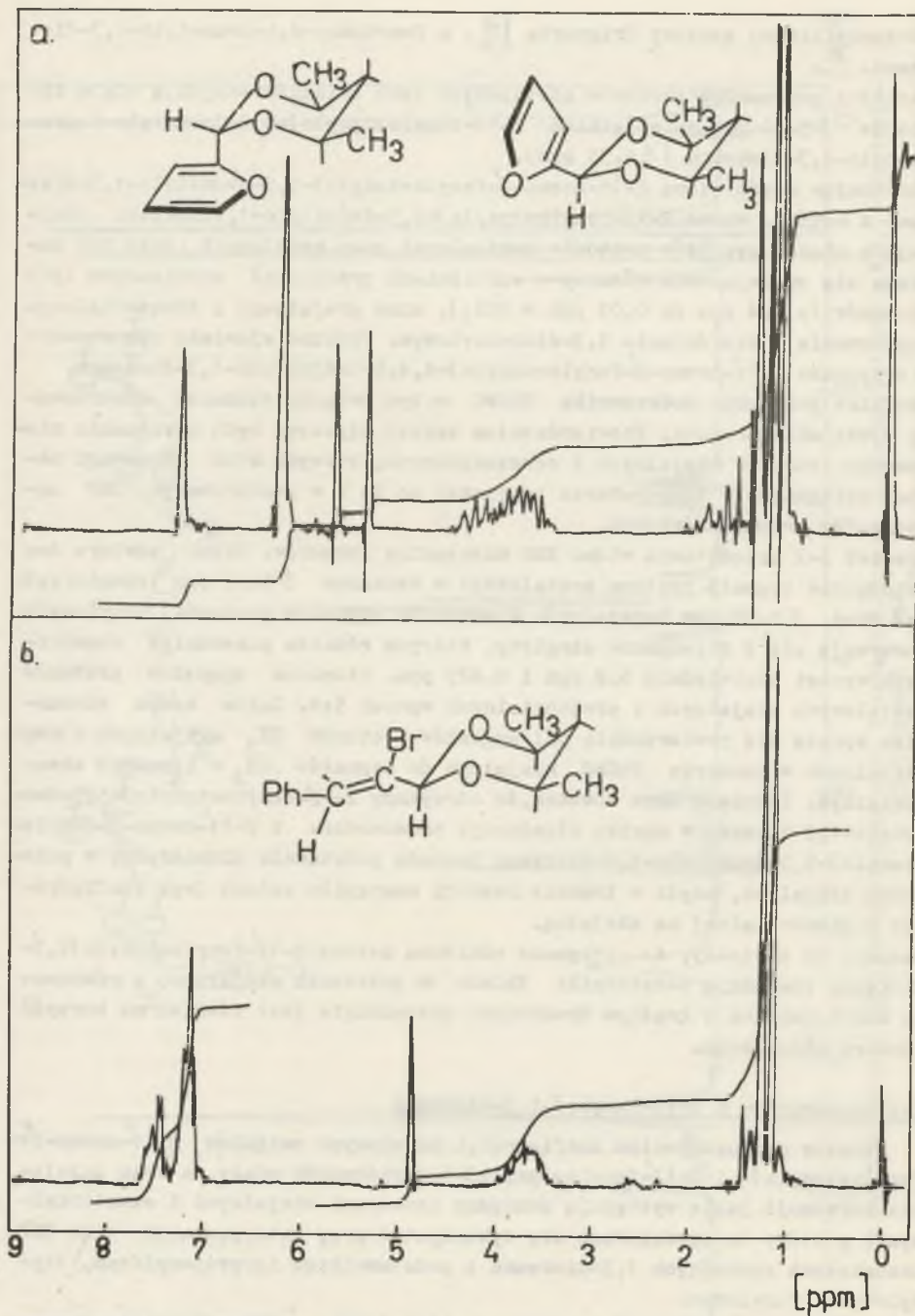
Badania te dowiodły, że otrzymane odmienną metodą 2-(2-fenylloetynylo)1,3-dioksany posiadają podstawniki  $\text{PhC}\equiv\text{C}$ - w położeniu aksjalnym, a równowaga konformacyjna w kwaśnym środowisku przesunięta jest również na korzyść izomeru aksjalnego.

## 2-Izopropenylo- i 2-(2-Furylo)-1,3-dioksany

Badania nad ustaleniem konfiguracji modelowych związków 2-(1'-bromo-2'-fenylloetynylo)- i 2-(2'-fenylloetynylo)-1,3-dioksanów miały na celu ustalenie korelacji jakie występują pomiędzy izomerami aksjalnymi i ekwatorialnymi, a które to spodziewano się wykorzystać przy interpretacji widm NMR pozostałych pochodnych 1,3-dioksanu z podstawnikiem izopropenylowym, styrylowym i furylowym.

Jak wynika z tablicy I-1 w widmach niektórych pochodnych 2-izopropenylo- czy 2-furylo-1,3-dioksanów występują dwa pojedyncze sygnały protonów





Rys. I-3. a) Widmo NMR 2-(2-furylo)-4,6-dwumetylo-1,3-dioksanu w  $\text{CCl}_4$   
 b) widmo NMR 2-(1'-bromo-2'-fenyloetylo)-4,6-dwumetylo-1,3-dioksanu w  $\text{CCl}_4$

acetalowych, których różnica przesunięć chemicznych wynosi 0.28-0.3 ppm, a sumaryczna powierzchnia tych sygnałów odpowiada jednemu protonowi.

Rys. I-3 przykładowo przedstawia widmo 2-(2-furylo)-4,6-dwumetylo- i 2-(1'-bromo-2'-fenyloetenilo)-4,6-dwumetylo-1,3-dioksanów.

Acetale te otrzymano w wyniku bezpośredniej syntezy, w identycznych warunkach (temp., stęż. kwasu p-toluenosulfonowego) tych samych glikoli 1,3. Wyklucza to możliwość tworzenia się mieszaniny acetalu, których izomeria wynikałaby z różnego usytuowania w przestrzeni podstawników alkilowych. Np. oznaczone własności fizykochemiczne użytego do syntezy pentanodiolu 2,4 miały wartości zgodne z literaturowymi dla izomeru mezo. Utworzenie cyklicznego związku z glikolu o konfiguracji mezo może prowadzić jedynie do dwóch możliwych konfiguracji grup metylowych 4-cis, 6-cis lub 4-trans- 6-trans. W widmach NMR acetalu pentanodiolu 2,4 i metakroleiny oraz furfuralu wartości przesunięć chemicznych grup  $\text{CH}_3$  oraz wartości stałych sprzężenia  $J_{4a5a} = 10.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{4a5e} = 4.8 \text{ Hz}$  są identyczne jakże zawiera widmo 2-(1'-bromo-2'-fenyloetenilo)-cis-4-metylo-cis-6-cis-metylo-1,3-dioksanu. Zauważa się jedynie poszerzony o 0.9 ppm obszar multipletu protonów przy C-4 i C-6 w obszarze  $\delta 3.35 \text{ ppm} - 4.4 \text{ ppm}$  w kierunku pola o niższym natężeniu.

Z rozważań tych wynika, że obecność dwóch sygnałów protonów acetalowych w widmach pochodnych 2-(2-furylo)- i 2-izopropenylo-1,3-dioksanów (4,6-dwumetylo-, 4,5,6-trójmetylo-, 4,5-dwumetylo-6-n-propylo-), wynika z aksjalnego i ekwatorialnego położenia nienasyconego podstawnika. Stosunek powierzchni tych sygnałów dla furylowych pochodnych odpowiada 1:1 a dla izopropenylowych pochodnych zależy od położenia podstawników alkilowych przy C-4, C-5 i C-6 pierścienia 1,3-dioksanylowego.

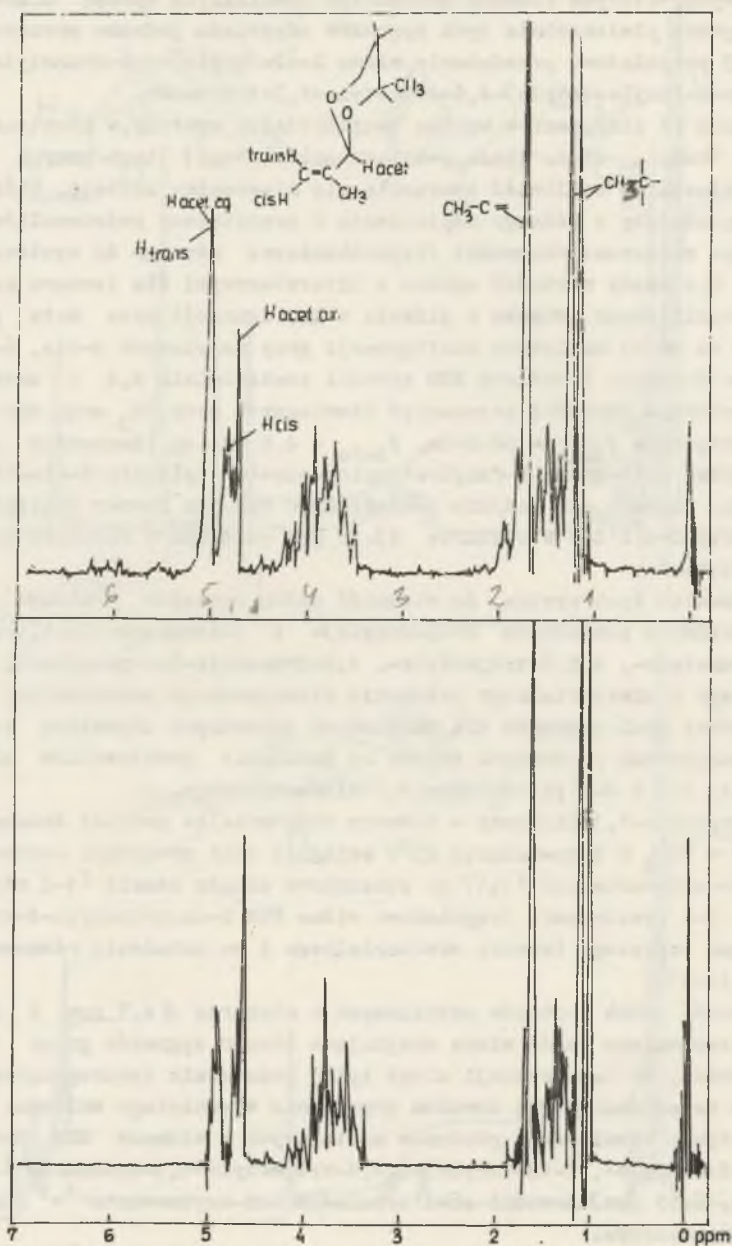
2-Izopropenylo-1,3-dioksany - izomery ekwatorialne poddane działaniu 0.01%  $\text{F}_3\text{CCOOH}$  w  $\text{CCl}_4$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$  osiągają stan równowagi konformacyjnej aksjalno-ekwatorialnej (1:1) po stosunkowo długim czasie (1-2 miesięcy).

Rys. I-4 przedstawia przykładowo widma NMR 2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksanu (czystego izomeru ekwatorialnego i po ustaleniu równowagi konformacyjnej).

Obecność dwóch protonów acetalowych w obszarze  $\delta 4.7 \text{ ppm}$  i  $\delta 5.0 \text{ ppm}$  oraz niezmienną część widma obejmującą obszar sygnałów grupy  $\text{CH}_3$  przy C-4 dowodzi, że izomeryzacji uległ tylko podstawnik izopropenylowy. Badania te są dodatkowym dowodem poprzednio wysuniętego wniosku. Wartość przesunięcia chemicznego protonów acetalowych w widmach NMR 2-izopropenylo-, 2-styrylo-, 2-(2-furylo)-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksanów ( $\delta 4.9 \text{ ppm}$ ,  $5.2 \text{ ppm}$ ,  $5.55 \text{ ppm}$ ) dowodzi ekwatorialnego ich usytuowania w pierścieniu 1,3-dioksanylowym.

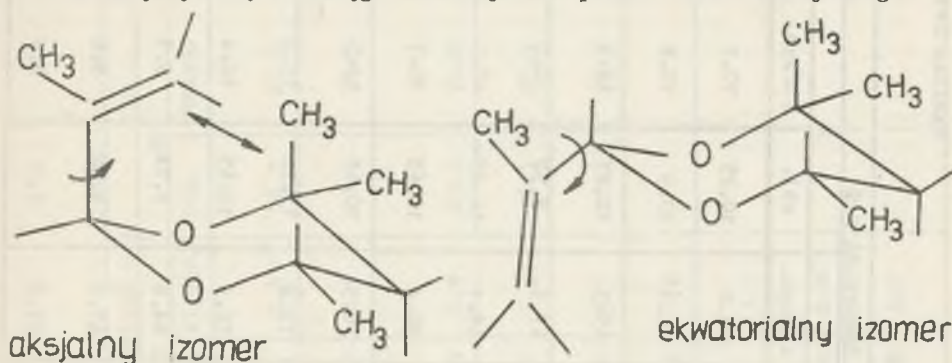
Analiza części widma obejmującego obszar sygnałów protonów pierścienia 1,3-dioksanylowego dowodzi położenia ekwatorialnego grupy metylowej przy C-6 ( $J_{4a5a} = 12.0 \text{ Hz}$ ) ( $J_{4a5e} = 5.0 \text{ Hz}$ ). Protony grup metylowych przy C-4 dają sygnały, których różnica przesunięć chemicznych wynosi 0.05 ppm. Oznac-





Rys. I-4. a) Widmo NMR mieszaniny izomerów aksjalnych i ekwatorialnych 2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksanu, po ustaleniu równowagi konformacyjnej w obecności 0.01%  $F_3COOH$  w  $CCl_4$  po 40 dniach w temp. pokojowej, b) widmo NMR czystego izomeru ekwatorialnego 2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksanu

cza to, że i w tym przypadku aksjalna grupa metylowa przy C-4 w tych acetalach znajduje się w zasięgu oddziaływania podstawnika nienasyconego.



Rys. I-5. Schemat przestrzennego oddziaływania podstawnika przy C-2 w położeniu aksjalnym z grupami przy C-4 w pochodnych 1,3-dioksanu

Przesunięcie równowagi konformacyjnej w izomerach aksjalnych w kierunku utworzenia izomeru ekwatorialnego w obecności kwaśnych katalizatorów jest niemożliwe, ponieważ związki te w tych warunkach ulegają kationowej polimeryzacji [1]. Powyższe dane wskazują na to, że również w reakcji furfuralu, aldehydu cynamonowego, czy metakroleiny z 2-metylo-pentanodiolem 2,4 powstają tylko izomery z podstawnikami w położeniu aksjalnym. Izomeria tego typu występuje również w przypadku 1,3-dioksanów, które zawierają grupy metylowe przy C-4 i C-6 oraz 1,3-dioksanów z podstawnikiem fenylloetylowym. Dowodzi to, że nie tylko efekt anomeryczny podstawników nienasyconych decyduje o tworzeniu się w czasie syntezy acetalu z nienasyconym podstawnikiem w położeniu aksjalnym. Czynnikiem, który wydaje się być odpowiedzialny za ustalenie się równowagi izomerów aksjalnych i ekwatorialnych przy C-2 lub całkowite przesunięcie tej równowagi na korzyść tylko jednego z izomerów, jest budowa glikolu 1,3. Obecność grup alkilowych przy C-1 i C-3 w glikolu i związany z tym dodatni efekt indukcyjny tych grup decyduje prawdopodobnie o konfiguracji tworzącego się acetalu.

### 3. Część doświadczalna

Widma NMR wykonano na spektrofotometrze NMR - Jeol JNM - 60 H o częstotliwości 60 MHz oraz Varian XL-100 o częstotliwości 100 MHz. Widma izomerów acetalu rejestrowano z 30-40% roztworów w  $\text{CCl}_4$ . Jako wzorzec wewnętrzny stosowano TMS lub HMDS.

#### Monomery - synteza

Nienasycone pochodne 1,3-dioksanu - otrzymano w wyniku bezpośredniej syntezy nienasyconego aldehydu i glikolu 1,3 i zachowaniu stosunku molowego 1.5 mola aldehydu : 1 mola glikolu w obecności 0.01 g kwasu p-toluenosul-

## Własności fizykochemiczne niektórych nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu

R	R <sub>1</sub>	t <sub>wrz</sub> [°C] / [mm Hg]	20 D	Zawartość w %			
				C		H	
				obl.	otrzym.	obl.	otrzym.
CH <sub>2</sub> =CH-	-CH <sub>2</sub> -CEtMe-CH <sub>2</sub> -	102-104/ <sup>60</sup>	1.4450	69.23	69.0	10.25	10.1
CH <sub>2</sub> =CH-	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CHPr <sup>i</sup> -	73-75/ <sup>8</sup>	1.4445	71.8	71.9	10.9	10.8
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	51-52/ <sup>4</sup>	1.4431	69.23	69.3	10.25	10.1
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	52-53,5/ <sup>10</sup>	1.4447 <sup>(17)</sup>	67.57	67.6	9.92	10.0
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CHMe-	95-102/ <sup>20</sup>	1.4395 <sup>(25)</sup>	69.23	69.1	10.25	10.3
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CHMe-CHMe-CHMe-	122-126/ <sup>40</sup>	1.4453 <sup>(25)</sup>	70.54	70.4	10.65	10.7
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -	55-56/ <sup>6</sup>	1.4388	70.54	70.5	10.65	10.5
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CHPr <sup>i</sup> -	91-92,5/ <sup>16</sup>	1.4465 <sup>(22)</sup>	72.68	72.8	11.18	11.3
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CH <sub>2</sub> -CEtMe-CH <sub>2</sub> -	85.5-88/ <sup>14</sup>	1.4480 <sup>(22)</sup>	70.54	70.6	10.65	10.4
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CH <sub>2</sub> -C EtCH <sub>2</sub> OH-CH <sub>2</sub> -	156-158/ <sup>28</sup>	1.4742 <sup>(22)</sup>	64.48	64.6	9.74	9.9
MeCH=CMe-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	69-70/ <sup>7</sup>	1.4600 <sup>(19)</sup>	67.61	67.8	9.92	9.8
PhCH=CH-	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	162-166/ <sup>11</sup>		77.0	77.2	8.3	8.4

Tablica I-4

Właściwości fizykochemiczne 2-(1-bromo-2-fenylloetylo)-1,3-dioksanów  
i 2-(2-fenylloetylo)-1,3-dioksanów

Z w i ą z e k	Temp. topn. [°C]	Wydajność %	Zawartość w %					
			C		H		Br	
			obl.	otrzym.	obl.	otrzym.	obl.	otrzym.
2-(1-bromo-2-fenylloetylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksan	81-82	99.0	56.5	56.4	5.7	5.9	26.7	26.5
2-(1-bromo-2-fenylloetylo)-1,3-dioksan	31-34	82.5	53.2	53.2	4.87	4.9	29.9	29.5
2-(1-bromo-2-fenylloetylo)-5,5-dwumetylo-6-izopropyllo-1,3-dioksan	66-67	96.6	60.2	60.0	6.83	6.9	23.6	22.8
2-(1-bromo-2-fenylloetylo)-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksan	76-77	91.5	57.9	58.1	6.15	6.3	25.7	25.2
2-(1-bromo-2-fenylloetylo)-5-etylo-5-metylo-1,3-dioksan	82-3	98.2	57.9	57.7	6.15	6.0	25.7	25.0
2-(2-fenylloetylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksan	59-61	94.5	77.7	78.0	7.45	7.6		
2-(2-fenylloetylo)-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksan	64-65	80.6	78.3	78.5	7.8	7.9		
2-(2-fenylloetylo)-5,5-dwumetylo-6-izopropyllo-1,3-dioksan	56-57	91.8	79.1	79.2	8.58	8.8		
2-(2-fenylloetylo)-5-etylo-5-metylo-1,3-dioksan	syrop	90.2	79.1	70.0	8.58	8.7		



fonowego, przy stosowaniu azeotropowego usuwania wody. Własności fizykochemiczne otrzymanych związków podano w tablicach I-3 i I-4.

2-(Etynylo)-1,3-dioksany otrzymano w wyniku reakcji eliminacji bromowodoru roztworem KOH w etanolu wg metody opisanej przez Jedlińskiego i Maślińską [12].

Własności fizykochemiczne dla całego szeregu 2-(2-furylo)-1,3-dioksanu podano w poprzedniej publikacji [13].

#### 4. Wnioski

Różnice w przestrzennej orientacji nienasyconego podstawnika przy C-2 w pierścieniu 1,3-dioksanylowym w otrzymanych związkach zależą nie tylko od efektów elektronowych nienasyconego aldehydu użytego do ich syntezy, ale również od budowy glikolu 1,3.

Podstawniki metylowe przy C-1 i C-3 w glikolu, dzięki efektom indukcyjnym, będą prawdopodobnie podwyższały elektrono-donorowy charakter grupy wodorotlenowej, tak że należy przypuszczać, iż w pierwszym etapie reakcji acetalowania atak elektrofilowy atomu węgla karbonylowego aldehydu będzie zachodzić przez grupę  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$ . Konfiguracja przejściowego jonu karbeniowego utworzonego z półacetalu po uprzednim odszczepieniu wody będzie decydowała o aksjalnym lub ekwatorialnym położeniu nienasyconego podstawnika, bowiem zamknięcie pierścienia nastąpi w wyniku przyłączenia tego jonu do następnej grupy wodorotlenowej. Dlatego też w reakcji glikolu 1,3 zawierającego 3 grupy metylowe przy C-1 i C-3 z szeregiem przebadanych nienasyconych aldehydów, tworzą się związki, których równowaga konformacyjna jest całkowicie przesunięta w kierunku konformeru aksjalnego. Obecność tylko dwóch grup metylowych w glikolu 1,3 przy C-1 i C-3 sprawia, że produkty reakcji z nienasyconymi aldehydami stanowią mieszaninę izomerów aksjalnych i ekwatorialnych. Natomiast produkty reakcji glikoli 1,3 o jednej grupie alkilowej czy podstawnikach alkilowych przy C-2 stanowią czysty izomer ekwatorialny.

Rozważania te nie dotyczą pochodnych 1,3-dioksanu z podstawnikami przy C-2 o potrójnym wiązaniu. Bardziej ujemny elektronowy charakter wiązania  $-\text{C}=\text{C}-$  niż  $-\text{C}=\text{C}-$  prawdopodobnie decyduje o uprzywilejowanej jego konformacji aksjalnej.

#### LITERATURA

- [1] Eliel E.L., Knoeber Sr.M.C.: J. Am. Chem. Soc., 88, 5347 (1966).
- [2] Eliel E.L., Reese M.C.: J. Am. Chem. Soc., 90, 1560 (1968).
- [3] Eliel E.L., Knoeber Sr.M.C.: J. Am. Chem. Soc., 90, 3444 (1968).
- [4] Eliel E.L., Enanoza R.M.: J. Am. Chem. Soc., 94, 8072 (1972).
- [5] Abraham R.J., Banks H.D., Eliel E.L., Hofer O., Kaloustian M.K.: J. Am. Chem. Soc., 94, 1913 (1972).



- [6] Eliel E.L., Giza Ch.A.: J. Org. Chem., 33, 3754 (1968).
- [7] Eliel E.L., Nader F.W.: J. Am. Chem. Soc., 92, 584 (1970).
- [8] Eliel E.L.: Angew. Chem., 84, 779 (1972).
- [9] Bailey W.F., Eliel E.L.: J. Am. Chem. Soc., 96, 1798 (1974).
- [10] Żmudziński L.: Praca doktorska.
- [11] Maślińska-Solich J.: Praca niepublikowana.
- [12] Jedliński Z., Maślińska J.: Roczn. Chem., 38, 979 (1964); Carbohydrate Res., 42, 227 (1975).
- [13] Maślińska-Solich J.: Roczn. Chem., 49, 611 (1975).

## Rozdział II

### KOPOLIMERYZACJA NAPRZEMIENNA NIENASYCONYCH POCHODNYCH 1,3-DIOKSANU Z BEZWODNIKIEM MALEINOWYM [MA]

#### 1. Wprowadzenie - przegląd literatury

Opisane dotychczas w literaturze badania nad kopolimeryzacją nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu z bezwodnikiem maleinowym (MA) dotyczą jedynie fragmentarycznej wzmianki na ten temat w pracy Acosty i współautorów [1]. Autorzy ci poprzestali na opisaniu kilku prób kopolimeryzacji 2-winylo-1,3-dioksanu z MA w obecności nadtlenu benzolu i założeniu tworzenia się naprzemiennego kopolimeru w wyniku homopolimeryzacji utworzonego pomiędzy tymi monomerami kompleksu z przeniesieniem ładunku.

Natomiast stosunkowo dużo prac w literaturze jest poświęconych reakcji MA z wieloma związkami winylowymi. Do tej grupy prac należy zaliczyć badania nad kopolimeryzacją naprzemienną MA z  $\alpha$ -olefinami [1a] i cykloolefinami [2], izopropenylnaftalenem [3], fenantrenem [4], 4-winylopirydyną [5], octanem winylu [6], eterami winylowymi [7-12, 16], monomerami allilowymi [13], p-dioksenem [14, 15], 1,2-dwumetoksyetylenem [16], dwuwodoropiranem [17], winylosilanami [18, 19, 20], styrenem [21-26], butadienem [27, 28], izoprenem [29], cyklopentadienem [30], 2-winylo-1,3-dioksolanem [31]. W przypadku monomerów o bardzo silnych własnościach elektronodonorowych takich jak p-dioksen, 1,2-dwumetoksyetylen, 2-izopropenylo-1,3-dioksepan [32] kopolimeryzacja z MA przebiega spontanicznie bez udziału inicjatora rodnikowego.

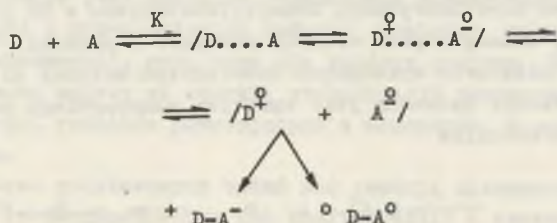
Poglądy na mechanizm naprzemiennego wzrostu łańcucha w reakcji kopolimeryzacji wolnorodnikowej można podzielić na trzy grupy. Bartlett i Nozaki [22] zaproponowali mechanizm, w którym utworzony kompleks elektronodonorowo-akceptorowy EDA ulega homopolimeryzacji, dając naprzemienny kopolimer. Walling i współautorzy [24] tłumaczyli naprzemienną kopolimeryzację jako rezultat oddziaływań pomiędzy wzrastającym rodnikiem a monomerem z przeniesieniem elektronu w stanie przejściowym.

Price i współautorzy [23] zaproponowali mechanizm, w którym naprzemienna kopolimeryzacja następuje wskutek elektrostatycznych oddziaływań pomiędzy różnie spolaryzowanymi monomerami, co prowadzi do obniżenia energii aktywacji przemiennego wzrostu łańcucha.

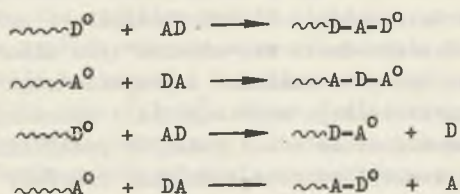
We wszystkich układach kopolimeryzacji naprzemiennnej stwierdzono obecność kompleksów EDA. Istotną i charakterystyczną cechą układów EDA jest to, że kompleks z przeniesieniem ładunku ma własne charakterystyczne pas-

mo w widmie elektronowym, a intensywność tego pasma była wykorzystana do wyznaczenia stałej równowagi kompleksu K za pomocą równania Benesi i Hildebranda [33]. Dogodniejszą metodą określenia wartości K okazała się metoda NMR, która jest modyfikacją równania Benesi i Hildebranda, dokonaną przez Hanna i Ashbaugha [34]. Metoda ta pozwala na dokładne oznaczenie stałej równowagi zwłaszcza słabych kompleksów EDA [1, 15, 31].

W oparciu o badania spektroskopowe szereg autorów postulowało udział w reakcji wzrostu łańcucha kompleksów z przeniesieniem ładunku pomiędzy powstającymi monomerami elektronodonorowymi D i elektroakceptorowymi A, w których para elektronów zostaje w większym lub mniejszym stopniu uwspólniona:



Mechanizm przyjmujący koncepcję kopolimeryzacji wytworzonych w pierwszym etapie kompleksów EDA, polega na reakcji równoczesnego przyłączenia kompleksu do makrorodnika, bądź kolejnego przyłączenia monomeru A i D wg równań:



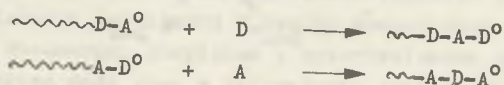
Tego typu mechanizm został zaproponowany dla monomerów silnie elektroakceptorowych - MA.

Niektórzy autorzy [1, 3, 5, 7, 36] wnioski o takim mechanizmie wyciągali tylko na podstawie określenia wartości stałej równowagi K kompleksów EDA i obserwacji "efektu rozcieńczenia" - polegającego na tym, że szybkość kopolimeryzacji zmniejszała się proporcjonalnie do stężenia kompleksu, a nie do stężenia monomeru.

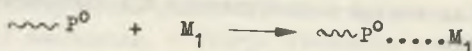
Mankamentem metody opisującej kopolimeryzację naprzemienną, jako proces homopolimeryzacji kompleksu EDA, jest w wielu wypadkach brak eksperymentalnych dowodów, świadczących o zależności pomiędzy szybkością kopolimeryzacji a stężeniem kompleksu EDA. Zdaniem Provednikova [35] stężenie nowo powstałego kompleksu EDA w szeregu układach jak np. p-dioksen-MA [14,



15], etery winylowe - MA [7-12], tiofenu - MA [36] jest tak niskie, że homopolimeryzacja takiego kompleksu byłaby możliwa tylko w przypadku jego znacznie większej reaktywności niż wolnych komonomerów. Ponadto założenie tylko takiego mechanizmu wykluczałoby możliwość przyłączenia wolnego monomeru do rodnika, a temu przeczą wyniki terpolimeryzacji, w której dwa komonomery tworzą kompleks EDA a trzeci nie [25, 26, 31]. Teoretyczne obliczenia zmian całkowitej energii elektronów makrorodników i monomerów wykonane dla układów styren - MA [25, 26] i 4-metylo-1,4-dioksen [16] wskazują na to, że naprzemienny wzrost łańcucha na drodze kolejnej addycji monomerów jest najbardziej prawdopodobny ze względów termodynamicznych. Do podobnych wniosków doszli również Kabanow i współpracownicy [28], którzy badali proces kopolimeryzacji dymetylobutadienu z MA przy pomocy analizy EPR, śledząc zmianę stężeń wolnych rodników w procesie wzrostu makrocząsteczki. Na podstawie wykonanych doświadczeń autorzy ci stwierdzili, że naprzemienny wzrost łańcucha jest wynikiem sukcesywnego przyłączenia monomerów do makrorodnika



Dzięki elektrostatycznym oddziaływaniom donorowo-akceptorowym makrorodnik zakończony monomerem  $A^\circ$  będzie zawsze reagował z monomerem D. Badając wpływ temperatury na stężenie rodników w tym układzie Kabanow i współpracownicy [28] zauważyli, że istnieje pewna granica temperatury, powyżej której rodniki bezwodnika maleinowego nie biorą udziału w procesie kopolimeryzacji. Utworzony zaś rodniko-anion MA, zdaniem tych autorów, nie bierze udziału w tej reakcji. Oprócz mechanizmu zaproponowanego przez Kabanowa, Hiroki [37] zakłada, że reakcja makrorodnika z monomerami ulegającymi kopolimeryzacji może prowadzić do dwóch rodzajów przejściowych kompleksów ulegających następnie reakcji wzrostu łańcucha. Pierwszy z nich to kompleks EDA między makrorodnikiem  $\sim\sim\sim P^\circ$  a jednym z monomerów  $M_1$

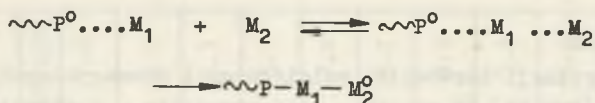


Kompleks ten jeżeli nie jest dostatecznie stabilny ulega reakcji wzrostu zgodnie z teorią Wallinga rozwiniętą później przez Kabanowa [28]



Jeżeli jednak powstający kompleks wykazuje pewną stabilność to nie ulega on natychmiast reakcji wzrostu, lecz reaguje z drugim monomerem tworząc kompleks podwójny, który dopiero ulega propagacji





Taki układ typu "push-pull" w stosunku do monomeru  $M_1$  pozwala na wzrost łańcucha przy pomocy jednoczesnego przyłączenia obydwu monomerów.

Powyższy mechanizm nie potwierdzony jeszcze metodami analizy kwantowo-chemicznej wydaje się tłumaczyć cały szereg zjawisk zaobserwowanych w kopolimeryzacji naprzemiennej.

Z przedstawionych danych literaturowych wynika, że naprzemienna orientacja merów w kopolimerze jest wynikiem oddziaływań elektrostatycznych lub tworzenia kompleksów z przeniesieniem ładunku pomiędzy makrorodnikami i monomerami lub komonomerami, przy czym dla każdego systemu EDA właściwy etap wzrostu łańcucha zależy od energii stabilizacji rezonansowej makrorodników oraz energii rodników powstających z monomerów w procesie przenoszenia elektronu.

Brak w literaturze podstawowych badań nad reakcją nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu (z uwzględnieniem ich konfiguracji) z bezwodnikiem maleinowym był podstawą do podjęcia tego typu badań.

Nienasycone pochodne 1,3-dioksanu należą do grupy związków (allilowych gem-dwueterowych), w których układ nienasycony jest układem nieaktywnym w typowych warunkach procesu polimeryzacji wolnorodnikowej. Zdaniem niektórych autorów [38-42] wiązanie acetalowe -O-CH-O- w tych związkach pod wpływem inicjatorów rodnikowych ulega homolitycznemu rozerwaniu, w wyniku którego tworzy się stabilny rodnik allilowy, niezdolny w tych warunkach do zainicjowania reakcji wzrostu makrocząsteczki. Natomiast związki te chętnie polimeryzują w obecności katalizatorów kationowych. Zagadnieniu temu poświęcono kilka prac [43-48]. Prace Jedlińskiego [43-47] dowiodły, że mechanizm kationowej polimeryzacji nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanów, i 1,3-dioksolanów zależy od wielu czynników a przede wszystkim od:

1. ilości i położenia grup alkilowych przy wiązaniu podwójnym i w pierścieniu acetalowym,
2. wielkości pierścienia,
3. konfiguracji pierścienia acetalowego.

Ustalenie przez Jedlińskiego i Łukaszczyka [47] wpływu konfiguracji 5-członowego pierścienia acetalowego na reaktywność nienasyconych pochodnych 1,3-dioksolanu w procesie polimeryzacji kationowej dowodzi, że dotychczas nierozpatrywany w literaturze czynnik przestrzennego usytuowania podstawnika nienasyconego, odgrywa zasadniczą rolę. Wydawało się interesującym zbadanie wpływu przestrzennego usytuowania nienasyconego podstawnika w procesach polireakcji w związkach o odmiennej konfiguracji niż 1,3-dioksolan, a mianowicie związków występujących w konformacji krzesłowej.

Czynnik ten uwzględniono w reakcji niektórych pochodnych 1,3-dioksanu z bezwodnikiem maleinowym.

## 2. Omówienie wyników

Proces kopolimeryzacji bezwodnika maleinowego i nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu (DOX-MA) (2-winylo-, 2-izopropenylo-, 2-styrylo-, 2-(1-bromoetenilo-) prowadzono w bloku oraz rozpuszczalnikach (chlorek etylenu, benzen, dioksan) [49] w obecności  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutyronitrylu (AIBN) lub promieniowania UV.

Kopolimery DOX-MA są rozpuszczalne w acetonie, dioksanie, chloroformie i nierozpuszczalne w wodzie, alkoholach, węglowodorach alifatycznych; nie topią się, ulegają rozkładowi w temperaturach powyżej 280-350°C. Analiza elementarna otrzymanych produktów wykazała, że skład kopolimerów jest niezależny od składu wyjściowego mieszaniny komonomerów. Z otrzymanych wyników oraz przy zastosowaniu równania Finemana-Rossa [50] wyznaczono współczynniki reaktywności dla niektórych układów MA- nienasycone 1,3-dioksany [49]. Natomiast w tabelicy II-1 przedstawiono wyniki składów kopolimerów dla pozostałych różnych pochodnych 1,3-dioksanów -MA. Skład tych kopolimerów oznaczony przy pomocy analizy elementarnej, odpowiada teoretycznie obliczonym wartościom dla kopolimerów o stosunku molowym komonomerów 1:1. Uzyskane rezultaty dowodzą, że w wyniku kopolimeryzacji nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanów z MA, w obecności AIBN otrzymano kopolimery naprzemienne, bez względu na budowę nienasyconego podstawnika i ilość grup alkilowych w pierścieniu acetalowym. Wpływ budowy nienasyconego podstawnika w 1,3-dioksanie na szybkość reakcji z MA przedstawia następująca szereg:

winył- > izopropenył- > styrył- >  $\alpha$ -bromowinył-

Efekty steryczne objętościowo dużego podstawnika fenylowego i bromu przy wiązaniu podwójnym sprawiają, że te ostatnie dwa acetale kopolimeryzują wolniej i do mniejszych ciężarów cząsteczkowych aniżeli pozostałe pochodne 1,3-dioksanów.

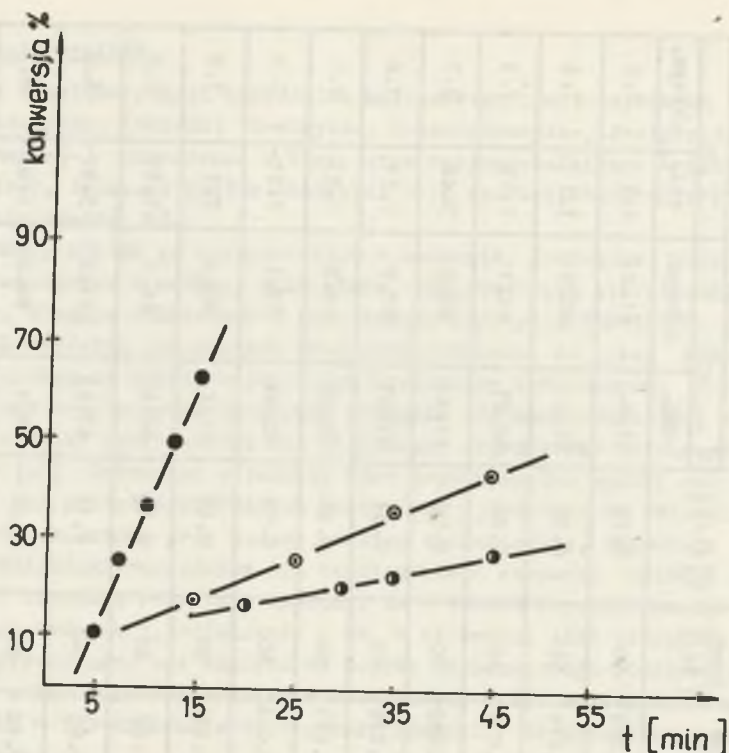
Istotnym czynnikiem, od którego zależy szybkość procesu kopolimeryzacji, to przestrzenne usytuowanie nienasyconego podstawnika 1,3-dioksanylowego. Wiadomo, że reaktywność w położeniu aksjalnym i ekwatorialnym w prostych reakcjach chemicznych znacznie się różni. Podstawniki ekwatorialne, dzięki mniejszym zawodom przestrzennym w układach cykloheksanowych, ulegają np. podstawieniu nukleofilowemu znacznie szybciej aniżeli aksjalne [51]. W celu zbadania wpływu aksjalnego i ekwatorialnego położenia nienasyconego podstawnika izopropenylowego na reaktywność z MA poddano reakcji kopolimeryzacji następujące pochodne 1,3-dioksanu : 2-izopropenylo-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksan (izomer aksjalny - 100%), 2-izopropenylo-4,6-dwumetylo-1,3-dioksan (mieszanina izomerów - 61% aksjalny, 39% ekwatorialny), 2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksan (izomer ekwatorialny - 100%). Pomiar wydajności kopolimerów w czasie (w identycznych warunkach) dla tych związków podają wykresy przedstawione na rys. II-1.

Tablica II-1

Parametry polireakcji pochodnych 1,3-dioksanu z MA i skład kopolimerów

R	R <sub>1</sub>	Acetal [g]	MA [g]	AJEN [g]	Temp. [°C]	η [dl/g]	Zawartość w %			
							C		H	
							obl.	otrzym.	obl.	otrzym.
CH <sub>2</sub> =CH-	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -	3.12	1.96	0.015	50	0.76	61.4-	61.2	7.1	7.2
CH <sub>2</sub> =CH-	-CH <sub>2</sub> -CMeEt-CH <sub>2</sub> -	3.12	1.96	0.015	55	0.37	61.4	60.9	7.1	7.4
CH <sub>2</sub> =CH-	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CHPr <sup>i</sup> -	1.84	0.98	0.015	50	0.28	64.27	64.1	7.19	7.3
CH <sub>2</sub> =CBr-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	3.54	1.96	0.022	70	0.08	41.4	40.9	3.48	3.7
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CH <sub>2</sub> -CEtMe-CH <sub>2</sub> -	3.40	1.96	0.016	60	0.31	62.67	61.7	7.51	7.8
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CHPr <sup>i</sup> -	1.98	0.98	0.015	50	0.25	65.28	64.9	7.53	7.7
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -	3.47	1.0	0.016	50	0.58	62.67	62.1	7.51	7.9
CH <sub>2</sub> =CMe-	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CHMe-	3.18	1.96	0.016	50	0.47	61.4	60.9	7.1	7.2
PhCH=CH-	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4.36	2.24	0.02	80	0.19	66.65	66.5	5.59	5.8
PhCH=CH-	-CHMe-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4.08	1.96	0.02	80	0.16	67.53	67.2	5.97	6.2
PhCH=CH-	-CMe <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHMe-	4.64	1.96	0.02	80	0.21	69.1	68.8	6.67	6.9
PhCH=CH-	-CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> -CH-	4.36	1.96	0.02	80	0.11	68.34	68.1	6.37	6.8





Rys. II-1. Krzywe konwersji w kopolimeryzacji MA z

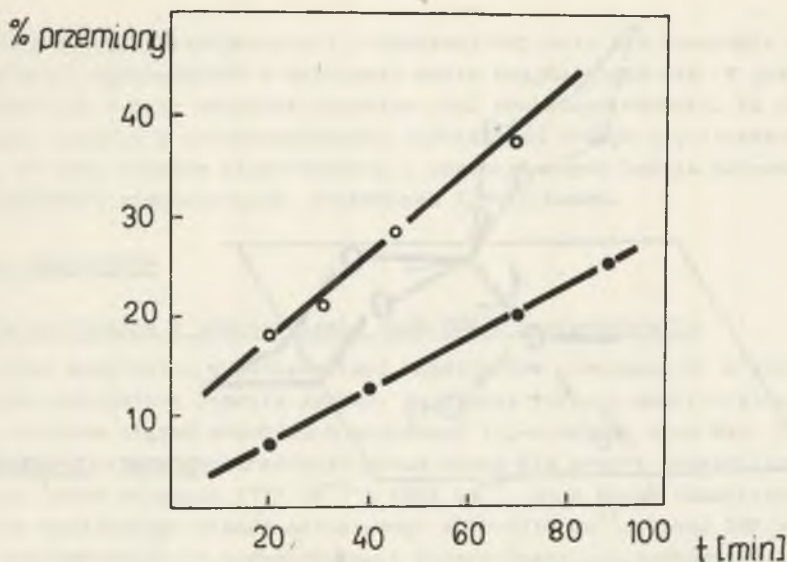
- 2-izopropenyl-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksanem (100% aksj.)
- 2-izopropenyl-4,6-dwumetylo-1,3-dioksanem (61% aksj.)
- 2-izopropenyl-4-metylo-1,3-dioksanem (100% ekwat.)

$$[M_1] = [M_2] = 0.02 \text{ mola}, [AIBN] = 0.036 \text{ g, temp. } 70^\circ\text{C}$$

Jak wynika z przedstawionego rysunku II-1 najbardziej reaktywnym monomerem jest izomer z podstawnikiem izopropenylowym w położeniu aksjalnym, a więc w przeciwieństwie do zjawisk obserwowanych w chemii prostych cyklicznych związków organicznych. Tę pozorną sprzeczność można wyjaśnić zakładając istnienie wpływu dodatkowego czynnika decydującego o szybkości polimeryzacji, a mianowicie efektu indukcyjnego grup metylowych przy C-4 i C-6. Poprzednie doświadczenie obejmowało grupę 2-izopropenyl-1,3-dioksanów posiadających nie tylko podstawniki przy C-2 w położeniu ekwatorialnym lub aksjalnym, ale również trój-, dwu-, jedno-metylowe grupy w pierścieniu 1,3-dioksanylowym. Aby wykluczyć dodatkowy wpływ tych grup na szybkość polimeracji z MA, doświadczenie powtórzono dla 2-izopropenyl-4-metylo-1,3-dioksanów (czystego izomeru ekwatorialnego) oraz mieszaniny ekwatorialno-aksjalnej (1:1) w identycznych warunkach.

Mniejsza wydajność kopolimeru w przypadku mieszaniny izomerów dowodzi, że izomer aksjalny ulega wolniejszej reakcji z MA niż jego izomer ekwatorialny.

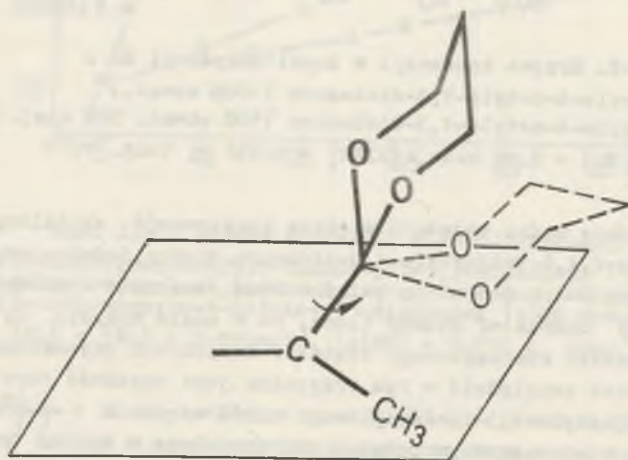
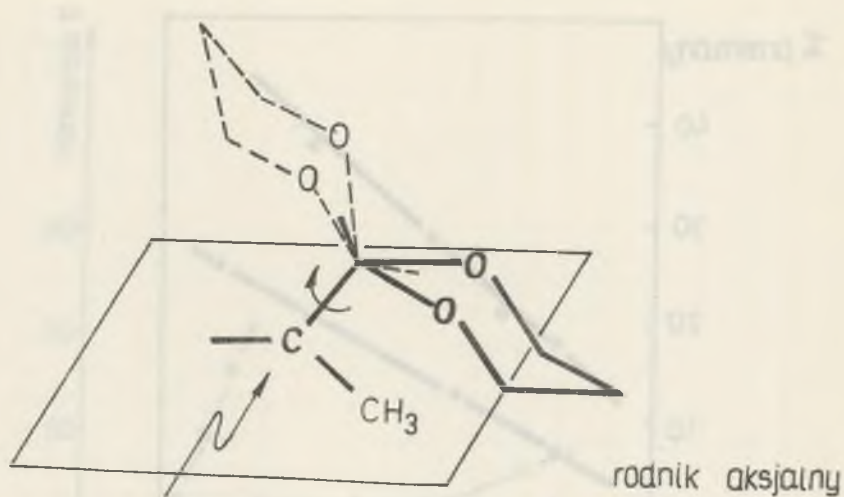




Rys. II-2. Krzywe konwersji w kopolimeryzacji MA z  
 ○ 2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksanem (100% akwat.)  
 ● 2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksanem (50% ekwat. 50% aksj.)  
 $[M_1] = [M_2] = 0.02$  mola,  $[AIBN] = 0.036$  g, temp.  $70^\circ\text{C}$

W oparciu o te dane można wyjaśnić większą reaktywność aksjalnego izomeru 2-izopropenylo-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksanu. Efekty indukcyjne trzech grup metylowych przy C-4 i C-6 w tym związku będą znacznie podwyższały elektronowodorowy charakter atomów tlenu, co w sumie wpłynie na elektronodorowy charakter nienasyconego acetalu. Dodatkowym czynnikiem, który należałoby również uwzględnić w tym przypadku jest szybkość obrotu podstawnika 4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksanylowego wokół wiązania  $-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$ . Trygonalny atom węgla w nienasyconym podstawniku aksjalnym w wyniku przyłączenia rodnika  $R^\bullet$  przechodzi w atom tetragonalny z wytworzeniem u sąsiedniego atomu węgla trzech wiązań walencyjnych pozostających w płaszczyźnie. Podstawnik 1,3-dioksanylowy przy rodniku może nadal swobodnie obracać się wokół wiązania  $-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$ .

Jeżeli szybkość swobodnego obrotu aksjalnego podstawnika jest duża to będzie on zawsze przesłaniał orbital p wolnego elektronu w większym stopniu, aniżeli w położeniu ekwatorialnym. Konsekwencją takiej konfiguracji rodnika powinna być mniejsza jego reaktywność aniżeli izomeru ekwatorialnego (rys. II-3). Z teoretycznego punktu widzenia szybkość obrotu podstawnika alkilo-1,3-dioksanylowego będzie zależała od jego masy; czyli 4,4,6-trójalkilo-1,3-dioksanylowy podstawnik o największej masie w stosunku do pozostałych będzie znacznie wolniej ulegał obrotowi. Dlatego też prawdopodobieństwo przesłaniania orbitalu p wolnego elektronu przez aksjal-



Rys. II-3. Przestrzenne struktury aksjalnego i ekwatorialnego rodnika 2-izopropenylo-1,3-dioksanu

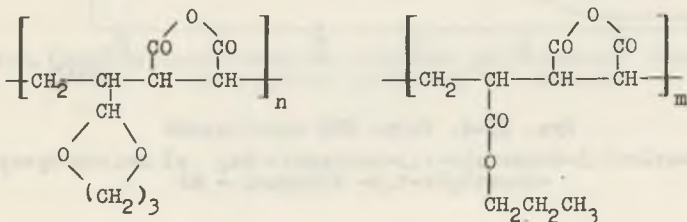
ny podstawnik 4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksanylowy może być znacznie mniejsze, aniżeli podstawników o mniejszej masie znajdujących się w położeniu ekwatorialnym i przy znacznie większym jego swobodnym obrocie. Na podstawie tych rozważań i przeprowadzonych doświadczeń wydaje się słusznym przyjąć, że suma efektów elektronowych i przestrzennych będzie determinowała reaktywność nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu.

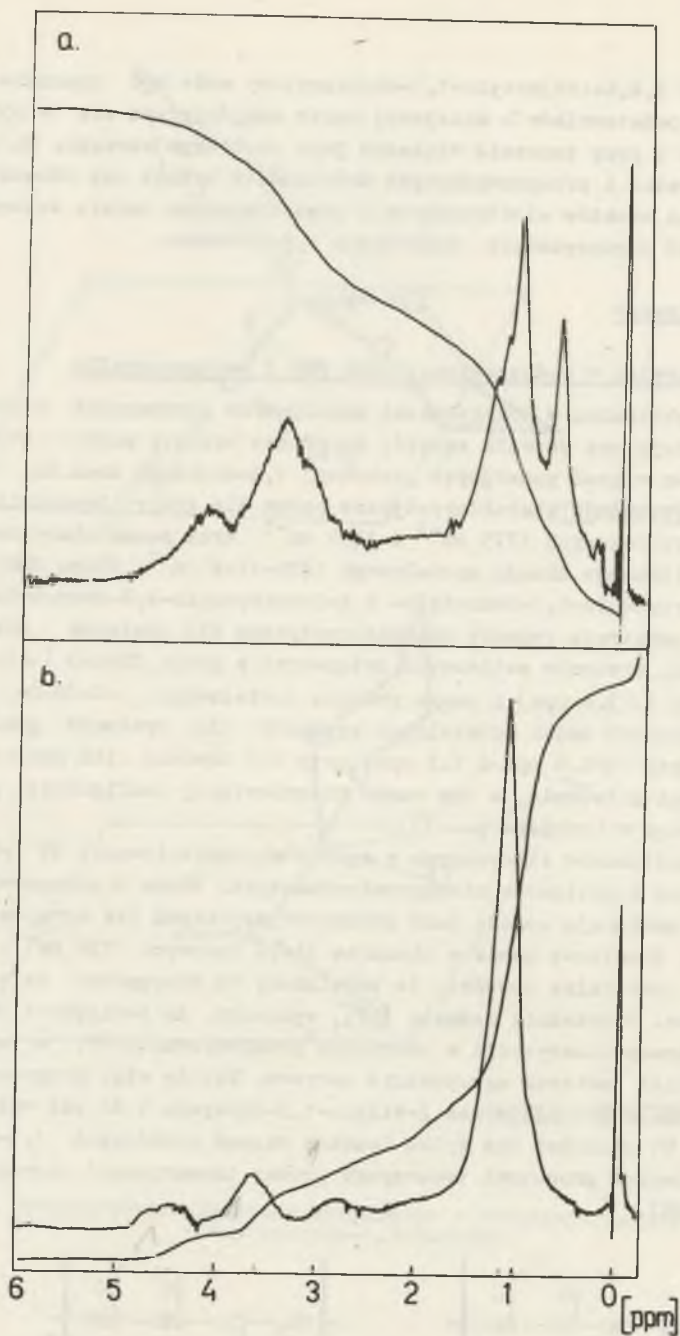
#### Budowa kopolimerów

##### Analiza spektralna w podczerwieni, widm NMR i rentgenografia

Analiza spektralna w podczerwieni kopolimerów otrzymanych w obecności AIBN jako inicjatora pozwala sądzić, że proces wzrostu makrocząsteczki zachodzi kosztem wiązań podwójnych pochodnej 1,3-dioksanu oraz MA. Widma w podczerwieni wykazują charakterystyczne pasma dla grupy bezwodnikowej w zakresie liczb falowych  $1775\text{ cm}^{-1}$  i  $1855\text{ cm}^{-1}$  oraz pasma charakterystycznego dla cyklicznego układu acetalowego  $1070\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ . Widma NMR kopolimerów 2-izopropenylo-5,5-dwumetylo- i 2-izopropenylo-4,6-dwumetylo-1,3-dioksanów i MA zawierają sygnały charakterystyczne dla protonów alkilowych ( $\delta 0.6\text{--}2\text{ ppm}$ ), protonów metinowych związanych z grupą  $\text{CH}=\text{C}=\text{O}$  ( $\delta 3.0\text{ ppm}$ ), metoksy  $\text{CH}_2\text{-O}$  ( $\delta 3.5\text{ ppm}$ ) i pasmo protonu acetalowego  $\text{-O-CH-O-}$  ( $\delta 4.2\text{--}4.5\text{ ppm}$ ). Obecność dwóch oddzielnych sygnałów dla protonów geminalnych grup metylowych ( $\delta 0.6\text{ ppm}$  i  $1.2\text{ ppm}$ ) przy C-5 dowodzi ich aksjalnego i ekwatorialnego położenia, a tym samym niezmięnionej konfiguracji pierścienia acetalowego w kopolimerze.

Budowa kopolimerów otrzymanych w wyniku napromieniowania UV różni się od pozostałych kopolimerów nienapromieniowanych. Widma w podczerwieni tych kopolimerów zawierają oprócz pasm charakterystycznych dla ugrupowania bezwodnikowego, dodatkowe pasmo w obszarze liczb falowych  $1735\text{ cm}^{-1}$ . Analiza chemiczna i spektralna dowodzi, że kopolimery te wzbogacone są w ugrupowanie estrowe. Poprzednie badania [52], wykazały, że 2-winylo-1,3-dioksanu ulegają homopolimeryzacji w obecności promieniowania UV, a otrzymany polimer również zawierał ugrupowanie estrowe. Należy więc przypuszczać, że proces wzrostu makrocząsteczek 2-winylo-1,3-dioksanu i MA pod wpływem promieniowania UV zachodzi nie tylko kosztem wiązań podwójnych 1,3-dioksanu i MA, ale również procesowi towarzyszy proces izomeryzacji pierścienia acetalowego (50%).



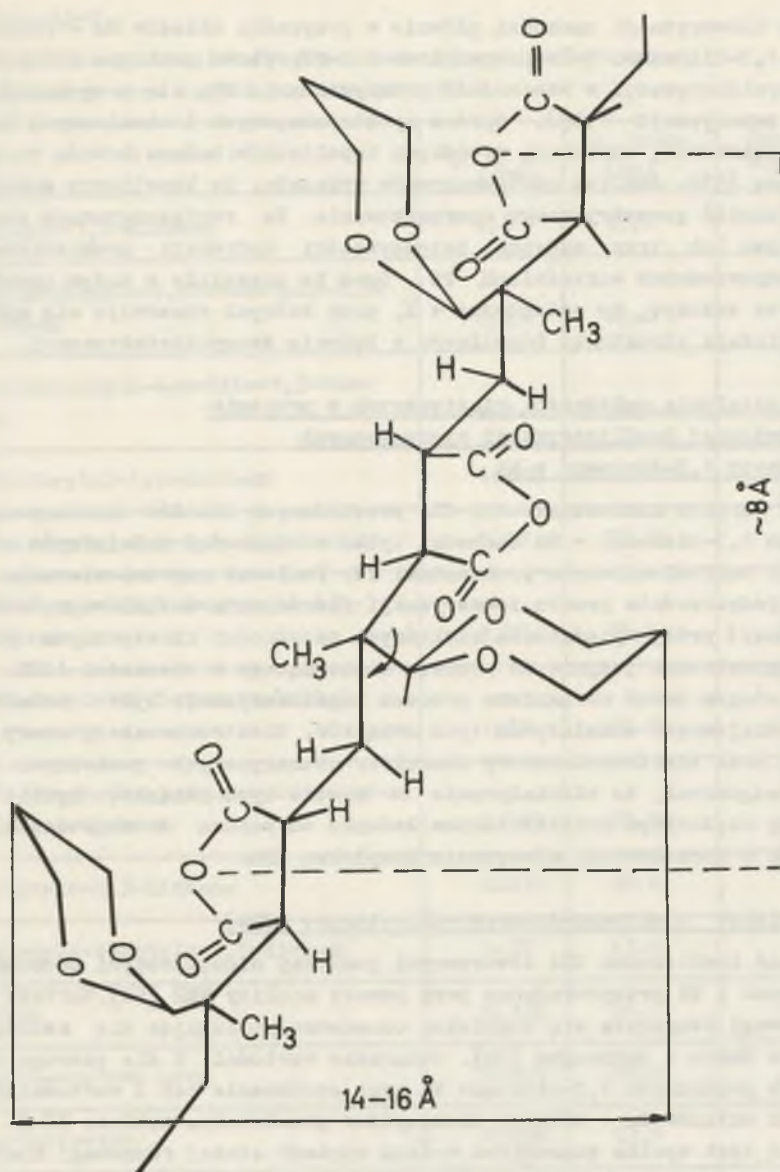


Rys. II-4. Widma NMR kopolimerów

- a) 2-izopropenylo-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu - MA, b) 2-izopropenylo-4,6-dwumetylo-1,3-dioksanu - MA

515 06  
2011/11





Rys. II-5. Przestrzenna struktura łańcucha polimerowego kopolimeru MA i nienasyconej pochodnej 1,3-dioksanu

Proces izomeryzacji zachodzi głównie w przypadku układów MA - pochodne 2-winylo-1,3-dioksanu. 2-Izopropenylo- i 2-styrylo- pochodne również ulegają kopolimeryzacji w obecności promieniowania UV, ale przy mniejszym stopniu izomeryzacji (10%). Oprócz spektroskopowych i chemicznych badań budowy kopolimerów, strukturę wybranych kopolimerów badano metodą rentgenograficzną [53]. Analiza rentgenogramów wykazała, że kopolimery zawierają duży stopień geometrycznego uporządkowania. Na rentgenogramach obserwuje się dwa lub trzy maksima intensywności dyfrakcji promieniowania X przy odpowiednich wartościach  $2\theta$ . Dane te pozwoliły z dużym prawdopodobieństwem założyć, że odległości w  $\text{\AA}$ , przy których obserwuje się maksimum, odpowiadają strukturze kopolimeru o budowie dwusyndiotaktycznej.

### 3. Próby ustalenia zależności kinetycznych w procesie naprzemiennej kopolimeryzacji nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu z MA

Proces wzrostu makrocząsteczki dla przebadanych układów nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu - MA zachodzi tylko w obecności inicjatorów rodnikowych lub napromieniowania promieniami UV. Ponieważ napromieniowaniu towarzyszy jednocześnie proces izomeryzacji pierścienia acetalowego, (mechanizm złożony) próby wyjaśnienia niektórych zależności kinetycznych polimeracji ograniczono jedynie do procesu zachodzącego w obecności AIBN. Wstępnym etapem badań mechanizmu procesu kopolimeryzacji było ustalenie wartości wzajemnych oddziaływań tych związków. Elektronowoakceptorowy charakter MA oraz elektronodonorowy charakter nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu sugerował, że oddziaływanie na siebie tych związków będzie wyrażało się częściowym przeniesieniem ładunku od donora do cząsteczki akceptora, a w konsekwencji utworzeniu kompleksu EDA.

#### 3.1. Kompleksy elektrono-donorowo-akceptorowe (EDA)

Badania nad kompleksami EDA utworzonymi pomiędzy nienasyconymi pochodnymi 1,3-dioksanu i MA przeprowadzono przy pomocy analizy NMR [54]. Wartość stałej równowagi tworzenia się kompleksu oznaczono posługując się metodą podaną przez Hanna i Ashbougha [34]. Oznaczone wartości K dla szeregu nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu MA oraz porównanie ich z wartościami K dla innych układów MA - związki nienasycone przedstawia tablica II-2. Z porównań tych wynika stosunkowo wyższa wartość stałej równowagi kompleksu EDA dla 2-styrylo-, 2-furylo-, 2-izopropenylo-1,3-dioksanów i MA, niż dla pozostałych układów winylowych - MA.

Prawdopodobnie elektronodonorowe oddziaływanie tych związków z MA są summarycznym efektem oddziaływań nienasyconych podstawników oraz całego pierścienia 1,3-dioksanylowego [54].

Informacje na temat wielkości tych oddziaływań dostarczyły obliczone wartości parametrów termodynamicznych, przykładowo dla 2-izopropenylo-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu - MA z zależności  $K = f(T)$  (tablica II-3).

Tablica II-2

Stałe równowagi kompleksów EDA nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu oraz innych pochodnych z MA

Donor	$K_e$ l/mol	$\Delta$ komp. [Hz]	Pozycja liter.
2-winylo-1,3-dioksan	1.0	25.0	
2-izopropenylo-5,5-dwumetylo-1,3-dioksan	0.85	42.0	
2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksan	0.8	36.0	
2-(2-furylo)-1,3-dioksan	1.478	25.37	54
2-(2-furylo)-4-metylo-1,3-dioksan	1.28	25.4	54
2-(2-furylo)-4,6-dwumetylo-1,3-dioksan	1.22	25.5	54
2-(2-furylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksan	1.39	28.8	54
2-(2-furylo)-4,5-dwumetylo-6-propylo-1,3-dioksan	0.682	33.03	54
2-styrylo-1,3-dioksan	0.837	38.0	54
2-styrylo-4-metylo-1,3-dioksan	1.27	63.8	54
styren	0.336	91.1	21-26
winylo-etylowy eter	0.041	21.3	12
dwuwinyloeter	0.036	33.5	12
n-butylo-winylowy eter	0.56	UV	5, 7
izo-butylo-winylowy eter	1.11	UV	5, 7
trójmetylo-winylo-silan	0.061	UV	18



Tablica II-3

Termodynamiczne parametry tworzenia się kompleksu EDA  
2-izopropenylo-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu - MA

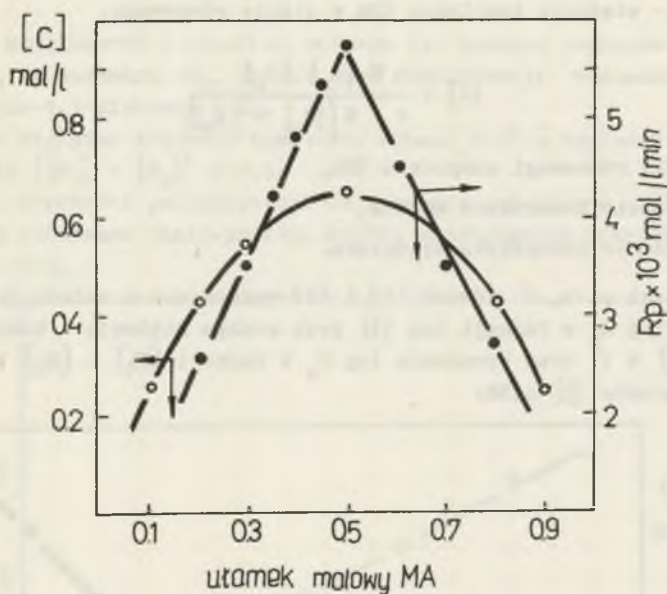
MA [mol/l]	IDMDOX [mol/l]	$K_e$ [l/mol]	T [°K]	$\Delta H$ [kcal/mol]	$\Delta S$ [cal/°K mol]
0.05	0.3-3.1	0.858	299	- 2.73	- 9.78
		0.612	323		
		0.451	338		

Jak wynika z przytoczonych danych ciepło tworzenia dla powyższego kompleksu wynosi 2,7 kcal/mol. Wartość ta świadczy o tym, że siły wiążące składniki w kompleks są niewielkie i odpowiadają wartościom sił dyspersyjnych. Świadczy to o tym, że oddziaływanie najwyższej zapełnionego orbitalu donora z najniższym pustym orbitalem akceptora obniża energię tego pierwszego i podwyższa energię drugiego prowadząc raczej w ten sposób do zmiany momentów dipolowych obu cząsteczek (2-4 kcal/mol) niż przeniesienia elektronu ( $-\Delta H \gg 4$  kcal/mol). Ujemna wartość entropii  $\Delta S = -9$  cal/°K.mol dowodzi, że w badanym układzie, cząsteczki donora i akceptora po utworzeniu kompleksu straciły znaczną swobodę rotacyjną.

Tworzenie się kompleksu EDA dla 2-izopropenylo-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu - MA jest reakcją samorzutną, zachodzącą bez udziału inicjatora. Energia jaką powiązane są D-A jest jednak niewystarczającą do zapoczątkowania naprzemiennej kopolimeryzacji. Natomiast obniżenia tej bariery energetycznej dla procesu kopolimeryzacji można dokonać przez zastosowanie inicjatora rodnikowego lub dostarczenie energii w postaci promieniowania UV. Jednakże fakt powstawania kompleksu EDA w roztworze nie świadczy o udziale jego w procesie kopolimeryzacji. Fakt, że kopolimery zawsze wykazują stały skład i że szybkość kopolimeryzacji jest nieporównywalnie większa niż szybkość homopolimeryzacji monomerów [42] wskazuje na silne występowanie specyficznych reakcji oddziaływania. Interesujący jest pomiar szybkości reakcji przy różnych stosunkach molowych wyjściowych komonomerów, kiedy sumaryczne stężenie monomerów pozostawało zawsze takie samo. Rys. II-6 przedstawia zależność szybkości polimeryzacji od różnego ułamku molowego MA.

Dla wszystkich układów DOX-MA szybkość reakcji osiąga maksimum przy stosunku molowym komonomerów 1:1, tzn. wówczas, gdy stężenie kompleksu EDA jest największe. Linia na rys. II-6 przedstawia zmianę stężenia kompleksu EDA wraz ze zmianą stosunku molowego reagentów. Aby uzyskać odpowiedź na pytanie, czy kompleks EDA bierze udział w procesie polimeryzacji, przeprowadzono podstawowe badanie kinetyczne.





Rys. II-6

- ● — ● — szybkość kopolimeryzacji 2-winylo-1,3-dioksanu - MA (VDOX-MA) jako funkcja ułamka molowego MA temp. 80°C, chlorek etylenu;  $[C] = 0.63$  mola/l,  $[AIBN] = 1.7 \cdot 10^{-2}$  mola/l,
- ○ — ○ — teoretycznie obliczone stężenie kompleksu EDA - VDOX-MA  $[C]$  w zależności od stosunku molowego bezwodnika maleinowego

### 3.2. Określenie rzędu reakcji

Podstawowe badania kinetyczne prowadzono mierząc całkowitą szybkość reakcji przy założeniu dla tego układu stanu stacjonarnego. Rząd polireakcji wyznaczono na podstawie różniczkowego równania szybkości.

$$R_p = k[I]^a [M]^{b'} \quad (1)$$

oraz

$$R_p = k[I]^a [C]^b, \quad (2)$$

gdzie  $R_p$  - szybkość kopolimeryzacji wyznaczona bezpośrednio z zależności szybkości tworzenia się kopolimerów w czasie, tj. z zależności prostoliniowej (do 60% przereagowania monomerów),

$[I]$  - stężenie inicjatora AIBN (mol/l),

$[M]$  - sumaryczne stężenia  $[M_1] + [M_2]$  przy stosunku  $[M_1] : [M_2] = 1$ ,

$[C]$  - stężenie kompleksu EDA w stanie równowagi,

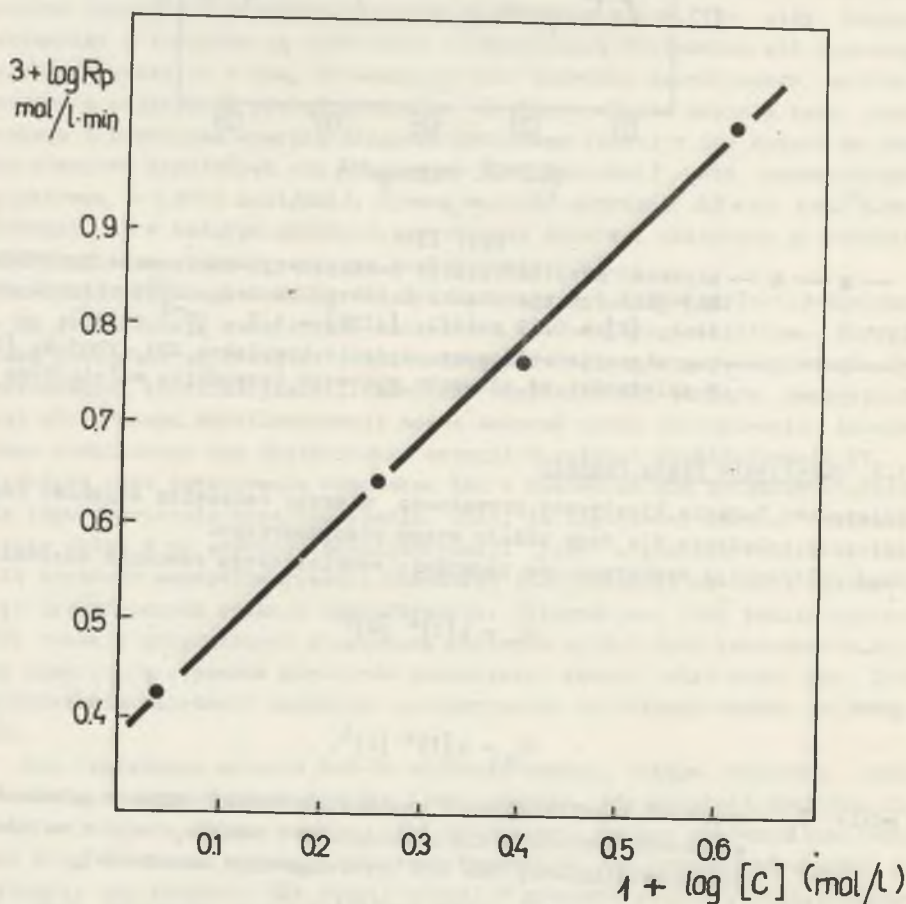
$$[C] = \frac{K [A_0] [D_0]}{1 + K \{ [D_0] + [A_0] \}} \quad (3)$$

$K$  - stała równowagi kompleksu EDA,

$[D_0]$  - stężenie początkowe donora,

$[A_0]$  - stężenie początkowe akceptora.

Współczynniki  $a$ ,  $b$ ,  $b'$  równań (1) i (2) wyznaczono z układu graficznego z wyrażenia  $\log R_p$  w funkcji  $\log [I]$  przy stałym stężeniu komonomerów i  $[M_1] : [M_2] = 1$  oraz wyrażenia  $\log R_p$  w funkcji  $[M_1] + [M_2]$  lub  $[C]$  przy stałym stężeniu  $[I]$  AIBN.

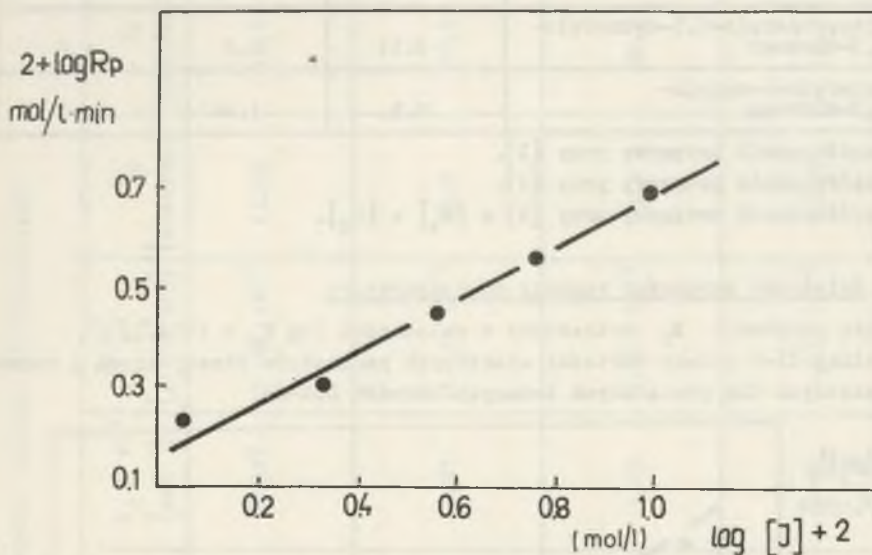


Rys. II-7. Zależność szybkości kopolimeryzacji MA z VDOX od stężenia kompleksu  $[C]$ ;  $[C] = 0.02-0.4$  mola/l;  $[AIBN] = 2.3 \times 10^{-2}$  mola/l temp.  $80^\circ\text{C}$ , chlorek etylenu

Stały skład kopolimerów o stosunku molowym 1:1 dowodzi jednakowego ubytku monomeru  $M_1$  i monomeru  $M_2$ . Przykładowo rząd reakcji wyznaczono dla układu 2-winylo-1,3-dioksanu - MA.

Rząd reakcji względem stężenia kompleksu wynosi 0.98 a względem sumarycznego stężenia  $\{[M_1] + [M_2]\} = 1.5$ .

Z zależności szybkości polimeryzacji od stężenia inicjatora AIBN w układzie log-log otrzymano linię prostą, której współczynnik kierunkowy równa się wartości 0.5.



Rys. II-8. Zależność szybkości kopolimeryzacji VDOX-MA od stężenia inicjatora  $[I] = 6.9 \times 10^{-3} - 1.7 \times 10^{-2}$  mola/l,  $[C] = 0.2$  mola/l

Równanie określające całkowitą szybkość procesu ma następującą postać:

$$R_p = k [I]^{0.5} [C]^{0.98} \quad \text{lub} \quad R_p = k [I]^{0.5} \{ [M_1] + [M_2] \}^{1.5}$$

W tabelicy II-4 przedstawiono współczynniki potęgowe tego równania dla pozostałych przebadanych układów polimeryzacyjnych - nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu - MA.



Tablica II-4

Współczynniki potęgowe równań kinetycznych kopolimeryzacji pochodnych 1,3-dioksanu i MA

Donor	a	b	b'
2-izopropenylo- -1,3-dioksan	0.49	1.1	1.3
2-izopropenylo-4-metylo- -1,3-dioksan	0.50	1.05	1.6
2-izopropenylo-5,5-dwumetylo- -1,3-dioksan	0.51	1.0	1.2
2-styrylo-4-metylo- -1,3-dioksan	0.5	1.66	4.0

a) Współczynnik potęgowy przy  $[I]$ .

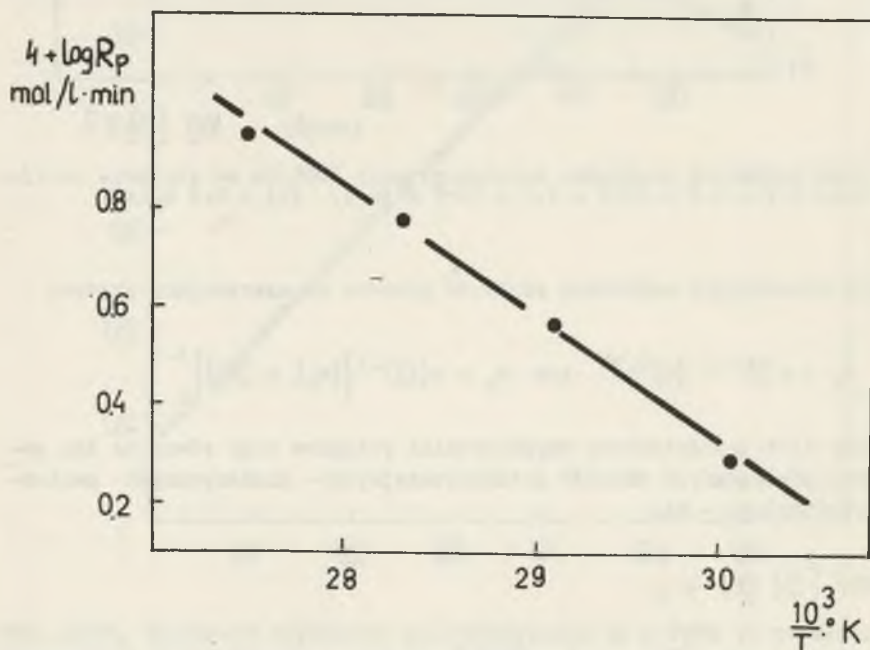
b) Współczynnik potęgowy przy  $[C]$ .

b) Współczynnik potęgowy przy  $[M] = [M_1] + [M_2]$ .

### 3.3. Zależność szybkości reakcji od temperatury

Energię aktywacji  $E_R$  wyznaczono z zależności  $\log R_p - f(T)$ .

W tabelicy II-5 podano wartości niektórych parametrów kinetycznych i termodynamicznych dla pozostałych badanych układów DOX-MA.



Rys. II-9. Szybkość kopolimeryzacji VDOX-MA jako funkcja temperatury, temp. 60-90°C,  $[C] = 0.2$  mola/l,  $[I] = 4.7 \times 10^{-3}$  mola/l

Tablica II-5

Niektóre parametry kinetyczne i termodynamiczne procesu kopolimeryzacji pochodnych 1,3-dioksanu z MA

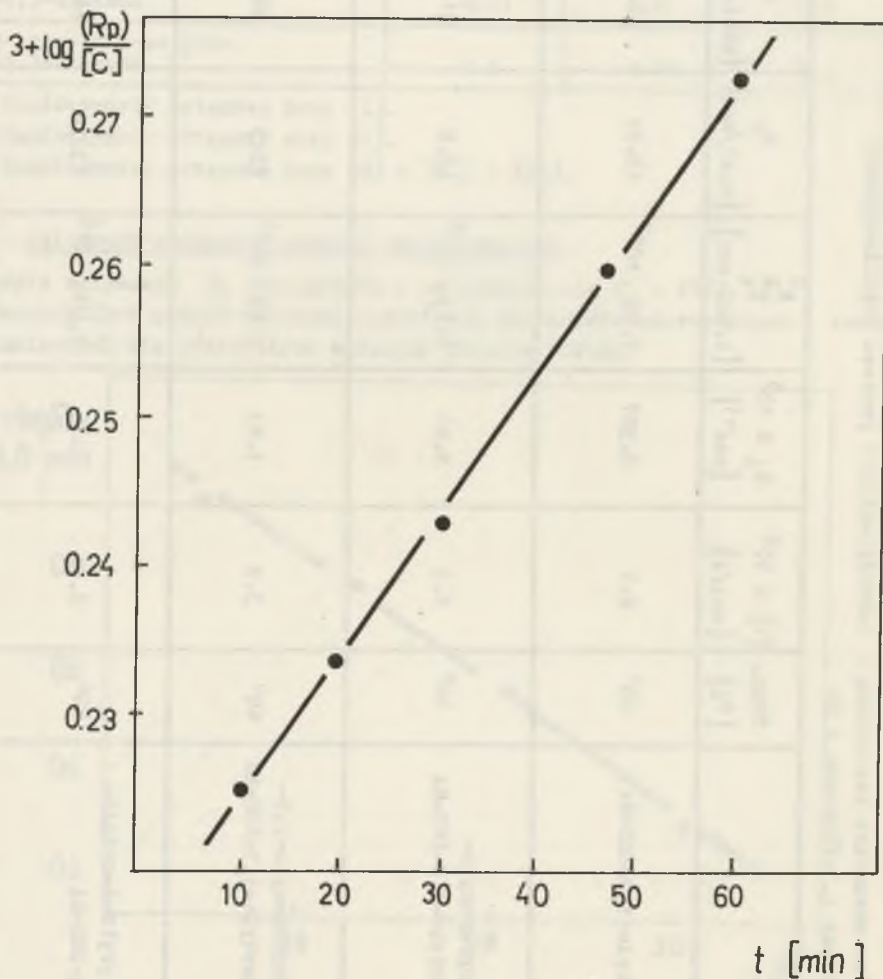
	Temp. [°C]	[I] x 10 <sup>2</sup> [mol/l]	k <sub>d</sub> x 10 <sup>5</sup> [sec <sup>-1</sup> ]	$\frac{k_p^2}{k_t}$ [l.mol sec]	E <sub>R</sub> [kcal/mol]	E <sub>i</sub> [kcal/mol]	E <sub>DP</sub> [kcal/mol]	T <sub>c</sub> [°C]
2-winylo-1,3-DOX-MA	60°	2.1	0.927	7.02 · 10 <sup>-7</sup>	12.89	12.14	- 6.53	282
2-izopropenylo- -4-metylo-1,3-DOX-MA	50°	5.3	9.21	1.19 · 10 <sup>-5</sup>	18.8	31.9	- 2.83	
2-izopropenylo-5,5- -dwumetylo-1,3-DOX-MA	60°	3.9	1.83	2.86 · 10 <sup>-7</sup>	23.3	30.9	-	
2-styrylo-4-metylo- -1,3-DOX-MA	80°	4.26	7.56	5.03 · 10 <sup>-6</sup>	13.34	14.72	- 5.98	

Energia aktywacji dla procesów kopolimeryzacji 2-winylo- i 2-styrylo-1,3-dioksanów i MA jest niższa niż dla układów 2-izopropenylowych - MA. Ponieważ:

$$E_R = 1/2 E_i + E_p - 1/2 E_t, \quad (4)$$

poszczególne energie inicjowania  $E_i$ , energie propagacji  $E_p$  i energię zakończenia łańcucha  $E_t$  wyznaczono z układów dwóch równań (4) i (5):

$$E_{DP} = E_p - E_t. \quad (5)$$



Rys. II-10. Zależność  $\log \frac{R_p}{[C]} = f(t)$



Energię inicjowania wyznaczono z zależności  $k_d = f(t)$  a stałą szybkości rozpadu inicjatora ( $k_d$ ) z równania (6)

$$\ln \frac{R_p}{[C]} = \ln \frac{R_p}{[C]}_{t=0} - 1/2 k_d t \quad (6)$$

gdzie  $k_d$  - stała szybkości rozpadu inicjatora,

$t$  - czas.

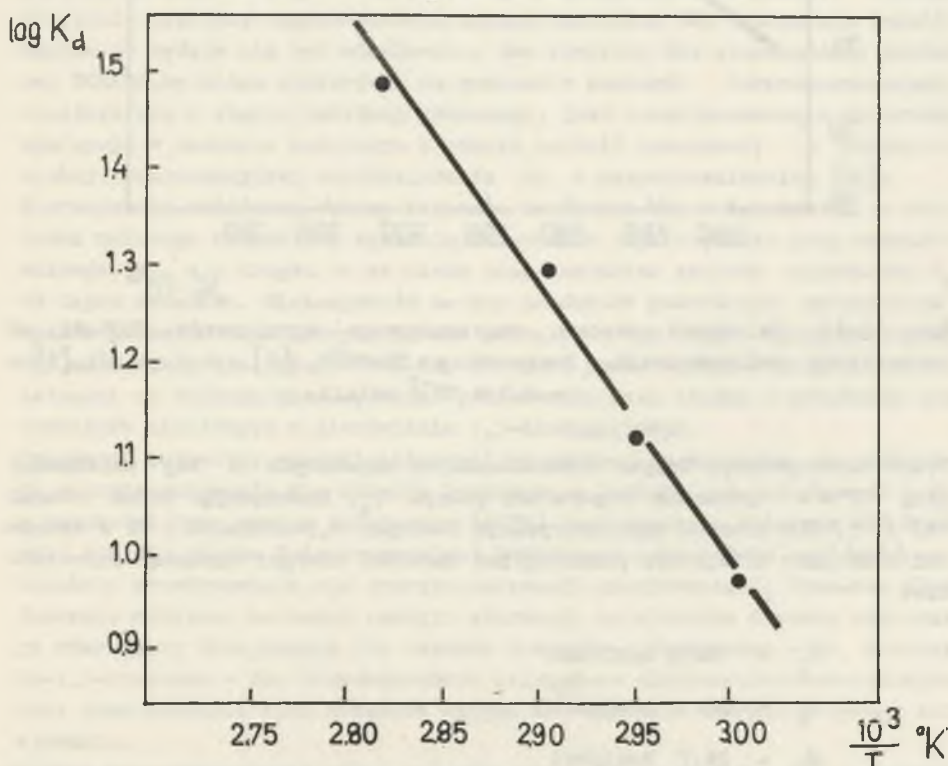
Dla przebadanych układów zależność  $\ln \frac{R_p}{[C]} = f(t)$  jest funkcją prostoliniową.

Z zależności tej wyznaczono stałe szybkości rozpadu inicjatora  $k_d$  i stosunek  $\frac{k_p^2}{k_t}$ .

Korzystając z równania Arrheniusa

$$k_d = A \cdot e^{-E_1/RT} \quad (7)$$

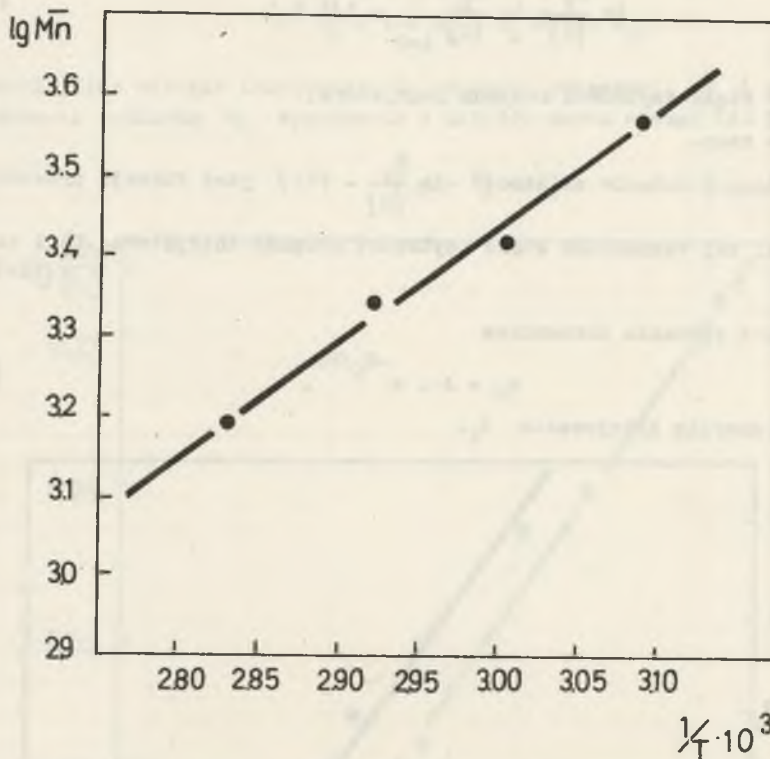
wyznaczono energię inicjowania  $E_1$ .



Rys. II-11. Zależność stałej szybkości rozpadu inicjatora w funkcji  $\log k_d = f(t)$  temp. 60-90°C

Energję aktywacji "stopnia polimeryzacji"  $E_{DP}$  wyznaczono z równania (8)

$$\ln DP = A \cdot e^{-E_{DP}/RT} \quad (8)$$



Rys. II-12. Zależność ciężaru cząsteczkowego kopolimerów VDOX-MA od temperatury polimeryzacji. Temperatura 50-80°C,  $[C] = 0.2$  mola/l,  $[I] = 4.7 \times 10^{-3}$  mola/l

Przez ekstrapolację danych doświadczalnych uzyskanych z tej zależności przy  $DP = 1$  wyliczono temperaturę pułapu,  $T_c$ . Rozwiązując układ równań (4) i (5) dla procesu kopolimeryzacji 2-winylo-1,3-dioksanu i MA w obecności AIBN jako inicjatora poszczególne wartości energii wynoszą odpowiednio:

$$E_1 = 12.14 \text{ kcal/mol}$$

$$E_p = 20.17 \text{ kcal/mol}$$

$$E_t = 26.7 \text{ kcal/mol}$$

### 3.4. Dyskusja wyników

Wyznaczone podstawowe równania szybkości kopolimeryzacji naprzemiennej dla niektórych układów: nienasycona pochodna 1,3-dioksanu - MA wykazały, że rzędowość reakcji względem komonomerów ulega zmianie w zależności do budowy nienasyconego acetalu (tablica II-4). Natomiast we wszystkich przebadanych układach rzędowość względem stężenia inicjatora ma rząd 1/2. Ułamkowy rząd reakcji wskazuje na łańcuchowy charakter procesu, a ponieważ reakcja przebiega tylko w obecności inicjatora rodnikowego lub napromienienia UV można sądzić, że mechanizm inicjowania powinien być rodnikowy.

Zakładając, że kompleks EDA byłby aktywnym centrum w procesie kopolimeryzacji, otrzymalibyśmy równanie na szybkość polimeryzacji wykazujące drugorzędność względem całkowitej sumy stężeń komonomerów  $\{[M_1] + [M_2]\}^2$ .

W przypadku polimeryzacji zachodzącej w wyniku sukcesywnej addycji monomerów można oczekiwać pierwszorzędowej zależności względem  $[M_1] + [M_2]$ . Wyznaczone współczynniki rzędowości względem sumy stężeń monomerów  $b'$  i  $b$  (liczone na stężenie kompleksu C) są różne (tablica II-4) i nie pokrywają się, co dowodzi złożoności przebiegu procesu kopolimeryzacji. Dlatego przyjęcie hipotezy uczestniczenia samego kompleksu EDA w procesie kopolimeryzacji wydaje się być niesłuszne. Sam kompleks EDA nienasyconej pochodnej DOX-MA, co można stwierdzić na podstawie pomiarów termodynamicznych, znajduje się w stanie labilnej równowagi, jest termodynamicznie nietrwały, występuje w znacznie mniejszym stężeniu aniżeli komonomery i zależy od reakcji konkurencyjnej współdziałania MA z rozpuszczalnikiem [26].

Teoretycznie obliczone zmiany stężenia kompleksu EDA w zależności od stosunku molowego reagentów, wykazują maksymalne jego stężenie przy stosunku molowym 1:1, ale krzywa ta ma nieco inny charakter aniżeli zależności  $R_p$  od tegoż stosunku. Nieznajomość natury produktów pośrednich uczestniczących w procesie kopolimeryzacji nie pozwala na tym etapie badań zaproponować mechanizmu dla układów DOX-MA, który na pewno będzie różnił się w zależności od rodzaju nienasyconego podstawnika oraz ilości i położenia podstawników alkilowych w pierścieniu 1,3-dioksanylowym.

Oznaczone parametry energii aktywacji wg Arrheniusa wykazały, że całkowita energia aktywacji dla układów 2-winylo- i 2-styrylo-1,3-dioksanów i MA w obecności tego samego inicjatora (AIBN) jest znacznie mniejsza (13 kcal/mol) niż dla układu 2-izopropenylo-1,3-dioksanu - MA (19-24 kcal/mol).

Podobnie przedstawiają się energie aktywacji inicjowania  $E_i$  (tablica II-4). Znacznie mniejsze wartości energii aktywacji inicjowania dowodzą odmiennego charakteru inicjowania dla układów 2-winylo-1,3-dioksanu - MA, 2-styrylo-1,3-dioksanu - MA. Prawdopodobnie silniejsze elektronodonorowo-akceptorowe oddziaływanie tych związków wpływa na obniżenie energii aktywacji inicjowania.

Ujemne wartości energii aktywacji "stopnia polimeryzacji"  $E_{DP}$  wskazują na znaczny udział w tej reakcji procesu przenoszenia łańcucha.



#### 4. Wnioski

Na podstawie analizy widm w podczerwieni, NMR oraz analizy chemicznej można stwierdzić, że proces kopolimeryzacji nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu z bezwodnikiem maleinowym w obecności AIBN zachodzi poprzez wiązania podwójne obu komonomerów.

Szybkość procesu kopolimeryzacji nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu z MA zależy od:

- 1) budowy i konfiguracji nienasyconego podstawnika przy C-2,
- 2) ilości i położenia grup alkilowych w pierścieniu 1,3-dioksanylowym.

Objętościowo duże podstawniki (fenyłowy, brom) przy wiązaniu podwójnym zmniejszają szybkość tworzenia się kopolimeru.

Zaobserwowana znacznie większa reaktywność izomeru ekwatorialnego -2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksanu z MA w porównaniu z reaktywnością mieszaniny jego izomerów aksjalno-ekwatorialnych (1:1) jest zgodna z ogólnie przyjętą w chemii organicznej [51] zasadą większej reaktywności podstawników ekwatorialnych (rys. II-2).

Zwiększoną reaktywność 2-izopropenylo-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksanu w porównaniu z 2-izopropenylo-4,6-dwumetylo- i 2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksanami, mimo różnicy w aksjalnym i ekwatorialnym położeniu nienasyconego podstawnika, można wytłumaczyć znacznym wpływem efektów indukcyjnych grup metylowych przy C-4 i C-6 podwyższających elektronodonorowy charakter monomeru (rys. II-1).

Próby ustalenia niektórych zależności kinetycznych wykazały, że rzędowość dla niektórych układów DOX-MA ulega zmianie w zależności od budowy nienasyconego acetalu (tablica II-4). Ułamkowy rząd reakcji wskazuje na łańcuchowy charakter procesu. Obniżona wartość energii aktywacji  $E_R$  i  $E_i$  dla 2-winylo- i 2-styrylo-1,3-dioksanów - MA w porównaniu z 2-izopropenylo-1,3-dioksanami - MA sugeruje odmienny charakter inicjowania i przebiegu polimeryzacji dla tych układów. Dane te nie wykluczają uczestniczenia w procesie kopolimeryzacji kompleksów EDA (zwłaszcza w układach 2-winylo-, 2-styrylo-1,3-dioksan - MA).

Na złożony charakter mechanizmu naprzemiennej kopolimeryzacji tych układów mają wpływ zarówno efekty elektrostatycznych oddziaływań, zwłaszcza dodatkowe efekty indukcyjne grup metylowych przy C-4 i C-6 jak również nie bez znaczenia pozostają efekty przemiennej usytuowania nienasyconego podstawnika w pierścieniu 1,3-dioksanylowym.

#### 5. LITERATURA

- [1] Acosta J.L., Enriguez M., Mateo J.L.: J. Polymer Sci., Symposium 42, 303 (1973).
- [1a] Rätzsch M.: Plaste u. Kautschuk 18, 402 (1971).



- [2] Frank H.: Makromol. Chem., 96, 187 (1966), ibid. 114, 113 (1968).
- [3] Hallensleben M.L., Lumme J.: Makromol. Chem., 144 261 (1961).
- [4] Nakayama Y., Hayashi K., Okamura S.: J. Polym. Sci., A-1, 6, 2418 (1968).
- [5] Hallensleben M.L.: Makromol. Chem., 142, 303 (1971).
- [6] Wilde M.de, Smets G.: J. Polymer Sci., 5, 253 (1950).
- [7] Hallensleben M.L.: Makromol. Chem., 144, 267 (1971).
- [8] Jwatsuki S., Yamashita Y.: J. Chem., Soc. Japan 67, 1470 (1964).
- [9] Otsu T., Shimizu A., Imoto A.: J. Polymer Sci., B 2, 973 (1964).
- [10] Matsuzaki K., Sugimoto T.: Makromol. Chem., 164, 127 (1973).
- [11] Butler G.B., Joyce K.: J. Polymer Sci. C, 22, 45 (1968).
- [12] Butler G.B., Campus A.F.: J. Polymer Sci. A-1, 8, 545 (1970).
- [13] Sackman G., Kolb G.: Makromol. Chem., 149, 51 (1971).
- [14] Kawai W.: J. Polymer Sci., P. B, 5, 1103 (1967).
- [15] Kakubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y.: Makromol. Chem., 123, 259 (1969).
- [16] Kakubo T., Iwatsuki S., Yamashita Y.: Macromolecules 1, 482 (1968).
- [17] Butler G.B., Bargdet J., Aharabach M.: J. Macromol. Sci.-Chem. A, 4, 551 (1970).
- [18] Sadych-Zade S., Rzajew Z.: Vysok. Soed. B, 13, 485 (1971).
- [19] Butler G.B., Campus A.: J. Polym. Sci. A-1, 8, 523 (1970).
- [20] Rzajew Z.M., Bryksima L.V., Kyazimow Sz. K., Sadych-Zade S.: Vysok. Soed. 14, 259 (1972).
- [21] Mayo F.P.: Discuss. Faraday Soc. 2, 304 (1947).
- [22] Bartlett P.D., Nozaki K.: J. Am. Chem. Soc., 68, 1495 (1946).
- [23] Price C.C., Alfrey T. Jr.: J. Polymer Sci. 1, 83 (1946).
- [24] Walling C., Briggs E.R., Wolfstirn K.B., Mayo F.R.: J. Am. Chem. Soc., 70, 1537 (1948).
- [25] Tsuchida E., Tomono T.: Makromol. Chem., 141, 265 (1971).
- [26] Tsuchida E., Tomono T., Sano H.: Makromol. Chem., 151, 245 (1972).
- [27] Saed A.El., Mirlina S.J., Kargin W.A.: Vysok. Soed. A, 11, 282 (1969).
- [28] Strojachenko J. L., Georgiew G.S., Golubew W. B., Zubow W.P., Kabanow W. A.: Vysok. Soed. A, 15, 1899 (1973).
- [29] Gaylord N. G., Maiti S.: J. Polymer Sci., B, 9, 359 (1971).
- [30] Gaylord N. G., Solomon O., Stolka M., Patnaik B. K.: J. Polymer Sci., Polym. Lett. Ed. 12, 261 (1974).
- [31] Ouchi T., Oiwa M.: Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 2241 (1970), C.A. 73, 1101696.
- [32] Maślińska-Solich J.: Praca niepublikowana.
- [33] Benesi H. A., Hildebrand J. H.: J. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1943).
- [34] Hanna M. W., Ashbaugh A. L.: J. Phys. Chem. 68, 811 (1964).
- [35] Proвідnikow A.N., Nowikow C. N.: Vysok. Soed., A, 6, 1404 (1971).
- [36] Cardon A., Goethals E.J.: J. Macromol. Sci.-Chem., A5, 1021 (1971).
- [37] Hirooka M.: J. Polymer, Sci., B, 10, 171 (1972).
- [38] Aso C., Ushio S., Sogabe M.: Makromol. Chem. 100, 100 (1967).
- [39] Ikeda C.K., Braun R.A., Sorenson B.S.: J. Org. Chem., 29, 286 (1964).

- [40] Schultz R. C., Fauth H., Kern W.: Makromol. Chem. 21, 227 (1956).
- [41] Yamashita N., Seita T., Yoshihara M., Maeshima T.: J. Polymer Sci., P.B. 9, 641 (1971).
- [42] Maślińska-Solich J.: Praca niepublikowana.
- [43] Jedliński Z.: Advances in Ionic Polymerization PWN Scientific Publ. Warszawa 1975.
- [44] Jedliński Z., Maślińska-Solich J.: J. Polymer Sci., 16, 3182 (1968).
- [45] Jedliński Z., Maślińska-Solich J.: IUPAC International Symposium on Macromolecules Chemistry, Budapest 1969, 2/05, str. 275.
- [46] Jedliński Z., Łukaszczyk J.: Makromol. Chem., 114, 226 (1968).
- [47] Jedliński Z., Łukaszczyk J.: Macromolecules w druku (1975).
- [48] Sumitomo H., Okada M., Ito H.: J. Polymer Sci., A-1 9, 3115 (1971).
- [49] Maślińska-Solich J., Jedliński Z.: J. Polymer Sci., C. 42, 411 (1973).
- [50] Fineman M., Ross F.D.; J. Polymer Sci., 5, 259 (1950).
- [51] Eliel E. L., Allinger N. L., Angyal S.J., Morrison G.A.: Conformational Analysis, Interscience Publ., New York (1965), str. 90.
- [52] Maślińska-Solich J.: Praca niepublikowana.
- [53] Żmudziński L., Maślińska J.: Praca niepublikowana.
- [54] Maślińska-Solich J.: Roczn. Chem. 49, 611 (1975).

### Rozdział III

#### REAKCJE BEZWODNIKA MALEINOWEGO Z SZEREGIEM POCHODNYCH 2-(2-FURYLO)-1,3-DIOKSANU

Oddzielną grupę pochodnych 1,3-dioksanu stanowią pochodne z podstawnikiem o sprzężonym układzie wiązań podwójnych a mianowicie podstawnikiem 2-furylowym.

Można się było spodziewać, że reakcja tego typu związków z bezwodnikiem maleinowym będzie zachodziła w dwóch kierunkach:

1. cykloaddycji 1,4 (Diels-Alder),
2. kopolimeryzacji.

Ustalenie parametrów dla tych dwóch kierunków było kolejnym etapem badań. Stwierdzono, że reakcja cykloaddycji zachodzi w nieobecności inicjatora rodnikowego, podczas gdy reakcja kopolimeryzacji zachodzi tylko w obecności inicjatorów rodnikowych.

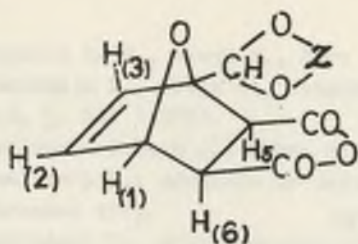
#### 1. Cykloaddycja 1,4 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z bezwodnikiem maleinowym

##### 1.1. Omówienie wyników

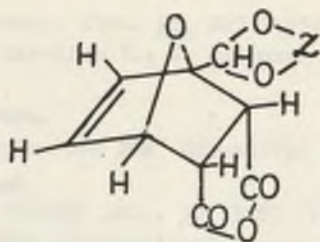
Przyłączenie dienofilu do dienu w reakcji Dielsa-Aldera [1] ma przebieg stereospecyficzny, który to określają reguły Aldera. Reakcja przyłączenia bezwodnika maleinowego jako dienofilu do 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów może zachodzić w dwojaki sposób prowadząc do produktów o różnej konfiguracji. Jako ogólną regułę można przyjąć, że urzewilejowany jest taki przebieg reakcji Dielsa-Aldera, w którym orientacja cząsteczek odpowiada możliwie najbliższemu ułożeniu względem siebie podwójnych wiązań dienu i nienasyconych podstawników dienofilu. Na orientację cząsteczek będą niewątpliwie wpływały czynniki przestrzenne podstawników dienu. Celem pracy było ustalenie czy i w jakim stopniu budowa i konfiguracja alkilopodstawionych furylo-1,3-dioksanów wpłynie na stereochemiczną orientację addendów.

Reakcję 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z bezwodnikiem maleinowym prowadzono w dwóch zakresach temperatur 0-20° i 60-80° w eterze etylowym oraz benzenie lub toluenie. Analiza chemiczna utworzonych związków wykazała, że addukty są równomolowymi produktami przyłączenia bezwodnika maleinowego i 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów [2, 3], (rys. III-1).

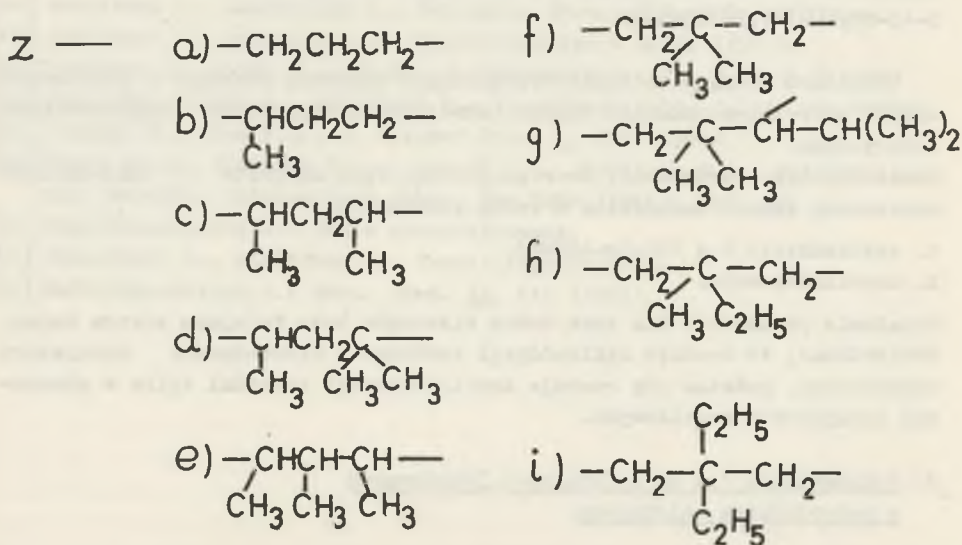




1 exo



2 endo

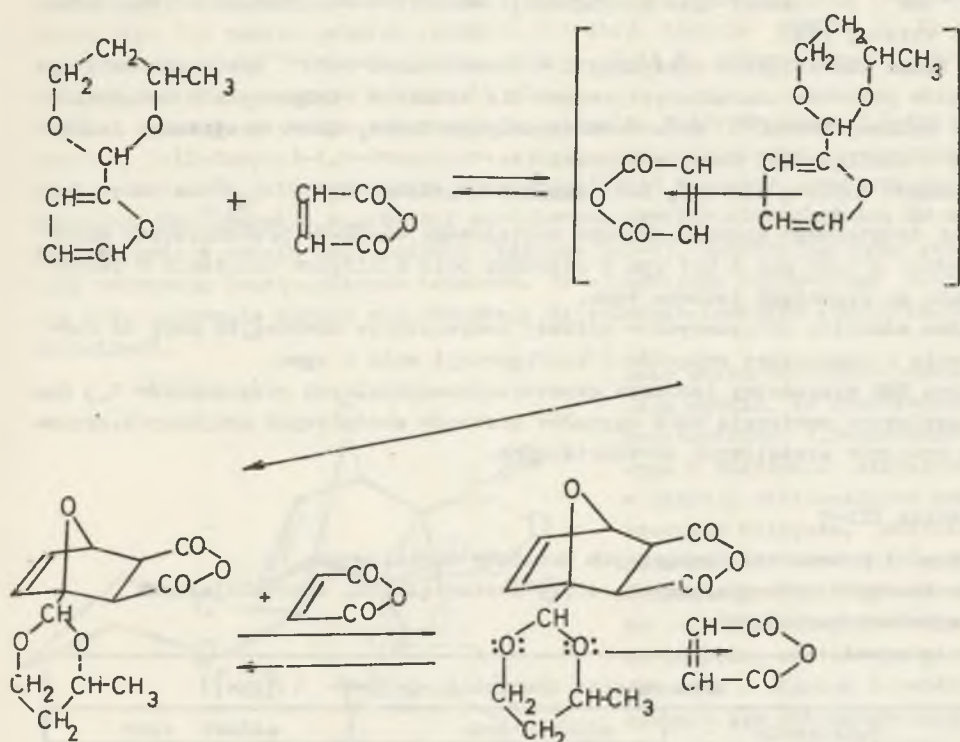


Rys. III-1. Schemat egzo (1) i endo (2) izomerów pochodnych 2-(2-furylo)-1,3-dioksanu z MA

Wyjątek stanowi produkt reakcji 2-(2-furylo)-4-metylo-1,3-dioksanu i bezwodnika maleinowego, który w temperaturze 70°C stanowi produkt przyłączenia o stosunku molowym 1:2 (FMDOX-MA) [4] (rys. III-2).

W temperaturze 0-20° większość 2-furylo-1,3-dioksanów tworzy mieszaninę izomerów adduktów, natomiast w temperaturze 60-80° powstaje tylko jeden izomer. Jedynie z przypadku addycji 2-(2-furylo)-5,5-dwumetylo-6-izopropyl-1,3-dioksanu z MA powstaje również jeden izomer w temperaturze niższej 0-20°C. Szybkość tworzenia się produktów addycji Dielsa-Aldera zależy nie tylko od temperatury, ale od ilości i położenia podstawników alkilowych. Podstawniki przy węglu C-5 pierścienia 1,3-dioksanylowego nieznacznie zmniejszają szybkość addycji w porównaniu z niepodstawionym pierścieniem 1,3-dioksanylowym. Natomiast o wiele wolniej przebiega addycja pochodnych furylowych posiadających grupy metylowe przy C-4 i C-6. Jest to wynikiem między innymi występowania 4,6-alkilo-2-(2-furylo)-1,3-dioksanów w równowadze konformacyjnej, w której 2-furylowe podstawniki zajmują ekwatorialne i aksjalne położenie.





Rys. III-2. Schemat reakcji 2-(2-furylo)-4-metylo-1,3-dioksanu z MA w temperaturze 70°C

## 1.2. Budowa produktów addycji

Budowę otrzymanych produktów addycji badano w dwojaki sposób:

1. metodą fizykochemiczną - na podstawie analizy widm magnetycznego rezonansu jądrowego i widm w podczerwieni,
2. metodą przemian chemicznych.

Widma w podczerwieni otrzymanych produktów addycji wykazują obecność charakterystycznych pasm dla ugrupowania pierścienia bezwodnikowego w zakresie liczb falowych 1780-1795  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1880-1860  $\text{cm}^{-1}$ . Nie stwierdzono różnicy w częstotliwości pasm zwłaszcza układu bezwodnikowego dla produktów addycji otrzymanych w różnych zakresach temperatur. Konfigurację otrzymanych adduktów określono przy pomocy magnetycznego rezonansu jądrowego. W widmach NMR wszystkich adduktów otrzymanych w temperaturach wyższych obserwuje się obecność kwartetu AB protonów wicynalnych H-5 i H-6 w zakresie  $\delta$  3.7-3.25 ppm o stałej sprzężenia  $J_{5,6} = 7.2 \text{ Hz}$  [3]. Na podstawie wielkości oddziaływania tych protonów stosując zależność Karplusa można przypuszczać, że kąt dwuścienny między płaszczyznami H - O<sub>5</sub> - C<sub>6</sub> wynosi

ok. 180°, co dowodzi egzo konfiguracji adduktów otrzymanych w temperaturze wyższej [5].

Widma NMR związków otrzymanych w temperaturze 0-20°C zawierają obok sygnałów protonów charakterystycznych dla adduktów otrzymanych w temperaturze wyższej (60-80°C) dodatkowe sygnały protonów, które przypisano izomerom o konfiguracji endo, a mianowicie:

obecność dubletu dla H-5, H-6 (zamiast kwartetu AB o  $J_{H_{5,6}} = 10-11$  Hz) oraz dodatkowego sygnału protonu acetalowego -O-CH-O- przesuniętych odpowiednio o 0,65 ppm i 0,1 ppm w kierunku pola o niższym natężeniu w porównaniu ze sygnałami izomeru egzo.

Widma adduktów otrzymanych w niższej temperaturze dowodzą, że mamy do czynienia z mieszaniną związków o konfiguracji endo i egzo.

Widma NMR mieszaniny izomerów ekwatorialno-aksjalnych podstawników 1,3-dioksanylowych zawierają obok sygnałów protonów acetalowych aksjalnych, sygnały protonów acetalowych ekwatorialnych.

Tablica III-1

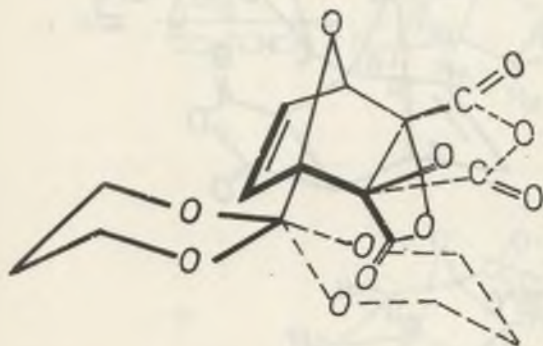
Wartości przesunięć chemicznych protonów acetalowych dla izomerów endo-aksjalnych, endo-ekwatorialnych, egzo-aksjalnych i egzo-ekwatorialnych

Przesunięcie chemiczne -O-CH-O- ( $\delta$ [ppm])				
Podstawnik 1,3-dioksanylowy	addukt endo		addukt egzo	
	aksjalny	ekwatorial.	aksjalny	ekwatorial.
4,6-dwumetylo-	5.0	5.25	4.9	5.2
4,5,6-trójmetylo-	5.2	5.45	4.9	5.15
5,5-dwumetylo-	4.98	-	4.82	-
4,4,6-trójmetylo-	-	5.3	-	5.2

W tablicy III-1 podano wartości przesunięć chemicznych protonów acetalowych dla czterech izomerów endo-aksjalnych, endo-ekwatorialnych, egzo-aksjalnych i egzo-ekwatorialnych. Różnice w przesunięciach chemicznych tych sygnałów wykorzystano do ilościowego oznaczenia zawartości izomerów w mieszaninie w czasie reakcji i po ustaleniu się równowagi konformacyjnej. Badania te pozwoliły prześledzić wpływ budowy konfiguracji pierścieni acetalowych na stereoselektywność tej reakcji. 2-(2-Furylo)-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksan (PTMDOX), który występuje tylko jako izomer aksjalny (2-furyl) reaguje z MA w temperaturze 0° tworząc produkty głównie endocykloaddycji. Egzoaddycja aksjalnego izomeru w 0°C zachodzi znacznie wolniej, aniżeli w przypadku acetalu o 2-furylowym podstawniku w położeniu ekwa-

torialnym, a równowaga ustala się po 3 miesięcznej reakcji w tej temperaturze (np. dla ekwatorialnych izomerów 3-7 dni). Addycja PTMDOX z MA w temperaturze 60-80° zachodzi bardzo wolno - 7-14 h, podczas gdy 2-(2-furylo)-1,3-dioksan reaguje w ciągu 15 min.

Podobną sytuację ma miejsce w przypadku addycji 2-(2-furylo)-4,5,6-trójmetylo-, 2-(2-furylo)-4,6-dwumetylo- i 2-(2-furylo)-4,5-dwumetylo-6n-propylo-1,3-dioksanów, które stanowią mieszaninę (1:1) izomerów ekwatorialno-aksjalną. Konfiguracja pierścieni acetalowych ekwatorialno-aksjalna nie ulega zmianie w czasie cykloaddycji (tablica III-1), zmienia się tylko szybkość tworzenia poszczególnych izomerów. Po osiągnięciu całkowitego stopnia przereagowania ustala się równowaga wyjściowych izomerów ekwatorialno-aksjalnych.



Rys. III-3. Możliwości przestrzennego oddziaływania pierścieni 1,3-dioksanylo-2-owych w położeniu aksjalnym z pierścieniem bezwodnikowym w adduktach FDOX-MA

związków. Endo izomery ulegają łatwo rozkładowi pod wpływem wilgoci do furfuralu, glikolu i kwasu maleinowego w przeciwieństwie do egzo izomerów, które są związkami trwałymi.

To specyficzne oddziaływanie pierścieni acetalowych z bezwodnikowymi w adduktach widoczne jest również w niektórych egzo izomerach, które posiadają podstawnik 4,6-alkilo-1,3-dioksanylowy. Przykładem takiego oddziaływania jest wynik analizy części widma NMR obejmującej obszar sygnałów protonów metylowych przy C-4 w addukcie egzo 2-(2-furylo)-4-metylo-1,3-dioksanu-MA.

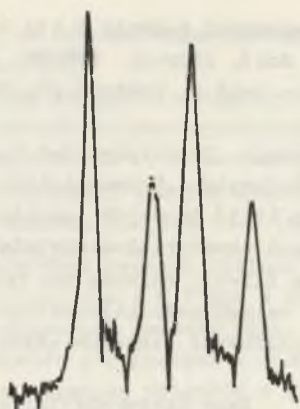
Oddziaływanie między protonami metinowymi przy C-4 z protonami grupy metylowej w pierścieniu 1,3-dioksanylowym powinno spowodować rozszczepienie sygnałów grupy metylowej na pojedynczy dublet o stałej sprzężenia  $J = 6,3$  Hz. W rzeczywistości jednak obserwuje się dwa oddzielne dublety, których stosunek intensywności zależy od temperatury pomiaru. Dopiero w temperaturze 45°C pojawia się jeden sygnał rezonansowy jako dublet grupy me-

Dane eksperymentalne pozwalają sądzić, że reaktywność podstawników 1,3-dioksanowych w położeniu aksjalnym w addycji Dielsa-Aldera jest znacznie mniejsza, aniżeli podstawników ekwatorialnych, co prawdopodobnie spowodowane jest sterycznymi efektami pomiędzy acetalowym pierścieniem a układem bezwodnikowym w tym stosunkowo sztywnym układzie bicyklicznym.

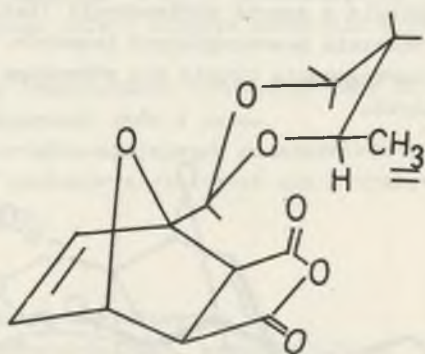
Naprężenia tego układu w izomerach o konfiguracji endo są prawdopodobnie przyczyną nietrwałości tych



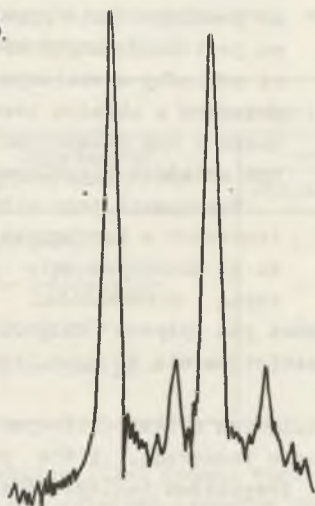
A.



20°C



B.



35°C

Rys. III-4. Część widma NMR obejmująca sygnały protonów metylowych w egzo-addukcie 2-(2-furylo)-4-metylo-1,3-dioksanu i MA w zależności od temp. pomiaru

a) 20°C, b) 35°C

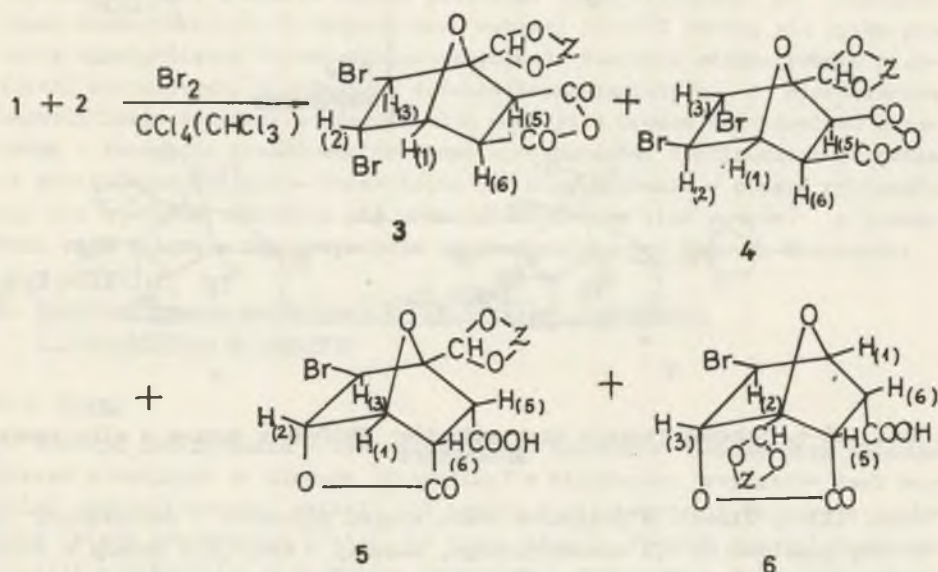
tylowej. Addukt FMFOX-MA o konfiguracji endo posiada trzy dublety. Zjawisko podwójnych lub potrójnych dubletów grupy CH<sub>3</sub> również znika po hydrolizie pierścienia bezwodnikowego do dwukwasu lub kwaso-estru. Dane te dowodzą, że obok izomerii endo i egzo w niektórych adduktach występuje zjawisko izomerii rotacyjnej. Prawdopodobnie pierścień bezwodni-



kowy zarówno w izomerze endo jak i egzo poniżej 45°C uniemożliwia swobodną rotację pierścienia 1,3-dioksanylowego. Zjawisko to występuje w przypadku adduktów pochodnych 1,3-dioksanu posiadających grupy metylowe lub izopropylowe przy C-4 i C-6.

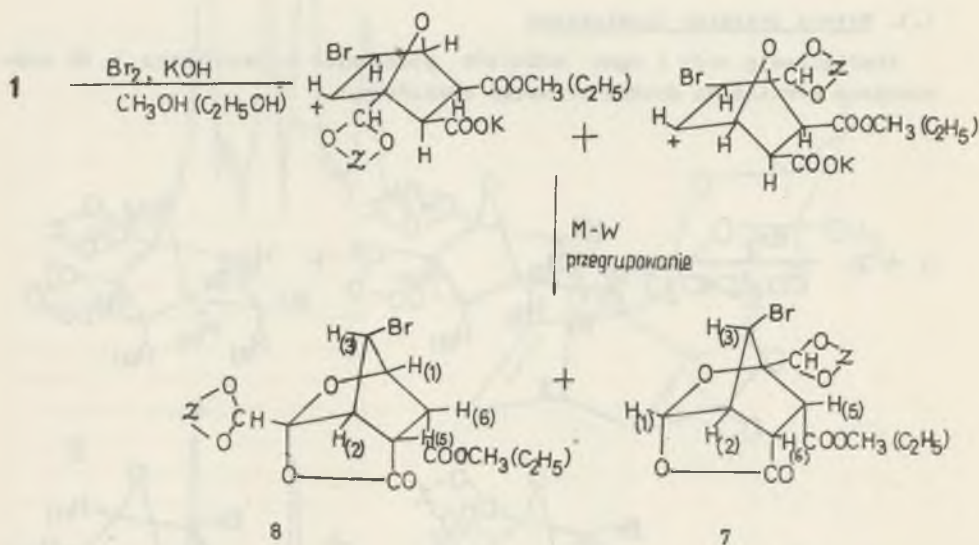
### 1.3. Metoda przemian chemicznych

Konfigurację endo i egzo adduktów pochodnych 1,3-dioksanu i MA udowodniono również na drodze przemian chemicznych.



Rys. III-5. Schemat reakcji mieszaniny endo i egzo adduktów FDOX-MA z bromem w środowisku  $\text{CCl}_4$  ( $\text{CHCl}_3$ )

Mieszaninę izomerów cykloaddycji w niższej temperaturze poddano reakcji z bromem w  $\text{CCl}_4$  oraz w środowisku zasadowym otrzymując różne produkty reakcji. Izomery o konfiguracji endo tworzyły w reakcji z  $\text{Br}_2$  odpowiednio bromolaktonokwasy zarówno w  $\text{CCl}_4$  jak i środowisku zasadowym. Natomiast izomery o konfiguracji egzo w reakcji z bromem w  $\text{CCl}_4$  tworzyły dwubromopochodne (rys. III-5 wzór 4) a w środowisku zasadowym po przegrupowaniu Wagnera-Meerweina izomeryczne bromolaktanokwasy (lub ich estry) (rys. III-6, wzory 7, 8). Budowę tych związków udowodniono na podstawie wartości stałych sprzężeń protonów wicynalnych oraz ich przesunięć chemicznych [6]. W reakcjach tych zauważa się również wpływ efektów przestrzennych, które decydują o kierunku reakcji. Brak symetrii układu bicyklicznego adduktu stwarza możliwość tworzenia się w czasie reakcji izomerów [wzory 5,6,7,8].



Rys. III-6. Schemat reakcji egzo adduktów FDOX-MA z bromem w alkalicznym środowisku

(rys. III-5, III-6). W przypadku braku wpływu przeszkód sterycznych ze strony podstawnika 1,3 dioksanylowego, addukty w reakcji z bromem w środowisku zasadowym tworzą cztery izomeryczne bromolaktonowe pochodne wzory [5, 6, 7, 8]. Podstawnik izopropylowy przy C-6 pierścienia 1,3-dioksanylowego w addukcie FDMDOX-MA po przegrupowaniu Wagnera-Meerweina zajmuje położenie najbardziej odeśniete, tworząc bromolakton [wzór 8].

Podobnie reaguje addukt FTMDOX-MA, a jego podstawnik 4,4,6-trójmetrylo-1,3-dioksanylowy nie zmienia konfiguracji aksjalnej ( $\delta_{\text{H}_{\text{acet}}} = 5.4$  ppm). Addukty

stanowiące mieszaninę izomerów aksjalno-ekwatorialnych również dają mieszaninę bromolaktonów, w których podstawnik 1,3-dioksanylowy zajmuje odpowiednio położenie aksjalne i ekwatorialne. Wraz ze wzrostem ilości grup alkilowych przy C-4 i C-6 pierścienia acetalowego maleje wydajność bromolaktonów [wzór 7] na korzyść bromolaktonów [wzór 8]. Taka stereochemiczna kontrola przez podstawnik acetalowy decyduje o konfiguracji końcowego produktu bromowania, a w konsekwencji ilości izomerycznych bromolaktonów.

Na podstawie przytoczonych danych doświadczalnych można stwierdzić, że efekty przestrzenne alkilopodstawionych 1,3-dioksanylowych podstawników nie tylko wpływają na szybkość addycji Dielsa-Aldera i stosunek endo/egzo izo-

merów, ale odgrywają ważną rolę w reakcjach podstawienia, przegrupowań wewnątrzcząsteczkowych i w reakcjach z udziałem grup sąsiednich. Część doświadczenia została opublikowana [2, 3].

#### 1.4. Wnioski

Stereoselektywność reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy 2-(2-furylo)-1,3-dioksanami i bezwodnikiem maleinowym jest zależna od budowy i konfiguracji 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów. W temp. 0° tworzą się przede wszystkim produkty endocykliczne, w których przeważa izomer aksjalny podstawnika 1,3-dioksanylowego, jednakże udział produktów egzocyklicznych ze wzrostem czasu reakcji rośnie. W temperaturze wyższej 50-80°C tworzą się tylko produkty egzocykliczne (ekwatorialno-aksjalne). Wzajemne oddziaływanie pierścieni acetalowych, a zwłaszcza 4,6-alkilopodstawionych, z pierścieniem bezwodnikowym decyduje o kierunku ich reakcji z bromem w środowisku zasadowym i tworzeniu izomerycznych bromolaktonokwasów. Konfiguracja pierścieni acetalowych aksjalno-ekwatorialna nie ulega zmianie w czasie cykloaddycji ani w czasie tworzenia się bromolaktonokwasów (lub estrów) z izomerami endo i egzo z tworzącym im przegrupowaniem Wagnera-Meerweina.

## 2. Kopolimeryzacja pochodnych 2-(2-furylo)-1,3-dioksanu z bezwodnikiem maleinowym

### 2.1. Wstęp

Reakcja przyłączania - cykloaddycja 1,4 monomerów o sprzężonym układzie wiązań podwójnych do alkenów (dienofili) w większości przypadków jest bardziej uprzywilejowana, aniżeli ich proces kopolimeryzacji. Dopiero w ostatnich latach stwierdzono [7-13], że dieny ulegają również reakcji kopolimeryzacji z dienofilem w obecności inicjatorów rodnikowych bądź promieniowania jonizującego przy czym reakcji tej towarzyszy również cykloaddycja 1,4. Do takich wniosków doszli Gaylord i współpracownicy [14] oraz Butler i współpracownicy [15, 16] i Goethals [17] badając proces kopolimeryzacji furanu, 2-metylofuranu, tiofenu i bezwodnika maleinowego (MA). Gaylord i inni [14] stwierdzili, że proces kopolimeryzacji furanu i MA poprzedza cykloaddycja 1,4. Utworzony addukt o stosunku molowym 1:1 ulega termicznej dysocjacji do wyjściowych addendów, które następnie tworzą kompleks z przeniesieniem elektronu. Kompleks zdaniem tych autorów pod wpływem inicjatorów lub promieniowania jonizującego przechodzi ze stanu podstawowego w stan wzbudzony i ulega homopolimeryzacji dając kopolimer przemienny o składzie kopolimeru 1:1. Innego zdania są badacze japońscy [19], którzy twierdzą, że furan z bezwodnikiem maleinowym tworzy addukt, który następnie ulega homopolimeryzacji w wyniku rozerwania wiązania podwójnego adduktu.

Wprowadzenie podstawnika 1,3-dioksanylowego do pierścienia furanu z pewnością wpłynie na jego reaktywność w reakcji z bezwodnikiem maleinowym przy



czym wpływ budowy i konfiguracji pierścienia acetalowego będzie zależny od mechanizmu polireakcji. Jeżeli o mechanizmie polireakcji będzie decydował przejściowy kompleks aktywny z przeniesieniem elektronu (CT) jak to sugerował Gaylord [14] w przypadku furanu - MA, to reaktywność całego szeregu 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z MA powinna być identyczna z jaką związki te tworzyły produkty cykloaddycji. Próby wyjaśnienia tej zależności obejmują następujący odcinek tej pracy.

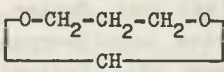
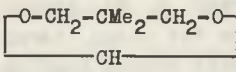
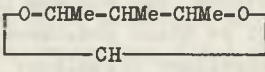
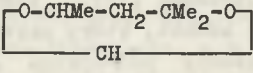
## 2.2. Kopolimeryzacja 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z bezwodnikiem maleinowym

Proces kopolimeryzacji 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z bezwodnikiem maleinowym w przeciwieństwie do reakcji addycji 1,4 zachodzi tylko w obecności inicjatorów rodnikowych w zakresie temp. 60-90°C. Poniżej 55° zachodzi tylko proces cykloaddycji. Drugim czynnikiem decydującym o przesunięciu równowagi reakcji w kierunku polireakcji jest stężenie inicjatora. Stężenie to jest znacznie wyższe aniżeli stosowane przy kopolimeryzacji MA z szeregiem nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu (np. 2-winylo, czy 2-izopropenylo-1,3-dioksanu).

Stwierdzono, że istnieje pewna minimalna wartość stężenia inicjatora, poniżej której nie zachodzi kopolimeryzacja. Ta graniczna wartość inicjatora zależy od budowy 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów. W tablicy III-2 przedstawiono graniczne wartości stężenia dla niektórych pochodnych 2-furylo-1,3-dioksanu.

Tablica III-2

Graniczna wartość stężenia inicjatora AIBN w polireakcji pochodnych 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z MA

Pierścień 1,3-dioksanylowy	izomer	$[I]_{\min}$ [mol/l]
	ekwatorialny	0.11
	ekwatorialny	0.06
	ekwatorialny 50% aksjalny 50%	0.02
	aksjalny	0.008



Najniższą wartość stężenia inicjatora AIBN, aby następował proces kopolimeryzacji, posiadają układy 2-(2-furylo)-4,4,6-trójmetrylo i 2-(2-furylo)-4,5,6-trójmetrylo-1,3-dioksan - bezwodnik maleinowy; układy które najwolniej ulegają reakcji cykloaddycji. Analiza elementarna i chemiczna wykazały, że skład otrzymanego kopolimeru jest niezależny od składu molowego wyjściowej mieszaniny komonomerów [18]. Dane te pozwalają sądzić, że kopolimery mają budowę przemienną o stosunku molowym komonomerów - 1:1.

Budowa kopolimerów 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów - MA

#### 2-(2-Furylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksan - MA

Analiza spektralna w podczerwieni kopolimerów pozwala sądzić, że proces wzrostu makrocząsteczki zachodzi kosztem wiązań podwójnych pochodnej dioksanu i MA. Widmo wykazuje charakterystyczne pasmo dla grupy bezwodnikowej w zakresie liczb falowych  $1790\text{ cm}^{-1}$ ,  $1865\text{ cm}^{-1}$  oraz pasmo charakterystyczne dla grupy cyklicznej - C - O - C - O  $1075\text{ cm}^{-1}$ ,  $1175\text{ cm}^{-1}$ . Z uwagi na to, że 2-(2-furylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksan (FDMDOX 5,5) zawiera aż 3 grupy funkcyjne mogące brać udział w procesie kopolimeryzacji, istnieje prawdopodobieństwo obecności przynajmniej 5 różnych struktur w powtarzającej się jednostce kopolimeru.

Budowę kopolimeru FDMDOX (5,5) - MA badano przy pomocy magnetycznego rezonansu jądrowego [18]. Obecność pasma w obszarze  $\delta = 6.00$  ppm charakterystyczna dla sygnałów protonów olefinowych i wartość zintegrowanej powierzchni tego sygnału w porównaniu z pozostałymi odpowiada obecności dwóch protonów olefinowych w każdej powtarzającej się jednostce polimeru. Porównując to widmo z przesunięciami chemicznymi wielu podstawionych pochodnych furanu z kopolimerem FDMDOX (5,5) - MA można przypisać otrzymanym kopolimerom strukturę III (rys. III-7).

Obecność dwóch sygnałów grupy metylowej w położeniu aksjalnym i ekwatorialnym dowodzi, że konfiguracja pierścienia 5,5-dwumetylo-1,3-dioksanylowego nie ulegała zmianie w czasie procesu kopolimeryzacji.

Ponieważ procesowi kopolimeryzacji 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów i MA towarzyszy proces cykloaddycji 1,4 przy niższych stężeniach inicjatora, doświadczenia rozszerzono na badania przebiegu polireakcji adduktu z bezwodnikiem maleinowym. Egzo-addukt FDMDOX (5,5) - MA poddano reakcji homopolimeryzacji i kopolimeryzacji z MA w obecności AIBN. W tablicy III-3 przedstawiono wyniki przeprowadzonych prób.

Jak wynika z przedstawionych danych skład kopolimeru otrzymanego w wyniku homopolimeryzacji adduktu czy kopolimeryzacji adduktu z MA w temperaturze  $80^{\circ}\text{C}$  jest identyczny ze składem kopolimerów otrzymanych w rezultacie kopolimeryzacji 2-(2-furylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu i MA. Natomiast w niższej temperaturze  $60^{\circ}\text{C}$  skład kopolimeru odpowiada składowi adduktu i MA o stosunku molowym 1:1. W wyniku powtórzonej reakcji homopolimeryzacji cykloadduktu w temp.  $80^{\circ}$  przy krótszym czasie reakcji wyodrębniono po



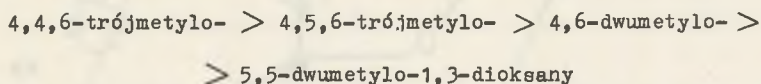
Tablica III-3

Zależność składu kopolimeru od temperatury polireakcji

D o n o r	Stosunek molowy komonomerów	Temp. reakcji [°C]	Zawartość w kopolimerach %		
			-C=C-	C	H
FDMDOX (5,5)	1:1	80	95,0	60,1	5,7
addukt FDMDOX (5,5)	1:0	80	92,0	60,8	5,6
addukt FDMDOX (5,5)	1:1	80	93,0	60,6	5,6
addukt FDMDOX (5,5)	1:1	70	51,0	58,6	5,5
addukt FDMDOX (5,5)	1:1	60	7,5	57,5	5,2

### 2.3. Dyskusja wyników

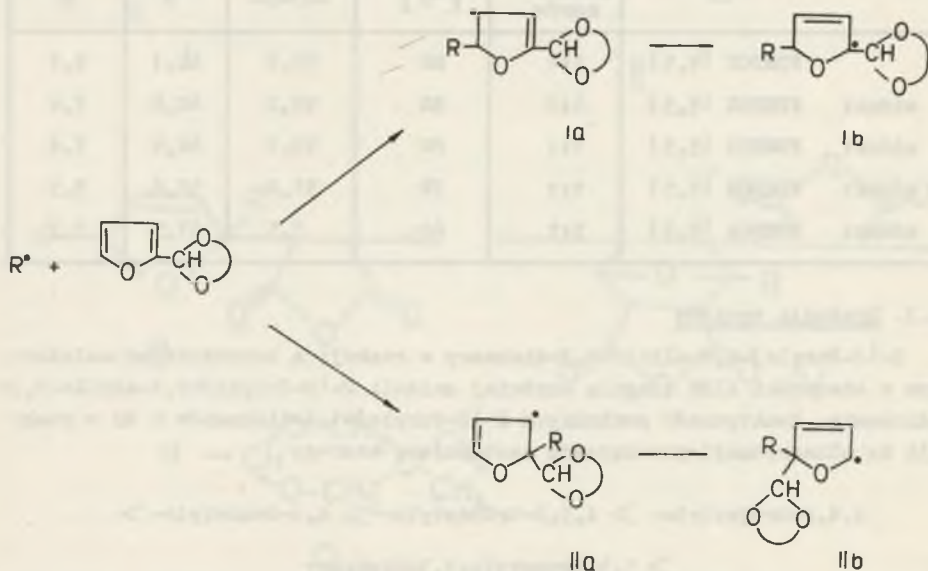
2-(2-Furylo)-4,6-alkilo-1,3-dioksany w reakcji z bezwodnikiem maleinowym w obecności AIBN reagują szybciej aniżeli 2-(2-furylo)-5,5-alkilo-1,3-dioksany. Reaktywność pochodnych 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z MA w reakcji kopolimeryzacji przedstawia następujący szereg:



Kolejność w tym szeregu jest odwrotna w stosunku do zależności reaktywności jaką obserwuje się w tych pochodnych w reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera. Kolejność tę można tłumaczyć szybkością reakcji konkurencyjnej - cykloaddycji 1,4, która w przypadku 2-(2-furylo)-5,5-alkilo-1,3-dioksanów zachodzi szybciej, aniżeli w 2-(2-furylo)-4,6-alkilo-1,3-dioksanach. Hipoteza ta nie tłumaczy jednak wpływu granicznego stężenia inicjatora AIBN (tablica III-2) na szybkość kopolimeryzacji różnie podstawionych 2-(2-furylo)-alkilo-1,3-dioksanów z MA. Dowodzi to większej aktywności rodników powstałych z 2-(2-furylo)-4,6-alkilo-1,3-dioksanów niż 2-(2-furylo)-1,3-dioksanu. Odmienny mechanizm cykloaddycji 1,4 i związane z tym efekty przestrzenne różnie podstawionych 1,3-dioksanylowych pierścieni będą prawdopodobnie przyczyną różnic w reaktywności tych związków w procesach polireakcji. Aby w cyklicznym stanie przejściowym pomiędzy 2-(2-furylo)-1,3-dioksanem a MA nastąpiło utworzenie wiązań  $\sigma$  pomiędzy krańcowymi atomami węgla skoniugowanego dienu konieczne jest aksjalne nałożenie się skrajnych części orbitali o identycznym znaku analitycznym (orbitale wiążące). Wymaga to rotacyjnego ruchu podstawników wokół krańcowych wiązań dienu [20]. Tłumaczy to obserwowaną zmniejszoną szybkość cykloaddycji związków zawierających większe podstawniki. W przypadku reakcji kopolimeryzacji konieczna jest obecność rodników inicjujących proces polireakcji. Atak rodnika



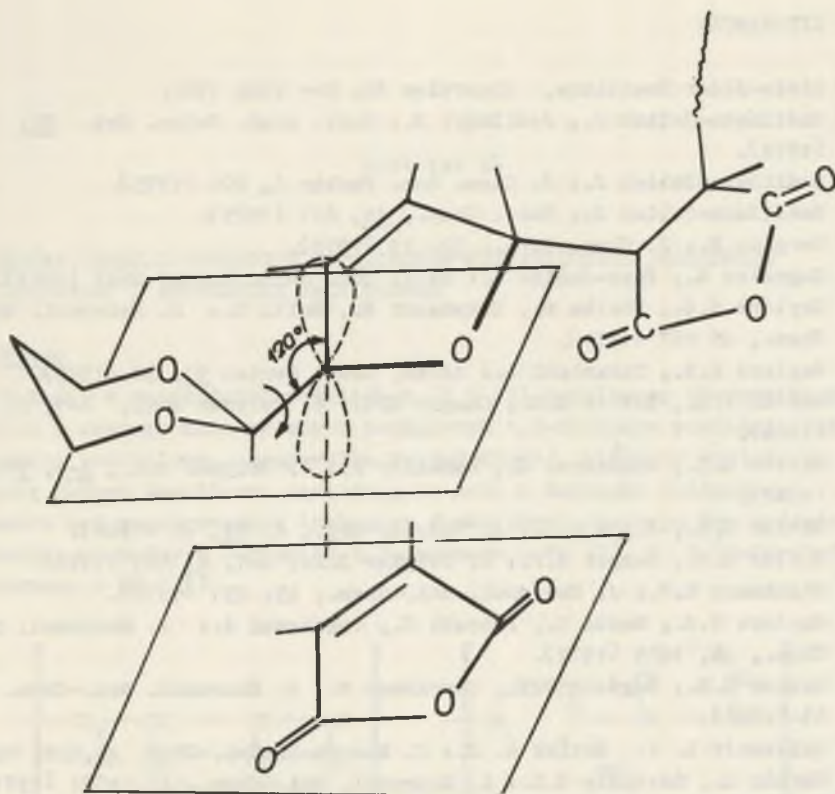
może następować bądź na kompleks EDA, bądź poszczególne komonomery. Tworzenie się kopolimeru, w której jednostką wytwarzającą się jest 2,5 - hydrofuryl, możliwe jest w wyniku ataku rodnika na  $\alpha$  węgiel podstawnika furylowego (rys. III-8). Nierównocenne pozycje węgla w pierścieniu furano-



Rys. III-8. Schemat reakcji inicjowania procesu kopolimeryzacji FDOX-MA

wym stwarzają możliwość utworzenia dwóch przejściowych struktur rodnika furylowego (Ia) i (IIa), stabilizowanych przez strukturę (Ib) i (IIb). Rodnik allilowy przy węglu trzeciorzędowym (Ib) i (IIb) będzie bardziej uprzywilejowany niż rodnik allilowy przy węglu drugorzędowym (Ia) i (IIa). Reakcja utworzonych rodników (Ib) i (IIb) z bezwodnikiem maleinowym będzie prowadziła zawsze do tego samego kopolimeru. Znaczny wpływ podstawnika 1,3-dioksanylowego na reaktywność pochodnej furylowej w reakcji kopolimeryzacji oznacza, że rodnik (Ib) będzie decydować o przebiegu polireakcji. Koplanarna budowa rodnika (Ib) zezwala na równoległe usytuowanie się płaskiego pierścienia bezwodnika maleinowego a następnie utworzenie wiązania  $\sigma$  między cząsteczkami.

Przeszkody steryczne wywoływane przez swobodny obrót pierścienia 1,3-dioksanylowego dookoła wiązania  $\text{-C}-\text{C}^{\text{O}}$  prawdopodobnie są jednym z parametrów odpowiedzialnych za reaktywność powstających rodników. Im większa rotacja podstawnika acetalowego tym większe prawdopodobieństwo przesłaniania p orbitalu niesparowanego elektronu, a tym samym mniejsze prawdopodobieństwo reakcji rodnika z następną cząsteczką MA.



Rys. III-9. Schemat możliwości wpływu przestrzennej struktury rodnika 2,5-wodorofurylowego na reakcję przyłączenia z MA

Obrót podstawników alkilo-1,3-dioksanylowych będzie tym wolniejszy im większa będzie masa podstawnika. Nie bez znaczenia jest wpływ konfiguracji pierścienia 1,3-dioksanylowego. Aksajlny podstawnik 4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksanylowy bez względu na obrót tego pierścienia, będzie przesłaniał tylko jedną stronę płaszczyzny wyznaczonej przez płaski rodnik 2,5-wodorofurylowy. Taka geometria rodnika pozwoli wyjaśnić jego zwiększoną reaktywność w polireakcji w porównaniu z innymi 2-(2-furylo)-1,3-dioksanami.

Powyższe rozważania poczynione tylko na podstawie wstępnie przeprowadzonych badań pozwalają sądzić, że naprzemienna kopolimeryzacja 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z bezwodnikiem maleinowym - elektronoakceptorem zachodzi bez etapu tworzenia adduktu i jego dysocjacji.

## 2.4. LITERATURA

- [1] Diels-Alder Reactions, Elsevier Ed. New York 1965.
- [2] Maślińska-Solich J., Jedliński Z.: Bull. Acad. Polon. Sci. 22, 749 (1974).
- [3] Maślińska-Solich J.: J. Chem. Soc. Perkin I, 606 (1975).
- [4] Maślińska-Solich J.: Roczn. Chem., 49, 611 (1975).
- [5] Karplus M.: J. Chem. Phys., 30, 11 (1959).
- [6] Gagnaire G., Payo-Subize L.: Bull. Soc. Chim. France 2627 (1963).
- [7] Gaylord N.G., Stolka M., Takahashi M., Maiti S.: J. Macromol. Sci.-Chem., A5 867 (1971).
- [8] Gaylord N.G., Takahashi A.: Advan. Chem. Series 91, 94 (1969).
- [9] Barton J.M., Butler G.B., Chapin E.C.: J. Polymer Sci., A-1, 5, 501 (1965).
- [10] Butler G.B., Vanhaeren G., Ramadier M.: J. Polymer Sci., A-1, 5 1265 (1967).
- [11] Butler G.B., Joyce K.C.: J. Polymer Sci., C, 22, 45 (1968).
- [12] Butler G.B., Campus A.F.: J. Polymer Sci., A-1, 8, 523 (1970).
- [13] Stackmann R.W.: J. Macromol. Sci.-Chem., A5, 251 (1971).
- [14] Gaylord N.G., Maibi S., Patnaik K., Takahashi A.: J. Macromol. Sci., Chem., A6, 1459 (1972).
- [15] Butler G.B., Bagdett J.T., Skarabash M.: J. Macromol. Sci.-Chem. A4, 51 (1970).
- [16] Guilbault L. J., Butler G. B.: J. Macromol. Sci.-Chem. A5, 1219 (1971).
- [17] Cardon A., Goethals E.J.: J. Macromol. Sci.-Chem., A5, 1021 (1971).
- [18] Maślińska-Solich J.: Eur. J. Polymer 11, 43 (1975).
- [19] Bunzo Kamo, Isamu Morita, Satoshi Horie, Shijo Furusawa: Polymer J., 6, 121 (1974).
- [20] Kirrmann A., Cantacuzene J., Duhamel P.: "Chemia Organiczna", PWN, Warszawa 1975, str. 134.

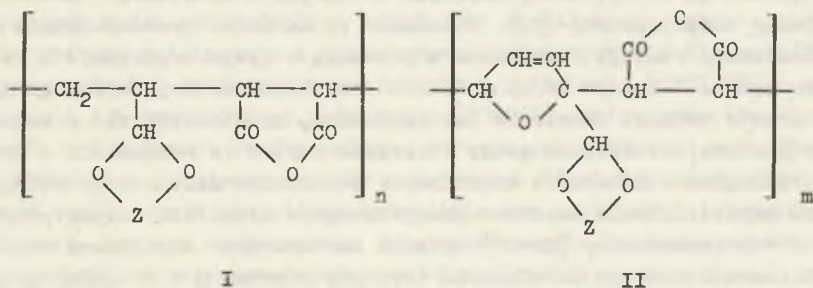


## Rozdział IV

### NIEKTÓRE REAKCJE CHEMICZNE KOPOLIMERÓW NIENASYCONYCH POCHODNYCH 1,3-DIOKSANU I BEZWODNIKA MALEINOWEGO

#### 1. Wstęp

Opisane w poprzednich rozdziałach II i III kopolimery bezwodnika maleinowego i szeregu nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu posiadają funkcyjne grupy (acetalowe, ugrupowania bezwodnikowe), które ze względu na przemenną budowę kopolimeru sąsiadują ze sobą w łańcuchu polimerowym. Badania nad reaktywnością tych grup funkcyjnych obejmują dwa rodzaje kopolimerów: pochodnych 2-etenylo-1,3-dioksanu - MA (I) i 2-(2-furylo)-1,3-dioksanu - MA (II)



W odróżnieniu od prostych związków organicznych reakcje chemiczne z reaktywnymi grupami w łańcuchu polimerowym zależą od czynników zarówno przestrzennych takich jak konfiguracja łańcucha polimerowego, jak też elektronowych a więc wzajemnego na siebie oddziaływania [1, 2]. Celem więc tej pracy było zbadanie szeregu czynników wpływających na reaktywność grup funkcyjnych w kopolimerach nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu - MA, ze szczególnym uwzględnieniem reakcji, które mogłyby zachodzić lub współdziałać ze związkami w ustrojach żywych. Badania obejmują próby hydrolizy pierścieni acetalowych w kopolimerach w środowisku kwaśnym (zwłaszcza HCl) oraz reakcje przyłączenia nukleofilowego do układów bezwodnikowych: amoniaku, amin pierwszo- i drugorzędowych. W przypadku kopolimerów 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów - MA związków, które posiadają układ wiązań podwójnych, przeprowadzono ponadto reakcje ich bromowania i utlenienia.

### Przegląd literatury

Literatura dotycząca badań nad reaktywnością grup bezwodnikowych w kopolimerach MA z innymi monomerami jest uboga [3-7].

Prace Ratza i współpracowników [8] obejmują badania nad kinetyką reakcji aromatycznych amin z szeregiem kopolimerów styrenu - MA, cyklopentenu - MA oraz norbonenu - MA w czterowodorofuranie lub dwumetyloformamidzie (DMF) (jako rozpuszczalnikach). Wybranie przez tych autorów DMF jako rozpuszczalnika do badań kinetycznych wydaje się w tym przypadku niefortunne, bowiem rozpuszczalnik ten zdaniem Butlera reaguje z układem bezwodnikowym [9]. Butler i współautorzy [10] przeprowadzili reakcje chemiczne (odchlorowcowodorowanie, utlenianie) z kopolimerami dwuwinyloeteru i bezwodnika chloromaleinowego. Stwierdzono, że reakcje zachodziły ilościowo. Natomiast Tanaka, Vogl [11] badali reakcję estryfikacji kopolimerów etylenu - MA alkoholem metylowym w obecności ( $H_2SO_4$ ). W tym warunkach reakcja nie zachodziła ilościowo, a całkowitą estryfikację kopolimeru autorzy uzyskali dopiero na drodze dodatkowej reakcji kopolimeru z dwuazometanem.

Wiele natomiast prac poświęconych jest badaniom biologicznej aktywności szeregu kopolimerów - MA [12-22, 26]. Stwierdzono, że zhydrolizowane kopolimery bezwodnika maleinowego z etylenem, eterem dwuwinylowym lub furanem pobudzają ustrój do wytwarzania swoistych przeciwciał interferonu - proteiny antywirusowej [12]. Działanie to zachodzi prawdopodobnie na drodze chemicznej reakcji kopolimeru z białkiem w żywym organizmie z utworzeniem antygeny. Wskazuje to na możliwość uczulenia ustroju wyższego nie tylko na proste związki chemiczne jak sulfamidy, antybiotyki, ale również polimery posiadające aktywne grupy funkcyjne zdolne do reagowania z białkami. Biologiczne działanie kopolimerów bezwodnika maleinowego polega również na współdziałaniu donorowo-akceptorowym w katalizie enzymatycznej [9]. Lewis i współpracownicy [20-22] opisali zastosowanie kopolimeru etylenu i bezwodnika maleinowego do wiązania trypsyny poprzez  $\alpha$  i  $\epsilon$  -amino grupy.

Nierozpuszczalna trypsyna przechowywana w temperaturze  $4^{\circ}C$ , zliofilizowana, zachowuje pełną aktywność przez wiele miesięcy. Inne działanie kopolimerów MA polega na uaktywnianiu adenozynotrójfosforanu ATP, co oznacza wzmoczoną aktywność enzymatyczną ustroju gospodarza i hamowaniu rozwoju drobnoustrojów znajdujących się w tkankach lub płynach ustrojowych [9]. Stwierdzono, że kopolimery wywołują wzrost aktywności fagocytozy retikuloendotelialnej. Wiąże się z tym również wzrost odporności immunologicznej organizmów na mikroby (*S. aureus*, *D. pneumoniae*, *C. neoformans*, *T. duttoni*) [13-15]. Zdolność adsorpcji endotoksyn i entrotoksyn przez kopolimery olefin-MA wykorzystano do otrzymywania surowic antybakteryjnych przeciw zakażeniom *E. coli*, *B. subtilis*, *Salmonella typhimimi* oraz w toksykoinfekcjach pokarmowych [26]. Pomimo wielu prac poświęconych syntezie przemienialnych kopolimerów bezwodnika maleinowego i wielu monomerów winylowych nie znaleziono w literaturze wzmianki na temat reaktywności pierścienia bezwodnikowego w zależności od budowy sąsiadującej jednostki komonomera.

Wydaje się interesujące zbadanie reaktywności dwóch różniących się grup funkcyjnych w układzie - bezwodnik - pierścienie 1,3-dioksanyl-2-owe w kopolimerach nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu i bezwodnika maleinowego.

Aby odpowiedzieć, czy istnieje wzajemne oddziaływanie pomiędzy pierścieniami 1,3-dioksanyłowymi a ugrupowaniami bezwodnikowymi kopolimery poddano następującym reakcjom:

- a) hydrolizie pierścieni acetalowych,
- b) reakcjom podstawienia nukleofilowego w pierścieniu bezwodnikowym.

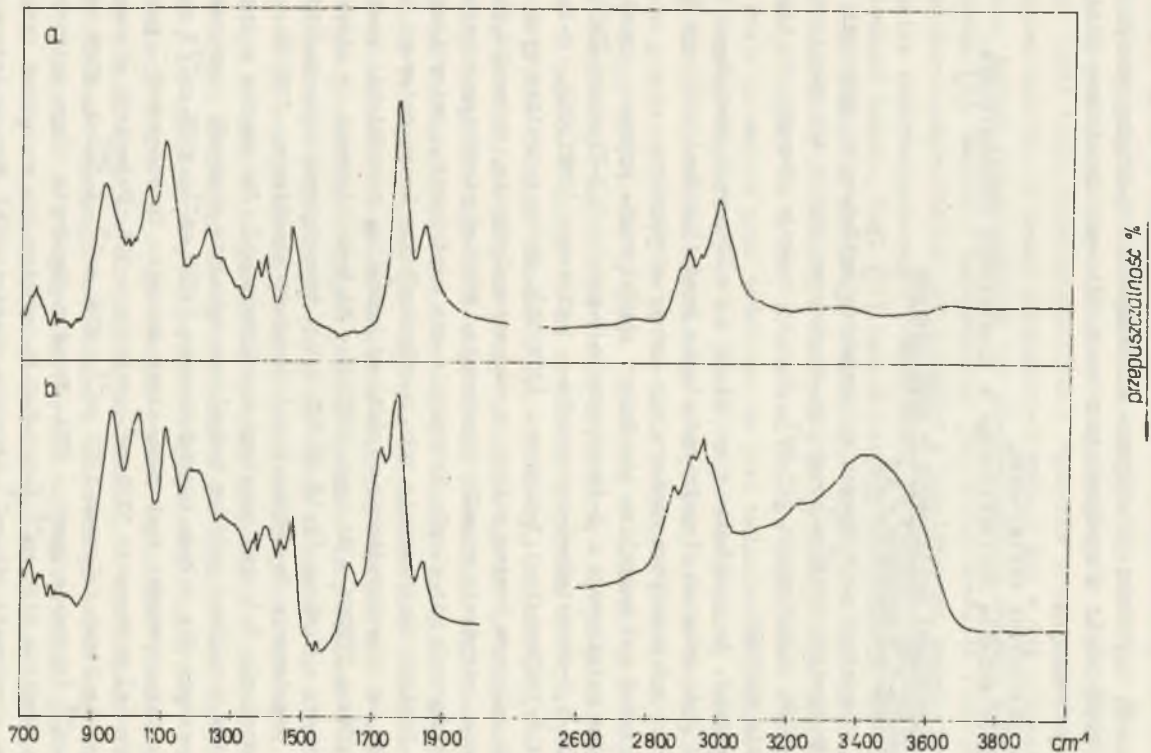
## 2. Hydroliza pierścieni acetalowych w kopolimerach 2-izopropenylo-1,3-dioksanu - MA

Hydroliza pierścieni acetalowych do produktów wyjściowych alkoholi i aldehydów w środowisku kwaśnym przebiega stosunkowo szybko dla większości prostych związków organicznych [23-25]. Jest to reakcja odwrótnej do reakcji powstawania acetalu.

Należało oczekiwać, że pierścienie acetalowe w kopolimerach pochodnych 1,3-dioksanu i MA będą również ulegały hydrolizie kwaśnej, której końcowym produktem powinien być kopolimer zawierający grupy aldehydowe.

Do wstępnych badań nad hydrolizą pierścieni acetalowych wybrano kopolimery bezwodnika maleinowego i 2-izopropenylo-4-metylo-1,3-dioksanu (IMDOX), 2-izopropenylo-5,5-dwumetylo-6-izopropenilo-1,3-dioksanu (IDMIDOX), 2-izopropenylo-4,4,6-trójmetylo-1,3-dioksanu (ITMDOX). Próby hydrolizy tych kopolimerów 1-2 molarnym kwasem solnym w rozpuszczalnikach: metanolu, etanolu, dioksanie, pirydynie wypadły negatywnie. Również pierścienie bezwodnikowe w kopolimerach nie uległy hydrolizie czy częściowej estryfikacji (alkoholem). Dopiero zastosowanie jako rozpuszczalnika kwasu octowego lub DMSO pozwoliło na przeprowadzenie częściowej hydrolizy pierścieni acetalowych. Kopolimery ITMDOX - MA oraz IDMIDOX - MA hydrolizowano w mieszaninie kwas octowy - dioksan (1:1) 1M HCl lub w dwumetylosulfotlenku (DMSO). Rysunek IV-1 przedstawia dwa widma w podczerwieni kopolimeru IDMDOX - MA poddanego hydrolizie (a) oraz czystego kopolimeru (b). Jak wynika z przedstawionych widm kopolimer poddany hydrolizie wykazuje obecność ugrupowań charakterystycznych dla układu bezwodnikowego ( $1795\text{ cm}^{-1}$  i  $1865\text{ cm}^{-1}$ ) przy czym stosunek intensywności tych pasm uległ zmianie. Intensywność pasma dla kopolimeru (a) w obszarze  $1795\text{ cm}^{-1}$  wzrosła o 30%. Pojawiają się nowe pasma: w zakresie liczb falowych  $1715\text{ cm}^{-1}$ ,  $1730\text{ cm}^{-1}$  (-C-O-),  $1025\text{ cm}^{-1}$  (-OH),  $3450\text{ cm}^{-1}$  (szerokie pasmo - OH). Ponadto obniżeniu ulega intensywność pasma w obszarze  $1105\text{ cm}^{-1}$  (-C-O-C-O-C- cyklicz.) a wzrosła intensywność pasma w zakresie  $955\text{ cm}^{-1}$  (drgania pierścieni). Wzrost intensywności pasma w obszarze liczb falowych  $1795\text{ cm}^{-1}$  może być spowodowane jedynie pojawieniem się w tym obszarze dodatkowo pasma, które to charakterystyczne jest dla ugrupowania laktonowego. Pasma w zakresie  $1715\text{ cm}^{-1}$ ,





Rys. IV-1. Widma w podczerwieni kopolimerów

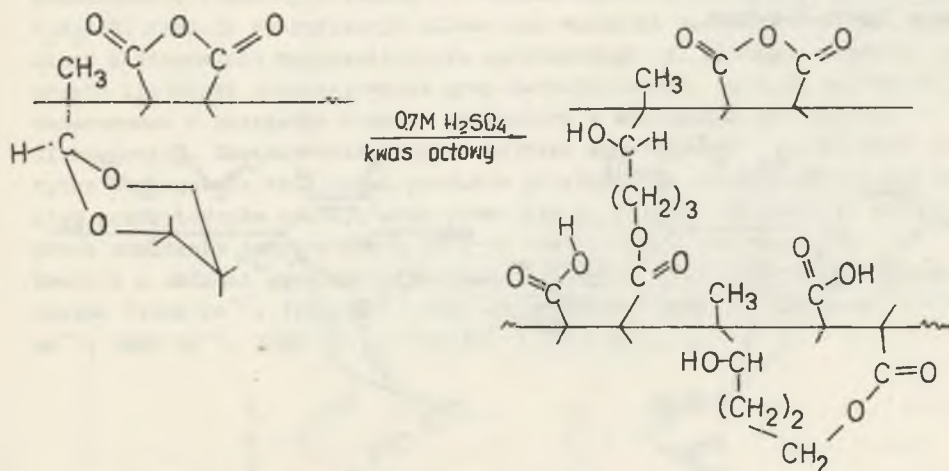
a) 2-izopropenylo-5,5-dwumetylo-1,3-DOX-MA (IDMDOX 5,5-MA), b) w środowisku IDMDOX 5,5-MA poddanego hydrolizie r-rem 0.7 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kwasu octowego

1730  $\text{cm}^{-1}$  pochodzą prawdopodobnie od drgań  $\text{C}=\text{O}$  wolnych grup kwasowych oraz estrowych. Brak pasma w obszarze 2700  $\text{cm}^{-1}$  dla drgań grup aldehydowej jak również brak sygnału w widmie NMR dla protonu aldehydowego w obszarze  $\delta$  9.7 ppm dowodzi, że pierścienie acetalowe nie uległy całkowitej hydrolizie do glikolu i aldehydu jak należało tego oczekiwać, ale tylko część pierścieni uległa hydrolizie do półacetalu.

W widmie NMR pojawia się silne pasmo w obszarze  $\delta = 4.7$  ppm, którego powierzchnia odpowiada 3 protonom. ( $\text{HC}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}, -\text{OH}$ ). Sygnał o powierzchni odpowiadającej 16 protonom w obszarze  $\delta$  1.0-2.5 ppm dowodzi obecności alkilowego pierścienia acetalowego w kopolimerze zhydrolizowanym. Dane te świadczą również o tym, że pierścień acetalowy nie uległ całkowitej hydrolizie, a tylko do półacetalu. Grupa hydroksylowa półacetalu, będąca w korzystnym przestrzennym położeniu, reaguje następnie z sąsiednią grupą bezwodnikową, tworząc wewnętrzne estry-laktony.

Hydroliza kwaśna ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kopolimeru IMDOX-MA w kwasie octowym zachodzi znacznie szybciej niż dla innych kopolimerów alkilo-podstawionych pochodnych 1,3-dioksanu-MA a w konsekwencji dłuższego czasu reakcji, następuje usieciowanie kopolimeru.

Strukturę usieciowaną kopolimeru można jedynie zniszczyć w wyniku działania stężonego roztworu NaOH. Analiza spektralna w podczerwieni tego kopolimeru wykazała szerokie pasmo w obszarze liczb falowych 1715-1870  $\text{cm}^{-1}$



Rys. IV-2. Schemat reakcji hydrolizy kwaśnej kopolimeru 2-izopropenylo-1,3-dioksanu i MA

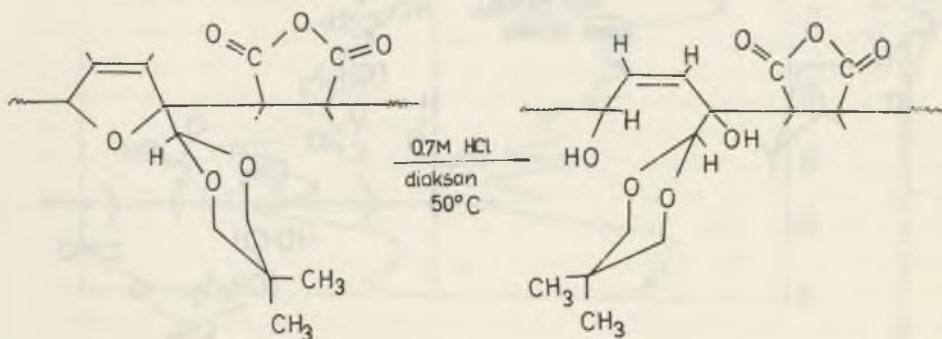
z maksimum absorpcji w zakresie  $1765\text{ cm}^{-1}$ . Brak wyodrębnionych pasm bezwodnikowych  $1780\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1865\text{ cm}^{-1}$  spowodowany jest prawdopodobnie dużym efektem rozpraszania wywołanego kopolimerem usieciowanym. Proces usieciowania biegnie prawdopodobnie w wyniku reakcji szeregu grup OH z bezwodnikowym układem drugiego łańcucha. Natomiast hydroliza pierścieni acetalowych stężonym kwasem solnym prowadzi do polimeru usieciowanego, w którym grupami wiążącymi łańcuchy są połączenia eterowe utworzone w wyniku rozerwania pierścieni acetalowych.

### 3. Próby hydrolizy pierścieni acetalowych w kopolimerach 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów - bezwodnik maleinowy (FDOX-MA)

Stosunkowo sztywny układ dwóch pierścieni - 2,5-wodorocfuranowego i bezwodnikowego pozwala przypuszczać, że kopolimery te w środowisku kwaśnym będą reagowały w sposób odmienny aniżeli kopolimery 2-izopropenylo-1,3-dioksanu i MA.

Kopolimery FDOX-MA hydrolizowano 0,6 N HCl w 80% dioksanie. Otrzymane produkty reakcji poddano analizie chemicznej i spektralnej. W widmach w podczerwieni pojawia się pasmo o dużej intensywności w obszarze  $1725\text{ cm}^{-1}$  przy niezmięnionej intensywności pasm grup bezwodnikowych  $1775\text{--}1858\text{ cm}^{-1}$ . Ponadto w zakresie  $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się szerokie pasmo charakterystyczne dla drgań grupy OH. Pasma  $1725\text{ cm}^{-1}$  może pochodzić z częściowej hydrolizy pierścieni bezwodnikowych.

Widmo NMR zawiera nowe pasmo w zakresie 5.05 ppm, którego powierzchnia odpowiada 4 protonom. Porównując to widmo z widmem NMR alkoholu allylowego i buten-2-diolu 1,4, których sygnały grup wodorotlenowych występują w tym samym obszarze, można założyć obecność w zhydrolizowanym kopolimerze grupy HO-CH-C=C-CHOH.



Rys. IV-3. Schemat reakcji hydrolizy kwaśnej kopolimeru 2-(2-furylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu i MA



Ponieważ sygnały protonów grup metylowych przy C-5 w pierścieniu 1,3-dioksanowym będące w położeniu aksjalnym ( $\delta$  0.65 ppm) i ekwatorialnym ( $\delta$  1.05 ppm) nie uległy zmianie, należy przypuszczać, że w tych warunkach nie zaszła hydroliza pierścieni acetalowych.

Obecność grup hydroksylowych ( $\delta$  5,05 ppm), zachowany układ wiązań podwójnych ( $\delta$  6.15 ppm) oraz niezmienny pierścień acetalowy w kopolimerze pozwala przypuszczać, że atak elektrolifowy  $H^+$  nastąpił na tlen w pierścieniu 2,5 hydrofuranu, co spowodowało rozerwanie tego pierścienia i przyłączenie do wytworzonego karbokationu grupy OH, i w konsekwencji utworzenie pochodnej buten-2-diolu-1,4 jako powtarzającej się jednostki w kopolimerze.

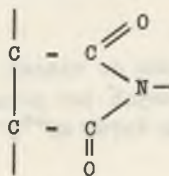
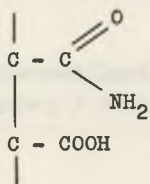
#### 4. Przyłączenia nukleofilowe w kopolimerach

##### 2-izopropenylo-1,3-DOX-MA

Opisane poprzednio doświadczenia nad hydrolizą pierścieni acetalowych wykazały, że układ bezwodnikowy w kopolimerach 2-izopropenylo-1,3-dioksan - MA jest stabilny dopóki istnieją pierścienie 1,3-dioksanowe. W przeciwieństwie do szeregu prostych związków organicznych, a nawet wielu innych kopolimerów bezwodnika maleinowego, pierścienie bezwodnikowe w kopolimerach nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu - MA ulegają bardzo trudno nukleofilowemu atakowi związków posiadających ruchliwy proton (woda, alkohole, aminy pierwszorzędowe i drugorzędowe).

Liczne badania nad ustaleniem optymalnych parametrów dla całkowitego przereagowania grup  $-C(=O)-$  (karboksylowych) w badanych kopolimerach dowiodły, że reakcja nukleofilowego podstawienia zależy od charakteru rozpuszczalnika i budowy acetalu. W rozpuszczalnikach protonowych (np.  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5-OH$ ) reakcja estryfikacji alkoholami zachodzi zaledwie do 10%, natomiast zastosowanie rozpuszczalnika aprotonowego np. dioksanu pozwala na prawie ilościowe przereagowanie grup karboksylowych. Tę samą zależność zaobserwowano w przypadku reakcji kopolimeru z amoniakiem lub aminami I i II rzędowymi. Zastosowanie rozpuszczalnika aprotonowego umożliwiło nie tylko zwiększenie wydajności produktu przyłączenia nukleofilowego, ale również przyspieszyło reakcję oraz pozwoliło na znaczne złagodzenie warunków przez obniżenie temperatury z  $80^\circ C$  do temperatury pokojowej.

Reakcji z aminami kopolimery ulegają z wydajnością 60-90% do cyklicznych imidów ( $1680\text{ cm}^{-1}$ ,  $1730\text{ cm}^{-1}$ ) oraz amidokwasów ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1590\text{ cm}^{-1}$ ,  $1710\text{ cm}^{-1}$ ,  $3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $3340\text{ cm}^{-1}$ ,  $3470\text{ cm}^{-1}$ ,  $3600\text{ cm}^{-1}$ ).



Obecność układów bezwodnikowych ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ,  $1860\text{ cm}^{-1}$ ) świadczy o niezpełnym przereagowaniu wszystkich pierścieni bezwodnikowych.

W reakcji z amoniakiem powstają amido-amonowe sole rozpuszczalne w wodzie, które po poddaniu ich ogrzewaniu przechodzą w cykliczne imidy. Próby otrzymania dwukwasów z kopolimerów pochodnych 1,3-dioksanu i MA zawiodły. Po zhydrolizowaniu ich do soli sodowych lub amonowych następowała ponowna cyklizacja do układu bezwodnikowego w wyniku potraktowania ich rozcienionym wodnym roztworem HCl.

Zauważono, że rozpuszczalność soli sodowych i amonowych polimerów w wodzie maleje ze wzrostem temperatury. W reakcji z chlorkiem tionyłu w temperaturze pokojowej otrzymano kopolimer zawierający grupy  $-\text{COCl}$  (8,8% Cl,  $M_n = 2400$ ). Reakcja prowadzona w podwyższonej temperaturze powodowała sieciowanie polimeru. Silnie kwaśne bezwodne środowisko w podwyższonej temperaturze katalizowało prawdopodobnie kationową polimeryzację pierścieni acetalowych pomiędzy różnymi łańcuchami polimeru. Grupy chlorków kwasowych są bardzo reaktywne, co umożliwia ich ilościowe przereagowanie z alkoholami, aminami.

#### 5. Przyłączenia nukleofilowe do kopolimerów FDOX-MA

W odróżnieniu od kopolimerów 2-etynylo-1,3-dioksan - MA, kopolimery FDOX-MA ulegają bardzo łatwo reakcji z alkoholami, aminami. Reakcje przyłączenia ilościowo najłatwiej zachodzą w rozpuszczalnikach aprotonowych lub dipolarno-aprotonowych.

##### Reakcje z metanolem

Z analizy chemicznej i spektralnej (podczerwień i NMR) wynika, że w reakcji kopolimeru FDOX-MA z metanolem bierze udział nie tylko grupa bezwodnikowa, ale również pierścień 2,5-hydrofuranowy.

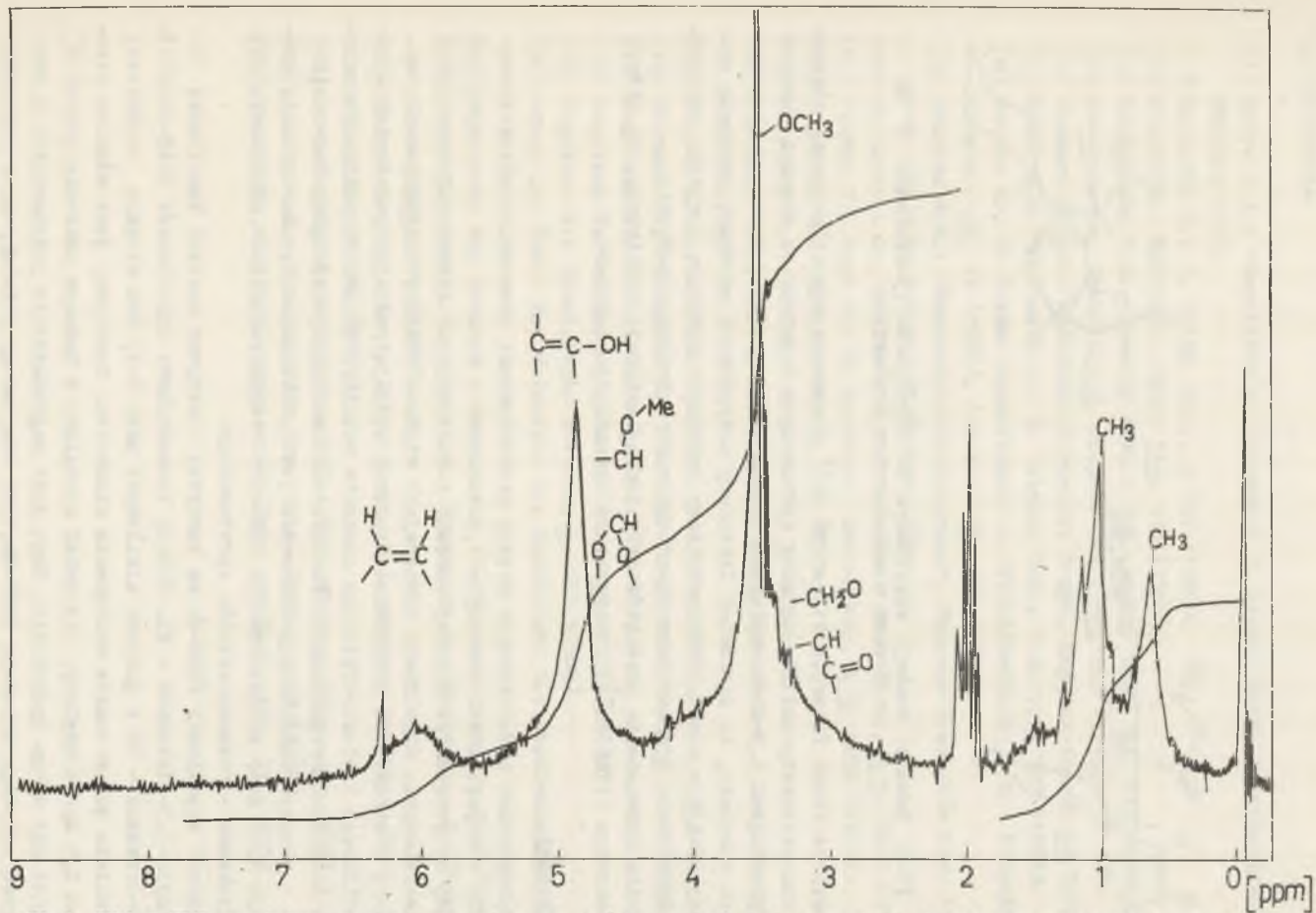
Widmo NMR produktu tej reakcji wykazuje obecność 6 protonów  $\text{CH}_3\text{C}-$  oraz sygnał w obszarze  $\delta$  4.85 ppm odpowiadający 4 protonom  $(-\text{COOH}, \begin{array}{l} -\text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}- \\ \diagdown \\ -\text{O} \end{array}, \text{C}=\text{C}-\text{OH}, -\text{CH}-\text{O Me})$ .

##### Reakcja z amoniakiem

W reakcji z wodnym r-rem  $\text{NH}_3$  kopolimery FDOX-MA tworzą sole amonowe ( $\text{COO}^-$ ,  $1585\text{ cm}^{-1}$ ) oraz ugrupowania amidowe ( $1670\text{ cm}^{-1}$ ,  $1715\text{ cm}^{-1}$ ,  $3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $3450\text{ cm}^{-1}$ ). Brak pasm w obszarze  $1865\text{ cm}^{-1}$ ,  $1780\text{ cm}^{-1}$  dowodzi przereagowania wszystkich pierścieni bezwodnikowych w kopolimerze. Reakcji tej nie towarzyszy hydroliza pierścieni 2,5-hydrofuranowych.

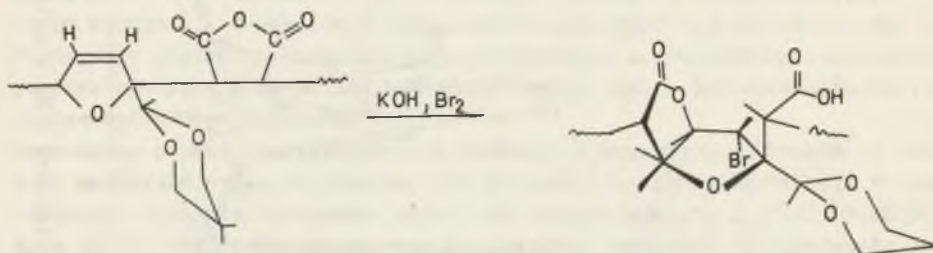
##### Reakcja z bromem

Przyłączenie bromu do wiązań podwójnych w kopolimerach następuje w przypadku soli sodowych lub potasowych kopolimeru i prowadzi do powstania układów laktonowych ( $1790\text{ cm}^{-1}$ ,  $1750\text{ cm}^{-1}$ ).



Rys. IV-4. Widmo NMR produktu reakcji kopolimeru 2-(2-furylo)-5,5-dwumetylo-1,3-dioksanu - MA z metanolem





Rys. IV-5. Schemat reakcji kopolimeru 2-(2-furylo)-1,3-dioksanu i MA z bromem w alkalicznym środowisku

W obszarze liczb falowych  $1135-1180\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się silne pasma absorpcji charakterystyczne dla układów cyklicznych C-O-C-O- co dowodzi obecności pierścieni 1,3-dioksanylowych. Ilościowe oznaczenie bromu w kopolimerach wykazało, że pierścień laktonowy przypada na co drugą jednostkę powtarzających się merów. Podobne układy laktonowe powstają w wyniku utleniania kopolimeru w środowisku zasadowym z utworzeniem cis-dioli.

W wyniku zakwaszenia produktów utleniania następuje cyklizacja do układu laktonowego ( $1785\text{ cm}^{-1}$ ) i utworzenia hydroksy  $\gamma$ -laktonów.

## 6. Wnioski

Specyficzne oddziaływanie między pierścieniami bezwodnikowymi i acetalowymi w kopolimerach 2-etenyl-1,3-dioksanu - MA może być przyczyną ich słabej aktywności chemicznej zarówno z odczynnikami elektrofilowymi jak i nukleofilowymi. Kopolimery zawierające większe obszary uporządkowane, tzn. obszary o strukturze dwusyndiotaktycznej ulegają reakcjom podstawiania nukleofilowego i elektrofilowego znacznie wolniej, aniżeli kopolimery o mniejszym stopniu uporządkowania. Ponadto znikoma reaktywność grup bezwodnikowych w rozpuszczalnikach protonowych jest prawdopodobnie uwarunkowana asocjacją tych grup przez wiązania wodorowe rozpuszczalnika w przeciwieństwie do dioksanu - rozpuszczalnika aprotonowego.

Natomiast kopolimery FDOX-MA są bardziej reaktywne aniżeli kopolimery 2-etenyl-1,3-dioksanów - MA. Układy bezwodnikowe kopolimerów 2-(2-furylo)-1,3-dioksanu - MA z grupami alkilowymi przy C-4, C-6 ulegają częściowej hydrolizie już w czasie wytrącania alkoholem. Reaktywny jest również pierścień 2,5 hydrofurylowy. Pierścień acetalowy w badanym zakresie stężeń  $\text{H}^+$  również nie ulega hydrolizie. Zbyt duże nagromadzenie podstawników w stosunkowo sztywnym układzie FDOX-MA, brak wzajemnego oddziaływania podstawników 1,3-dioksanylowych z pierścieniami bezwodnikowymi czyni prawdopodobnie te związki bardziej podatnymi na atak elektrofilowy i nukleofilowy.

## 7. LITERATURA

- [ 1 ] Moore J.A.: "Reactions on Polymers" D. Reidel Publ. Comp. Dordrecht - Holland 1973.
- [ 2 ] Morawetz H.: J. Polym. Sci., 4 125 (1960).
- [ 3 ] Franke H.: Makromol. Chem. 114, 113 (1968).
- [ 4 ] Heiligmann R.G., Sweeney E.Mc.: Ind. engng. Chem. 44, 113 (1952).
- [ 5 ] Goethals K., Smets G.: J. Polymer Sci., 40, 227 (1959).
- [ 6 ] Okawara Makato, Shinohara Hiroyuki: Kogyo, Kagaku, Zasshi 60, 75 (1957).
- [ 7 ] Minsk L.M., Dunham K.R.: J. Polymer Sci., P.A.-1, 4 997 (1966).
- [ 8 ] Ratzch M., Vo Phien: Faserforsch. u. Textiltechnik Z. Polymerenforsch., 26, 99 (1975), i.b.i.d. 26, 165 (1975).
- [ 9 ] Bikales N.M.: "Water-Soluble Polymers", Phenum Press, New York (1973), str. 161 G.B. Butler, Ch.Wu str. 369.
- [ 10 ] Guibault L.J., Butler G.B.: J. Macromol. Sci.-Chem., A 5, 1219 (1971).
- [ 11 ] Tanaka T., Vogl O.: J. Macromol. Sci.-Chem., A 8, 1059 (1974).
- [ 12 ] Regelson W.: L'Interferon 6, 353 (1970).
- [ 13 ] Regelson W.: Adv. Exp. Med. Biol., 1, 315 (1967).
- [ 14 ] Regelson W.W., Munson A.M., Wooles W.R., Lawerence W., Levy H.: L'Interferon, 6, 381 (1970).
- [ 15 ] Munson A.E., Regelson W.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 137, 553 (1971).
- [ 16 ] Skamach Y., Alexander B.: Biochim. Biophys. Acta, 194, 449 (1969).
- [ 17 ] Regelson W.: L'Interferon 6, 353 (1970).
- [ 18 ] Regelson W.: Advances in Cancer Res., 11, 223 (1968).
- [ 19 ] Regelson W.: Hematologie Reviews, 1, 193 (1968).
- [ 20 ] Levin Y., Pecht M., Goldstein L., Katchalski E.: Biochemistry 3, 1905 (1964).
- [ 21 ] Goldstein L., Levin Y., Katchalski E.: Biochemistry, 3, 1913 (1964).
- [ 22 ] Fritz H., Schult H., Hutzel M., Widermann H., Werle E.: Z. Physiol. Chem., 384, 308 (1967).
- [ 23 ] P.A. Laurent, A.G. da Silva Pinto, I.L. Cardoso Pereira: Bull. Soc. Chim. France 926 (1960).
- [ 24 ] Farberow M.I., Szemajakina N.K.: Żur. Obszcz. Chim., 26, 2749 (1956).
- [ 25 ] Atavin A.S.: Izv. AN SSSR Ser. Chim. Nauk. 1, 93 (1965).
- [ 26 ] Tust R.H., Lin T.M.: Proc. Soc. Exp. and Med., 135, 72 (1970).

BADANIA NAD REAKCJĄ BEZWODNIKA MALEINOWEGO  
Z NIEKTÓRYMI NIENASYCONYMI POCHODNYMI 1,3-DIOKSANU

S t r e s z c z e n i e

Podjęte badania nad reakcją bezwodnika maleinowego (MA) z szeregiem nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu miały na celu wyjaśnienie związku między budową monomerów, a ich zdolnością do polireakcji, a także określenie budowy otrzymanych produktów polimerycznych i oligomerycznych.

Pierwsza część zawiera dane na temat badań struktury nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu. W oparciu o analizę widm NMR nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanów ustalono ich konfigurację a zwłaszcza konfigurację nienasyconego podstawnika przy C-2. Otrzymane w wyniku syntezy acetale w wielu wypadkach stanowią mieszaninę izomerów aksjalno-ekwatorialnych (podstawnik przy C-2), bądź czysty izomer aksjalny lub ekwatorialny. Równowaga konformacyjna aksjalno-ekwatorialna tych związków w czasie syntezy zależy od rodzaju stosowanego aldehydu i glikclu 1,3.

Ta część pracy jest integralnie związana z drugą częścią, na którą składają się badania nad reakcją MA z szeregiem nienasyconych pochodnych 1,3-dioksanu (2-winylo-, 2-izopropenylo-, 2-styrylo-), poprzedzone ustaleniem wielkości stężeń kompleksów elektrono-donorowo-akceptorowych EDA. Stwierdzono, że proces kopolimeryzacji pomiędzy MA i nienasyconymi pochodnymi 1,3-dioksanu zachodzi tylko w obecności inicjatorów rodnikowych, względnie promieniowania UV i prowadzi do powstania kopolimerów o budowie naprzemiennej i stosunku molowym komonomerów 1:1. Na podstawie analizy widm NMR i w podczerwieni, analiz chemicznych można stwierdzić, że proces kopolimeryzacji w obecności AIBN zachodzi w wyniku rozerwania wiązań podwójnych obu komonomerów. Analiza badań rentgenograficznych kopolimerów wykazała, że przestrzenne ułożenie pierścieni 1,3-dioksanylowych i bezwodnikowych wzdłuż łańcucha polimeru, świadczą o budowie dwusyndiotaktycznej obszarów uporządkowanych. Próby ustalenia wpływu aksjalnego i ekwatorialnego położenia nienasyconego podstawnika na szybkość kopolimeryzacji z MA wykazały większą reaktywność acetali z podstawnikiem ekwatorialnym.

Wiele uwagi poświęcono badaniom wpływu budowy podstawnika 1,3-dioksanylowego na reaktywność kopolimerów w reakcji przyłączenia elektrofilowego i nukleofilowego.

Część trzecia poświęcona jest badaniom nad reakcją MA z pochodnymi 1,3-dioksanu z podstawnikiem o sprzężonym układzie wiązań podwójnych 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów, przy czym należy wyróżnić dwa kierunki: 1) badanie wpływu budowy podstawnika 1,3-dioksanylowego na stereochemiczną orientację addendów w reakcji cykloaddycji 1,4 (Diels-Alder); 2) badania wpływu budowy podstawnika 1,3-dioksanylowego w reakcji kopolimeryzacji z MA. Reakcja 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z MA, jest reakcją stereospecyficzną i prowadzi do powstania mieszaniny izomerów egzo i endo w temperaturze 0-20°



oraz czystego izomeru egzo w temp. 60-80°C. Addukty, w których oksabicykliczny układ zajmuje położenie aksjalne w podstawniku 1,3-dioksanylowym tworzą się znacznie wolniej niż addukty o tymże podstawniku w położeniu ekwatorialnym. Wynika to bowiem z dużych efektów przestrzennych wywołanych zwłaszcza oddziaływaniem podstawnika 1,3-dioksanylowego z układem bezwodnikowym, co decyduje o szybkości cykloaddycji i stosunku molowym izomerów endo i egzo. Wzajemne oddziaływanie pierścieni acetalowych z pierścieniem bezwodnikowym w adduktach decyduje również o kierunku ich reakcji z bromem i utworzeniu izomerycznych bromolaktonokwasów w wyniku przegrupowania Wagnera-Meerweina.

Reakcja 2-(2-furylo)-1,3-dioksanów z MA w obecności inicjatorów rodnikowych prowadzi do utworzenia kopolimerów naprzemiennych o stosunku molowym 1:1. Budowę kopolimerów określono na drodze reakcji chemicznych i widm NMR i podczerwieni.

2-(2-furylo)-1,3-dioksany z podstawnikami alkilowymi przy C-4 i C-6 w przeciwieństwie do cykloaddycji reagują znacznie szybciej aniżeli izomery z podstawnikami przy C-5 (metyl, etyl). W rozdziale IV przedstawiono badania reaktywności układu bezwodnikowego, podstawników 1,3-dioksanylowych i pierścieni 2,5-wodorofuranowego w kopolimerach opisanych w rozdz. II i III w reakcji przyłączenia elektrofilowego i nukleofilowego. Wykazano, że podczas reakcji hydrolizy i estryfikacji następuje rozerwanie wiązania C-O pierścienia wodorofuranowego.

Badania powyższe pozwoliły na stwierdzenie, że budowa podstawników 1,3-dioksanylowych (efekty steryczne i elektronowe) wywiera wpływ nie tylko na szybkość reakcji z MA, ale decyduje o strukturze kopolimeru, od której zależy reaktywność funkcyjnych grup w kopolimerze.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИОКСАНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Р е з ю м е

Работа "Исследование реакции некоторых ненасыщенных производных 1,3-диоксана с малеиновым ангидридом" состоит из трех основных частей.

Первая часть (глава I) содержит основные сведения по получению ненасыщенных производных 1,3-диоксана и их химических и физических свойств. Эта часть работы содержит результаты спектральных исследований (спектры ЯМР). Проведенные исследования дали возможность расширения сведений о ненасыщенных производных 1,3-диоксана, в частности дали информацию о их конфигурации, а также взаимодействиях между этими заместителями и электродонорными группами в 1,3-диоксановом кольце.

Вторая часть работы содержит результаты исследований сополимеризации ненасыщенных производных 1,3-диоксана (2-винил-, 2-изопропенил-, 2-стирил-, 1,3-диоксаны) с малеиновым ангидридом МА при наличии азо-бис-изобутирилнитрила. Методом ЯМР установлено, что пара мономеров образует комплексы с переносом заряда; определены величины констант равновесия комплексов. Во всех опытах состав сополимеров МА и ненасыщенных производных 1,3-диоксана оказался одинаковым эквимоллярным.

На основании ИК - спектров химического анализа можно утверждать, что чередующаяся сополимеризация происходит после раскрытия двойной связи этих мономеров.

В работе приведены данные, характеризующие влияние конфигурации (аксиальной, экваториальной) ненасыщенного заместителя 1,3-диоксана, а также влияние электронных эффектов алкильных групп в ацетальном кольце на скорость сополимеризации с МА. Рентгенограммы полученных сополимеров выявляют наличие дисиндиотактической структуры. Располагая даже кинетическими данными, выбор между гомополимеризацией комплекса с переносом заряда и механизмом присоединения каждого из мономеров вследствие проявления "полярных эффектов" невозможен. Взаимодействие между электронодонорными группами 1,3-диоксана и электроноакцепторными группами ангидрида в сополимерах влияет на реакционную способность этих групп в реакции гидролиза ацетальных и ангидридных колец. Нуклеофильно присоединение аминов к ангидриду в сополимере зависит от природы и количества групп в ацетальном кольце, а также от природы растворителя.

В третьей части работы приводятся результаты исследований реакции МА с производными 2-фурил-1,3-диоксана.

В зависимости от условий проведения реакции получают аддукты Дильса-Альдера или сополимеры. Реакция 1,4 присоединения 2-фурил-1,3-диоксанов к малеиновому ангидриду является стереоспецифической. При температуре 0°C получают смесь экзо- и эндо изомеров, а при 60-80°C только экзо изомеры. Одним из факторов, определяющих реакционную способность 2-фурил-1,3-диоксанов, является их конформация. Аксиальные 2-фурил заместители обладают малой реакцион-

ной способностью. Структура и конфигурация 1,3-диоксановых заместителей в аддуктах влияет также на стереоспецифический ход реакции с бромом в растворе КОН, вследствие которой образуются изомерические бромолактоны.

В результате реакции МА с 2-фурил - 1,3-диоксанами при наличии радикальных инициаторов получены сополимеры с чередующейся структурой. При сополимеризации этих мономеров наблюдается также зависимость реакционной способности от конфигурации 2-фурил - заместителя и заместителей, обладающих электроннодонорными свойствами. На основе спектров ИФ и ЯМР установлено химическое строение этих сополимеров. Следует отметить, что реакционная способность функциональных групп в сополимерах 2-фурил-1,3-диоксана и МА гораздо выше, чем в сополимерах 2-винил-, 2-изопропенил-1,3-диоксана и МА.

Результаты этих исследований дали возможность сделать вывод, что структура и конфигурация циклического ацетального кольца сильно влияет на процесс сополимеризации с малениновым ангидридом.



STUDIES ON REACTION OF SOME UNSATURATED  
1,3-DIOXANE DERIVATIVES WITH MALEIC ANHYDRIDE

S u m m a r y

The basic principle of this work lies in the study of the structure-reactivity relationships of some unsaturated 1,3-dioxane derivatives in reaction with maleic anhydride.

The major purposes of this were fourfold:

- 1) the determination of configuration and conformational equilibria in some 2-unsaturated-1,3-dioxanes,
- 2) the configurational and structural dependence on the reactivity of various substituted (2-vinyl-, 2-isopropenyl-, 2-styryl-)-1,3-dioxanes with maleic anhydride,
- 3) the structural dependence on the reactivity of some 2-(2-furyl)-1,3-dioxanes with maleic anhydride (Diels-Alder addition, copolymerization),
- 4) the neighboring group effect in a copolymer in their chemical reactions.

The first part of these investigations is concerned with the determination of configuration of several unsaturated various substituted 1,3-dioxanes. The conformational preference of the unsaturated substituents in the 2-position of 1,3-dioxanes depends on the structure of glykols 1,3 aldehyde.

The second part of this work is concerned with the study of copolymerization of some unsaturated 1,3-dioxanes with maleic anhydride (MA). In general, the unsaturated 1,3-dioxanes and MA copolymerize in the presence of conventional radical initiators to yield alternating copolymers. The IR and NMR spectra showed, that the copolymerization occurs via normal vinyl addition.

The configuration of unsaturated substituent (axial or equatorial) and the electron-donating properties of methyl groups at C-4 and C-6 position in 1,3-dioxanes influenced its reactivity with MA.

An X-ray study of the copolymers has shown that their structure presents two-dimensional periodicity with a spacing corresponding to the disyndiotactic configuration.

Some kinetic copolymerization data have been given. To clear up the role of charge-transfer complexes in formation of alternating copolymers, their equilibrium constants and complex concentrations have been determined. In the next section the study of the reaction of 2-(2-furyl)-1,3-dioxanes with maleic anhydride was considered. The reaction of these monomers in the absence of radical initiators is a Diels-Alder reaction forming cyclic adducts. It has been shown that this reaction is stereochemically heterogeneous, yielding a mixture of endo and exo adducts at 0-20°C, and pure exo isomer adducts at 60-80°C. The stereochemical influence by the

1,3-dioxanyl substituents controls the rate of Diels-Alder additions and the ratio of endo and exo isomers. The axial isomers (C-2) 2-(2-furyl)-1,3-dioxanes are less reactive, than equatorial ones. Configurational effects were believed to be responsible for the differences noted. The steric effect of different substituted 1,3-dioxanyl in exo adducts was also observed in their reaction with bromine to the bromolactones after the Wagner-Meerwein rearrangement. The reaction of 2-(2-furyl)-1,3-dioxanes and MA in the presence of radical initiators yields the alternating copolymers with the molar ratio 1:1. On the contrary to cyclic addition, the rate of copolymerization of isomers with alkyl substituents at C-4 and C-6 is much higher than for acetals with alkyl substituents at C-5. On the basis of the chemical reaction and NMR spectra, the structure of copolymers has been determined.

It has been found, that the reactivity of functional groups in copolymers (acetal and anhydride rings) was influenced by neighboring units, including the polar and electrostatic effects and solvation effects.

In conclusion, these results show that two types of effects have been distinguished in reaction of unsaturated 1,3-dioxanes with maleic anhydride - stereoelectronic effects and steric ones.

P 3346/76/77

**WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:**

- Gliwice** — Księgarnia Techniczna, ul. M. Strzody 14b;  
**Gliwice** — Punkt sprzedaży Studenckiej Spółdzielni Pracy, ul. Wrocławska 4/6;  
**Katowice** — Księgarnia nr 004, ul. Warszawska 11;  
**Katowice** — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33;  
**Bytom** — Księgarnia nr 048, pl. Kościuszki 4;  
**Chorzów** — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22;  
**Dąbrowa Górnicza** — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2;  
**Rybnik** — Księgarnia nr 126, Rynek 1;  
**Sosnowiec** — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7;  
**Zabrze** — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288;  
**Zawiercie** — Księgarnia nr 250, ul. 3 Maja 11;  
**Warszawa** — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw PAN, Pałac Kultury i Nauki.

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.