# P.334685 ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ



JAN ŁUKASZCZYK

WPŁYW STRUKTURY WIELOPODSTAWIONYCH Pochodnych dioksolanu na reakcje Przeniesienia Jonu Wodorkowego oraz Aktywnośc odpowiednich soli dioksoleniowych W Polimeryzacji cyklicznych acetali

# CHEMIA

Z. 112 GLIWICE 1985

P. 3346 85 POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE

Nr 823

JAN ŁUKASZCZYK

WPŁYW STRUKTURY WIELOPODSTAWIONYCH POCHODNYCH DIOKSOLANU NA REAKCJE PRZENIESIENIA JONU WODORKOWEGO ORAZ AKTYWNOŚĆ ODPOWIEDNICH SOLI DIOKSOLENIOWYCH W POLIMERYZACJI CYKLICZNYCH ACETALI

GLIWICE 1985

Errata

Strong	Vie	<b>TSZ</b>	Test	P
OFTODE	od góry	od dožu	Jest	POWIDDO DYC
7		6	IPr(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH)	ГР <b>г</b> ((сн <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> сн)
10	5		idei	soli
11		7	-0COCH3	-00CCH3
12		1	cis-2-bromometylo- -5-bydroksy-1,3-dio- ksolan	cis-2-bromometylo- 4-bydroksymetylo- 1,3-dioksolan
20	24		butanodiolu - 2,3	2,3-butenodiolu
21		14-16	[e6]	[25]
21		14	26,4° (153,6°)	21° (159°)
25		15	SH 4)	SH(4)
42	11	-	dioetoksymetyliowego	dietoksymetyliowego
60		6	JEOL - INM-C-60H	JEOL JNM-C-60H
62	3		$\frac{1}{Q} - \ln -$	1 ln
62	11		po czasie k	po ozasia t
62		24	$\mathbb{K} = \frac{\left(a_{o} \cdot \alpha\right)_{e}^{2}}{a_{o}^{(1-\alpha_{o})(b_{o}-a_{o} \cdot \alpha_{e})}}$	$K = \frac{(a_0 \cdot \sigma_e^*)^2}{a_0(1 - \sigma_e^*)(b_0 - a_0 \cdot \sigma_e^*)}$
66	1		$CH_2 - CH_2$	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub>
97		4	stabilność	reaktywność
102	14		H-NMR	IMP

# OPINIODAWCY:

Prof. dr hab. Aleksander Ratajczak Prof. dr hab. Edgar Bortel

# Nr 623

# KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław Gabzdyl (redaktor naczelny), Genowefa Bieńkiewicz (redaktor działu), Elźbieta Stinzing (sekretarz redakcji)

# JAN LUNASSCERT

# OPRACOWANIE REDAKCYJNE Anna Błażkiewicz

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

# PL ISSN 0372-9494

# Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej

ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

 Nakł 150+85
 Ark wyd. 6,7
 Ark. druk. 6,625
 Papier offset. kl. III. 70x100 70 g

 Oddano do druku 3.12.1984
 Podpis. do druku 6.02.1985
 Druk ukończ. w lutym 1985

 2am. 1463/84
 U-24
 Cena zł 102,-

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

#### parts summer

2.2.4. Suchastics candidit provenistically loss superheater	
. L.S. Linerstein Printers construction and the second sec	
Autor składa serdeczne podziękowanie u	wszyst-
kim, którzy pomogli mu w wykonaniu nin	iejszej
pracy, a przede wszystkim Dyrektorowi	Insty-
tutu Fizykochemii i Technologii Po	limerów

Kolegom i Współpracownikom, Prace była częściowo finansowana przez Polską Akademię Nmuk w remmch problemu węzłowego 03.4.17.

prof. dr inż. Zbigniewowi Jedlińskiemu oraz

and a los success from the

WY

1.

2.

3.

.

COLUMN A STREET, ST.

Animal Orders Division Converses Sections.

-

and store in the second se

# The state of the s

-The shade advantage point print with the state of the st

And the second s

and a failuate Orderson Printered Statistics and the

	-VELAWATION ANDIACETRI DAVC THOUSTORADIG FOR INCLEVING	
	SPIS TREŚCI	100
	succession and a superior of the superior of t	
	terneteretereteretereteretereteretereter	Str.
kaz s	YMBOLI I OZNACZEŃ	7
	a.F. B. Rushoje andalene trijpadaveninven sala diskaolenile-	
WPRO	WADZENIE	9
	The second secon	
WYCH	NIESIENIE JONU WODORKOWEGO W REAKCJI SOLI TRIFENYLOMETYLIO- Z POCHODNYMI DIOKSOLANU	11
2.1.	Wprowadzenie i przegląd literatury	11
2.2.	Omówienie wyników. Budowa wyjściowych acetali i jej wpływ	
	ne kinetykę reekcji	15
	2.2.1. Konfigurecja	15
	2.2.2. Konformacja	20
	2.2.3. Kinetyka reakcji przeniesienie jonu wodorkowego	26
	2.2.4. Mechenizm reekcji przeniesienie jonu wodorkowego	30
2.3.	Wnioski	32
2.4.	Część deświadczalna	. 33
	2 4 1 Suntaza acatali	22
	2.4.2 Widea <sup>1</sup> H-NMR	34
	2.4.3. Badania spektrofotometryczne	34
2.5.	Literetura cytowana	35
	NOCOL TRATRODUCIL COLL PLOYCOL SULOWACI	
TEAS	NOSCI TROJPODSTANIONICH SOLI DIORSOLENIONICH	37
3.1.	Wstęp	37
3.2.	Przegląd literatury	38
3.3.	Budowa przestrzenna kationów diokaolaniowych, Wnioaki z a-	43
3.4.	Rozkład ładunku dodatniego w kationach diokaoleniowych	46
3.5.	Wpływ budowy ketionów diokapleniowych na ich reaktywność	49
3.6.	Wnioaki	57
3.7.	Część doświadczalna	59
	7 7 1 Persuana laiki i seesetu	50
	3.7.2. Wides MMD	57
	3 7 3 Obliczania formalogoo Jadusku dodatniego	61
	3.7.4. Badania przebiegu reakcii podstawiosych kationów	01
	diokaoleniowych i obliczenia	61
3.8.	Literatura cytowana	63

- 8 -

			Str.
4.	TRŐJ CJI	PODSTAWIONE SOLE DIOKSOLENIOWE JAKO INICJATORY POLIMERYZA- CYKLICZNYCH ACETALI NA PRZYKŁADZIE DIOKSOLANU I DIOKSEPANU	65
	4,1,	Przegląd literatury	65
	4.2.	Omówienie wyników bedań	67
		4,2,1, Polimeryzacja	68
		4.2.2. Reakcja modelowe trójpodetawionych soli diokaolenio- wych z diokaolanam	76
		4.2.3. Mechanizm inicjowania	82
	4.3.	Wnioski	89
	4.4.	Część doświadczalna	90
		4.4.1. Rozpuszczelniki i monomery	90
	14	4.4.2. Badanie przebiegu polimeryzacji i otrzymywanie po- limerów	90
		4.4.3. Reakcje modelowe soli diokaoleniowych z diokeolanem	91
		4.4.4. Badania polimerów	94
	4,5.	Literatura cytowana	95
2	BODG	MOMANTE T WITCONT OCH NE	07
••	POUS	MOWANIE I WHITCHI OROTHE	97
зт	RESZC	PENTA	100
		2.4.7. Subsets approximations in a constant and a constant of the	
			14,00
		making before contract - mattered before before	
	18 -		
		entreprise and a second second second	
		A.F.A. Surgementation a surgeout a statement of the	
		taterature cylonese	

- 6 -

WYKAZ SYMBOLT I OZNACZEŃ D - dioksolan 2RD-2-alkilo- lub 2-arylo-1,3-diokeolan DMD - 4,5-dimetylo-1,3-diokeolan TMD - 4,4,5,5,-tetrametylo-1,3-diokeolan RDMD - 2-alkilo- lub 2-arylo-4,5-dimetylo-1,3-dioksolan RTMD - 2-alkilo- lub 2-arylo-4,4,5,5-tetrametylo-1,3-diokeolen D<sup>+</sup>, 2 RD<sup>+</sup> DMD<sup>+</sup>, RDMD<sup>+</sup>, RTMD<sup>+</sup> - kationy 1,3-dioksolan-2-yliows pochodne acetal1: D, 2 RD, DMD, RDMD, RTMD 2RD<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, RTMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> - sole odpowiednich kationów R - podetawnik w położeniu 2 pierścienie dioksoleniowego lub dioksolanowego, przy czym R = M(CH<sub>3</sub>), E(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), IPr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH), Ph(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH = = CH) A - anion SbCl, AsF, SbF t - trans c - cie a, s - anti, syn

esteppeneti, name priežemu kopi bi vitejn a constanti kali i raz presteppeni ali statijnega kolgendarj tra selasi. Balade planomen s na prese simoni schig sevelleti i vyjamoneta rok silemust se pe lasti prise simoni schig sevelleti i vyjamoneta rok silemust se pe balati pilemiti i kali spileti spileti svjamoneta stati slaveno i slaveno lasti pileti silemiti s transferio spileti stati silemiti stati stati solo s saleti pileti s transferio s transferio s

1,m - stężenie inicjatora, monomeru mol/dm<sup>3</sup>

ange antionings of the province of the second province of the second sec

Rough Restored Solar and an only advertising provide the contraction of a

The state of the state of the Birthe Table of the County

#### 1. WPROWADZENIE second in the second state of the logitude second of

Polimeryzacja kationowa pomimo nagromadzenia dużej ilości faktów eksperymentalnych i jej zastosowania w praktyce nie as w przeciwieństwie do polimeryzecji rodnikowej opracowanej teorii i zależności kinetycznych o charakterze ogólnym. Jedną z przyczyn takiego etanu rzeczy jest skomplikowany przebieg inicjowania wynikający często z faktu, ża związek użyty 1eko iniciator ulega poczatkowo wielu przemienom prowadzacym do utworzenia rzeczywistego inicjetore zdolnego do wytworzenia ośrodków aktywnych, a także ulega reskcjom ubocznya. Zastosowanie soli stabilnych kationów organicznych, do których należą również kationy dioksoleniowa, pozwoliło rozwinać wiedze o mechanizmie i kinetyce polimeryzecji kationowej. Sole njepodstawionego kationu dioksoleniowego sa jednek stosunkowo mało trwałe, szczególnie w obecności śledów wilgoci, dletego ich synteza, przechowywanie i stosowanie wymagaja kłopotliwego nieraz zachowywania warunków skrainie bezwodnych. W trekcie badań prowadzonych w Instytucie Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Ślaskiej okazało sie, że wprowadzenie podstawników do pierścienia kationu diokaoleniowego zwiększa w spoaób zasadniczy trwałość soli, przy czym zachowują one zdolność inicjowania polimeryzecji monomerów heterocyklicznych o zneczeniu przemysłowym, tekich jak: dioksolan, trioksan, tetrahydrofuran<sup>X)</sup>, Wielopodstawione pochodne diokeolanu, z których powstaja odpowiednie kationy diokaolaniowa, moge sie różnić nie tylko iloście i rodzajem podatawników, ale również ich przestrzennym usytuowaniem. Możne było spodzieweć się, że te różnice budowy będę mieły wpływ ne szybkość tworzenie odpowiednich soli orez ich reaktywność, czego przejawem mogę być różnice w trwałości soli i różnice w przebiegu polimeryzacji inicjowanej tymi solami, będące ilustracją ich różnej aktywności katelitycznej. W oparciu o wcześniejeze bedania niniejsza praca stanowi próbą określenie i wyjeśnienie tych zależności na przykładzie polimeryzacji dwóch cyklicznych acetali: dioksolanu i dioksepanu. Badania prowadzono w trzech kierunkach,

Pierwszym z nich było określenie konfiguracji i konformacji podstawionych pochodnych dioksolanu i powatających z nich w wyniku przeniesienia jonu wodorkowego eoli diokaoleniowych orez ustalenie wpływu budowy acetelu na azybkość tej reakcji.

Drugi kierunek badań miaż na celu scharakteryzowanie reaktywności eoli diokeoleniowych zeleżnej od budowy kationu i wyjaśnienie, jak wpływa ro-

x)Z. Jedliński, J. Łukeszczyk, J. Ogórek, Polymer. Bull., 2, 599 (1980); Z. Jedliński, M. Gibas, Macromolecules, 13, 1700 (1980); Z. Jedliński, A. Wolińska, J. Łukeszczyk, Macromolecules, w druku.

dzaj, ilość i konfiguracja podstawników na reaktywność w stosunku do różnych czynników nukleofilowych, w tym także dioksolanu.

Trzeci kierunek badań to próba ustalenia i wyjaśnienia w świetle wyników badań opisanych wyżej ogólnych zależności pomiędzy szeroko rozumianą budową a aktywnością katalityczną i przydatnościę podstawionych idei dioksoleniowych jako inicjatorów polimeryzacji cyklicznych acetali na przykładzie dioksolanu i dioksepanu.

Fragmenty tych badań były częściowo opublikowane wcześniej w odcinkach w następujących czasopismach:

 "Investigations on Stereochemistry and Polymerization of 1,3-Dioxolane Derivatives. III. Stereoisomers and NMR Spectra of 2-Styryl- and 2-Furyl-4,5-dimethyl-1,3-dioxolane".

Łukaszczyk J., Gibas M., Jedliński Z.

Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 22, 1017 (1974).

 Investigations on the Stereochemistry end Polymerization of 1,3-Dioxolanes. IV. Nonbonded Interactions and Conformation of 2,4,5-Tri- and 4,5-Disubstituted Dioxolanes".

Łukaszczyk J., Jedliński Z., Gibas M.

- Bull, Acad. Polon, Sci., Ser. Sci. Chim., 23, 661 (1975).
- "Reaction of the 2,4,5-Trisubstituted 1,3-Dioxolen-2-ylium Selts with 1,3-Dioxolane".

Gibas M., Łukaszczyk J., Ogórek J., Jedliński Z.

Pol. J. Chem., 55, 1737 (1981).

 "The Influence of Inductive end Steric Effects on the Charge Distribution in Isomeric 1,3-Dioxolan-2-ylium Cations". Łukaszczyk J.

Pol. J. Chem., 55, 2033 (1981).

 "Influence of the Structure of Substituted 1,3-Dioxolen-2-ylium Salte on their Reactivity and Catalytic Activity in the Polymerization of Cyclic Acetals".

#### Łukaszczyk J.

Acta Polymerica, 35, 646 (1984).

 "Initation of the Polymerization of 1,3-Dioxolene by 2,4,5-Trisubstituted 1,3-Dioxolan-2-ylium Salte. I. Reaction of the Initiator with the Monomer - Model Studies.

Łukaszczyk J.

Makromol. Cham., w druku.

aven postadovah utilistions & severationals a vist a specie pressivation from estatoways wall instanteneous area votations miles taipes tomary and Te at accessed ref respect.

is subject and the second second to be present of the second second

and a second sec

#### 2. PRZENIESIENIE JONU WODORKOWEGO W REAKCJI SOLI TRIFENYLOMETYLIOWYCH Z POCHODNYMI DIOKSOLANU

#### 2.1. Wprowadzenie i przeglad literatury

Podstawione sole dioksoleniowe otrzymuje się wieloma metodemi, które podzielić możne na dwie grupy. Pierwsze grupa metod polega na przekształceniu pierścienia dioksolenowego na pierścień dioksoleniowy przez oderwanie podstawnika alkoksylawego [1] lub alkilowego [2] względnie stomu wodoru [3, 4] zwięzanego z stomem węgla C(2), w postaci ujemnie naładowenego jonu. Jako silna skceptory jonu wodorkowego zdolne oderwać go od pierścienie dioksolenowego używane sę stabilne kationy organiczne w postaci soli z anionami komplekeowymi. Zwykle sę to sole trifenylometyliowe [3, 5].



Druga grupa metod obejmuje reskcje, których cechą wspólną jest formowanie pierścienie dioksoleniowego w wyniku cyklizacji związków liniowych, zwykle  $\beta$  -helogenosetrów [1, 6-8],  $\beta$  -hydrokeysetrów [7-9]  $\alpha$ ,  $\beta$  -dwuestrów [10].



Dostępność soli trityliowych i wielu cyklicznych scetali spowodowała, że najbardziej populernę metodę otrzymywanie soli diokeoleniowych stała się reekcja przeniesienia jonu wodorkowego, którę zestosowano również w niniejszej pracy. Zeinteresowanie reekcją przeniesienie jonu wodorkowego wynikeło jednek nie tylko z jej zneczenie preperstywnego, ale przede wzystkim z jej zneczenie w procesech inicjowanie polimeryzecji monomerów oksa- 12 -

W badeniach nad polimeryzację dioksolanu stwierdzono, że kation trifenylometyliowy iniciatora przechodzi ilościowo w trifenylometan, który nie wchodzi w ekład polimeru [11], z czego wynika, że rzeczywistym inicjatorem jest powatająca sól dioksoleniowa, Ze względu na znaczenie tej reakcji w polimeryzacji wykonano szereg badeń jej kinetyki i mechanizmu. Obserwujęc zanik barwnego kationu Ph<sub>z</sub>C<sup>+</sup> metodą spektrofotometryczną [5, 12] lub polarograficzną [13] określono stałe szybkości i parametry aktywacyjne reakcji przeniesienia jonu wodorkowego z udziałam dioksolanu oraz innych prostych acetali i eterów cyklicznych oraz liniowych. Stwierdzono, że ezybkość reakcji nie zależy od rodzaju anionu [5, 13], a wyniki pomiarów mało zależa od metody pomiaru i steżenia soli trityliowai. e wiec i stopnie jej dysocjacji [12]. Stała szybkości oraz parametry aktywacyjna zależa jednak wyrażnie od rodzaju i budowy donora jonów wodorkowych 5. 13 . Dostępne w literaturze dane pozwalają eędzić, że związki cykliczne reegują szybciej niż związki liniowe, acetale reagują szybciej niż odpowiednie etery (dotyczy to zwięzków o płaskiej budowie), a podstawniki w położeniu 2 moge hamoweć lub przyspieszać reakcje. Entalpia aktywacji jest liniową funkcję przesunięcia chamicznego eygnału atomu wodoru, który ma być oderwany jako jon wodorkowy. Jest to logiczne, gdyż łatwość odszczepienia jonu wodorkowego powinna zależeć od gęstości elektronowej w miejscu odszczepienia H [5], Porównanie entropii aktywacji wyznaczonej doświadczalnie z entropią aktywacji przewidywaną dla różnych mechanizmów reakcji wykazało, że przeniasienie jonu wodorkowego nie zachodzi poprzez tworzenie trzeciorzędowego cyklicznego jonu oksoniowego, wobec czego postuluje się tworzenie liniowego komplekeu jeko stanu przejściowego [5]. Informacja literaturowe nie pozweleje ustalić wpływu budowy przeatrzennej na przebieg reakcji, choć sygnalizuje sie ważność tego problemu tłumacząc, że trioksan nie ulege reekcji przeniesienia jonu wodorkowego [5] lub według innych autorów [14] reaguje bardzo wolno właśnie ze względu na niepłaekę budowę pierścienia [5].

Wprowadzenie podstawników do.pierścienia dioksolanu zmienia warunki steryczne reakcji, w tym również reakcji przeniesienie jonu wodorkowego prowadzącej do powstanie soli. Zawada przestrzenna zależy nie tylko od rodzeju i ilości podstawników, ale również od ich rozmieszczenie w przestrzeni wokóż pierścienie. W przypadku wielopodstawionych pochodnych dioksolanu ważnym czynnikiem warunkującym ich reaktywność jest więc konfiguracje poszczególnych izomerów geometrycznych. Wcześniejsze próby określenia konfiguracji pochodnych dioksolanu na podstawie porównanie własności fizycznych stereoizomerów i pewnych ogólnych reguż, np. Auwersa-Skity [15], prowedziły niekiedy do błędnych wniosków [16-19], a ustalenie bezwzględnej konfigurecji drogę chemicznę poprzez pewne specyficzne syntezy, np. przez cyklizację cis-2-bromometylo-5-hydroksy-1,3-dioksolenu [19], było klopotliwe i ogreniczone do nielicznej grupy epecyficznych pochodnych dioksolenu. Konfiguracja wielu takich związków, a szczególnie jej wpływ na ich zachowanie eię w reakcji przeniesienia jonu wodorkewego de kationu trifenylometyliowego do niedewna nie były znane. Te pierweze próby ustalenia kenfigurecji w połęczeniu z analizę widm <sup>1</sup>H-NMR pozwoliły jednak później na zgromadzenie obszernego materiału informacyjnego [16-26] i etopniowe ustalenie pewnych zależności pomiędzy kenfigurację etereoizomerów, a ich widmami <sup>1</sup>H-NMR.

Pochodne dioksolanu podstawione w położeniu 4 i 5 istnieć mogę w postaci następujących stareoizomerów:



trans



cis

R'OH H R cis-anti

Konfigurację cis lub trane determinuje rodzaj dielu ur, po do reskcji z aldehydem w syntezie acetalu. Z racematu lub odmian optycznie czynnych poweteję izomery trane. Z mezo-dielu powstaje izomer cis, a w przypadku 2,4,5-trójpodstawionych pochodnych zwykle mieszanina izomerów cie-syn i cie-enti, niekiedy prawie wyłącznie izomer cis-syn [18, 23]. W obecności  $BF_3$  [23] lub silnych kwasów, np.  $CF_3COOH$  [18, 20], może zachodzić zmiane konfiguracji cis-syn cie-anti eż do ustalenie stanu równowacji termodynamicznej. Skład mieszaniny poreakcyjnej determinowany jest głównie przez czynniki kinetyczne i zwykle różni się od składu mieszaniny równowagowej [23].

Konformacje pochodnych dioksolanu w przeciwieństwie do konfiguracji jest pojęciem trudniejszym do określenia. Wynika to z jednej strony z lebilności pierścienia dioksolanowego, a z drugiej strony z ograniczonej możliweści stosowania znanych z literetury matod analizy widm <sup>1</sup>H-NMR i innych mated fizykochemicznych. Biorąc pod uwegę, że niepżeska konformacje pierścienia 1,3,5-trioksenu traktowane jest jako powód braku jego reaktywności w stosunku do akceptorów jonów wodorkowych, należało się liczyć z tym, że konformecje pierścienie dioksolenowego, zależne od poetewników, może mieć również jekieś zneczenie w reakcjmch tworzenia eoli dioksoleniowych w wyniku przeniesienie jonu wodorkowego.

- 14 -

Pięcioczżonowy pierścień dioksolanowy w przeciwieństwie do pierścieni eześcioczżonowych nie ma wyrażnych preferencji konformecyjnych [27-31]. Przyjmuje się, że pierścień teki znajduje się w stanie ciągżej zmiany konformacji, czyli w stanie tzw. peeudorotecji. Postulowane dawniej konformecje pierścienie pięcioczżonowego: półkrzeeżowe orez kopertowa sę więc tylko ekrajnymi formami w obiegu pseudorotecyjnym. Wprowadzenie podstawników może jednak spowodować pewne zehamowanie w obiegu i tym semym spowodować powstanie preferencji konformacyjnych. Duże podstawniki o znacznych wżasnych wymageniech sterycznych mogę spowodować, że pierścień dioksolanowy przyjmuje tylko pewnę uprzywilejowanę energetycznie konformację i zamiest pełnego obiegu pseudorotecyjnego mamy do czynienie tylko z oscylację wokóż uprzywilejowanej konformacji, czyli z tzw. pseudolibrecję [23, 30, 31].

Powszechnie stosowanę metodę uetelenie konformacji jest pomier lub obliczenie stałych sprzężenie protonów wicynalnych, a następnie określenie kęte dwuściennego pomiędzy nimi ne podetewie krzywej Karpłusa [32]:

 $J = 8,5 \cos^2 \varphi - 0,28 \quad dla \qquad 0^{\circ} \ll \varphi \ll 90^{\circ}$  $J = 9,5 \cos^2 \varphi - 0,28 \quad dla \qquad 90^{\circ} \ll \varphi \ll 180^{\circ}$ 

W przypadku pochodnych diokaolanu pierwszym, oczywistym, ale nie jedynym ograniczeniem zestosowania tej metody jest fakt, że tylko ne etomech węgla C-4 i C-5 moge być protony wicynalne, a więc metoda ta nie deje żadnej informecji o konformacji pozostalej części częsteczki. Poza tym stoeowanie krzywej Karpluse i rzetelność uzyskanych na jej podstawie wyników w przypadku dioksolanów budzi watpliwości. Krzywa ta dla pochodnych diokeolanu została zmodyfikowane przez Lamieux [33], który zakładał, że czaeteczka diokeolanu istnieje w dwóch podstawowych konformacjach: kopertowej i półkrzesłowej, Według tej zmodyfikowanej krzywej stałe sprzeżenie większości opisanych w literaturze dioksolanów odpowiadaję kątom dwuściennym  $\varphi_{4-c1a=5} = 35-50^{\circ}$  oraz  $\varphi_{4-trana=5} = 125-140^{\circ}$  [23]. Równocześnie Altona [28] ocenia, że kęt  $\varphi_{4-cis-5}$  nie przekracza wartości 20-30°, a poza tym wiadomo, że zwiększenie kąta dwuściennego i skręcenie pierścienia prowadzi do wzrostu naprężeń w tym pierścieniu [29]. Dokładne określenie konformecji z wykorzystaniem metod rentgenograficznych możliwe było jedynie w nielicznych przypedkach specyficznych substancji stałych, np. soli amoniowych, steroidów zawierających pierścień dioksolenowy [34, 35] oraz 2,2-bis-1,3-diokeolanu [28]. Ten ostatni związsk w stenie stełym istnieje wyłącznie w postaci anti, a obm pierścienie występuje w nieco skręconej konformacji kopertowej.



Wyniki bedeń w stenie steżym nie pozwelają ustalić konformacji w roztworze, które może być inna, o czym świadczy m.in. to, że 2,2-bis-1,3-dioksolen w roztworze istniejs w postaci mieszaniny równowagowej obydwu konformerów anti i gauche [28].

# 2.2. <u>Omówienie wyników. Budowa wyjściowych acetali i jej wpływ ne ki-</u> netyke reakcji

Przewidywany wpływ konfiguracji i konformacji pochodnych dioksolanu na ezybkość tworzenia soli dioksoleniowych w wyniku przeniesienie jonu wodorkowego wymegał możliwie dokładnej cherakterystyki wyjściowych acetali, to znaczy określenia konfiguracji izomerów otrzymanych acetali będź składu mieszaniny izomerów oraz określenia konformacji poszczególnych acetali i ich izomerów.

# 2.2.1. Konfigurecja

Podstawą określenie konfigurecji byłe analize widm <sup>1</sup>H-NMR i pewne ogólne zależności pomiędzy konfigurację stereoizomerów a przesunięciami chemicznymi sygnałów okraślonych protonów i grup protonów. Przesuniecia chemiczne weżniejezych sygnałów pochodnych diokaolanu używanych do otrzymywania soli diokeoleniowych zestawiłem w tabeli 2.2, a ich własności fizyczne w tabeli 2.1. Poszczególne sygnały przypisałem określonym protonom wykorzystując ogólne zasady analizy widm NMR, Konfiguracje izomerów trans determinował fakt użycia do ich syntezy odmiany racemicznej 2,3-butanodiolu, którę udało się wyodrębnić z odczynnika handlowego przez destylację na wysokosprawnej kolumnie. Konfigurację stereoizomerów otrzymywanych z mezo-2,3-butanodiolu określałem przez porównanie przesunięć chemicznych poszczególnych sygnełów w widmach <sup>1</sup>H-NMR z danymi literaturowymi, a gdy brak było informacji literaturowych analizowałem widma korzystajęc z prawidłowości znanych z wcześniejszych badań stereoizomerów 2-alkenylo-4,5--dimetylo-1,3-dioksolanów [36, 37]. Zależności te wynikają z faktu, że podstawniki pierścienia oddziałuję na protony lub grupy protonów znejdujące się po tej samej stronie pierścienie. Oddzieływanie takie zanika, np. przy zmianie konfiguracji, gdy oddziełujący podstawnik znajdzie się po przeciwnej stronie pierścienie. Tek np. w widmie 2-styrylo-4,5-dimetylo--1,3-diokeolenu (SDMD) otrzymanego z mezo-2,3-butenodiolu (rys. 2.1) obserwuje się dwe dublety, które przypisać należy protonowi H(2). W izome- 16 -

Tabela 2.1

Tabels 2.2

0 - 0

R 2 0-CRR'

Własności acetali uż wanych do radań

H 0-CRR' 1 5

		Acetal	anhi T	T. MARLE		Tempe- ratura	.25	
Lp.	symbol	R(2)	R(4,5)	R' (4.5)	120mer	c n H	"D	bkb
1	D	н	н	н		75		7 71
2	t=DMD	н	CH		****	97	1 7090	7 40
2	C-DMD		CH3			1 407 404	1,3900	7 49
	THO		CH3		Ca	103-104	1,4060	1,48
	IND	н	CH3	CH <sub>3</sub>		120-125	1,4147	-
5	MTMD	CH3	СНЗ	СНЗ	-	83-85/140	1,4278	-
6	PhTMD	Ph	СН3	СНЗ	-	105-105,5/7	1,4980	-
7	2MD	сн <sub>з</sub>	н	н	-	83 <b>-89</b>		6,60 [51]
8	2ED	снзснз	н	н	-	104-106		-
9	2IPrD	(CH3)2CH	н	н	-	1:5-120	1,4096	-
10	2PhD	Ph	н	н	-	92 -95,5/	1,5250	-
11	2SD <sup>X</sup>	PhCH=CH	н	н	-	11 -118/2,5	1,5638	-
12	t-MDMD	СН3	CH3	н	trana	102-103	1,4011 <sup>×&gt;</sup>	7,58
13	8-MDMD	CH3	СН3	н	cis-syn	108-108,5	1,4040	7,24
14	t-EDMD	CH3CH2	CH3	н	trans	64-65/88	1,4032	7,65
15	s-I DMD	CH3CH2	CH3	н	ci <del>s syn</del>	69-69,5/88	1,4092	7,24
16	t-IP-DMD	(сн <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> сн	CH3	н	trans	140	1,4080	7,78
17	s-IPrDMD		сн3	н	cis-syn	148-150	1,4150	7,44
18	t-PhDMD	Ph	CH3	н	trans	97-100/6	1,5005	-
19	s, -PhDMD	Ph	СН3	н	cis (syn- anti)	94-97/3,5	1,5067	-
20	t-SDMD	PhCH=CH	СН3	н	trans	116-120/3	1,5356	-
21	s,a-SDMD	PhCH=CH	CH3	н	cis (syn- anti)	125-128/3	1,5392	-

x - acetal stały, krystaliczny; xx - n<sub>D</sub>

10	R'(4,5)	Izoser	M(2)	Przesuni R(A)	ecte ch	R'(4.5)	n(2)	100
		T				and a		
	I		4.75	3.78	3.78	3,78	4.75	-
	H	trens	4,83	1.20	1,20	3.43	4,03	
	H	cis	4,65 1 4,95	1,08	1,08	3,98	4,95	
	CH4		4.88	1,12	1,12	1,12	4,08	
		,	5,12	1,15	1,15	1,15	1,21**	100%
	5	,	5,97	1,20	1.16	1.16 1 1,20		
	I	•	4,85	3,83	3,83	3,03	1,26 <sup>××</sup>	0.0AB - 0.14 pps [17]
	I		4,65	3,76	3,76	3,76	0,85 <sup>××</sup>	
	I		4,46	3,78	3,78	3,78	0,85***	HMDS. 3, 6 AB = 0.10 BD=
	H		5,67*	3,98*	3.98*	3,98*		(11 mg 10,07 mg
	H		5,24	3,72	3.72	3,72	6,03"XX 1	3,6A8 - 0,11 ppe [ ]
							6.57***	
	I	trans	\$,02	1.24	1.17	3,50	1,24 <sup>XX</sup>	
	x	cta-syn	4.87	1.06	1.06	4,01	1,23 <sup>XX</sup>	
	I	cle-entl	5,19	1.05	1.05	4,13	1,21 <sup>KX</sup>	
	I	trans	4,86	1.20	1,11	3,49	0,91 <sup>%#</sup>	-
	T	cis-syn	69**	1.9	1.05	4,00	0,93 <sup>××</sup>	
	T	cis-enti	96"*	1.05	1,05	4,10	0,69 <sup>×8</sup>	
	T	trana	4,64	1,24	1,16	3,47	0,89 <sup>××</sup>	
	I		4.48	1.07	1.07	4,00	0,91 <sup>××</sup>	
	Ŧ	ets-ents	4,73	1.07	1.07	4,08	0,87 <sup>××</sup>	
	r	trans	5,80	1.24	1.19	3.59		
	I	cts-syn	5,63	4,12	1,12	60**		
	I	cis-enti	10"*	1,10	1.10	4'0	•	
	z	trans	5,42	1,22	1.16	3,55	6,08 <sup>KKN</sup> 1	
							6.61 <sup>mm</sup>	
	x	ute-ete	5,21	1.08	1,08	*,04	* 02. a	SOMM
							6.61 mm	
	r	CIR-BRE	2,56	1.07	1.07	4,14	6 04	SOWH

CIL,405 XX - CH4 XXX -

14

CH-CH

- 17 -





Rys. 2.2. Widmo <sup>1</sup>H-NMR rzeczywista i obliczone protonów CH<sub>3</sub>(4,5) oraz H(4,5) izomerów cis(syn-anti) SDMD (CCl<sub>4</sub>, 60 MHz) 19 -

rze cis-anti proton H(2) odsłaniany jest przez grupy metylowe CH<sub>2</sub>(4,5), dlatego eygnaž H(2) w nižezym polu ( $\delta = 5.49$  ppm) przypisażem izomerowi cis-anti, a bardziej intensywny sygnał wystepujący w wyższym polu  $\{\delta =$ = 5,17 ppm) przypisałem izomerowi cia-avn. Wzoledna intensywność obydwu eygnałów pozwala ocenić, że w wyniku syntezy powstaje mieszanina stereoizomerów cis-syn i cis-anti w stosunku 3:2. Jest to zoodne z wcześniejszymi obserwacjami własnymi [36, 37] oraz informaciami literaturowymi wskazującymi na większę stabilność termodynamiczną izomerów cie-eyn, które w produktach syntezy wystepuja na ogół w przewedze [23]. Stwierdzenie przewagi izomeru cis-syn w produkcie syntezy ułatwia przypisanie pozostałych eygnałów obydwu izomerom nawet w przypadku skomplikowanych i nakładających się multipletów H(4,5) i  $CH_{2}(4,5)$  (rys. 2.2). To z kolei, jak również porównanie z widmem izomeru trans, pozwoliło ustalić, że podstawnik nienasycony na atomie C(2) odeženia znajdujace sie po tej samej stronie pierścienie protony i grupy metylowe na atomach wegla C(4) i C(5). podobnie jak to opisano w literaturze w przypadku podstawników alkilowych 1 aromatycznych na atomie węgla C(2). Grupy metylowe w położeniu 4 i 5 przesłaniaję znajdujące się po tej samej stronie pierścienia wicynalne protony (w izomerze trane) lub grupy metylowe (w izomerach cis-syn i cis--anti). Analize widm <sup>1</sup>H-NMR izomerów SDMD oraz innych nienesyconych pochodnych dioksolanu, np. 2-furylo-4.5-dimetylo-1.3-diokeolanu [38], pozwoliża ustalić pewne ogólne reguły zależności od budowy przestrzennej właeności i przesunieć chemicznych w widmach <sup>1</sup>H-NMR stereoizomerów cyklicznych acetali pochodnych butanodiolu-2.3.

Ogólnie izomery trane wykazuję niższy współczynnik załamania światła i niższą temperaturę wrzenia aniżeli odpowiednie izomery cis. Przesunięcie chemiczne sygnałów zależne od rodzaju steresizomeru mogę być uszeregowene według melejących werteści  $\delta$  w następujący sposób:

sygnał (	$CH_3(4,5)$	trans > cis-syn > cis-anti
sygnał H	4(4,5)	cis-anti > cis-syn > trans
sygnal H	1(2)	cis-anti > trans > cis-syn

Powyższe zależności obserwowane w trakcie badań 2-styryle- i 2-furylo-4,5-dimetylo-1,3-dioksolanu [36] wykorzystałem następnie de określania konfiguracji oraz składu mieszaniny stereoizomerów innych 2,4,5-trójpodstawionych pochodnych 1,3-dioksolanu, co do których nie było w literaturze odpowiednich danych dotyczęcych widm <sup>1</sup>H-NMR.

#### 2.2.2. Konfermacja

Ze względu ne ograniczania metody określania konformacji pierścienia diokeolanowego na podstawie stałych sprzężenie protonów wicynalnych obliczenia stałych sprzężenia wykenałem tylko w przypadku jednego z acetali używanych do dalezych bedań, a mianowicie SDMD, którego izomery nie były opisane wcześniej w literaturze. W izomerze trane sygneły H(4,5) i  $CH_{x}(4,5)$  nie maję kształtu typowego dla układu X<sub>3</sub>AA'X<sub>3</sub>, co uniemożliwiło obliczenie stałych sprzężenia. Dla izomerów cia-syn i cia-anti stałe sprzężenia protonów H(4,5) obliczyłem metodę Aneta [39] jak dla typowego układu X<sub>3</sub>AA'X<sub>3</sub>. Stałe sprzężenie wynoszę odpowiednio 6,50 i 5,55 Hz [38], co odpowiada kętom dwuściennym  $\mathcal{Y}_{4-cia-5} = 26.7^{\circ}$  i 34,1° (według równania Karplusa [32]) lub 42,8° i 49,2° według metody Lemieux [33]. Wykorzystujęc do obliczeń modyfikację równania Karplusa dokonaną przez Altonę [28,40]: J =  $= Acos^{2}\rho$ -Bcos $\varphi$  + C oraz przyjmujęc zaproponowane przez niego współczynniki [41] dla układu C-CH-CH-C w pierścieniach pięcioczłonewych (A = = 10,5 Hz, B = 1,2 Hz, C = O) otrzymałem dla izomeru cia-syn wartość  $\mathcal{Y}_{4-cis-5} = 32,2^{\circ}$ , a dla izomeru cia-anti  $\mathcal{Y}_{4-cis-5} = 38,1^{\circ}$ . Wartości stałych sprzężenia dla SDMD i niektóre dostępne w literaturze lub wyliczone stałe sprzężenia aceteli używenych w niniejszej przey oraz obliczone dla nich według Karplusa wartości kętów dwuściennych zestawiłem w tabeli 2.3.

Tabela 2.3

Stałe sprzężenia protonów wicynalnych i kęty dwuścienne obliczone według równenia Karplusa na podstawie widm <sup>1</sup>H-NMR podatewionych pochodnych diokeolanu w CCl<sub>4</sub>

Lp.	Acetal	J <sub>4-cis-5</sub> Hz	J <sub>4-trans-5</sub> Hz	4-c18-5	94-trans-5
1	D	7,3 33	6,0 [33]	19,2 <sup>0</sup>	35,6 <sup>0</sup> (144,4 <sup>0</sup> )
2	2MD	7,20 [17]	6,06 [17]	20,3 <sup>0</sup>	35,2 <sup>e</sup> (144,8 <sup>o</sup> )
3	2IPrD	6,94 [17]	6,15 [17]	22,80	34,6° (145,4°)
4	2PhD	7,0 [26]	6,3 [26]	22,3°	33,7° (146,3°)
5	25D	-	6,06×	-	35,2 <sup>°</sup> (144,8 <sup>°</sup> )
6	t-PhDMD	-	8 [26]		26,4 <sup>°</sup> (153,6 <sup>°</sup> )
7	s,a-PhDMD	5,8 [23,26]	-	32,2°	-
8	s-SDMD	6,50	-	26,70	-
9	a-SDMD	5,55	-	34,10	12-12-14 - CO-17-14

<sup>X</sup>z pracy własnej niepublikowanej.

Jak wideć z zestawienia, rodzej podatawnike ne C(2) praktycznie nie wpływa na wielkość kęte dwuściennego. Znacznie większe różnice wartości kęta dwuściennego powoduje zmiana metody obliczeń, co jest jeszcze jednym świadectwem niedoskonełości metody określenia konformacji pierścienia dźokeolanowego na podstawie stałych sprzężenia i równania Karplusa lub jego zmodyfikowanej formy. W przypadku izomeru trans każda z mated ebliczeniowych daje dwie wartości dwuściennego kęta  $\mathscr{G}$ , z których jedna meże edpowiadać pseudoskajalnej, a druga pseudoskwatorialnej erientacji atemów H(4,5). W izomerze cis-syn SDMD pierścień jest berdziej płaski niż w izomarze cis-anti, podobnie jak to obserwowano w przypadku szeregu nienasyconych pochodnych diokaolanu nie będących przedmiotem niniejszej pracy [36-38]. Obliczone wartości kąta dwuściennego  $\varphi_{4-5}$  miezależnie od stopnie ich rzetelności nie dają żadnych informacji o konformacji pozostałej części pierścienia diokaolanowego.

Dla jakościowego, ele pełniejszego i bardziej wiarygodnego określenia konformacji pochodnych diokaolanu wykorzystałem fakt, że konformacja czasteczki podstawionego diokeolanu jest związana z wielkościę wzajemnych oddziaływań w częsteczce. Wielkość oddziaływanie określonych podstawników zależy głównie od wzajemnych odległości protonów i podstawników w cząsteczce, W analizie oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych wyróżnić można dwa zagadnienia: oddziaływanie podstawnika R(2) i jago obliczanie oraz oddziaływanie podstawników R(4) i R(5) i jego obliczanie. Miarę wielkości oddziaływania podstawnika ne dany proton może być np. przesunięcie sygnažu tego protonu w atosunku do požoženia sygnažu tego protonu w widmie innego izomeru lub ecetalu, w którym oddziaływanie takie nie jest możliwe [16, 42]. W przypedku izomerów cis acetali podetawionych jedynie w położeniu 4 i 5 miarę wielkości oddzieływanie R(4,5) - H(2) jest różnica przesunięć chemicznych między protonemi geminalnymi na C(2), z których tylko jeden znajduje się w zasięgu oddziaływania podatawników R(4) i R(5). Uśrednione oddziaływanie jednego z podetawników R(4,5) będzie równe polowie tej różnicy przesunięć. Przy podobnych założeniach możne obliczyć również inne oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe w sposób przedstawiony w tabeli 2.4.

#### Tebele 2.4

#### Obliczanie oddziaływań wewnętrzczęsteczkowych w pochodnych 1,3-diokeolanu

Lp.	Oddziaływania izomer	Typ acetalu	Sposób obliczania efektu oddziaływania
1	2	3	
1	R(2) — H(4,5)	RHC 0-CH2	ింగ్ <sub>AB</sub> = రॅΗ(4,5)cis-ర́Η(4,5)trans
2	R(4,5)	H <sub>2</sub> C	1/2(б'н(2) - бн'(2))
3	R(4)	and a state of the state of the	oR(4,5)trans-oR(4,5)cis
4	$R(4) \xrightarrow{} R(5)$	RHC 0-CHR	$\frac{1}{2}$ ( $\delta R(4)$ trans + $\delta R(5)$ trans) - - $\frac{1}{2}$ ( $\delta R(4,5)$ eyn + $\delta R(4,5)$ anti)

1	2	3	4
5	R(2) — H(4,5) cis-anti	RHC O-CHR	бн(4,5)anti-бн(4,5)syn
6	R(2) R(4,5) cis-syn	- Contraction	δR(4,5)syn - δR(4,5)anti
7	R(4,5)		<mark>1/2</mark> (δH(2)enti - δH(2)syn)
8 <sup>×</sup>	R(4) — H(5) trans		1/2(δH(4,5)syn + δH(4,5)anti) - - 1/2(δH(4)trans + δH(5)trans)
9 <sup>x</sup>	$R(2) \rightarrow H(5)$ trans		бн(5)trans - бн(4)trans
10 <sup>×</sup>	R(2) ———— R(4) trans		δR(4)trans - δR(5)trana

<sup>X</sup>W przypadku izomerów trans przyjęto, że R(4) i H(5) są w pozycji cie w stosunku do R(2).

Wyniki obliczeń wykonanych w sposób podany w tabeli 2.4 na podstawie widm <sup>1</sup>H-NMR acetali, stosowanych w niniejszej pracy jak również wyniki obliczeń wykonanych na podstawie danych literaturowych zestawiłem w tabeli 2.5.

Porównanie danych zawartych w tabeli 2.5 pozwala na sformułowanie szeregu wniosków dotyczęcych wpływu podstawników na korformację pierścienie dioksolanowego [42], z których najważniejsze wydają się następujące:

- Wprowadzenie podstawników w położenie 4 i 5 z reguły zaniejsza oddziaływanie podstawnika R(2) na protony wicynalne H(4,5). Można to wyjaśnić zmianą konformacji podstawnika R(2) w kierunku bardziej ekwatorialnej lub/i zmianą konformacji atomów H(4,5) w kierunku bardziej ekwatorialnej. Powinno to spowodować równocześnie przyjącie bardziej aksjalnej konformacji przez proton H(2) w trójpodstawionych pochodnych dioksolanu.
- W izomerach cis(syn-anti) oddziaływanie dowolnego podstawnika z pozycji 2, tzn. R(2) — H(4,5), jest znacznie słabsze niż oddziaływanie takiego samego podstawnika z pozycji 4 i 5, tzn. R(4,5) — H(2). Zjawisko takie może mieć miejsce w przypadku konformacji, w której podstawnik na C(2) jest pseudoekwatorialny, a proton metinowy H(2) jest pseudoaksjalny. Obserwowana różnice wielkości oddziaływań wynika tu prawdopodobnie z więkazej odległości R(2) — H(4,5) w porównaniu z odległościę R(4,5) — H(2), co przedstawić można następujęco:

- 23 -

cd tabeli 2 4

				Izomary cla	×		Izoner	y trana <sup>X</sup>		
Symbol	R(2)	R(4,5)	R(2) H(4.5)	R(2)	R(4.5)	R(4)	R(4)	R(2)	R(2)	10 8 20
	*	-	0	d	1214	1618	H(S)H	H(5)	R(4)	
CW D	2			-			9	Ŧ	I	
	5	I	0.14			•	•	0,14		CCL . AB weiling [17]
	CH3042	I	0,11			•	•	0,11		
C THE	(CH3)20H	I	0.10				•	0,10		
Z PhD	£ 1	I	40'0				•	0,07		
	Photech	I	0,11					×*11,0		001
	¥ .	r.	1	•	0,15	0,06	0,55			-4
	5	5	0,12	0,01	0,16	0,15	0,57	0,00	0.07	
10-5M	CH SCH S	e.s	0,10	0,00	0,13	0,10	0,56	0,00	60.0	
Dhown -	HDZ (EHD)	5	0,08	00'0	0,12	0,13	0,57	0,00	0,08	
	E	ŝ	0,00	0,02	0,19	0,10	0,50	0,00	50'0	
	E	5	0.05		0,32	•	•			CDC1 5 weet bins 12 at
	5:	£	0.14	0,00	0,40	0,43	0,60	00,0	0.06	The second secon
Chan	-	E	1		0.23	0,20	0,54			
	HO-HOH	F.	0,10	0,01	0.17	0,11	0,54	0,00	0.06	CCI
	CH2=CH	CH.	0,07	0,01	0.15	0,11	0,55	0,00	0.04	CC1 - o ward burn Ital
	-	CH2=CH	4		0,16		0,48			CD I THE PARTY IS I

20

9

2

H

1-5C

pazycjach

LZOBOLÓW .

#fam

**n1e** 

2 RD

Acatala

publike

nte

w2sane]

precy

N

- 24 -



Konformacja taka jest zgodna z propozycją innych autorów wysuniętą na podstawia pomiarów termodynamicznych [23].

Jaat rzeczą charakterystyczną, że różnice oddziaływań  $R(2) \longrightarrow H(4,5)$ i  $R(4,5) \longrightarrow H(2)$  jest tym większa, im większy jest podstawnik R. Tak np. w przypadku grupy metylowej odpowiednie wartości wynoszą 0,12 i 0,16 ppm, grupy fenylowej 0,06 i 0,32 ppm lub 0,00 i 0,40 ppm (w tabeli 2.5 pozycje i1C i 11E oraz 10C i 12E). Sugeruje to, że ze względów sterycznych podstawniki na C(2) w miarę wzrostu ich objętości przyjmują orientację coraz bardziej zbliżoną do ekwatorialnej, a proton H(2) przyjmuje orientację coraz bardziej zbliżoną do aksjalnej.

 Wprowadzenie podatawnika o znacznych wymaganiach sterycznych w położenie 2 zwiększa oddziaływania R(4,5) — H(2) (np. w tabeli 2.5 poz. 6E i 7,10E, poz. 13E i 11,12E), co można wyjaśnić przemieszczeniem protonu w kierunku orientacji bardziej aksjelnej.

- W widmach izomerów trans 2,4,5-trójpodstewionych dioksolanów z reguły obserwuje sie podwójny eygneł podstawników na C(4,5) i pojedynczy sygnał protonów H(4,5). Jedynym wyjątkiem był trans-2-furylo-4,5-dimetylo--1,3-dioksolan, gdzie w widmie <sup>1</sup>H-NMR obserwowano podwójny sygnał tak CH<sub>z</sub>(4,5), jak i H(4,5) [38]. Jest to wynikiem wyraźnego oddzieływanie podatawnika R(2) na podatawnik R(4) znajdujący się po tej samej stronie pierścienie ( $\delta R(4) - \delta R(5) = 0.04 - 0.09$  ppm) i braku takiego oddzieżywanie na proton H(5) ( $\delta$ H4) ~  $\delta$ H(5)), Świedczy to, że w izomerach trana 2,4,5-trójpodatawionych pochodnych diokaolanu podstawniki R(4,5) sę pseudosksjalne, a stomy wodoru H(4,5) pseudoskwatorialne, czyli kęt dwuścienny  $\varphi_{4-5}$  jest mniejszy od 120°. Niepłaskość pierścienie i napreżania w pierścieniu nie zależe wprawdzie od tego, czy pseudoaksjalne se podstawniki czy też atomy wodoru na C(4.5). ale pseudoakstalne położenie podatawników R(4,5) pozwala uniknać ich przestrzennego stłoczenia, jakie musiałoby mieć miejsce w przypadku pseudoskwatorialnej ich orientacii. Z punktu widzenia woływu konformacii na reaktywność w reakcji przeniesienia jonu wodorkowego istotne jest to, ża pseudosksjalna orientacja podstawników R(4,5) może utrudniać te reakcje wskutek zawady przestrzennej.

Wyrażne oddziaływania R(2) — R(4) w izomerach trans, przy prawie zupełnym braku takiego oddziaływania w izomerze cis-syn, świadczy o różnicy konformacji pierścienia w izomerach trana i cis-syn.

- 25 -

Wnioski te zgodne są z oceną konformacji pochodnych diokaolanu dokonaną na podstawie analizy widm <sup>1</sup>H-NMR acetali, rejestrowanych w obecności odczynników przesunięcia paramagnetycznego [43, 44].

2.2.3. Kinetyka **reakcji przeniesienia** jonu wod**orkowago** 

Wszystkie sole dioksoleniowe używane do badań opisywanych w dalszej części pracy otrzymałem w wyniku reakcji przeniesienia jonu wodorkowego z odpowiednich cyklicznych acetali i soli trifenylometyliowych zgodnie z reakcją:



W każdym przypadku możliwe była bezpośrednia obserwacja zeniku reagentów 1 tworzenia soli dioksoleniowej orez trifenylometenu metodą spektrometrii <sup>1</sup>H-NMR (rys. 2.3).

Do badeń kinetycznych wykorzystałem jednak fakt, że jedynym barwnym składnikiem mieszaniny reakcyjnej jest sół trityliowa, wobec czogo postęp reakcji oceniełem metodą spektrofotokolorymetryczną obserwując zanik barwnego kationu trifenylometyliowego. Wyniki badań zestawiłem w tabelach 2.6 i 2.7.

Zebrane dane świadczą, że szybkość reakcji przeniesienia jonu wodorkowego i tworzenia odpowiedniej soli w dużym stopniu zależy od budowy wyjściowago acetalu. Może to być wynikiem działania czynników sterycznych i elektronowych. Wymagania przestrzenne podstawników, izomeria wielopodatawionych pochodnych dioksolanu i wynikający z labilności pierścienia wpływ podstawników oraz ich konfiguracji na konformacje pierścienia powoduje. że teoretyczne przewidywanie wpływu budowy acetalu na szybkość reekcji jest bardzo trudna. Praktycznie jedyna możliwoście oceny wpływu czynników sterycznych i elektronowych na szybkość reakcji jest ocena efektów działania tych czynników, tzn. porównanie odpowiednich atałych szybkości. Dane zestawione w tabeli 2.6 ilustruja wpływ podstawników na stałe szybkości reekcji przeniesienia jonu wodorkowego. Wpływ podstawników w położeniu 2 na szybkość reakcji zależy od charakteru tych podstawników i stopnia podstawiania. Podstawniki alkilowa na C(2) zmniejszają szybkośc reakcji 2-alkilodioksolanów w stopniu raczej niewielkim, natomiast bardzo znacznis w przypadku 2,4,5-trójpodstawionych pochodnych dioksolanu, Dotyczy to zwłaszcza najbardziej objętościowego podstawnika izopropylowego. Jak wynika z analizy modeli cząsteczek oraz opisanego wyżej wpływu podstawników R(2) na konformację, podatewniki to nie mają wielkiego wpływu na odkształcenie pierścienia przez jego skręcenie wokół osi wiązania C(4) -C(5), natomiast mogą stworzyć pawne prefarencje dla konformacji koperto-



Tabela 2.7

#### Tabela 2.6

Wpływ podstawników na stałe szybkości reakcji przeniesienia jonu wodorkowego pomiędzy Ph<sub>z</sub>C<sup>+</sup>SbCl<sub>c</sub> i acetalem

O-CRR		
RCH D-CRP	(25°C,	сн <sub>2</sub> с1 <sub>2</sub> )

Lp.	R(2)	R(4,5)	R' (4,5)	Acetal	പ്റ(2) ррв(TMS, CCl <sub>4</sub> )	10 <sup>3</sup> x k <sub>H</sub> - dm <sup>3</sup> /mol , s
1	н	н	н	D	4,75	7,7 ± 0,2
2	CH3	н	н	2 MD	4,85	4,8 ± 0,2
3	CH3CH2	н	н	2 ED	4,65 <sup>XX</sup>	7,2 = 0,2
4	Ph	н	н	2PhD	5,67	12,6 - 0,2
5	PhCH=CH	н	н	2SD	5,24	71 <del>*</del> 2
6	Н	CH3	н	t-DMD	4,83	41,4 = 0,5
7	н	CH3	н	t-DMD	4,79 <sup>×</sup>	$32,3 \div 0,5^{\times}$
8	н	CH3	СН3	TMD	4,88	66 <b>±</b> 3
9	СН3	CH3	н	t-MDMD	5,02	12,9 - 0,6
10	CH3CH2	CH3	н	t-EDMD	4,86	15,1 ± 0,1
11	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH3	н	t-IPrOMD	4,64	1,75 ± 0,04
12	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH3	н	t-IPrDMD	4,64	$1 \stackrel{*}{=} 0, 2^{\times}$
13	Ph	CH3	н	t-PhDMD	5,80	57 - 0,6
14	PhCH=CH	CH3	Н	t-SDMD	5,42	185 ± 3

 $x - CH_3NO_2$ ,

wej z pseudoskajalną orientacją H(2). Taka konformacja utrudnia dostęp kationu trifenylometyliowego do atomu wodoru H(2), szczególnie w izomerach trans i cis-anti 2,4,5-trójpodstawionych pochodnych dioksolanu. Pewna znaczenie dle szybkości reakcji może mieć również gęstość elektronowa wokół atomu H(2) odrywanego jako jon wodorkowy. W przypadku szeregu podstawników CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> $(CH_3)_2$ CH gęstość elektronowa wokół H(2) powinna rosnąć wskutek działania elektrodonorowego efektu indukcyjnego i maleć wskutek zanikającego efektu nadaprzężenia. Przesunięcia chemiczne  $\delta$  H(2) (zależne jednak również od innych czynników) oraz stałe szybkości sugeruję raczej dominujący wpływ efektu nadaprzężenia. W sumie afekty steryczne i elektronowe podstawników alkilowych R(2) działają zgodnie hamując przebieg reakcji przenissienia jomu wodorkowago.

Podstawniki aromatyczne na C(2) znacznie przyspieszają reakcję (tab. 2.7), pomimo że względy przestrzenne powinny powodować jej hamowanie. Przyspieszenie reakcji przez podstawniki aromatyczne można przypisać ich wpływowi na rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce acetalu, kationie dio-

Wpływ	podstawn:	ików i	konfigur	acji n	a stałe	ezybko	ści i	parametry	aktywa-
cyine	reakc11	przen	Lesienia	jonu w	odorkow	ob oge	Ph.C+	(25°C, CH	,C1,)

Lp.	Acetal	Izomer	рк <sub>b</sub>	δH(2) ppm (TMS,CC14)	10 <sup>3</sup> × k <sub>H</sub> - dm <sup>3</sup> /mol.s	∆H <sup>‡</sup> kJ/mol	∆s‡ J/mol.K
1	1,3 D	1.11	7,75	4,75	7,7-0,2	65 <b>-</b> 3 <sup>×</sup>	-63+13×
2	2 MD	-	-	4,85	4,8-0,2	54,4+4,2×	-109 <sup>+</sup> 17 <sup>×</sup>
3	2 E D		-	4,65 (HMDS)	7,2+0,2	48+6	-123+3
4	2PhD	-	-	5,67 (CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> )	12,6 <b>*</b> 0,2	16,7 <sup>+</sup> 4,2 <sup>×</sup>	-218 <sup>+</sup> 13 <sup>×</sup>
5	250	100 C	-	5,24	71-2	54-7	-92-21
6	t-DMD	trans	7,49	4,83	41,4-0,5	52,7-0,8	-92,1-1,2
7	c-DMD	CIS	7,48	4,6514,95	73,5-1	48-2	-100,5+2,5
8	t-MDMD	trans	7,58	5,02	12,9-0,6	4434-0,4	-130,2+0,4
9	8-MDMD	cis-syn	7,58	4,87	34,1-1	46-2	-117,2-2,5
10	t-EDMD	trans	7,65	4,86	15,1±0,1	38-2	-150,7+2,5
11	S-EDMD	cis-syn	7,24	4,69	35,1-0,4	40-2	-138,2+2,5
12	t-IPrDMD	trans	7,78	4,64	1,75-0,04	45,6-1,5	-143-2
13	S-IPrOMD	cis-syn	7.44	4,48	5,5-0,1	49-3	-126+4
14	t-PhDMD	trans	-	5,80	5,7-0,6	52,7-0,1	-90,8-0,4
15	s,a-PhDMD	cis(syn- anti)	-	5,63 <sup>XX</sup>	153-1,4	46-6	-138-21
16	t-SDMD	trans	-	5,42	185-3	36-2	-138-7
17	s,a-SDMD	cis(syn- anti)		5,21 <sup>XX</sup>	288-6	53-2	-75 <del>*</del> 8

x - dane według [5], po przeliczeniu jednostek,

xx - dane dla izomeru cis-syn.

kaoleniowym i w ewentualnym kompleksie przejśsiowym. Delokalizacja ładunku dodatniego w kationie dioksoleniowym powinna sprzyjać jego stabilizacji. Efekty elektronowe dominuję tu ned eterycznymi.

Podstawniki metylowe w położeniu 4 i 5 znacznie przyspieszają reakcję pomimo że stwarzają one, szczególnie w przypadku acetali 2,4,5-trójpodstawionych, pewne przeszkody przestrzenne. Świadczy to, że czynniki przestrzenne nie mają tu istotnego znaczenia, a przyspieszenie reakcji spowodowane jest przez inne przyczyny, np. przez efekt indukcyjny grup metylowych, który może powodować wzrost gąstości elektronowej wokół H(2).

Izomery trans reegują wyreźnie wolniej niż odpowiednie izomery cis. Jest to zrozumiałe, gdyż w izomerze trans jedna z pseudoskajalnych grup metylowych  $CH_3(4,5)$  w znacznym stopniu utrudnia dostęp do atomu H(2). Takiej przeszkody nie ma w izomerach cia-syn 2,4,5-trójpodstawionych dioksolsnów i w izomerzr cis 4,5-dimetylo-1,3-dioksolanu. W izomerach cia-anti można oczekiwać znacznie większych przeszkód przestrzennych niż w izomerach sis-syn oraz trane, jednak pomiary kinetyczne wykszały, że reakcje przeniesienie jonu wodorkowego w przypadku mieszaniny izomerów cie(syn--anti) zachodzi z podobną szybkością jak w przypadku czystego izomeru cis--syn, a więc z szybkością większę niż z udziałem izomeru trens. Wynika stęd, że w reakcji przeniesienie jonu wodorkowego i tworzenia soli dioksolsniowych z izomerów cie 2,4,5-trójpodstawionych dioksolanów bisrze udział głównie, albo nawet wyłącznie izomer cis-syn.

Przeeunięcie chemiczne protonu H(2) w izomerach trane jest zawsze większe niż w izomerach eis-syn. Wskazuje to na mniejszą w izomerach trans gęstość elektronową wokół H(2) odsłanianego przez jedną z grup metylowych  $CH_3(4,5)$ , co może powodować mniejszą podstność izomerów trana na atak kationu trifenylometyliowego. Izomery trane są również słabszymi zasadami niż odpowiednie izomery cia-syn. Tak więc różnica szybkości reakcji izomerów cis i trans jest wynikiem sumującego się oddziaływania czynników sterycznych i elektronowych.

Podatawniki – ich rodzej, ilość i konfiguracja – wpływają również na perametry aktywacyjna reakcji. Porównując różne acetale nie możne stwierdzić korelacji  $\delta H(2)$  i  $\Delta H^{\pm}$  opisywanej w literaturze [5] dla kilku różnych donorów jonów wodorkowych. Brak korelacji nie jest czymś zeskekującym, ponieważ zarówno  $\delta H(2)$ , jak i  $\Delta H^{\pm}$  nie są prostą funkcją gęstości elektronowej, choć od niej również zeleże.

# 2.2.4. Mecheniza reakcji przeniesienia jonu wodorkowego

Dla dioksolanu i jego pochodnych podetawionych w położeniu 2 zeproponowano przebieg reakcji poprzez tworzenia liniowego komplekeu przejściowego [5]:



Za takim właśnie mechanizmem przemawiała znaczna ujemna wartość entropii aktywacji, która dla innego rozpatrywanego mechanizmu zakładającego tworzenie trzeciorządowego jonu okseniowego jako stadium pośredniego powinne mieć wartość bliską zeru. Dle reekcji tworzenia eoli dioksoleniowych będących przedmiotem niniejszej pracy wyznaczyłem również parametry aktywacyjne (tabele 2.7). Zneczne ujemne wartości entropłi aktywacji pozwalaję przyjęć przedetawiony wyżej mechanizm jako ałuszny również w przypedku wielopodetawionych pochodnych dioksolenu. Przemawia za tym również typowe dle reakcji z rozproszonym łedunkiem w komplekcie przejściowym zmniejszenie szybkości reakcji w bardziej polarnym rozpuszczalniku [5. 46] - w nitrometanie. Nie wyjsánia to jednak mechanizmu reakcji z udziałem mieszaniny izomerów cis(syn-anti) i faktu, że dle mieszaniny i dla czystego izomeru cis-eyn stwierdziłem takie same zależności kinetyczne. Dla ustalenia, czy w reakcji przeniesienia jonu wodorkowego bierze udział wyłącznie izomer cie-syn, sól trityliową poddałem reskcji (Ph<sub>2</sub>C<sup>+</sup>SbCl<sub>c</sub>) z mieszaninę izomerów cis acetalu PhDMD, zawierająca izomer cis-syn w ilości stechiometrycznej w stosunku do soli trityliowej. Po całkowitym przereagowaniu soli trityliowej i wydzieleniu powstałej soli dioksoleniowej stwierdziłem ne podstawie analizy widm <sup>1</sup>H-MMR, że pozostały po reakcji acetal jest w dalszym ciagu mieszaniną izomerów cis(syn-anti), a proporcja obydwu izomerów jest jak w wyjściowym acetalu. Jest to proporcje wynikająca ze stanu równowagi termodynamicznej, tzn. około 2/3 izomeru cissyn i 1/3 izomeru cis-anti. Oznacza to, że elbo w mieszaninie reekcyjnej zachodzi inwersja konfiguracji acetalu, albo obydwa izomery cis reagują z taka samą szybkościa. Ta ostatnie możliwość jest mało prawdopodobna za względu ne znacznę zawadę przestrzenną i mniejszą gęstość elektronową wokół H(2) w izomerach anti. Dla potwierdzenia inwereji konfiguracji i wyjaśnienia jej mechanizmu wykonałem widma <sup>1</sup>H-NMR szeregu układów zawierejęcych sól trityliowę Ph<sub>2</sub>C<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> i acetal lub sól dioksoleniową i acetal. Widma rejestrowałem ne początku reskcji i po dojściu układu do równowagi, albo po zaniku jednego z reegentów. Bedałem reakcje zarówno alifatycznych, jak i aromatycznych pochodnych dioksolanu. Ich przebieg i wyniki można schematycznie przedstewić następująco:

ecetal(eyn) + Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup> --- sól(cis) + acetal(syn + anti) + Ph<sub>3</sub>CH acetal(trans) + Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup> --- sól(trans) + acetal(trans) + Ph<sub>3</sub>CH acetal(syn) + sól(cis) --- sól(cis) + acetal(syn + anti) acetal(syn) + sól(trans) --- sól(trans + cis) + acetal(syn + anti + + trans)

scetal(trans) + sól(cis) ---- sól(cis+trans) + acetal(trans+syn+anti)

Wyniki badań świadczę, że w obecności soli karbeniowych zachodzi izomeryzacja syn = anti 2,4,5-trójpodstawionych pochodnych dioksolanu. Jażeli szybkość izomeryzacji jest dostatecznie duże, to mieszanina izomerów syn-anti może reagować z kationem trityliowym z podobnę szybkościę jak izomer cis-syn. Szybka izomeryzecja tłumaczy więc opisene wcześniej zeleżności kinetyczne reakcji przeniesienie jonu wodorkowego izomerycznych trójpodstewionych pochednych diokeolenu.

Mechanizm izomeryzacji zależy prewdopodobnie od rodzaju czynnika, który ją powoduje. Znene z literatury izomeryzacja pochodnych diokeolenu w obecności BF<sub>3</sub> [19, 20, 23] i bezwodnego kwasu p-toluenosulfonowego [19, 21] tłumeczona jest odwracalnym otwarciem pierścienia:

- 31 -



W układach zawiarających acetał i sół dioksoleniową wynik reekcji wskazuje, że izomeryzacja zachodzi wskutek reekcji przeniseienia jonu wodorkowego. która prowadzi do ustalenie stanu równowagi. Wskazuje to ne odwrecalność reekcji przeniesienia jonu wodorkowego w układach zewiarejących pochodne dioksolenu i eole dioksoleniowe.



W ukłedach zewierających scetał i sół trityliowę możliwe sę dwa mechanizmy izomeryzacji: odwracalne przeniecienie jonu wodorkowego pomiędzy acetalem i powstałę w ukłedzie solę dioksoleniową, albo odwrecalne otwarcie pierścienie trzeciorzędowego cyklicznego jonu oksoniowego analogicznie do mechanizmu izomeryzacji wobec  $BF_3$  opiaanego w literaturze. Tworzenie trzeciorzędowych cyklicznych jonów okeoniowych z udziałem ketionu trifenylometyliowego oraz diokeolenu lub jego pochodnych podstewionych w położeniu 2 było opieywene w literaturze [5, 47], ele ze względu na zawadę przestrzenną stwarzeną przez podstawniki w położeniu 4 i 5 mechenizm taki wydaje eię mniej prawdopodobny niż izomeryzacja z udziałem eoli diokeoleniowej.

#### 2.3. Wnioski

a. Podstawienie pierścienia dioksolenowego wpływe w złożony sposób na reaktywność pochodnych dioksolenu w reekcjach pfzeniesienia jonu wodorkowego prowadzących do pewstania odpowiednich eoli dioksoleniowych. Podstawniki wpływają na rozkład gęstości elektronowej w częsteczce i zmieniają warunki eteryczne reakcji. Warunki te zależą nie tylko od wymageń sterycznych podetewników, ele również od ich konfiguracji oraz konformacji częsteczki. b. Konfiguracja stareoizomerów 2,4,5-trójpodstawionych pochodnych dioksolanu może być jednoznacznie określona na podstawie analizy widm <sup>1</sup>H-NMR przy wykorzystaniu zjawiska odażaniania przez podstawniki alifatyczne i aromatyczne protonów i grup protonów znajdujących się po tej esmej stronie pierścienie w pożożeniu β-cie oraz przesżaniania protenów lub grup protonów znajdujących się po tej samej stronie pierściania w pożożeniu α-cis. Dla odróżnienia stareoizomerów szczególnie przydatne jest porównanie przesunięć chemicznych protonów H(2) orez H(4,5).

- 33 -

- C. Konformacja wielopodstawionych pochodnych dioksolenu może być określona w spoeób przybliżony ne podetawie pewnych prewidłowości wynikających z analizy oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych. Analiza tych oddziaływań pozwala stwierdzić, że w pochodnych dioksolanu podstawniki ne atomie węgle C(2) sę pseudoskwatorialne, a połączony z tym atomem węgla atom wodoru jest pseudoskejalny. Konformacja pierścienia zależy od konfigurecji i wymagań przestrzennych podstawników. W miarę wzrostu objętości podstawników R(2) przyjmują one położenie berdziej zbliżone do skwatorialnego, s równocześnie atom wodoru przyjmuje orientecją berdziej zbliżoną do skejalnej. W izomerech trens aceteli podstawionych w położeniu 4 i 5 atomy H(4,5) są pseudoskwatorielne, a podstawniki R(4,5) pseudoskajelne.
- d. Obydwe czynniki elektronowy i steryczny wywiereją wpżyw zgodny lub przeciwstawny na reaktywność pochodnych dioksolanu, co przejewia się różnicę stażych szybkości raakcji przeniesienia jonu wodorkowego. Podetawniki aromatyczne w położeniu 2 orez podstawniki metylowe w położeniu 4 i 5 przyspieszeją reakcję przeniesienie jonu wodorkowego, co można przypisać zmienom w rozkładzie gęstości elektronowej w częsteczce. Izomery trens reaguję wolniej niż odpowiednie izomery cis-eyn, co spowodowene jest zawadę przestrzennę w izomerach trans. Mechanizm reakcji jest prawdopodobnie taki sam jak w przypadku niepodstawionego dioksolanu, tzn. polega on na tworzeniu liniowego kompleksu przejściowego, ele w przypedku mieszaniny izomerów cis(syn-anti) towarzyszy mu izomeryzecja izomeru cis-anti do izomeru cie-syn. Izomeryzacja jest wynikiem odwracalnej reakcji przeniesienie jonu wodorkowego pomiędzy ecetalem i wytworzonę solę dioksolaniowę.

# 2.4. Część doświadczalna

# 2.4.1. Synteze acetali

Używane w badaniach acetele eldehydu mrówkowego otrzymełam metodą Astle'a [48] z paraformaldehydu i odpowiedniego glikolu. Wszystkie pozostałe acetele otrzymywałem metodą azeotropową Fischera [49] w wyniku bezpośredniej reakcji eldehydu z glikolem w obecności kwesu p-toluenceulfonowego jako katalizatora i benzenu lub chlorku metylenu jako środke azeotropującego. Z odmiany racemicznej 2,3-butanodiolu otrzymałem izomery trans, natomiast z mezo-2,3-butanodiolu izomery cis acetali typu DMD lub RDMD, Obydwie odmiany 2,3-butanodiolu wydzielałem z odczynnika handlowego (Fluka) w wyniku destylacji na aprawnej kolumnie z wypełnieniem. Acetale jednopodstawione syntezowałem z glikolu stylenowego (POCh - Gliwice), natomiast acetale typu TMD oraz RTMD z pinakonu (Fluka). W przypadku 2-metylo-, 2-etylo- i 2-izopropylo-4,5-dimetylo-1,3-dioksolanu z mieszaniny izomerów cis(syn-anti) powstającej w syntezie wyodrębniłem izomery cis-syn na drodze destylacji na wysokosprawnej kolumnie z wypełnieniem lub kolumnie firmy Perkin-Elmer z wirującą wstęgę teflonową (Auto Angular Still 251).

Wszystkie acetale suszyłem przez destylację znad stopu Na/K i przechowywałem w ampułkach z kranem trójdrożnym w atmosferze suchego azotu lub argonu. Własności acetali otrzymanych w pracy i stosowanych do badań zestawiłem w tabeli 2.1.

#### 2.4.2. Widms <sup>1</sup>H-NMR

Widma rejestrowano na aparacie JEOL-JNM-C-60H lub Varian XL-100. TMS lub HMDS służyły jako wzorzec wewnętrzny.

2.4.3. Badania spektrofotometryczne

#### Stałe szybkości

Stałe szybkości reakcji przeniesienia jonu wodorkowego określałem mierząc ekstynkcję (E) układu  $Ph_3C^+SbCl_6^-$  – acetał w chlorku metylenu (oczyszczanie jak w p. 3.7.1) o stężeniach początkowych odpowiednio  $10^{-4}$  i  $10^{-1}$ mol/dm<sup>3</sup> i przy długości fali świetlnej  $\lambda$  = 430 nm. Pomiary wykonywałem na kołorymetrze spektralnym SPEKOL produkcji firmy Carl Zeiss, Jena zaopatrzonym w termostatowaną przystawkę EK-5 i wzmacniacz ZV. Reagenty mieszałem w kolbie umieszczonej w termostacie, a następnie pobieraną próbkę wprowadzałem do kuwety. Stałą szybkości reakcji przeniesienie jonu wodorkowego wyznaczałem z nachylenia prostej w układzie ln E – czas. Z zależności temperaturowej stałej szybkości reakcji (równania Arrheniusa i Eyringa) wyliczałem entropię i entalpię aktywacji w temp. 25<sup>0</sup>C.

#### Zasadowość

Zasadowość acetali wyrażoną jako pK<sub>b</sub> wyznaczyżem metodą Gordy'ego [50, 51] na podstawie przesunięcia pasma 30D w widmie IR deuterometanolu w badanym acetalu w stosunku do położenia tego pasma w roztworze benzenowym zgodnie ze wzorem:

pK = 0,194 - 42

#### gdzie:

 $\Delta\lambda$ - różnica długości fali pasma OD w benzenie i w badanym acetalu.

Widma IR roztworów deuterometanolu w ilości 0,02 cm<sup>3</sup> na 1 cm<sup>3</sup> benzenu lub acetalu rejestrowane były na aparacie UR-20 firmy Carl Zeiss, Jena w kuwetach NaCl 0,06 mm. Położenie pasma 900 mierzyłem względem pasma polistyrenu przy 2850,7 cm<sup>-1</sup>.

# 2.5. Literatura cytowana

- Meerwein H., Bodenbenner K., Borner P., Kunert F., Wunderlich K., Chem. Ber., <u>632</u>, 39 (1960).
- [2] Kabuss S., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 64 (1968).
- [3] Meerwein H., Hederich V., Morschel H., Wunderlich K., Justus Liebigs Ann. Chem., 635, 1 (1960).
- [4] Meerwein H., Hederich V., Wunderlich K., Arch. Pharm. 291 541 (1958).
- [5] Penczek S., Makromol. Chem., 175, 1217 (1974).
- [6] Beringer F.M., Galton S.A., J. Org. Chem., <u>32</u>, 2630 (1967).
- [7] Hart H., Tomalia D.A., Tetrehedron Letters, 29, 3383 1 3389 (1966).
- [8] Olah G.A., Bottinger J.M., J. Am. Chem. Soc., 89, 4744 (1967).
- [9] Wilcox C.F., Jr., Neely D.L., J. Org. Chem., 28, 3446 (1963).
- 10 Paulsen H., Behre M., Chem. Ber., 104, 1264 (1971).
- [11] Kubisa P., Penczek S., Makromol. Chem., 144, 169 (1971).
- [12] Słomkowski S., Penczek S., Chem. Commun., 1970, 1347.
- [13] Kabir-ud-Din, Plesch P.H., J. Chem. Soc., Perkin II, 1978, 937.
- [14] a. Smirnov Ju.N., Volkov V.P., Rozenberg B.A., Enikolopjan N.S., Vysokomol. Soed., <u>A, 16</u>, 283 (1974); b. Smirnov Ju.N., Volkov V.P., Olejnik E.F., Komerov B.A., Rozenberg B.A., Enikolopjan N.S., 1bid., <u>A, 16</u>, 735 (1974).
- [15] Van Bekkum H., Van Veen A., Verkade P.E., Wepster B.M., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, <u>80</u>, 1310 (1961).
- [16] Anteunis M., Alderweireldt F., Bull. Soc. Chim. Belges, <u>73</u>, 889 1 903 (1964).
- [17] Alderweireldt F., Anteunis M., ibid., 74, 488 (1965).
- [18] Rommelsere Y., Anteunis M., ibid., 79, 11 (1970).
- [19] Bagget N., Duxbury J.M., Foster A.B., Weber J.M., J. Chem. Soc., C, 1968, 208.
- [20] Lemiere G., Anteunis M., Bull. Soc. Chim. Belges, 80, 215 (1971).
- [21] Inch T.D., Wiliams N., J. Chem. Soc., C. 1970, 268.
- [22] Sa-Le-Thi-Thuan, Wieman J., Bull. Soc. Chim. France, 1968, 4450.
- [23] Willy E., Binsch G., Eliel E.L., J. Am. Chem. Soc., 92, 5394 (1970).
- [24] Farines M., Soulier J., Soulier R., Bull. Soc. Chim. France, 1972. 1066.
- [25] Gagnaire D., Robert J.B., ibid., 1965. 3646.
- [26] Kametani T., Sumi Y., Chem. Pharm. Bull., 20, 1479 (1972).
- [27] Pitzer K.S., Donath W.E., J. Am. Chem. Soc., 81, 3213 (1959).
- [28] Altona C., Van der Week A.P.M., Tetrahedron, 24, 4377 (1968).
- [29] Dunitz J.D., ibid., 28, 5459 (1972).
- [30] Keskinen R., Nikkila A., Pihlaja K., J. Cham. Soc., Parkin II, 1973, 1376.

- [31] Altona C., Buys H.R., Havinga E., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, <u>85</u>,973 (1966).
- [32] Karplus M., J. Cham. Phys., 30, 11 (1959).
- [33] Lemieux R.U., Frasera J.D., Fraser R.R., Can. J. Chem., <u>40</u>, 1955 (1962).
- [34] Pauling P., Patchar T.J., J. Chem. Soc., D, 1969, 1258.
- [35] Altona C., Gaise H.J., Romers C., Tetrahedron 24, 13 (1968).
- [36] Łukaszczyk J., Jedliński Z., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser.Sci. Chim. 22, 577 (1974).
- 37 Łukaszczyk J., Gibas M., Jedliński Z., ibid., 22, 923 (1974).
- [38] Łukaszczyk J., Gibas M., Jedliński Z., ibid., 22, 1017 (1974).
- 39 Anet F.A.L., J. Am. Chem. Soc., 84, 747 (1962).
- 40 Altona C., Buys H.R., Havinga E., Tetrahedron, 23, 2265 (1967).
- [41] Altona C., Sundaralingam M., J. Am. Chem. Soc., 95, 2333 (1974).
- [42] Łukaszczyk J., Jedliński Z., Gibas M., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., <u>23</u>, 661 (1975).
- 43 Gibas M., Łukaszczyk J., Roczn. Chem., 48, 1637 (1974).
- [44] Gibas M., Łukaszczyk J., Jedliński Z., Bull. Aced. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 23, 669 (1975).
- [45] Jedliński Z., Łukaszczyk J., Dudek J., Gibes M., Macromolecules, 9, 622 (1976).
- [46] a. Hughes E.D., Ingold C.K., J. Chem. Soc., 1935. 244.
   b. Schwetlick K., Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji, PWN Warszawa, 1975, str. 140.
- [47] Słomkowski S., Penczek S., J. Chem. Soc., Perkin II, 1974, 718.
- [48] Astle M.J., Zaslowsky J.A., Lafyatis P.G., Ind. Eng. Chem., <u>46</u>, 787 (1954).
- [49] Fischer R.F., Smith C.W., Org. Chem., 25, 319 (1960).
- 50] Gordy W. . Stanford Sc., J. Cham. Phys., 7, 93 (1939), 8, 179 (1940), 10, 204 (1941).
- [51] Iwatsuki S., Takigawa N., Okada M., Yamashita Y., Ishii Y., J. Pol. Sci., B, 2, 549 (1964).
- [52] Gianni M., Saavedra J., Myhalik M., Wursthorn K., J. Phys. Chem. 1970, 210.

And a set of the set o

- and all a ball a state the state of a state of
- there is a start the second second the second of the second second
- CONTRACTOR AND ADDRESS OF A DESCRIPTION OF A DESCRIPTIONO
- the start of the second of the start of the start of the second of the
- the state of the s

#### 3. WŁASNOŚCI TRÓJPODSTAWIONYCH SOLI DIOKSOLENIOWYCH

#### 3.1. Watep

Kationy dioksoleniowe wytworzone w wyniku reakcji przeniesienia jonu wodorkowego stanowią jedan z produktów przejściowych w procesie inicjowania polimeryzacji dioksolanu, np. w obecności soli trityliowych. Sole kationów dioksoleniowych mogą być też wyodrębnione i użyte jako samodzielne inicjatory. W obydwu przypadkach ważne są własności soli dioksoleniowych, a szczególnie te, które związane są z ich reaktywnością zależną od kationu dioksoleniowego. Reaktywność kationu dioksoleniowego w stosunku do monomeru determinuje stałą szybkości inicjowania. W trakcie polimeryzacji z reguły nie występuje jednak najprostazy układ reagentów: inicjator-monomer. Najczęściej w tym samym układzie znajdują się jeszcze inne składniki, jak: polimer, rozpuszczalnik, zanieczyszczenia i dodatki wprowadzone celowo dla modyfikacji przebiegu procesu lub własności polimeru. Potencjalnym czynnikiem nukleofilowym zdolnym do reakcji z kationem dioksoleniowym jest również anion soli. O szybkości i wydajności procesów inicjowania i ewentualnych reakcji ubocznych, a w rezultacie o przebiegu i wyniku polimeryzacji kationowej, decyduje wiec reaktywność kationu dioksoleniowego w stosunku do różnych czynników nukeofilowych obecnych w polimeryzującej mieszaninie. Nie bez znaczenia dla praktycznego zaatosowania jest również reaktywność kationu dioksoleniowego w stosunku do czynników nukleofilowych, z którymi może się on zetknąć w trakcie otrzymywania i przechowywania soli. Można przewidzieć, że im mniejsza będzie reaktywność kationu dioksoleniowego, tym łatwiejsze będzie otrzymywenie, przechowywanie i stosowanie soli dioksoleniowych, a z drugiej strony tym wolniejsze beda wszelkie procesy inicjowania.

Jest rzeczą oczywistą, że budowa kationu dioksoleniowego – rodzaj podstawników, ich ilość i konfiguracja mogą mieć wpływ na własności elektrofilowe kationu i warunki przestrzenne wszelkich jego reakcji, a więc i na jego reaktywność. Ze względów nie tylko teoretycznych, ele i praktycznych wydawało się więc interesujące zbadanie zależności pomiędzy budową a reaktywnością kationów dioksolaniowych i wyjaśnienie, w jaki sposób zmiany w budowie kationu dioksoleniowego wpływają na jego reektywność.

-

#### 3.2. Przegląd literatury

Prowadzone przez kilkadziesiąt lat badania nad heterocyklicznymi jonami karbeniowymi pozwoliły nagromadzić znaczną ilość informacji dotyczących różnych własności soli dioksoleniowych. Ich znaczenie w chamii organicznej, a ostatnio również w chemii polimerów spowodowało nawet ukazanie się opracowań monograficznych [1, 2]. Ze względu na temat i cel niniejszej pracy wydaje się celowe omówienie jedynie niektórych aspektów badań dotyczących własności soli dioksoleniowych, a mianowicie budowy przestrzennej, własności elektrofilowych i reakcji chemicznych.

Budowa przestrzenna kationów dioksoleniowych i związane z tym warunki przestrzenne reakcji określone są przez ilość i wielkość podstawników, ich konfigurację i konformację pierścienia.

Konfigurację i stopień oraz rodzaj podstawienia pochodnych kationu dioksoleniowego determinuje budowa związków wyjściowych, najczęściej acetali. Konformację określono dotąd w sposób ścisły dla nielicznych tylko soli w stanie stałym, metodami spektroskopii rentgenowskiej [3-7]. Stwierdzono, że w nadchloranie 2-metylo- 3 i 2.4.4.5.5-pentametylo-1.3-diokaolan--2-yliowym [4] pierścień jest całkiem płaski, natomiast w dwucyklicznym nadchloranie 2-metylo-4,5-tetrametyleno-1,3-dioksolan-2-yliowym [5,6] pierścień jest skręcony do konformacji  ${}^{4}T_{5}$  z kątem dwuściennym O(1)-C(5)-C(4) -O(3) równym 25,9°. Wielkość i kształt pierścienia kationów dioksoleniowych sa różne od wielkości i kształtu pierścienie dioksolanu, ponadto długości wiązań zależą od podetewników. Wiązania C(4)-O(3) i C(5)-O(1) w kationach dioksoleniowych (1,47-1,52 nm) ulegają wydłużeniu w porównaniu z dioksolanem (0,142 nm), a wiązania C(2)-O(1) i C(2)-O(3) ulegają skróceniu. Wprowadzenie podstawników metylowych w położenie 4 i 5 powoduje wydłużenie wiązań C(4)-O(3), C(5)-O(1) i C(4)-C(5). Wiązanie C(2)-C(6) w 2MD<sup>+</sup>ClO okazało się nieco skrócone w stosunku do wartości oczekiwanej dla C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>). Wskazuje to, zdaniem autorów [3], na istnienie kationu dioksoleniowego częściowo w postaci protonowanej formy otwartej z wiązaniem podwójnym pomiędzy C(2) i C(6) jako granicznej struktury rezonansowej [8]. Konformacja kationów dioksoleniowych w roztworze nie musi być identyczna z konformacją w etanie stałym, jednak z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że również w roztworze pierścień dioksoleniowy będzie płaski lub skręcony symetrycznie w zależności od podstawników. Własności elektrofilowe są obok budowy przestrzennej drugim ważnym czynnikiem determinującym zdolność do reakcji kationów dioksoleniowych z reagentami nukleofilowymi, np. z monomeremi. Hart i Tomalia [9] oceniali rozkład ładunku dodatniego w pierścieniu dioksoleniowym porównując przesunięcia chemiczne protonów H(4,5) w szeregu 2-jednopodstawionych soli dioksoleniowych. Podobnie jak wcześniej Olah i Deno [10-12] założyli, że przesunięcie chemiczne protonów pierścienia powinno wskazywać względny stopień delokalizacji lub indukcyjnej neutrelizacji ładunku dodatniego przez podstawniki. Stwierdzili, że delokalizacja w największym stopniu zachodzi

w przypadku podstawnika cyklopropylowego, a następnie propenylowego i styrylowego. Zaobserwowali również ilościową korelację pomiędzy przesunięciem chemicznym protonów pierścienia dioksoleniowego a wartościami G w równaniu Hammeta w szeregu kationów 2-arylo-1,3-dioksolan-2-yliowych podstawionych w położeniu meta i para. Metoda oceny rozkładu ładunku dodatniego na podstawie przesunięć chemicznych w widmach protonowych ma dwa istotne ograniczenia: w kationach podstawionych w położeniu 2 nie ma protonu H(2), a ponadto przesunięcia chemiczne protonów w znacznym stopniu zależą od innych czynników. Analiza przesunięć w widmie <sup>1</sup>H-NMR pozwala więc jedynie porównywać orientacyjnie wielkość ładunku dodatniego, zwykle tylko na atomach C(4,5) w obrębie jednej grupy podobnych do sisbie związków. Porównanie przesunięć chemicznych pozwala też stwierdzić, że w każdym przypadku ładunek dodatni w kationach dioksoleniowych nie jest skupiony wyłącznie wokół etomu węgle C(2), ale częściowo zlokalizowany jest również na atomach wegla C(4,5).

Widma  $^{13}$ C-NMR pozwalają uzyskać informacje o rozkładzie ładunku na wszystkich atomach węgla w pierścieniu niezależnie od stopnia podstawienia, a więc niezależnie od obecności lub braku protonów. Przesunięcia w widmie  $^{13}$ C-NMR są zależne głównie od gęstości elektronowej i w niewielkim tylko stopniu zależę od innych czynników, jak anizotropia magnetyczna podstawników i stężenie. Olah [13] porównując przesunięcia chemiczne centralnych atomów węgle w szeregu jonów hydroksykerbeniowych oraz  $(CH_3)_3C^+$ z gęstościę elektronową obliczoną metodą Hückle stwierdził, że pomiędzy obydwiema wartościami istnieje dobra korelacja (współczynnik korelacji 0,9925) wyreżona równaniem:

 $\delta CS_2 = -306(1-q_r) + 160$ 

gdzie:

CCS2 - przesunięcie chemiczne względem CS2,

q\_ - gęstość elektronowa,

(1-q\_) - formalny ładunek dodatni.

Paulsen i Dammayer [3] zastosowali to równanie do obliczenia ładunku dodatniego na atomach węgla pierścienia i podstawników w kationach 2-metylo-(2MD<sup>+</sup>) i 2,4,4,5,5-pentametylo-1,3-dioksolan-2-yliowych (MTMD<sup>+</sup>). Atom węgla C(2) w kationach dioksoleniowych ma taki sam charakter jak centralne trójwiązalne atomy węgla w związkach, dla których Olah ustaliż przedstawioną wyżej korelację. Atomy węgla C(4,5) w podstawnikach meją już inny charakter, jednak wyniki obliczeń według równenia Olaha dla tych atomów mogę być, zdaniem Paulsena [3], wykorzystane dla szacunkowej oceny rozkładu ładunku. Porównanie wyników uzyskanych na podstawie widm <sup>13</sup>C-NMR z wynikami obliczeń według metody INDO [14] oraz uzyskanymi z widm ESCA potwierdziło możliwość zastosowania równania Olaha do obliczenia formal-

- 39 -

nego żadunku dodatniego w kationech 1,3-dioksolan-2-yliowych [3]. Podane przez Paulsena [3] wyniki świadczę, że żadunek dodatni zlokalizowany jest mniej więcej w pożowie na atomie węgla C(2), a pozostaża część rozdzielona jest pomiędzy atomy C(4) i C(5). Wprowadzenie czterech podatawników metylowych w pożożenie 4 i 5 powoduje zwiększenie żadunku dodatniego na atomach C(4,5) i zwiększa polaryzację więzań C(4)-O(3) i C(5)-O(1), co zgodne jest ze stwierdzonym rentgenograficznie wydłużeniem tych więzań. Wnioski wynikające z zastosowania równania Olaha potwierdziża również ocena żadunku dodatniego na podstawie porównania odpowiednich przesunięć chemicznych w widmie <sup>13</sup>C-NMR kationów dioksoleniowych i wyjściowych acetali.

Delokalizacja ładunku dodatniego w kationach dioksoleniowych znelazła swoje odbicie w ich ambidentnych własnościach w stosunku do czynników nukleofilowych. Atak czynnika nukleofilowego ne pierścień kationu dioksoleniowego może nestępić zarówno w pozycji 2, jak i 4 lub 5.



W wyniku szybkiej odwracalnej reakcji w następstwie ataku na pozycję 2 przy ainiaalnej reorgenizacji więzań tworzy się tzw. "produkt kinetyczny". W wyniku ataku na atom C(4,5) lub w następstwie przegrupowania produktu kinetycznego tworzy się ester, tzw. "produkt termodynamiczny" [1,15]. Ze względu na stabilizację rezonansowę jest on faworyzowany termodynamicznie, ale jego powstanie wymaga większej rekonstrukcji więzeń, energia aktywacji jest też większa i reakcja zachodzi wolniej niż tworzenie produktu kinetycznego.

Kierunek reakcji zależy od nukleofilowości czynnika atakującego, warunków reakcji i budowy kationu diokaoleniowego.

Zwiększenie nukleofilowości czynnika atakującego i obniżenie temperatury sprzyja tworzeniu się produktu kinetycznego. Ze wzrostem stabilności kationu prawdopodobieństwo tworzenia produktu kinetycznego maleje bardziej niż prawdopodobieństwo tworzenie produktu termodynamicznego.

W reakcji kationów diokaoleniowych z takimi czynnikami nukleofilowymi, jak: J, Br, Cl, Et<sub>3</sub>N [16], C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N [17], CH<sub>3</sub>CN [18], powstaje z reguły produkt estrowy w wyniku ataku na pozycję 4 1 5, np.:



Kation może zostać zastakowany również przez własny anion, co jest przyczynę rozkładu soli niepodstawionego kationu dioksoleniowego z tzw. niestabilnymi anionami, np. SbCl<sub>6</sub> [15, 19, 20].



Reakcja ta będęca przyczynę niskiej efektywności inicjowania polimeryzacji dioksolanu w obecności Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>SbCl<sup>-</sup><sub>6</sub> lub D<sup>+</sup>SbCl<sup>-</sup><sub>6</sub> okazała się reakcję odwracalnę [20].

W następstwie reakcji z silniejszymi czynnikami nukleofilowymi typu RO, ROH [16, 17], OH<sup>-</sup> [21], H<sub>2</sub>O [16, 17, 22] w rezultacie ataku na pozycję 2 powstaje odpowiedni produkt kinetyczny, który w przypadku reakcji z wodą lub alkoholami przekształca się następnie w odpowiedni ester [16, 17, 21, 22]. Stosunkowo dokładnie została zbadana reakcja z wodą. Według Mc Clellanda [22] przebiega ona dwustopniowo:

$$\frac{\mathbf{PhC}}{\mathbf{PhC}} \stackrel{\mathbf{O-CH}_2}{\underset{\mathbf{O-CH}_2}{|}} + \mathbf{H}_2 \mathbf{O} \stackrel{\mathbf{K}_2}{==} \stackrel{\mathbf{Ph}}{\underset{\mathbf{HO}}{=}} \stackrel{\mathbf{O-CH}_2}{\underset{\mathbf{O-CH}_2}{=}} + \mathbf{H}^{+} \stackrel{\mathbf{K}_3}{=} \stackrel{\mathbf{Ph}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{OH}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{OH}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{OH}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{OH}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{OH}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{OH}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{OH}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{CH}_2\mathbf{OH}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{OH}}{\underset{\mathbf{O}}{=}} \stackrel{\mathbf{COCH}_2\mathbf{OH$$

Reakcja katalizowana jest przez kwasy i zasady. Przy pH > 6 wolniejszy staje się pierwszy stap i on determinuje ogólnę szybkość reakcji, dlatego praktycznie nie obserwuje się produktu pośredniego. W środowisku kwaśnym drugi etap jest wolniejszy od pierwszego i powstaje znaczna ilość wodoroortoestru. Przy dużych stężeniach kwasu siarkowego (>80%) badane sole dioksoleniowe były trważe. Pomiary kinetyczne w roztworach kwasu siarkowego wykazały, że wprowadzenie czterech grup metylowych w położenie 4 i 5 ketionu dioksoleniowego 2 PhD<sup>+</sup> zmniejsze staże szybkości obydwu etapów hydrolizy o prawie dwe rzędy. Ogólne stała równowegi ( $K_2 x K_3$ ) zmniejsze się jeszcze bardziej i wynosi dla 2 PhD<sup>+</sup> i PhTMD<sup>+</sup> odpowiednio 1,47 x 10<sup>-</sup> i 8,55 x 10<sup>2</sup>. Zmianę szybkości pierwszego etapu, prowadzęcę w efekcie do przesunięcia równowegi w kierunku tworzenia kationu dioksoleniowego, McClelland tłumaczy powstawaniem naprężeń sterycznych w produkcie pośrednim po wprowadzeniu podetewników metylowych.

Osobnego omówienia wymagają opisane w literaturze nieliczne dotęd badania reakcji soli dioksoleniowych z sterami i liniowymi acetelami, które mogą być traktowane jako zwięzki modelowe ważnych polimerów typu polisterów i poliecetali. - 42 -

Reakcja niepodstawionego kationu diokaoleniowego z eteras etylowym [15] polega ne jego powolnym kationowaniu prowadzącym do powstania produktu estrowego (k = 9 x 10<sup>-4</sup> dm<sup>3</sup>/mol.s,  $CD_xNO_2$ , 25<sup>o</sup>C).

Reakcja kationu diokaoleniowego z liniowym acetalea – dimetoksymetanem, według tego samego autora [15], polege na powolnym ketionowaniu acetalu połączonym z utworzeniem estru i równoczesnej szybkiej reakcji odwracalnej prowadzącej do powstania 2-metoksy-1,3-dioksolanu i liniowego kationu alkoksykarbeniowego:



W badaniach reakcji sześciefluoroentymonianu 1,3-dioksolan-2-yliowego z dietokaymetenem [29] w ciekłya SO<sub>2</sub> stwierdzono za pomocą <sup>1</sup>H-NMR tworzenie dioksolanu i kationu dioatokaymetyliowego, a analiza GLC produktów reakcji, we wczeanya jej stadium, wykazała ponadto obecność 2-etoksy-1,3--dioksolanu, który powstaje prawdopodobnie równocześnie z kationem etokaymetyliowym. Obserwując zanik kationu dioksoleniowego ( $\mathcal{E}$ H(2) = 9,25 ppm) i tworzenie kationu dietoksymetyliowego ( $\mathcal{E}$ HĈ = 8,85 ppm) autorzy ci wyznaczyli stałą szybkości reakcji:



Zbliżone wartości  $k_{\pm p}$  otrzymano w wyniku badań kinetyki polimeryzacji diokeolanu [24]. Zdaniem autorów, produkt przejściowy tej reskcji może rozpadać się również do 2-etoksy-1,3-dioksolanu i kationu etoksymetyliowego, którego odpowiednik w warunkach polimeryzacji resguje berdzo szybko z dioksolenem inicjując polimeryzację. W związku z tym autorzy uważają, że ataża szybkości inicjowania polimeryzacji dioksolanu przez reskcję soli dioksoleniowej z już wytworzonym żańcuchem polidioksolanu jest co najmniej tak duża jak  $k_{\pm p}$ .

Reakcje kationów dioksolaniowych z cyklicznymi eterami i acetalami stanowią przedmiot zaintereacwania ze względu na ich znaczenie w inicjowaniu polimeryzacji tego typu monomerów.

Reakcja niepodatawionej moli dioksoleniowej z tetrahydrofuranea (THF) opisywana jest w literaturze jako prosta, zachodząca ilościowo reakcja ataku nukleofilowego cząsteczki monomeru na atom węgla C(4,5) w kationie dioksoleniowym z równoczesnym otwarciem pierścienie i utworzeniem mrówczenu [15, 25].



Tworzenia odpowiednich estrów obserwował również Yamashita [26] w trakcie badań nad inicjowaniem poliseryzacji THF w obecności aoli diokeoleniowych podstawionych w położeniu 2 (nadchloran 2-metylo- i 2,2'-oktametyleno-bis--1,3-dioksolen-2-yliowy).

Podobną reakcję kationowania z otwarcies pierścienie dioksoleniowego obserwował Yazashita w przypadku epichlorohydryny i nadchloranu 2-astylo--1,3-dioksolan-2-yliowego [27].

Reakcja niapodstawionych soli dioksoleniowych z dioksolanem, jak wykazeły badania modelowe, polega na kationowaniu dioksolanu z równoczemnym otwarciem pierścienia kationu [23]:



Kationowania cyklicznego acetalu – dioksolanu jest więc reakcją znacznie wolniejszą niż reakcja kationu dioksolanu  $\triangle H_{1M}^{\pm} = 97.5 \pm 12.6$  kJ/mol, (23,3 – 3 kcal/mol),  $\triangle S_{1M}^{\pm} = 39.8 \pm 29.3$  J/mol.K (9,5 – 7 cal/mol.K) są porównywalne z parametrami aktywacyjnymi kationowania acetonitrylu  $\triangle H^{\pm} = 83.7$  kJ/mol (20 kcal/mol),  $\triangle S^{\pm} \sim 0$  [18].

3.3. Budowa przestrzenna kationów diokaoleniowych. Wnioski z analizy widm <sup>1</sup>H-NMR

Jest rzeczą oczywistą, że budowa przestrzenna kationów dioksolsniowych powinna wpływać na ich reaktywność. Można oczekiwać, że warunki przestrzenne reakcji zależę od ilości i wielkości podstawników, ich konfiguracji i konformacji pierścienia. Ze wzrostem ilości podstawników oraz ich wielko-

- 45 -

ści dostęp czynnika nukleofilowego do pierścienia będzie coraz bardziej utrudniony. Konfiguracja podstawionych pochodnych dioksolanu określona jest przez budowę wyjściowego acetalu i może być łatwo ustalona na podstawie widm <sup>1</sup>H-NMR w tych przypadkach, kiedy dostępne sę widma obydwu stereoizomerów soli dioksoleniowych 2,4,5-trójpodstawionych. W tabeli 3.1 zestawiłem przesunięcia chemiczne ważniejszych sygnałów w widmach <sup>1</sup>H-NMR

#### Tabela 3.1

Przesunięcia	chemiczne	W W	idmach	H-NMR	sześciochloroantymonianów
	podstawior	ych	kation	ów diok	soleniowych

LP.	Kation	Izoner	Przesu	nięcia che ppm	miczne	
	(symbol)		H(4,5)	СН <sub>3</sub> (4,5)	CH <sub>3</sub> w R(2)	Uwagı
1	D <sup>+</sup>		5,7 5	1.	-	CD-NO- TMS
2	DMD+	trans	5,44	1,85	-	CD_C1_ HMDS
3	DMD+	cis	6,03	1,83	-	2 2
4	TMD <sup>+</sup>	-	-	1,90	-	CH, NO, TMS
5	MTMD <sup>+</sup>	-	-	1,83	2,87	5 2
6	PhTMD*	-	-	1,82	-	
7	2 MD+	-	5,45	-	2,95	CD, NO, TMS
8	2 ED <sup>+</sup>	-	5,42	-	1,39	5 2
9	2 IPrD <sup>+</sup>		5,42		1,57	-
10	2 PhD <sup>+</sup>	-	5,59	-		67
11	2 SD <sup>+</sup>	-	5,45	-	-	
12	t-MDMD <sup>+</sup>	trans	5,40	1,80	2,80	CD_NO_, HMDS
13	c-MDMD*	cis	6,01	1,70	2,90	CD_C1_, HMDS
14	t-EDMD <sup>+</sup>	trans	5,36	1,77	1,33	CH_NO, HMDS
15	C-EDMD*	cis	5,90	1,71	1,38	
16	t-IPrDMD*	trans	5,50	1,68	1,42	•
17	c~IPrDMD <sup>+</sup>	cis	5,90	1,68	1,42	1184 p
18	t-PhDMD <sup>+</sup>	trans	5,56	1,92	-	CD_C1_, HMDS
19	t-PhDMD <sup>+</sup>	trans	5,68	1,96	-	CD NO, TMS
20	c-PhDMD*	cis	6,11	1,78	-	CD NO, HMDS
21	c-PhDMD*	cis	6,18	1,84	-	CD3NO2, TMS
22	t-SDMD*	trans	5,28	1,72	-	CH3NO2, HMDS
23	c-SDMD*	CIS	5,98	1,76	-	CH3NO2, HMDS

soli dioksoleniowych używanych w pracy. Z przedstawionych danych wynika, że w widmach izomerów trans sygnał H(4,5) leży w wyższym polu, a sygnał  $CH_3(4,5)$  w niższym polu aniżeli w przypsdku odpowiedniego izomeru cis. Jest to następstwem przesłaniania przez grupy metylowe protonów lub grup metylowych w położeniu  $\infty$ -cis. Jak wynika z analizy modeli, przeszkody przestrzenne w izomerach trens są większe niż w izomerach cis, gdyż w izomerach trans obydwie strony pierścienia są częściowo blokowane przez podstawniki R(4,5). Przeszkody te są jeszcze większe w kationach typu  $RTMD^+$ , gdzie obydwie strony pierścienia są blokowane przez grupy metylowe. Zawada przestrzenna dla ataku na etom C(2) zależy również od wielkości podstawnika związanego z tym atomem i rośnie przy przejściu od grupy metylowej do izopropylowej.

Zdolność do reakcji powinna zależać również od stabilności kationu i od różnicy stabilności pomiedzy kationem i ewentualnym produktem reakcji. Okada [28], analizując zdolność do polimeryzacji różnych metylowych pochodnych dioksolanu, doszedł do wniosku, że zależy ona od niekorzystnych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w formie otwartej, tzn. w ewentualnym łańcuchu polimerowym, Według Okady oddziaływania typu gauche-gauche w formie otwartej pochodnych dioksolanu podstawionych pozycji 4,5 są tak duże, że prawie całkowicie kompensuja różnicę entalpii, wynikającą z likwidacji naprężeń i opozycji wiązań w monomerze. Przyjmując, że entalpia przemiany dicksolanu w postać otwartę (polimer) wynosi -17,6 kJ/mol (-4,2 kcal/mol), Okada obliczył, że dla 4-metylo-, cis-4,5-dimetylo-(c-DMD) i trans-4,5--dimetylo-1,3-dioksolanu (t-DMD) entalpia przemiany wynosi odpowiednio: -11.7. -10.5. -5.9 kJ/mol (-2.8. -2.5 i -1.4 kcal/mol). Stosując podane przez Okadę równanie, można obliczyć, że dla 4,4,5,5-tetra-metylo-1,3-dbokeolanu (TMD) entalpia przemiany powinna wynosić -3,3 kJ/mol (-0,8 kcal/ mol). Odpowiada to obserwowanej zdolności do polimeryzacji malejącej ze wzrostem stopnia podstawienia, przy czym t-DMD nie jest już zdolny do polimeryzacji. Wydaje się, że rozumowanie takie może być słuszne również dla tych reakcii kationów dioksoleniowych, które zachodza w sposób odwracalny z otwarciem pierścienia, aczkolwiek bezwzględne wartości 🛆 H moga być inne, gdyż nie me tu powtarzalnego oddziaływania pomiędzy merami. Tak więc można oczekiwać, że stopień podstawienia i izomeria kationów dioksoleniowych będą wpływać na położenie równowagi w sposób podobny, jak stopień podstawienia i konfiguracja podstawionych dioksolanów wpływają na ich zdolność do polimeryzacji.

Konformacja kationów dioksoleniowych nie była przedmiotem odrębnych badań, jednak analiza widm <sup>1</sup>H-NMR pozwala uzyskać pewne informacje dotyczące również i tego problemu. W widmach izomerów trans badanych soli 2,4,5--trójpodstawionych w przeciwieństwie do wyjściowych acetali obserwuje się wyłącznie jeden sygnał grup metylowych  $CH_3(4,5)$  i jeden sygnał protonów H(4,5). Oznacza to, że obydwie grupy metylowe są położone symetrycznie względem podstawnika R(2), co jest możliwe w sytuacji, kiedy pierścień kationu dioksoleniowego jest płaski lub skręcony symetrycznie. W widmach izomerów cis również obserwuje się pojedyncze sygnały grup  $CH_3(4,5)$  i protonów H(4,5), co pozwala wykluczyć konformację półkrzesłową ze znacznie odkształconym pierścieniem. Analiza modeli wykazuje, że majbardziej prawdopodobna jest konformacją, w której pierścienie kationów dioksoleniowych badanych soli są płaskie, a niewielkie ich odkaztałcenia nie zmieniają warunków przestrzennych reakcji.

Zawada przestrzenna i destabilizujące oddziaływania wewnętrzczęsteczkowe, zmieniające się wraz z budową, powinny zmienieć stałe szybkości, a w przypadku reakcji odwracalnych również stałe równowagi w następujący sposób:

# $D^+$ > c-DMD<sup>+</sup> > t-DMD<sup>+</sup> > TMD<sup>+</sup>

 $D^+ > 2RD^+ > c-RDMD^+ > t-RDMD^+ > RTMD^+$ 

#### 3.4. Rozkład ładunku dodatniego w kationach diokaolaniowych

Oceny rozkładu ładunku dodatniego dokonałem na podstawie przesunięć chemicznych w widmach  $^{1}$ H-NMR i  $^{13}$ C-NMR [29].

Na widmach <sup>1</sup>H-NMR soli podstawionych kationów dioksoleniowych (tabela 3.1) sygnały protonów H(2) przesunięte są o 4,5-5,0 ppm, a sygnały protonów H(4,5) o 1,6-2,0 ppm w kierunku niższego pola w stosunku do odpowiednich sygnałów ne widmach wyjściowych acetali (tabela 2.2 w poprzednim rozdziała). Tak znaczne przesunięcie spowodowane jest pojawieniem się ładunku dodatniego zarówno na C(2), jak i na C(4,5). Szereg przesunięć chemicznych protonów H(4,5) w izomerach trans 2,4,5-trójpodstawionych kationów dioksaleniowych z różnymi podstawnikami na C(2) jest podobny jak w pracach Harta i Tomali [9]: fenyl (5,56) > izopropyl (5,50) > metyl(5,40) > etyl (5,36) > styryl (5,28). Sugeruje to, że podstawnik styrylowy powoduje znaczną, a podstawnik fenylowy stosunkowo słabą delokalizację ładunku dodatniego. Ta metoda oceny rozkładu ładunku ma charakter wyłącznie orientacyjny za względu na znacznę zależność przesunięcia chemicznego protonów od innych czynników, np. anizotropii magnetycznej podstawników.

Dla uzyskania bardziej mierodajnych i pełniejszych informacji dotyczących rozkładu ładunku w wielopodstawionych kationach dioksoleniowych wykorzystałem przesunięcie chemiczne w widmach <sup>13</sup>C-NMR, zestawiona w tabeli 3.2. Na podstawie tych danych, korzystając z równania Olaha [13], obliczyłem wielkość formalnego ładunku dodatniego na atomach Ć(2) oraz C(4,5) i na niektórych atomach węgla w podstawnikach (tabela 3.3). Te ostatnie swoim charakterem różnię się jednak od trójwiązalnych atomów węgla w jonach karboksoniowych, dla których Olah opracował korelację i dlatego wyniki te mają jedynie charakter orientacyjny. Niezależnie ed tego, że wyniki obliczeń ze względu na uproszczeżia, jakimi obarczona jest metoda, nie muszą się pokrywać całkowicie z rzeczywistę wielkościę ładunku dodatniego, szczególnie w przypadku atomów C(4,5) i w pedstawnikach, porównanie przedatawionych w tabeli 3.3 danych liczbowych pozwala sformułować szereg wniosków dotyczących wpływu podstawników i ich konfiguracji na rozkład ładunku dodatniego w podstawionych katienach diokseleniowych.

	- Przes	unied	ia chemiczne	względem	TMS
ach	13C-NMR	soli	podstawionycl	h kationów	dioksoleniowych

Sól dioksole-	spatial and	Pozouezczelnik			
niowa	<b>C(</b> 2)	C(4,5)	CH3(4,5)	C(6)	KOZPUSZCZSINIK
*2MD+C10	191,8	75,3		14,5	CH3CN/CD3CN
×t-MDMD+C10	188,8	91,1	14,7	14,1	
×c-MDMD+C10-	187,6	87,8	11,2	14,1	-
×MTMD+C10	187,1	101,8	21,7	15,6	all and the second
t-EDMD*SbC1	194,65	94,59	17,60	24,26	CH3N02/CD3N02
C-EDMD*SbC1	194,01	91,08	14,14	24,14	
t-IPrDMD*SbCl	196,96	94,87	17,76	31,77	
C-IPrOMD*SbClz	196,21	91,30	14,15	31,53	-
t-PhDMD*SbC1	182,39	94,03	17,78		
c-PhDMD*SbCl	181,92	90,62	14,38	-	
t-SDMD*SbC1	182,05	92,68	17,76	(104,86)	
C-SDMD*SbC1	181,59	89,21	14,26	(104,78)	

× S według Paulsena [3].

w widm

Tabela 3.3

	Formalny 2	adunek dodi	atni (1-q <sub>r</sub> )	
w	podstawionych	kationach	dioksoleniowy	ch

		$(1 - q_r)$					
Lp.	Sól dioksoleniowa	C(2)	C(4,5)	CH3(4,5)	C(6)		
1	×2MD+C10	+0,52	+0,14	-	-0,06		
2	XXt-MDMT+C10	+0,51	+0,19	-D,05	-0,06		
3	XX C-MDMD+C10-	+0,51	+0,18	-0,07	-0,06		
4	*MTMD" ;10	+0,51	+0,23	-0,03	-0,05		
5	t-EDMD*SbC1_	+0,52	+0,20	-0,05	-0,03		
6	C-EDMD*SbC1	+0,52	+0,19	-0,06	-0,03		
7	t-IPrDMD*SbC1	+0,53	+0,20	-0,05	-0,01		
8	C-IPrDMD*SbC1	+0,53	+0,29	-0,06	-0,01		
9	t-PhDMD <sup>+</sup> SbC1	+0,48	+0,20	-0,05	-		
10	c-PhDMD*SbC1	+0,48	+0,18	-0,06	-		
11	t-SDMD*SbC1	+0,48	+0,19	-0,05	(+0,23)		
12	C-SDMD*SbC1	+0,48	+0,18	-0,06	(+0,23)		

\*Wartości pedane przez Peulsena [3].

XXWartości (1-q\_) obliczone na podstawie danych Paulsena [3].

Tabela 3.2

- Ładunak dodatni podzielony jest między atomy węgla C(2) i C(4,5), co potwierdza wcześniejsze wnioski wynikające z widm <sup>1</sup>H-NMR.
- Ładunek dodatni na atomie węgla C(2) zależy od rodzaju podstawnika z nim związanego. Podstawniki aromatyczne umożliwiające delokalizację żadunku poprzez efekt rezonansowy powodują zmniejszenie żadunku dodatniego na atomie węgla C(2). Wartości żadunku dodatniego na tym atomie w pochodnych alkilowych układają się w szeregu: IPrDMD<sup>+</sup> > EDMD<sup>+</sup> > MDMD<sup>+</sup>, który jest odwrócony w stosunku do szeregu oczekiwanego na podstawie porównania elektrodonorowych efektów indukcyjnych. To stwierdzenie wskazuje na efekt nadsprzężenia i jest zgodne z obserwacjami Olaha dotyczącymi acyklicznych jonów karbeniowych [13, 30]. Ładunek ten nie zależy od konfiguracji podstawników metylowych CH<sub>2</sub>(4,5).
- Ładunek dodatni na atomach węgla C(4,5) zależy wyraźnie od ilości i konfiguracji związanych z nimi podstawników metylowych. Wprowadzenie podstawników metylowych w położenie 4 i 5 zwiększa ładunek dodatni na atomach węgla C(4,5). W przypadku każdej pary stereoizomerów ładunek dodatni na C(4,5) jest większy w izomerach trans niż w odpowiednich izomerach cis. Biorąc pod uwagę stwierdzony przez Paulsena i Dammayera [3] fakt, że równocześnie ze zwiększeniem ładunku dodatniego na C(4,5) następuje wydłużenie i polaryzacja wiązań C(5)-O(1) i C(4)-O(3), można przypuszczać, że konfiguracja grup metylowych  $CH_3(4,5)$  wpływa nie tylko na wielkość ładunku dodatniego na C(4,5), ale również na geometrię pierścienia i własności istniejących w nim wiązań. Ładunek dodatni na atomach węgla C(4,5) zależy w niewielkim stopniu również od rodzaju podstawników na atomie C(2), przy czym w izomerach trans wielkość efektu wywoływanego przez poszczególne podstawniki można uszeregować podobnie jak na podstawnie widm <sup>1</sup>H-NMR.
- Ładunek formalny na atomach węgla podstawników ma niewielką wartość ujemną (wyłączając podstawnik styrylowy) i zależy od rodzaju podstawnika (w podstawniku R(2)) lub konfiguracji (atomy węgla CH<sub>3</sub>(4,5)).

Wpływ podstawników na własności elektrofilowe podstawionych kationów dioksoleniowych, wyrażone wielkością formalnego ładunku dodatniego na poezczególnych atomach węgla w pierścieniu, powinien znaleźć swoje odbicie w reaktywności tych kationów w stosunku do czynników nukleofilowych. Rodzaj podstawnika na atomie C(2) powinien więc wpływać na wszelkie reakcje ataku nukleofilowego na ten atom. Można przewidywać, że reaktywność 2-arylowych pochodnych kationu dioksoleniowego w procesach wiodących do utworzenia tzw. produktu kinetycznego będzie mniejsza niż reaktywność odpowiednich pochodnych alifatycznych. Liczba podstawników metylowych w pozycji 4 i 5 i ich konfiguracja wpływają na wielkość ładunku dodatniego na atomach węgla C(4,5), a tym samym na reaktywność podstawionych kationów dioksoleniowych w reakcjach ataku nukleofilowego na te atomy węgla, prowadzących do powstania tzw. produktów termodynamicznych. Zależność gęstości elektronowej od budowy powinna więc powodować, że reaktywność podstawionych kationów dioksolaniowych będzie się zmieniać w następujący sposób:

 $RTMD^+ > t-RDMD^+ > c-RDMD^+ > 2RD^+$  w przypadku ataku na C(4,5)

IPrDMD<sup>+</sup> > EDMD<sup>+</sup> > MDMD<sup>+</sup> > PhDMD<sup>+</sup> > SDMD<sup>+</sup> w przypadku ataku na C(2)

Reaktywność w obydwu typach reakcji zależy jednak nie tylko od gęstości elektronowej, ale i od czynników sterycznych. Porównanie reaktywności z rozkładem ładunku i budową przestrzenną może stanowić podstawę oceny względnego wpływu obydwu czynników – elektronowego i sterycznego na reaktywność kationu dioksoleniowego.

3.5. Wpływ budowy kationów dioksoleniowych na ich reaktywność

Wpływ budowy kationów dioksoleniowych na ich zachowanie się w reakcjach chemicznych ma znaczenie nie tylko teoretyczne, ale i praktyczne. Wynikła stęd potrzeba scharakteryzowania reaktywności kationów diokaoleniowych nie tylko w stosunku do dowolnie wybranego czynnika nukleofilowego, np. CH<sub>3</sub>CN i ich porównania z określonymi własnościami, ale i potrzeba zbadania reakcji, które mogę zachodzić w układach występujących w trakcie otrzymywania i stosowania soli dioksoleniowych jako inicjatorów polimeryzacji. Są to w pierwszym rzędzie reakcje z własnym anionem, z wodą, z monomerami i polimerami. Reakcja z dioksolanem ze względu najej znaczenie w procesie inicjowania omówiona zostanie w następnym rozdziałe dotyczącym polimeryzacji. Ambidentne własności kationów dioksoleniowych wymagały ustalenia w pierwszej kolejności, jake zachodzi reakcja i jaki produkt powstaje, a następnie określenie stałych szybkości i ewentualnie stałych równowagi.

#### Reakcia z acetonitrylem

Acetonitryl, jako modelowy związek nukleofilowy, wykorzystany został przez Kubisę [18] do ilościowego scharakteryzowania reaktywności niepodstawionego kationu dioksoleniowego. Dla porównania reaktywności badanych w ramach pracy podstawionych soli dioksoleniowych z niepodstawioną solą dioksoleniową wykonałem próby kationowania acetonitrylu przez niektóre 2,4,5-trójpodstawione i 2-jednopodstawione kationy dioksoleniowe z anionami  $AsF_c$  i  $SbCl_c$ .

nami AsF<sub>6</sub> i SbCl<sup>-</sup>. Obserwacja widm <sup>-1</sup>H-NMR mieszanin reakcyjnych  $(25^{\circ}C, CH_3NO_2, [RDMD^+A^-]_0$ lub  $[2RD^+A^-]_0 \sim [CH_3CN]_0 = 0.4-0.6 \text{ mol/dm}^3)$  w przypadku trójpodstawionych soli dioksoleniowych (IPrDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, PhDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup>) nie wykazała żadnych zmian w ciągu dwóch tygodni. Oznacza to, że reaktywność trójpodstawionych kationów dioksoleniowych w stosunku do CH<sub>3</sub>CN (jak również w stosunku do wła-

snego anionu) jaat tak maža, że kationowania praktycznie nie zachodzi. Na widmach <sup>1</sup>H-NMR układów reakcyjnych zawierających sola 2RD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> powoli zanikaja sygnažy kationu diokselemiowego i pojawisja się nowe sygnažy. Sinalet przy  $\delta = 2.6$  ppm przypisać można protonom metylowym kationowanej formy acetonitrylu. Sygnały protonów metylenowych w produkcie kationowania mogą aię pokrywać z sygnałem nitrometanu i dlatego nie są widoczne. Na widmie mieszaniny reakcyjnej 258 AsF - CH\_CN pojawiają się ponadto dwa dublety, których przesunięcia chemiczne i stałe sprzężenia odpowiadają protonom -CH=CH- w cynamonianie etylu, Przyjążem wiec, że produkty kationowania acetonitrylu przez 2-jednopodstawione kationy dioksoleniowa maja budowe estrowa, podobnie jak w przypadku niepodstawionego kationu dioksoleniowego. Na podstawie intensywności względnej sygnałów grup metylowych acetonitrylu i produktu jago kationowania oraz znanych steżeń poczatkowych obliczyłem ataże szybkości tał reakcji jak dla dwuczasteczkowej reskcji nieodwracalnej. Otrzymane warteści k x 10<sup>7</sup> dm<sup>3</sup>/mol.s w temperaturze 25°C wynosza odpowiednio:

- 50 -

IPrDMD AsF, IPrDMD SbCl, PhDMD AsF, SDMD AsF	0	
25D <sup>+</sup> AsF <sub>6</sub>	2,4	
2PhD <sup>+</sup> AsF <sub>6</sub> 1	13,2	
D <sup>+</sup> AsF <sub>6</sub> , D <sup>+</sup> SbF <sub>6</sub> 7	7500	[16]

Podstawiania kationu dioksoleniowego zmniejsze więc jego reaktywność w stosunku do acetonitrylu w sposób drastyczny. Można oczekiwać podobnej tendencji w zmianach reaktywności w stosunku da imnych czynników nukleofilowych, co jednak nie oznacza, że trójpodstawiena kationy diekaoleniowe muszą być całkowicie niereaktywne w stosunku do każdego czynnika nukleofilowego.

#### Reakcia z anionem

Anion, który zawaze towarzyszy kationowi dioksoleniowemu, w znacznym stopniu decyduje o trwałości i innych własnościach soli. Aniony AsF, SbF, SbF, Cl zeliczane są do stabilnych, aniony SbCl, BF, traktowane są jako niestabilne [15, 31, 32]. Jak dotąd zależność trwałości soli od budowy kationu dioksoleniowego nie budziła zeinteresowania, choć wydaje się rzeczą oczywistą, że zależność taka powinna mieć miejsce. Różnice trwałości soli różnych kationów można było obserwować w trakcie syntezy tych soli. Trudności syntezy rosły w miarę zaniejszania stopnia podstawiania, natomiast sole typu RTMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> nie wymegały stosowania atmosfery bezwodnej. Roztwory soli typu RTMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> oraz RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> w chlorku metylenu niezależnie od budowy nie wykezywały po kilku dniach żadnych zmian dostrzegalnych na widmach <sup>1</sup>H-NMR. Sole 4,5-dwupodatawionego kationu dioksoleniowego (DMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub>) w chlorku metylenu rozkładają się z umiarkewanę szybkościę i dlatego reakcję tę wykorzystano do scharakteryzowania wpływu konfigurecji na reaktywność podstawionych kationów diokseleniowych.

Rozkład soli cis i trans  $DMD^+SbCl_6^-$  bez jej wyodrębniania obserwowano jako zmiany w widmach <sup>1</sup>H-NMR roztworu  $Ph_3C^+SbCl_6^-$  i DMD w chlorku metylenu. W układzie takim zachodzą dwie reakcja:



W praktyce obaerwowano jedynie drugę reakcję, gdyż – jak wynika z wyznaczonych wcześniej wertości  $k_{\rm H}^-$  (p. 2.2) w stosowanych warunkach – 90% aoli powstaje po ok. 20-50 sekundach. Zaiany stężenia mrówczanu w stoswaku do poczętkowego stężenia soli trityliowej przedatawiona na wykresie (rys. 3.1), sę więc praktycznie ilustrację przebiegu reakcji kationu 4,5--dimetylo-1,3-diokaolan-2-yliowego z anionem aześciochloroantymonowym.



Rys. 3.1. Przebieg rozkładu DMD<sup>+</sup>SbCl<sup>-</sup><sub>6</sub> do odpowiedniego mrówczanu

Przebieg reakcji wskazuja, że podobnie jak w przypadku kationu 1,3-dioksolan-2-yliowego [20] jest to reakcja odwracalna. Na podstawie osiągniętego w czasie obserwacji granicznego stopnia przereagowania obliczono stałe równowagi otrzymując dla izomeru trans i cis wartości odpowiednio 1,7 i 4,4. Obliczono również stałe szybkości reakcji obydwu izomerów kationu 4,5-dimetylo-1,3-dioksolan-2-yliowego z anionem sześciochloroantymonowym otrzymując następujące wartości:

t-DMD<sup>+</sup>SbCl<sup>-</sup><sub>6</sub> k = 1,7 
$$\pm$$
 0,2 x 10<sup>-3</sup> dm<sup>3</sup>/mol.s  
c-DMD<sup>+</sup>SbCl<sup>-</sup><sub>6</sub> k = 3,3  $\pm$  0,5 x 10<sup>-3</sup> dm<sup>3</sup>/mol.s

- 52 -

Niezależnie od błędów, jakimi obciążone są te wyniki wskutek uproszczeń i błędów pomiaru, świadczą one o tym, że reaktywność podstawionych kationów dioksoleniowych w stosunku do anionu sześciochloroantymonowego zależy od ich budowy przestrzennej i że reaktywność izomerów cis jest większa niż reaktywność izomeru trans.

#### Reakcja z wodą

Woda jest istotnym w polimeryzacii ionowej zanieczyszczeniem, które może zarówno przyspieszać, jak i hamować, a nawet uniemożliwiać polimeryzację. Jej całkowite usunięcie jest zabiegiem trudnym i kosztownym, szczególnie w warunkach przemysłowych. Z teoretycznego, jak i praktycznego punktu widzenia w polimeryzacji ważne jest m.in., czy ślady wody obecne w układzie moga doprowadzić do całkowitej lub cześciowej przemiany inicjatora w postać nieaktywna w czasie potrzebnym do przeprowadzenia polimeryzacji. Cele i warunki badań hydrolizy soli dioksoleniowych opisanych dotąd w literaturze [16, 17, 22] były zupełnie różne od warunków polimeryzacji, więc ich wyniki nie są w pełni użyteczne do oceny odporności podstawionych soli dioksoleniowych na hydrolize w warunkach polimeryzacji. W ramach niniejszej pracy badania hydrolizy podstawionych soli dioksoleniowych prowadzono w rozpuszczalniku organicznym w warunkach modelowych. lecz bardziej zbliżonych do warunków polimeryzacji, mianowicie w nitrometanie, przy stężeniach 0,4-0,8 mol/dm<sup>3</sup>. Widma <sup>1</sup>H-NMR rejestrowane bezpośrednio po zmieszaniu i po upływie 24 h są praktycznie jednakowe. Na wszystkich widmach widoczne są sygnały soli, niektóre sygnały produktu i poszerzony singlet, który przypisać można wodzie pozostającej w stanie szybkiej wymiany z protonami kwasowymi i hydroksylowymi. Tak np. w widmie układu t-MDMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> - woda (rys. 3.2) oprócz sygnałów soli widoczne są nastepujace sygnaly:  $\delta = 1,16$  ppm (dublet, J = 6,7 Hz),  $\delta = 2,05$  ppm (singlet), 0 = 3,71-3,91 ppm (grupa bardzo słabych sygnałów) i 0 = 5,72 ppm (poszerzony singlet).

Przesunięcia chemiczne i kształt sygnałów pozwalają przypisać je odpowiednio grupom metylowym pochodzącym z 2,3-butanodiolu (a,b), grupie me-



tylowej pochodzącej z aldehydu octowego (c), protonom metinowym monooctanu 2,3-butanodiolu (d) oraz protonom wody, protonom grupy hydroksylowej (e) i protonom powstającego kwasu.



Przesunięcie chemiczne (c) zbliżone jest do przesunięcie chemicznego octanowej grupy metylowej w związkach modelowych:  $\delta = 2,01$  ppm w diacetoksybutanie i  $\delta = 1,98$  ppm w octanie izeprepylu. Produkt pośredni może mieć podebne przesunięcie chemiczne, ale kształt sygnału grup metylowych GH<sub>3</sub>(4,5) w takim przypadku powiniem być bardziej skomplikowany, podobnie jak te obserwewano w trójpodstawienych pochodnych dioksolanu [33-35]. Widme <sup>1</sup>H-NMR jest więc obrazem  $\beta$  -hydroksyestru (tzw. produktu termodynamicznego), ce potwierdze obserwacje McClellanda [22] dotyczące wpływu pH na przebieg hydrolizy. Brak zmian w widmie w czasie obserwacji świadczy, że układy takie bardzo szybko dochodzą do stanu równowagi.

Analiza widm innych układów reakcyjnych prowadzi do podobnych wnioaków. Na widmach układów zawierających SDMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> i PhDMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> grupy metylowe w benzosanach lub cynamonianach różnię się nieco między sobę przesunięciem chemicznym, co wynika z silniejszego oddziaływania podstawników aromatycznych. W przypadku hydrolizy PhTMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> obserwuje się jednak tylke jeden sygmał grup metylowych benzosanu przy  $\delta = 1,25$  ppm. Charakterystyczne przesunięcia chemiczne zestawiłem w tabeli 3,4.

Przesunięcia chemiczne sygnału grup OH,  $H_2O$ ,  $H^+$  zależą od stopnia przerdegowania, a ten z kolei zależy od budowy soli diokaoleniowej. W przypadku większege stepnia przerezgowania, a więc i większej ilości wytworzonege hipotetycznego kwazu HSbCl<sub>6</sub> sygnał ten występuje w niższym polu. Ne podstawie względnych intensywności odpowiednich sygnałów araz znanych stężeń początkowych możliwe było obliczenie stopnia przerezgowania seli i stałych równowegi reakcji hydrolizy, zestawionych w tabeli 3.5,

Z zastawienia wynika, że stopień przerezgowenia i stała równowegi hydrolizy zoli zależą w znacznym stopniu od budowy podstawionego kationu dioksoleniowego. Zależność ta jest podobna do obserwowanej w innych reakcjach. jak również w polimeryzacji [36]. Sole, które w innych reakcjach okazały się mniej reaktywne, w mniejszym stopniu ulegają przemianie, okazały się bardziej odporne na hydrolizę. Szczególnie duży wpływ na stałą równowagi hydrolizy wywiera stopień podstawienia kationu diokaoleniowego. Stała równowegi maleje bardzo znacznie ze wzrostem stopnie podetawienia, pochodna alifatyczne ulegają przemianie w większym stopniu niż aromatyczne, a izomery cie hydrolizują w większym stopniu niż izomery trans. Nawet przy równomolowym stosunku reagentów hydroliza jest tylko częściowa. Na podstawie uzyskanych wyników możne aędmić, że w warwnkash polimeryzacji Tabela 3.4

Przesunięcia chemiczne sygnałów grup metylowych CH<sub>3</sub>(4,5) oraz niektórych protonów podstawnika R(2) w trakcie hydrolizy soli dioksoleniowych w nitromatanie

		ć	5CH3 (4,5)	<i>а</i> R(2) <sub>рр</sub>		
Lp.	Symbol soli	sól	ester	<b>sól</b>	ester	
1	t-MDMD*SbC1	1,80	1,16	2,80 (CH <sub>3</sub> )	2,05 (CH3)	
2	C-MOMD*SbC1	1,73 <sup>×</sup>	1,15	2,86 <sup>×</sup> (CH <sub>3</sub> )	2,03 (CH <sub>3</sub> )	
3	t-IPrOMD*SbC1	1,68	1,16	1,42 (CH <sub>3</sub> )	1,19 (CH <sub>3</sub> )	
4	C-IPrOMD*SbC1	1,68	1,15	1,42 (CH <sub>3</sub> )	1,10 (CH <sub>3</sub> )	
5	t-PhOMD+SbC1	1,96 <sup>×</sup>	1,36 1 1,29		and a spectrum	
6	c-PhDMD*SbC1	1,84 <sup>×</sup>	1,36 1 1,33	a chesia bedra ber		
7	t-SDMD*SbC1	1,72	1,26 1 1,18	6,84 (=CHCOO)	6,52 (=CHCOO)	
8	C-SDMD*SbC1	1,76	1,23 1 1,18	6,86 (=CHCOO)	6,53 (=CHCOO)	
9	PhTMD <sup>+</sup> SbC1 <sub>6</sub>	1,99	1,25	a succession and	and a land	

\*Przesuniecie mierzone względem TMS, pozostała względem HMDS.

Tabela 3.5

5 ó 1	Stopień przere- egowania po 24 h %	к x 10 <sup>2</sup>	δ́н <sub>2</sub> 0 рр <b>м</b>
t-MDMD*SbC1	22,7	8,6	5,72
C-MOHD*SbC1	26,4	12,9	6,32
t-IPrOMD*SbC1	20,3	7,4	6,05
c-IPrDMD*SbC1	27,2	16,2	6,83
2 PhD*SbCl	59,3	167,5	7,87
t-PhDMD*SbC1	22,7	7,2	6,01
c-PhDMD <sup>+</sup> SbCl	23,0	8,4	6,56
PhTMD*SbC1	2,3	0,07	3,72
t-SDMD+SbC1_	12,5	2,1	4,00
C-SDMD*SbC1	14,7	3	4,88

Stopień przereagowania i stałe równowagi reakcji hydrelizy soli dioksoleniowych w nitrometanie w temperaturze pokojewe;

when employ haven't set apertation of the side of

- 54 -

inicjowanej trójpodstawionymi solami diokaoleniowymi ślady wody nie wpływają w istotny sposób na stężenie inicjatora.

# Reakcje z acyklicznymi acetalami i eterami

W polimeryzacji kationowej monomerów heterocyklicznych ośrodek aktywny może zastakować heterostom nie tylko w monomarze, ale i w żańcuchu już wytworzonego polimeru. Prawdopodobieństwo takiego ataku jest tym większe, im mniejsze jest różnice własności nukleofilowych pomiędzy heterostomem w monomerze i polimerze. Heterostom w polimerze o wystarczająco silnych własnościach nukleofilowych może zostać zastakowany przez inicjator. Prawdopodobieństwo takiej reakcji rośnie w przypadku, kiedy inicjowanie jest wolniejsze niż wzrost i w układzie reakcyjnym obok wytworzonego już polimeru istnieje niewykorzystany jeszcze inicjator [37]. Zmienia to i komplikuje mechanizm i kinetykę polimeryzacji. Z danych literaturowych wynika, że niepodstawione eole dioksoleniowe mogę reegować zarówno z liniowymi eterami [15], jak i z acetalami [23], które mogą być traktowane jako modele segmentów polieterów lub poliacetali.

Reakcję 2.4,5-trójpodstawionych soli dioksoleniowych z liniawymi acetalami badałem na przykładzie układów zawierających izomery trans lub cie MDMD<sup>+</sup>AsF<sup>-</sup> i dimetoksymetan w CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. Przez analogię do opisanej w literaturze reakcji kationu 1,3-dioksolan-2-yliowego z dietoksymetanem [23] można było oczakiwać przeniesienia jonu wodorkowego i utworzenie jonu dimetoksymetyliowego oraz odpowiednich izomerów MDMD. Po 48 godzinach od zmieszania reagentów na widmach <sup>1</sup>H-NMR nie stwierdziłem obecności acetalu MDMD. Nie zachodzi więc znana z literatury reakcja przeniesienia jonu wodorkowego od liniowego ecetalu do kationu dioksoleniowego. W przypadku innych soli trójpodstawionych również nie obserwowałem tworzenia się odpowiednich acetali. Na widmach pojawiaję się natomiast inne bardzo słabe sygnały, których nie udało się przypisać żadnym oczekiwanym produktom reakcji. Inteneywność tych eygnałów odpowiedająca kilku procentom przereagowania soli nie ulegała zmienie w czasie obserwacji.

2,4.5-trójpodstawione sole dioksoleniowe używene w pracy nie wykazały zdolności reegowania z eterem n-butylowym, traktowanym jako związek modelowy łańcucha politetrehydrofuranu. Widmo <sup>1</sup>H-NMR roztworu równomolowych ilości soli i eteru n-butylowego w nitrometanie nie wykazuje żadnych zmian. Można więc sądzić, że w polimeryzacji tetrahydrofuranu i prawdopodobnie innych cyklicznych eterów w obecności 2,4,5-trójpodetewionych soli dioksolaniowych inicjowanie polega wyłącznie na reakcji inicjatore z monomerem. Brak doatrzegalnej reaktywności trójpodstawionych kationów dioksoleniowych w stosunku do eteru n-butylowego staje się zrozumiały, jeśli weżmie się pod uwagę, że stak słabego czynnika nukleofilowego na pozycję 4,5 zachodzi bardzo wolno, nawet w przypadku niepodstawionego kationu dioksoleniowego [15]. Jak wynika z dokonanych w pracy obserwacji innych reakcji, podstawniki zmiejszaję reaktywność kationu dioksoleniowego.

#### Reakcja z cyklicznymi acetalami

Reakcję 2,4,5-trójpodstawionych soli dioksoleniowych z monomeremi oksacyklicznymi badałem na przykładzie najprostszego ecetalu, tzn. 1,3-dioksolanu w warunkach wykluczających jego polimeryzację, czyli poniżej stężenia równowagowego. Reakcja inicjatora z monomerem jest zwykle weżnym etapem inicjowania, dlatego też omówiona zostanie szczegółowo w następnym rozdziale dotyczącym polimeryzacji. Szybkość zaniku 2,4,5-trójpodstawionej soli dioksoleniowej w obecności dioksolanu okazała się zależna od budowy kationu. Niezależnie od budowy anionu izomery cia reagują z dioksolanem szybciej niż odpowiednie izomery trans, gdzie zawada przestrzenna jest większa. Pochodne alifatyczne reagują szybciej niż pochodne z podstawnikami aromatycznymi na C(2), które wskutek efektu rezonansowego powodują delokalizację ładunku dodatniego. Są to zależności podobne do obserwowanych w modelowych badaniach reakcji trójpodstawionych soli dioksoleniowych z tetrahydrofuranem [38].

#### 3.6. Wnioski

a. Wyniki badań budowy przestrzennej świadczą, że ne warunki przestrzenne reakcji kationów dioksoleniowych wpływają głównie stopień podstawienia, konfiguracja podstawników i ich własne wymagania przestrzenne, Zawada przestrzenna dla ataku nukleofilowego na kation dioksoleniowy, szczególnie w położenie 4 i 5, powinna wzrastać ze stopniem podstawienia, objętoście podstawników oraz powinna być większa w izomerach trans niż w odpowiednich izomerach eis. W sytuacji kiedy pierścień kationu dioksoleniowego jest płaski lub skręcony symetrycznie, niewielkie zmiany konformacji praktycznie nie powinny wpływać na zawadę przestrzennę. Na reaktywność kationów dioksoleniowych powinna również wpływać różnica niekorzystnych oddziaływań wewnątrzczęsteczkowych w kationach i w produktach reakcji, Przez analogię do polimeryzacji pochodnych dioksolanu można oczekiwać, że wartość - AH otwarcia pierścienia kationu dioksoleniowego będzie melała ze wzrostem podstewienie i mniejsza będzie w izomerach trans niż w odpowiednich izomerach cis. Łącznie czynniki steryczne powodują więc zmniejszenie reaktywności podstawionych kationów dioksoleniowych i zmniejszenie stełej równowagi reakcji odwracalnych w następującym szeregu:

 $D^+ > 2RD^+ > c-RDMD^+ > t-RDMD^+ > RTMD^+$ 

 $D^+ > c-DMD^+ > t-DMD^+ > TMD^+$ 

- 57 -

- b. Ilość, rodzaj i konfiguracja podstawników wpływają na rozkład ładunku dodatniego w kationach dioksoleniowych. Wielkość ładunku dodatniego na atomie C(2) zależy od rodzaju związanego z nim podstawnika, a wielkość ładunku na atomach C(4,5) zależy głównie od ilości i konfiguracji związanych z nimi grup metylowych. Przyjmując klasyczny dla kationów dioksoleniowych podział reakcji na atak nukleofilowy na atom C(2) i atak na C(4,5) oraz zakładając, że zwiększenie ładunku dodatniego ułatwia ten atak, można stwierdzić, że ze względu na czynniki elektronowe budowa kationu powinna zmieniać jego reaktywność w następujący aposób:
  - w przypadku reakcji z atakiem nukleofilowym na C(2)

IPrDMD +> EDHD +> MDHD +> PhDMD +> SDMD +

- w przypadku reakcji z atakiem nukleofilowym na C(4,5)

 $RTMD^+ > t-RDMD^+ > c-RDMD^+ > 2RD^+$ 

c. Wyniki badań reakcji soli kationów o różnej budowie pozwalają ustalić pewne zależności pomiędzy budową kationów a ich reaktywnością wyrażoną przez stałe szybkości, a w przypadku reakcji odwracalnych również przez stała równowagi.

Rozpatrując reakcje przebiegające z atakiem nukleofilowym na atom C(4) lub C(5) (reakcja z anionem SbCl, CH<sub>z</sub>CN) można stwierdzić, że reaktywność maleje ze wzrostam stopnia podstawienia i jest mniejsza w przypadku pochodnych aromatycznych niż pochodnych alifatycznych, mniejsza jest również w przypadku izomerów trans niż odpowiednich izomerów cis. Dla reakcji przebiegających z atakiem nukleofilowym na atom C(2) a następnie z przegrupowaniem i otwarciem pierścienia do formy estrowej (reakcja z wodą) stałe równowagi zmniejezają się ze stopniem podstawienia, mniejsze są dla pochodnych aromatycznych niż dla pochodnych alifatycznych oraz mniejsze dla izomerów trans niż dla izomerów cis. Te same czynniki, tzn. wzrost ilości podstawników metylowych na C(4,5), konfiguracja trans i wprowadzenie podstawników aromatycznych, powoduję również zmniejszenie stałych szybkości obydwu typów reakcji. W reakcji z dicksolanes, której sechenizs nie jest znany, budowe kationu dicksoleniowego wpływa na reaktywność w sposób podobny jak w innych reakcjach, tzn. stałe szybkości można uszeregoweć następująco:

# c-RDMD<sup>+</sup> > t-RDMD<sup>4</sup>

MDMD<sup>+</sup> > IPrDMD<sup>+</sup> > PhDMD<sup>+</sup> > SDMD<sup>+</sup>

W tym przypadku stałe równowagi i stała szybkości nie wykezują korelacji, jednak bardziej reaktywne pochodne alifatyczne w większym stopniu ulegają przemianie niż mniej reaktywne pochodne eromatyczne.

Porównanie stałych szybkości pozwala stwierdzić, ża wielkość ładunku dodatniego na stomach C(4,5) praktycznie nie wpływa na reaktywność kationów dioksoleniowych, która zależy od warunków przestrzennych wokół tych etomów i dlatego reaktywność maleje ze wzrostem stopnie podstawienia i przy zmianie konfiguracji z cis na trans. Reaktywność zależy natomiast od wielkości ładunku dodetniego ne stomie C(2), przy czym wzrost delokelizacji łedunku przy zmianie podetawnike elkilowego na fanylowy, e następnie styrylowy powoduje zmniejszenie reaktywności. Wprowadzenie podstawników w położenie 2, zerówno alifatycznych, jak i aromatycznych, powoduje zmniejszenie reaktywności kationów dioksoleniowych prewdopodobnie wskutek zawady przestrzennej. W reakcjach odwracalnych prowedzących do otwercie pierścienie dioksoleniowego i powstania produktów acyklicznych istnieje pawna korelacja pomiędzy stałymi szybkości i stałymi równowagi.

#### 3.7. Część doświadczalna

# 3.7.1. Rozpuszczalniki i reagenty

- Chlorek metylenu cz. (POCh Gliwice) oczyszczełem przez refinację stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w temperaturze wrzenia, przemywałem 5-procentowym roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wodą destylowaną, suszyłem MgSO<sub>4</sub> i destylowałem znad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
   Przed użyciem destylowełem chlorek metylenu w obiegu ciągłym znad CaH<sub>2</sub>.
   CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (VEB Berlin - Chemice) destylowałem znad CaH<sub>2</sub>.
- n-Hepten cz. CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (VEB Jenapharm, NRD) rafinowałem w temperaturze pokojowej mieszaniną H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (5:1), destylowałem znad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na kolumnie Vigreaux. Przed użyciem hepten destylowałem w obiegu ciągłym znad P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.
- Nitrometan cz. CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (Xenon Łódź) przemywałem wodą destylowaną, suszyłem MgSO<sub>4</sub> i destylowałem znad CaH<sub>2</sub> w atmosferze azotu pod zmniej~ szonym ciśnieniem, CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (VEB Berlin - Chemie, NRD) destylowałem znad CaH<sub>2</sub> bez przemywenie wodą. Nitrometan przechowywałem w atmosferze azotu w kolbie zeopatrzonej w kren trójdrożny.
- Benzen cz.d.a. C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (POCh Gliwice) destylowełem znad sodu.
- Sole trityliowe: Ph<sub>3</sub>CSbCl<sub>6</sub> (Fluke), Ph<sub>3</sub>CAsF<sub>6</sub> (Merck) i Ph<sub>3</sub>CSbF<sub>6</sub> (ICN Pharmaceuticals, USA) używałem w postaci handlowej.
- Acetonitryl do spektroskopii CH<sub>x</sub>CN (Merck) destylowałem znad CaH<sub>2</sub>.
- Dimetoksymetan cz. (Fluka) (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, przed użyciem destylowałem znad CaH<sub>2</sub>.
- Eter di-n-butylowy cz. (C\_Hg)\_0 (Reachim, ZSRR) destylowsłem znad CaH\_
- Dioksolan sposób oczyszczania opisano w p. 4.4.

- Sole dioksoleniowe otrzymywałem z soli trityliowych i odpowiednich acetali [39] w wyniku reakcji przeniesienia jonu wodorkowego. Do roztworu soli trityliowej w chlorku metylenu o stężeniu ok. i g/10 cm<sup>3</sup> w temperaturze pokojowej dodawałem acetal (nadmiar 20-50%) i pozostawiałem do zaniku charakterystycznej pomarańczowej barwy  $Ph_3C^*$ . Pozostajęce w roztworze sole dioksoleniowe wytrącałem heptanem, sączyłem, przemywałem heptanem i suszyłem pod próżnią. W razie potrzeby sól oczyszczałem przez rozpuszczanie w  $CH_2Cl_2$  i ponowne wytrącanie. Wszystkis operacje, z wyjętkiem tych, które zwięzane były z przygotowaniem soli typu RTMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> wykonywałem w atmosferze suszonego nad  $P_2O_5$  argonu lub azotu. Sole przechowywałem w eksykatorach nad bezwodnym Cacl<sub>2</sub>.

Wyniki analizy elementarnej i oznaczone temperatury topnienia soli trójpodstawionych przedstawia tabela 3.6.

Tabela 3.6

Temperatury	topnienia	1	wyniki	analizy ·	alementarnej
2,4,5-tro	jpodstawie	ony	ch soli	dioksol	aniowych

protes addapt			Analiza	elementa	rna		
S Ó 1	Izomsr	oznaczono		obliczono		t.t. (°C)	
		% C	% н	% C	%н		
MOMO <sup>+</sup> shc1 <sup>=</sup>	trans	16,48	2,44	16,03	2,47	142-144	
MUMD SOCI6	cis	16,10	2,59	16,03	2,47	111-117	
EDMD <sup>+</sup> SbC1_6	trans	17,84	2,85	18,13	2,83	117-119	
	cis	18,09	2,89	18,13	2,83	87-91	
IPrDMD*SbC1_6	trans	20,27	3,15	20,11	3,17	158-159	
	cis	19,96	3,25	20,11	3,17	148-150	
Phomo <sup>+</sup> SbC1	trans	26,04	2,56	25,82	2,57	167	
	cis	25,68	2,63	25,82	2,57	166-166,5	
SOMD*SbC1	trans	29,84	2,98	29,05	2,82	180-182	
	cis	28,74	2,92	29,05	2,82	169-170	

#### 3.7.2. Widma NMR

- Widma <sup>1</sup>H-NMR wykonywane były ne sparacie JEOL-INM-C-60H (60 MHz) lub ne eparacie VARIAN XL-100 (100 MHz). Jako wzorzec stosowełem wewnętrzny TMS lub HMDS.
- Widma <sup>13</sup>C-NMR rejestrowane były ne aparacie VARIAN CFT-20. Stężenie próbek w mieszaninie rozpuszczalników CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>/CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> wynosiło ok. 10%. Jako wzorzec wewnętrzny stosowałem TMS i CS<sub>2</sub>.

# 3.7.3. Obliczanie formelnego ładunku dodetniego

Wielkość (i-q<sub>r</sub>) obliczałem z przesunięć chemicznych odpowiednich sygnałów w widmach <sup>13</sup>C-NMR stosując równanie Olaha [13] lub jego przeksztełconą formę:

 $(1 - q_r) = \frac{\delta TMS - \delta_{CS_2}/TMS + 160}{306}$ 

gdzie:  $\delta_{\rm CS_2/TMS}$  oznacza przesunięcie sygnału  $\rm CS_2$  względem TMS. Dla układu  $\rm CH_3NO_2/CD_3NO_2$  zmierzona wartość  $\delta_{\rm CS_2/TMS}$  wynosiła 193,9 ppm, dla układu  $\rm CH_3CN/CD_3CN$  obliczyłem tę wartość z wielkości  $\delta_{\rm TMS}$  oraz (1-q<sub>r</sub>) podanych w pracy Paulsene [3].

# 3.7.4. Badanie przebiegu reakcji podetawionych kationów dioksoleniowych i obliczenie

#### Reakcja z acetonitrylem

Reakcję prowedziłem bazpośrednio w probówkach NMR w mitrometanie  $CH_3NO_2$ lub  $CD_3NO_2$  stosując w przybliżeniu równomolowe ilości reagentów o stężeniu ok. 0,4-0,8 mol/dm<sup>3</sup>. Stopień przereegowania obliczałem na podstawie intensywności względnej sygnałów grupy metylowej w  $CH_3CN$  ( $\delta = 2,01$  ppm) i w produkcie jego kationowania ( $\delta \sim 2,6$  ppm), a stałe szybkości obliczyłem jak dla reekcji nieodwracalnej  $A + B \longrightarrow C$  według wzoru:

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad lub \quad \frac{x}{a(a-x)} = kt \quad (dla \ a = b)$$

gdzie:

a, b - stężenie początkowe substratów,

- stężenie aktuelne produktu,

- czas.

#### Reekcja z anionem sześciochloroantymonowym

Reakcję prowadziłem w probówce NMR w temperaturze  $25^{\circ}$ C w roztworze  $CH_2Cl_2$ . Izomery soli DMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> otrzymałem w wyniku reakcji  $Ph_3C^+SbCl_6^-$  i DMD i obserwowałem ich rozkład bez wyodrębnienia z roztworu. Przy etosowanych atężeniach soli trityliowej i acetalu (ok. 0,2 i 1,5 mol/cm<sup>3</sup>) czas potrzebny na powstanie soli DMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> jest bardzo krótki w porównaniu z czasem rozpadu soli, wobec czego w obliczeniach przyjmowałem moment zmieszenie soli trityliowej i acetalu jako poczętek rozpadu soli DMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub>. Przyjąłem też, że etężenie poczętkowe soli DMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> równe jest wyjściowemu stężeniu eoli trityliowej. Postęp reakcji oceniałem porównując inteneywność względnę sygnału  $CH_3(4,5)_{DMD^+}$  oraz intensywność sygnału

protonów fenylowych. Stałe szybkości obliczyłem jak dla reakcji odwracalnej z nachylenia prostej będącej wykresem funkcji:

$$\frac{1}{Q} - \ln \frac{\alpha_{e} \left[ Ph_{3}C^{*}SbC1_{6}^{-} \right]_{Q} \left( \alpha_{e}^{-} - \alpha \right) + Q \right]}{\left( \alpha_{e}^{-} - \alpha \right) \left\{ \left[ Ph_{3}C^{*}SbC1_{6}^{-} \right]_{Q} + \alpha_{e}^{-} + Q \right\}} = \left( k - \frac{-k}{k} \right)$$

w której

$$Q = 2 \left[ Ph_3 C^* SbCl_6^- \right] \circ \frac{\sqrt{K}}{K - 1}$$
$$K = \frac{k}{-k} = \frac{\alpha c_8^2}{(1 - \alpha_8)^2}$$

gdzie:

K – stała równowagi,

k i <sup>-</sup>k - stała szybkości, t - czas.

ci a - stopień przeresgowania suli DMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> po czasie k i w stanie równowagi

$$\propto = \frac{\left[\text{HCOO}^{-}\right]}{\left[\text{Ph}_{3}\text{C}^{+}\text{SbCl}_{6}^{-}\right]_{0}} = \frac{\left[\text{Ph}_{3}\text{C}^{+}\text{SbCl}_{6}^{-}\right]_{0} - \left[\text{DMD}^{+}\right]}{\left[\text{Ph}_{3}\text{C}^{+}\text{SbCl}_{6}^{-}\right]_{0}}$$

#### Reakcja z woda

Reakcję prowadziłem w temperaturze pokojowej w probówkach NMR wprowadzając określoną ilość wody do roztworu soli w nitrometanie (0,4-0,8 mol/ dm<sup>3</sup>). Stosowałem ilości stechiometryczne lub niewielki nadmiar wody. Ilość soli i wody określałem wagowo. Stopień przereagowania w przypadku soli wielopodstawionych kationów dioksoleniowych obliczałem na podstawie stosunku względnych intensywności sygnałów grup metylowych powstającego estru (sygnały w wyższym polu) i łącznej intensywności grup metylowych estru oraz wyjściowego kationu. W przypadku hydrolizy soli  $2PhD^*SbCl_6^-$  stopień przereagowania obliczałem na podstawie zmiany intensywności sygnału protonów  $H(4,5)_{2PhD}^+$  w stosunku do łącznej intensywności sygnałów  $H_2O$  i protonów fenylowych soli oraz estru. Znająć stężenia początkowe i stopień przereagowania obliczyłem stałe równowagi według wzoru:

$$< = \frac{(a_0, \infty)_e^2}{a_0, (1-\infty), (b_0-a_0, \infty)}$$

gdzie:

a, b - stężenia początkowe soli oraz wedy,

🛸 — stopień przerezgowania soli w stanie równowagi.

3.8. Literatura vtowana

[1] Pittman C.U. Jr., McManus S.P., Larsen J.W., Chem. Rev., <u>72</u>, 357 (1972).

3 LOSSETTING , M RATER OF AVALUATION (AL)

- [2] Perst H., Xonium Ions in Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- [3] Paulsen H., Dammayer R., Bar., 109, 1837 (1976).
- [4] Paulsen H., Dammayer R., ibid., 106, 2324 (1973).
- [5] Paulsen H., Dammayer R., ibid. 109, 605 (1976).
- [6] Paulsen H., Pure Appl. Chem. 41, 69 (1975).
- [7] Paulsen H., Schnetpeltz E., Ches. Ber., 112, 3214 (1979).
- [8] Cassimatis D., Bounin J.P. Theophanides T., Can. J. Chem., <u>48</u>, 3869 (1972).
- [9] Hart H., Tomalia D.A., Tetrahedron Letters, 29. 5389 1 3393 (1966).
- [10] Olah G.A., J. Am. Chem. Soc. 86, 932 (1964).
- [11] Deno N.C., Richey M.G., Friedman N., Hodge J.D., Houser J.J., Pittman C.U., Jr., J. Am. Chem. Soc., <u>B5</u>, 2991 (1903).
- [12] Deno N.C., Bollinger J.M., Friedman N., Hafer K., Hodge J.D., Houser J.J., ibid., 85, 2998 (1963).
- [13] Olah G.A., White A.M., ibid., 90, 1884 (1968).
- [14] Pittman C.U., Jr., Patterson T.B., Kispert L.D., J. Org. Chem., <u>38</u>, 471 (1975).
- 15 Penczek S., Makromol. Chem., 175, 1217 (1974).
- [16] Meerwein H., Bodenbrenner K., Borner P., Kunert F., Wunderlich K. Justus Liebigs Ann. Chem., <u>632</u>, 38 (1960).
- [17] Leringer F.M., Galton S.A., J. Org. Chem., 32, 2630 (1967).
- [18] Kubisa P., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 25, 627 (1977).
- [19] Penczek S., Kubisa P., Makromol. Chem., 165, 121 (1973).
- [20] Kubisa P., Penczek S., ibid., 144, 169 (1971).
- [21] Dimroth K., Heinrich P., Schromm H., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 873 (1965).
- [22] McClelland R.A., Ahmed M., Bohonek J., Gedge S., Can. J. Chem., <u>37</u>. 1531 (1979).
- [23] Stolarczyk A., Kubisa P., Penczek S., J. Macromol. Sci.-Chem., <u>A11</u>, 2047 (1977).
- 24 Kubisa P., ibid., 2247 (1977)
- [25] Matyjaszewski K., Penczek S., J. Pol. Sci., Polymer Chem. Ed., <u>12</u>, 1905 (1974).
- [26] Yamashita Y., Hirota M., Matsui H., Hirac A., Nobutoki K., Polymer J., 2, 43 (1971).
- [27] Yamashita Y., Matsui H., Hattori G., Kozawa S., Hirota M., Makromol. Chem., <u>142</u>, 183 (1971).
- [28] Okada M., Mita K., Sumimoto H., Makromol. Chem., 176, 859 (1975).
- [29] Łukaszczyk J., Pol. J. Chem., 55. 2033 (1981).
- [30] Olah G.A., White A.M., J. Am. Chem. Soc., 91, 5801 (1969).
- [31] Kubise P., Polimery, 18, 15 (1973).
- [32] Smith B. .K., Dodd J.A., Instone A.T., Partridge D B., J. Pol. Sci., 35, 625 (1967).
- [33] Łukaszczyk J., Jedliński Z., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser.Sci. Chim. 22, 577 (1974).

. t

- 64 -

- [34] Łukaszczyk J., Gibas M., Jedliński Z., ibid., 22, 923 (1974).
- [35] Łukaszczyk J., Gibss M., Jedliński Z., ibid., 22, 1017 (1974).
- [36] Łukeszczyk J., Acta Polymerica, 35, 646 (1984).
- [37] Szwarc M., Makromol. Chem., 35A, 123 (1960).
- [38] Jedliński Z., Wolińska A., Łukaszczyk J., Macromolaculas, w druku.
- [39] Jedliński Z., Łuksazczyk J., Dudak J., Gibse M., Macromolscules, 9. 622 (1976).

- the second second
  - "That's room 15" that's reach the hits same fait
  - 10001 1000 12 Walt and 144 .2 W.A. Allow K.O. MAD [06]
    - and the second s
- same in a set rent the set of a set of the s
- and in the second state of the second second

4. TRÓJPODSTAWIONE SOLE DIOKSOLENIOWE JAKO INICJATORY POLIMERYZACJI CYKLICZNYCH ACETALI NA PRZYKŁADZIE DIOKSOLANU I DIOKSEPANU

#### 4.1. Przeglad literatury

2,4,5-trójpodatewione i inne podstawione sole dioksoleniowe badałam z myślą o ich ewentualnym wykorzystaniu do inicjowania polimeryzacji cyklicznych acetali i innych monomerów heterocyklicznych.

Z dostępnych informacji literaturowych wynika, że spośród soli dioksoleniowych jako inicjatory polimeryzacji wykorzystywano dotąd w innych ośrodkach naukowych jedynie sole niepodstawione lub podstawione wyłącznie w położeniu 2. Determinuje to zakres niniejszego przeglądu.

Polimeryzacją diokaolanu badano w obecności soli diokaolaniowych niepodstawionych, wprowadzonych do układu lub powstających w nim w wyniku szybkiej reakcji monomeru z solami trityliowymi [1-7]. Stwierdzono, że przebieg polimeryzacji w obecności soli trityliowej i w obecności odpowiedniej soli 1,3-diokaolaniowaj jest identyczny [2]. Na podatawie wyników badań polimeryzacji i badań modelowych zaproponowano złożony mechanizm inicjowania, zgodnie z którym pierwsze ośrodki aktywna polimeryzacji mają charakter jonów okaykarbeniowych i powstają w wyniku cyklu reakcji zapoczątkowanych kationowaniem dioksolanu:



Z chwilą pojawienia się w układzie liniowego acetalu (polimeru lub oligomeru), którego zasadowość jest zbliżona do dioksolanu, powstaje możliwość reakcji kationu dioksoleniowego z łańcuchem poliacetalowym i tworzenia jakiegoś produktu kinetycznego, np.:



Reskcja taka powinna być znacznie szybsza niż kationowanie monomeru prowadzące do powstania produktu termodynamicznego. Przebieg polimeryzacji występowanie okresu indukcji, a następnie przyspieszania, potwierdza taki właśnie mechanizm inicjowania. Okres indukcji nie występuje w przypadku polimeryzacji z dodatkiem liniowego aretalu, np. metylalu, jak również przy odpowiednio wysokich stężeniach inicjatora. Jest to prawidłowość obserwowana również przy innych inicjatorach, np. -

$$(C_2H_5)_30^+sbCl_6^-, (C_2H_5)_30^+BF_4^-, (C_2H_5)_20.BF_3$$

[8-10]. Wyniki badań kinetycznych polimeryzacji diokaolanu w obecności  $\mathsf{Ph}_3\mathsf{C}^+\mathsf{SbF}_6^-$ , z którego powsteje niepodstawiona sół diokaolaniowa, pozwoliży stwierdzić, że stała szybkości inicjowania przez reakcje z polimerem (k\_{1P} = 6  $\stackrel{+}{-}$  2 x 10<sup>-3</sup> da<sup>3</sup>/mol.s, 0°C,  $\mathsf{CH}_3\mathsf{NO}_2$ ) jest przynajmniej o dwa rzędy większa od stałej szybkości inicjowania przez reakcję z monomerem (k\_{1M} < 10<sup>-4</sup> da<sup>3</sup>/mol.e. 0°C,  $\mathsf{CH}_3\mathsf{NO}_2$ ) [7]. Podobne wyniki otrzymano również w badaniach modelowych [6].

Dalsze reakcje pierwotnego ośrodka aktywnego prowadzące do powetania polimeru, czyli mechanizm wzrostu i budowa ośrodka aktywnego, a nawet budowa polimeru, od dawna są przedmiotem licznych kontrowersji ze względu na możliwość równoczesnej egzystencji ośrodka aktywnego w postaci jonów karbeniowych lub oksoniowych o jóżnej budowie pozostających w stanie równowagi [11]:



Fragment zawierający tien może pochodzić zarówno z monomeru, jak i z polimeru, a poło enie równowagi może zależeć od warunków polimeryzacji. Temu zepewne nalaży przypisać, że różni badacze na podstawie własnych wyników zaproponowali pięć różnych rodzajów ośrodków aktywnych [2, 4, 12-19]. Ostatnie badanie [20-22] świadczą, że w polimeryzacji dioksolanu w procesie wzrostu łańcucha decydującą rolę odgrywa jon mekrooksoniowy, ponieważ jony oksoniowe, choć reagują wolniej niż jony karbeniowe, to jednak występują w przewadze.

Efektywność inicjowania i szybkość polimeryzacji dioksolanu, podobnie jak i innych monomerów zależy w dużej mierze od rodzaju anionu[3, 4, 23]. Jest to spowodowane różną reaktywnością poszczególnych anionów w stosunku do kationu, przy czym anion może resgować zarówno z kationem dioksoleniowym. jak i z ośrodkiem aktywnym typu jonu karbeniowego. Reakcji takich nie stwierdzono w przypadku tzw. stabilnych anionów SbF<sub>6</sub> 1 AsF<sub>6</sub>, natomiast w przypadku anionów niestabilnych, np.: SbCl<sub>6</sub>, obserwowano obydwa typy reakcji [1, 4, 23]. Ponad 95% niepodatawionej soli dioksoleniowej z anionem SbCl<sub>6</sub> fragmentuje do  $\beta$ -chloromrówczanu, zanim sól taka zdąży zainicjować polimeryzację dioksolenu [4, 23]. Tak duża nietrwałość w roztworze niepodatawionej soli dioksoleniowej z anionem SbCl<sub>6</sub> powoduje, że szybkość polimeryzacji dioksolenu w jej obecności jest o dwa rzędy mniejsza niż szybkość polimeryzacji w obecności soli z trwałymi anionami SbF lub AsF<sub>6</sub>. Zużywanie się inicjatora w reakcjach ubocznych powoduje też, że w przypadku D<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> polimeryzacja jest ułamkowego rzędu względem inicjatora, pomimo że w obecności D<sup>+</sup>SbF<sub>6</sub> lub D<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub> polimeryzacja jest pierwszego rzędu względem inicjatora [3].

Polimeryzację trioksanu w obecności soli dioksoleniowych badano jedynie wykorzystując sole trójpodstawione będące przedmiotem nimiejszej pracy [24-27] i stwierdzono, że inicjowanie polega na kationowaniu monomeru, a budowa kationu wpływa na przebieg polimeryzacji.

Niepodstawione lub 2-jednopodstawione sole dioksoleniows, w tym również sole, których ketiony zbudowane były z dwóch pierścieni 1,3-dioksoleniowych [28], wykorzystywane były do inicjowania polimeryzacji tetrahydrofuranu [29-34], oksepanu [35] oraz cyklicznych estrów kwasu fosforowego [36, 37]. Podobnie jak w przypadku polimeryzecji cyklicznych acetali dioksolenu i trioksanu, kationowanie monomeru połączone z otwarciem pierścienia dioksoleniowego i utworzeniem odpowiedniego estru uważa się za reakcję odpowiedzielną ze proces inicjowania.

#### 4.2. Omówienie wyników badań

Wyniki badań podstawionych soli dioksoleniowych przedstawione w poprzednim rozdziałe świadczę, że wprowedzenie podstawników zmniejeze reaktywność kationu dioksoleniowego, co z jednej etrony użatwia otrzymywanie, przechowywanie i stosowanie odpowiednich soli dioksoleniowych, a z drugiej etrony zmniejeze, jak można esdzić, ich aktywność w procesmch inicjowania polimeryzacji. Wżesności te można regulować w znacznym zakresie przez zaianę budowy kationu. Dla oceny i wyjaśnienia efektów tych zmian przeprowadziżem badania polimeryzacji wybranych cyklicznych acetali w obecności trójpodstawionych soli dioksoleniowych, badanie modelowe reakcji tych soli z dioksolanem oraz określiżem zawertość organicznego fragmentu tego typu inicjetorów w polimerach. Na podstawie wyników tych badań oraz innych obserwacji podjążem próbę wyjaśnienie mechanizmu inicjowanie polimeryzacji w obecności 2,4,5-trójpodetewionych eoli dioksoleniowych.

- 67 -

#### 4.2.1. Polimeryzacja

Trójpodstawione sola dioksoleniowe z różnymi anionami (AsF, SbF, SbCl, SF, PF, PF, PF, SbCl, SF, PF, PF, SbCl, SF, PF, SbCl, State and State and

#### Dioksolan

Niezależnie od informacji literaturowych dotyczących stabilności anionów wykonałem własne badanie nad wpływem rodzaju anionu na przebieg polimeryzacji. W pierwszej kolejności wykonałem serię polimeryzacji dioksolanu w obecności soli trityliowych z różnymi anionami (rys. 4.1).



Rys. 4.1. Wpływ rodzaju anionu soli trityliowsj na przebieg polimeryzacji dioksolanu (m<sub>0</sub> = 4,36 mol/dm<sup>3</sup>, i<sub>0</sub> = 1,18 x  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $25^{0}$ ,  $CH_2Cl_2$ )



Przebieg polimeryzacji w obecności soli trityliowych z anionami znanymi z literatury jako stabilne (AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>) jest wyraźnie szybszy mż przebieg polimeryzacji w obecności soli z pozostałymi anionami (SbCl<sub>6</sub>, PF<sub>7</sub>, BF<sup>-</sup>). Ze względu na etosunkowo wolny przebieg polimeryzacji inicjowanej solami trityliowymi z anionem PF<sub>6</sub> i BF<sup>-</sup> i ich skłonność do rozkładu w obecności śladów wilgoci z wydzieleniem fluorowodoru, do otrzymywania soli dioksoleniowych i badań polimeryzacji oprócz soli z anionami stabilnymi zastosowałem głównie sole z anionem sześciochloroantymonowym.

Przebieg polimeryzacji dioksolanu w obecności 2,4,5-trójpodstawionych soli dioksoleniowych z różnymi podstawnikami na C(2) przedstawiłem na rysunku 4,2.

Polimeryzacja w obecności pochodnych z podstawnikami alkilowymi na C(2) zachodzi znacznie szybciej niż w obecności pochodnych z podstawnikami aromatycznymi na C(2). Uzyskane wyniki pozwaleją uszeregować trójpodstawione sole diokeoleniowe z różnymi podstawnikami na C(2) według malejącej aktywności katalitycznej w następujący sposób:

# MDMD<sup>+</sup> > EDMD<sup>+</sup> ~ IPrDMD<sup>+</sup> > PhDMD<sup>+</sup> > SDMD<sup>+</sup>

Przebieg polimeryzecji w obecności eoli t-EDMD<sup>+</sup>SbCl<sup>-</sup><sub>6</sub> jest zbliżony do przebiegu polimeryzacji w obecności soli t-IPrDMD<sup>+</sup>SbCl<sup>-</sup><sub>6</sub>. Podobny szereg aktywności katalitycznej obserwuje się w przypadku odpowiednich izomerów cis (rys. 4.3).

Przebieg polimeryzecji dioksolenu w obecności sterecizomerycznych trójpodstawionych soli dioksoleniowych zależy również od konfiguracji tych soli, co na rys. 4.3 przedstawione zosteżo na przykładzie sześciochloroantymonianów 2-izopropylo- i 2-styrylo-4,5-dimetylo-1,3-dioksolan-2-yliowych. Polimeryzecja w obecności izomerów cis zachodzi szybciej niż w obecności odpowiednich izomerów trans.

Porównanie przebiegu polimeryzacji w obecności sześciochloroantymonianu 2-metylo-, cis i trans 2,4,5-trimetylo- i 2,4,4,5,5-pentametylo-1,3--diokeolan-2-yliowego pozwoliżo stwierdzić, że ze wzrostem stopnia podstawienia kationu dioksoleniowego maleje szybkość polimeryzacji inicjowanej solami dioksoleniowymi.

Budowa kationu soli dioksoleniowej stosowanej jako inicjator nie wpływa na budowę ośrodka aktywnego, od której zależeć może szybkość polimeryzacji. Przyczyny obserwowanych różnic szybkości polimeryzacji powinny więc tkwić już w samym procesie inicjowania. Szybkość polimeryzacji zależy m.in. od wydajności inicjowania, a kiedy inicjowanie jest procesem wolniejszym niż wzrost, również od szybkości inicjowenie. Przy bardzo wolnym inicjowaniu możliwe jest osięgnięcie konwersji grenicznej przy częściowym tylko zużyciu inicjatora i w takiej sytuacji stałe ezybkości inicjowania decyduje o wydajności inicjowania. Dla układów z powolnym inicjowaniem, szybkim wzrostem i bez zakończania ilość ośrodków aktywnych rośnie w czesie.



W świetle wyników opisanych wcześniej badań (p. 3.5) inicjowanie polimeryzacji dioksolanu przez trójpodstawione i inne podstawione sole dioksoleniowe powinno być wolniejsze niż inicjowanie w obecności niepodetawionych soli dioksoleniowych, a tym samym również znacznie wolniejsze od reakcji wzrostu łańcucha. Potwierdzają to wyniki obserwacji przebiegu polimeryzacji. W obecności trójpodstawionych soli dioksoleniowych RDMD<sup>+</sup>SbCl<sub>2</sub> polimeryzacja zachodzi wolniej niż w obecności Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub>, a ponieważ przebieg polimeryzacji w obecności soli trityliowej i w obecności powstajacej z niej soli dioksoleniowej niepodstawionej jest identyczny [2], oznacza to, że polimeryzacja inicjowana trójpodstawionymi solami dioksoleniowymi zachodzi wolniej niż w obecności soli niepodstawionych. Jest to skutek mniejszej szybkości i ewentualnie mniejszej wydajności inicjowania. W przypadku soli niepodstawionej D<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> wskutek szybkiego rozkładu wydajność inicjowania jest mała, rzędu 1-5% [1, 4, 5, 23]. Sole wielopodstawione są znacznie trwalsze, a więc obserwowany fakt, że polimeryzacja w obecności soli RDMD<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub> zachodzi wolniej niż w obecności Ph<sub>z</sub>C<sup>+</sup>SbCl<sub>5</sub>, świadczy, że szybkość procesów inicjowania z udziałem soli podstawionych jest znacznie mniejsza niż z udziałem soli niepodstawionych, a wiec iniciowanie jest procesem znacznie wolniejszym od wzrostu. Kaztałt krzywych na ogół nie wykazuje wyraźnego okresu indukcji, co jednak może wynikać zarówno ze stosunkowo wysokich stężeń inicjatora, jak i stosowanej techniki pomiarowej (NMR). Istotnie, przy mniejszym stężeniu inicjatora (rys. 4.5), jak i przy zastosowaniu techniki dylatometrycznej krzywe wykazuja wyraźny okres indukcji. Na wzrost stężenia ośrodków aktywnych w początkowym okresie polimeryzacji wskazuje również kształt krzywych przebiegu polimeryzacji przedstawionych w układzie półlogarytmicznym (rys. 4.4).

Powolne inicjowenie tłumaczy przejawiający się już na tym etapie wpływ budowy kationów podstawionych soli dioksoleniowych na przebieg inicjowanej nimi polimeryzacji dioksolanu.

Wpływ rodzaju podstawnika na atomie C(2) i konfiguracji grup metylowych CH<sub>3</sub>(4,5) w trójpodstawionych solach dioksoleniowych na przebieg polimeryzecji dioksolanu, podobny do opisanego wyżej na przykładzie sześciochloroantymonianów, obserwować można również dla soli z trwałymi anionami (rys. 4.5), aczkolwiek kształt krzywych jest inny. Stanowi to dodatkowe potwierdzenie, że obserwowane różnice szybkości polimeryzacji nie są spowodowane przez różnice szybkości lub stopnia rozkładu soli w warunkach polimeryzacji, lecz wynikają z różnic w szybkości powolnego inicjowania. Polimeryzacja w obecności podstawionych soli dioksoleniowych z trwałymi anionami zachodzi szybciej niż w obecności odpowiednich sześciochloroantymonianów (rys. 4.6), co jednek nie jest związane z procesem inicjowania





lecz z procesami zakończania łańcucha wskutek reakcji ardonu SbCl<sup>-</sup> zośrodkiem aktywnym. Różnica szybkości polimeryzacji nie jest jednak tek duża jak w przypadku niepodstawionych soli dioksoleniowych, gdzie własności anionu wpływają silnie nie tylko na reakcje zakończania, ale i na trwałość samego inicjatora.

Ośrodki aktywne polimeryzacji dioksolanu w obecności soli RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> z trwełymi anionami maję charakter długożyjący. co świadczy o braku lub niewielkim znaczeniu reakcji zakończania. Potwierdziły to obserwacje szybkości polimeryzacji inicjowanej mieszaniną polimeryzacyjną diokaolan – RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> po upływie 6-14 dni od momentu osięgnięcia stężenia równowagowego monomeru. W keżdym przypadku polimeryzacja zachodziła bez okreau indukcyjnego, a jej szybkość była niewiele mniejaza od szybkości polimeryzacji inicjowanej samą solą RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> o porównywalnym stężeniu.

Alaberta a martiness and a birl a state and a state and a state



Rys. 4.5. Wpływ rodzaju podstawnika R(2) na przebieg polimeryzacji dioksolanu w obecności soli RDMD<sup>+</sup>SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> (m<sub>0</sub> = 4.36 mol/dm<sup>3</sup>, i<sub>0</sub> = 5 x 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 25<sup>o</sup>C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)



Rys. 4.6. Wpływ anionu na przebieg polimeryzacji dioksolanu w obecności c-IPrDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> (m<sub>o</sub> = 4,36 mol/dm<sup>3</sup>, 1<sub>o</sub> = 1,18 x  $10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $25^{\circ}$ C,  $CH_2Cl_2$ )

#### Dioksepan

Polimeryzacja diokasepanu badana była tylko w ograniczonym zakresie, wyłącznie wobec soli z anionem SbCl<sup>6</sup>. Wpływ budowy podstawionej soli na przebieg polimeryzacji okazał się podobny jak w przypadku dioksolanu (rys. 4.7).



Rys. 4.7. Przebieg polimeryzacji dioksepanu w obecności trans i cis  $IPrDMD^+SbCl_5^-$  (m<sub>o</sub> = 3,26 mol/dm<sup>3</sup>, i<sub>o</sub> = 7,5 x 10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, 20<sup>o</sup>C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Różnice w przebiegu polimeryzacji pomiędzy pochodnymi alifatycznymi i aromatycznymi były mniejsze niż w polimeryzacji dioksolanu, a ponadto polimeryzacja w obecności  $Ph_3C^*SbCl_6$  i  $SbCl_5$  zachodziła z szybkością zbliżoną lub mniejszą niż w obecności soli dioksoleniowych z podstawnikami alifatycznymi. Najprawdopodobniej jest to spowodowane tym, że przeniesienie jonu wodorkowego od dioksepanu do kationu trifenylometyliowego i tym samym tworzenie odpowiedniej soli 1,3-dioksepan-2-yliowej zachodzi kilkakrotaie wolniej niż w przypadku dioksolanu [39, 40].

- 75 -

# 4.2.2. Reakcje modelowe trójpodstawionych soli dioksoleniowych z dioksolanem

Reakcje soli diokaoleniowych z diokaolanem przebiegały w warunkach wykluczających tworzenie się polimeru, tzn. poniżej stężenia równowagowego monomeru i przy atosunkowo wysokim stężeniu soli diokaoleniowej.

Przez analogię do opisanych w literaturze reakcji kationu 1,3-diokaolan-2-yliowego z dioksolanem [6] można było oczekiwać, że produktem reakcji trójpodstawionych kationów diokaoleniowych z dioksolanem będzie niepodstawiony kation dioksoleniowy i odpowiedni ester lub oligoester zakończony grupą metoksy. Opisane wcześniej zjawisko izomeryzacji (p. 2.4) sugerowało również możliwość reakcji przeniesienia jonu wodorkowego, czego rezultatem powinien być niepodstawiony kation dioksoleniowy i odpowiedni 2,4,5-trójpodstawiony dioksolan. Analiza widm <sup>1</sup>H-NMR różnych układów RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> - dioksolan nie wykazałe obecności spodziewanych produktów reakcji, na widmach mieszanim reakcyjnych pojawiaję się jednak nowa aygnały, których przesunięcia chemiczne zależę od rodzaju wyjściowej soli trójpodstawionej - od konfiguracji grup metylowych  $CH_3(4,5)$  i od rodzaju podstawnika R(2). Sugerowało to, że w badanych układach nie zachodzę reakcje znane z literatury, ale zachodzi całkiem inna reakcje, w literaturze dotąd nie opisana.

W przypadku każdej soli używanej do polimeryzacji analiza widm wykazaża tworzenie 4,5-dimetylo-1,5-dioksolanu o konfiguracji zgodnej z konfiguracją wyjściowej soli dioksoleniowej oraz tworzenie odpowiedniej soli podstawionej w położeniu 2, tzn. soli typu  $2RD^+A^-$ [41]. W układzie zachodzi więc reakcja, którę schematycznie można przedstawić następujęco:

Ilustrację tych prawidłowości mogą stanowić widma układów zawierających sól  $MDMD^+A^-$  i dioksolan (rys. 4.8 i 4.9).

W widmie układu t-MDMD<sup>+</sup>AsF<sup>-</sup><sub>6</sub> - dioksolan (rys. 4.8) oprócz sygnałów substratów obserwuje się sygnały, których kształt i przesunięcie chemiczne odpowiadają izomerowi trans 4.5-dimetylo-1.3-dioksolanu:  $\delta CH_3(4.5)_{DMD}$  = 1.21 ppm,  $\delta H(2)_{DMD}$  = 4.87 ppm,  $\delta H(4.5)_{DMD}$  = 3.44 ppm. Obok sygnału  $CH_3(2)_{MDMD}$ + pojawia się dodatkowy singlet, który można przypisać grupie metylowej soli podstawionej w położeniu 2:  $\delta CH_3(2)_{2MD}$ + = 2.95 ppm. Na szeroki multiplet protonów  $H(4.5)_{MDMD}$ + nakłada się ostry singlet, którzgo przesunięcie chemiczne odpowiada protonom metylenowym H(4.5) soli 2MD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> ( $\delta$  = 5.45 ppm).

W widmie układu c-MDMD<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub> - dioksolan (rys.4.9) poza sygnałami substratów znajdują się także sygnały:  $\delta = 1,09$  ppm,  $\delta = 4,00$  ppm,  $\delta = 4,67$ ppm i  $\delta = 4,97$  ppm odpowiadające protonom CH<sub>z</sub>(4.5), H(4.5) i H(2) pow-





thread a subjects the tight superior. In 1.47 see, if a did non, if

stającego izomeru cis DMD oraz sygnały  $\delta$  = 2,95 ppm oraz  $\delta$  = 5,45 ppm odpowiadające protonom H(4,5) i CH<sub>3</sub>(2) powstającej soli 2MD<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub>.

Sygnały charakterystyczne DMD i odpowiedniej soli  $2RD^+A^-$  obserwowałem również w przypadku pozostałych badanych soli, tzn. izomerów trans i cis EDMD<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub>. IPrDMD<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub>, PhDMD<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub> i SDMD<sup>+</sup>AsF<sub>6</sub>. Podobne widma otrzymałem w przypadku układów zawierających sole z anionami SbCl<sub>6</sub> lub SbF<sub>6</sub>. Intensywność sygnałów początkowe zmienia się, a po kilku godzinach (dla MDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup>) ustala się, co świadczy, że reakcja nie zachodzi ilościowo, ale dochodzi do pewnego stanu równowagi.

Dla stwiardzenia odwracalności reakcji przygotowałem mieszaniny reakcyjne zawierające izomery cis lub trans DMD oraz aole podstawione wyłącznie w położeniu 2. W każdym przypadku w widmach pojawiają się sygnały charakterystyczne dioksolanu i odpowiedniej soli 2,4,5-trójpodstawionej.

W widmach układów reakcyjnych zawierających MDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> 1 IPrDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> oprócz sygnałów substratów i produktów opisywanej reakcji pojawiają się również słabe sygnały, których kształt (singlet i dublet) oraz położenie ( $\delta = 2$ ppm i  $\delta = 1.1$  ppm) wskazuję na obecność odpowiednich form estrowych, tzn. octanów oraz izomaślanów. Widma układów zawierających pochodne styrylowe nie wykazuję obecności cynamonianów.

Widms roztworów soli wyjściowych w temperaturze pokojowej w nitrometanie nie wykazują zmian w czasie potrzebnym do obaerwacji badanej reakcji. W badanych układach można spodziewać się reakcji kationowania dioksolanu przez podstawione kationy dioksoleniowe. Znaczna stabilność wielopodstawionych kationów dioksolaniowych powoduje, że najbardziej prawdopodobna lest wiec reakcia 2-jednopodstawionych kationów z dioksolanem. W związku z tym w układach, których widma <sup>1</sup>H-NMR wykazywały obecność form estrowych, stężenia obliczałem na podstawie intensywności określonych sygnałów przy założeniu, że formy estrowe powstają wyłącznie z soli 2-jednopodstawionych, tzn. że na sygnały  $CH_3(4,5)_{DMD}$  nie nakładają się sygnały grup metylowych 2,3-butanodiolu w ugrupowaniu estrowym. W temperaturze 25°C reakcie z udziałem izomerów wszystkich soli dochodza do stanu, w którym stosunek iloczynu steżeń produktów reakcii do iloczynu steżeń substratów: 2RD<sup>+</sup> x DMD zachowuje wartość w przybliżeniu stałe w ciegu kilku ROMD X [D]

kolejnych pomiarów. Wartość tę przyjmowałem jako stałą równowagi.

W celu wyznaczenia parametrów termodynamicznych prowadziłem reakcje w temperaturach podwyższonych do  $\pm 50^{\circ}$ C. Duża energia aktywacji znanych dotąd reakcji kationowania połączonego z otwarciem pierścienia kationu diokaoleniowego [6, 42] sugeruje znaczne przyspieszenie prawdopodobnej reakcji następczej – kationowania diokaolanu przez kation 2RD<sup>+</sup>. Na widmach <sup>1</sup>H-NMR mieszanin reakcyjnych zawierających IPrDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> lub MDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> obserwuje się istotnie wzrost intensywności dubletu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH- lub singletu CH<sub>3</sub>- izomaślanu lub octanu, jaki może powstać w wyniku etwarcia pierścienia 2-izopropylo- albo 2-metylo-1,3-dioksolan-2-yliowego. Pomimo to reak-

cja trójpodstawionych soli dioksoleniowych z dioksolenem dochodzi do stanu, w którym K~ constans, z wyjątkiem reakcji pochodnych styrylowych w temperaturach podwyższonych, gdzie po dłuższym czasie następuje zanik sygnałów soli i dioksolanu. Z tego względu dla SDMD<sup>®</sup>A<sup>®</sup> nie wyznaczyłem parametrów termodynamicznych. Obliczone stałe równowagi i parametry termodynamiczne zebrałea w tabeli 4.1.

Tabele 4.1

Wartości stełej równowagi i parametrów termodynamicznych reakcji:

ĸ

Lo Romo+	ROMD <sup>+</sup> A <sup>-</sup>	× × 10 <sup>-2</sup>	Δ	н	ΔS		
		N A 10	kcal/mol	kJ/mol	cal/mol.K	J/mol.K	
1	t-MDMD*AsF	9-2,5	3,2+0,1	13,4-0,4	6-2,5	25-10	
2	t-MDMD <sup>+</sup> SbCl <sub>6</sub>	10-2,5	-			- I Course	
3	*2MD*SbC1	8,9-1	-	The last		res ellala	
4	C-MDMD+AsF6	7,5-1	1,8-0,3	7,5-1,2	1-0,9	4-3,8	
5	t-IPrDMD ASF	15-2	7,2-1,2	30-5	19-4	81-16	
6	C-IPrDMD AsF	9,5-2,5	2,9-0,7	12-3	5-3,8	21-16	
7	t-PhDMD+AsF6	3,4-0,2	10,8-0,2	45,2-0,8	31-6	130-25	
8	c-PhDMD+AsF	5,5-0,4	4,0-0,1	16,7-0,1	8-2,5	33-10	
9	t-SDMD AsF	3,6-0,8		_		-	
10	C-SDMD ASF	6,5-0,7	A STREET STREET			-	

\*Stała obliczona na podstawie stężeń w stanie równowagi reakcji odwrotnej: t-DMD + 2MD+SbCl<sub>6</sub>.

Stałe równowagi i parametry termodynamiczne zależą od rodzaju i konfiguracji podstawników. Bardziej trwałe i mniej reaktywne sole z podstawnikami aromatycznymi w mniejszym stopniu ulegają przemianie na 2RD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> niż sole z podstawnikami alifatycznymi. Różnice stałych równowagi są jednak stosunkowo małe. Podwyższenie temperatury powoduje przesunięcie równowagi w prawo.

Entalpia i entropia reakcji jest liczbowo większa dla izomerów trans niż dla odpowiednich izomerów cis oraz większa dla soli z podstawnikami aromatycznymi niż z podstawnikami alifatycznymi.

Stała szybkości reakcji kationów RDMD<sup>+</sup> z dioksolanem w temperaturze 25<sup>0</sup>C obliczałem jak dla reakcji odwracalnej bez reakcji następczych lub ubocznych. Jest to pewne uproszczenie, szczególnie w przypadku MDMD<sup>+</sup> i IPrDMD<sup>+</sup>, jednak w tej temperaturze ilość produktu reakcji następczej w momencie osiągnięcia stanu pseudorównowagi jest jeszcze stosunkowo niewielka, rzędu 10% ilości produktów reakcji odwracalnej. Obliczone stała szybkości zestawiłem w tebeli 4.2.

Wartości atałych ezybkości	reakcji:
RDMD*AsF_ + D 2 RD*A" + DMD	(CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> , 25 <sup>°</sup> C)

Contraction of the second second	k x 10 <sup>5</sup>	k x 10 <sup>9</sup>
RDMD	dm <sup>3</sup> /mol.s	dm <sup>3</sup> /mol.s
t-MDMD <sup>+</sup> AsF	5,7 ± 0,3	64 - 3
	8 <b>*</b> 3	101 - 37
t-IPrOMD AsF	4,3 - 1,4	29 - 9
C-IPROMD AsF	8,8 - 1,3	93 - 14
×c-IPrDMD+A+F	6,8 ± 0,9	65 - 9
t-PhDMD <sup>+</sup> AsF	0,7 = 0;2	21 - 6
c-PhDMD <sup>+</sup> AsF	1,8 ± 0,5	33 - 9
t-SDMO ABF	0,031 ± 0,004	0,9 - 0,1
C-SDMD ASF	0,11 ± 0,01	1,8 ± 0,2

\* CD\_C12.

Uzyskane wyniki świadczą, że w badanej reakcji izomery cie trójpodstawionych soli diokeoleniowych są bardziej reaktywne niż izomery trans, w których istnieje wieksza zawada przestrzenne. Pochodne aromatyczne reaguja znacznie wolniej niż pochodne alifatyczne, co wynika prawdopodobnie z różnic w rozkładzie ładunku dodatniego, który w pochodnych aromatycznych ulega delokelizacji wskutek efektu rezonansowego (p. 3.4). Wpływ budowy kationu na szybkość reakcji jest wiec podobny do wpływu na szybkość polimeryzecji inicjowanej solami tych kationów (p. 4.2.1). Stałe szybkości opisywanej reakcji (z wyjątkiem pochodnych etyrylowych) są wyraźnie większe od stałych azybkości kationowania dioksolanu [6] lub acetonitrylu [42] przez niepodstawiony kation dioksoleniowy, które wynoszą odpowiednio  $0.23 \times 10^{-3}$  orez 0.67 x  $10^{-3}$  dm<sup>3</sup>/mol.s. Stałe szybkości opisywanej reakcji w temperaturze 25°C se więc prawdopodobnie o kilka rzedów większe od stałej szybkości ewentualnej reakcji kationowania dioksolanu przez 2--iednopodstawione kationy 2RD<sup>+</sup>, a tym bardziej przez trójpodstawione kationy RDMD<sup>+</sup>, Znaczne różnice stałych szybkości pomiędzy opisywaną reakcję główną a przewidywanymi reakcjami następczymi pozwelają osięgnąć obserwowany stan pseudorównowagi wyrażający się tym, że obliczona stałe równowegi w trakcie kilku kolejnych pomiarów praktycznie nie zmiania się. Powolne reakcje kationów dioksoleniowych prowadzące do powstania tzw. produktów termodynamicznych, czyli estrowych, mają znaczną energię aktywacji w przeciwieństwie do szybkich reakcji odwracalnych prowadzących do powstania tzw. produktu kinetycznego, w którym pierścień dioksoleniowy zostale zachowany [6, 42, 43]. Wzrost temperatury może więc zmieniać stosunek stałych szybkości na niekorzyść reakcji głównej, wakutek czego w przy-

Tabela 4.2

padku SDMD<sup>+</sup> reakcja w temperaturach podwyższonych nie osiagneża stanu,

w którva K = const.

Wpływ rodzaju rozpuszczelnika na stałą szybkości jest niewielki, jak można było tego oczekiwać dla reakcji zwiazku jonowego z niejonowym.

Przebieg reakcji można wyjaśnić zakładając tworzenie kompleksu przestrzennego z rozproszonym ładunkiem dodatnim i rozluźnionymi wiązaniami acetalowymi, jak to proponowano dla reakcji kationu dioksoleniowego z dioksolanem [6], albo tworzenie produktu kinetycznego przeksztełconego następnie w pierścień 10-członowy.



Delokalizacja žadunku w kompleksie przestrzennym zgodnie z regułą Hughesa i Ingolda [44, 46] sugeruje zahamowanie reakcji w nitrometenie w porównaniu z chlorkiem metylenu. Wyniki pomierów stałej ezybkości są akuret odwrotne, dletego bardziej prawdopodobne wydaje się tworzenie pierścienia 10-członowego. Różnica stałych szybkości w obydwu rozpuszczalnikach jest jednak mała, a zależność stałej szybkości od rodzaju rozpuszczalnika jest problemem zbyt złożonym, by można było na tej podstawie jednoznacznie określić mechanizm reakcji.

#### 4.2.3. Mechanizm inicjowania

Dla zrozumienia, w jaki sposób budowa i związane z nią własności kationów dioksolaniowych wpływają na proces inicjowenia, a co za tym idzie - na przebieg polimeryzacji, niezbędne jest poznenie mechanizmu inicjowania. Na podstawie informacji litereturowych i własnych wcześniejszych bmdań można było przyjęć, że możliwe są następujące mechanizmy inicjowania polimeryzacji cyklicznych aceteli w obecności 2,4,5-trójpodstawionych soli dioksoleniowych:

1) przeniesienie jonu wodorkowego, inicjowanie przez nowo utworzony cykliczny jon karbeniowy



- 83 -

 rozpad soli w wyniku reekcji kationu z własnym anionam, inicjowanie przez produkty rozpadu



3) kationowania monomeru prowadzące do powstania produktu termodynamicznego, czyli estru



 4) kationowanie polimeru prowadzęce do powstania produktu kinetycznego, inicjowanie przez jon powetający w wyniku rozpadu tego produktu



Pierwsze dwa mechenizmy inicjowenia nie prowadzą do wbudowania w polimer organicznej części inicjatora. W związku z tym dla wyjaśnienia mechanizmu inicjowania prowadziłem równocześnie badania polimerów w celu określenia w nich zawartości organicznej części inicjatora oraz badania w warunkach modelowych, mające na celu ustalenie, czy w przypadku danego monomeru lub polimeru reakcje założone w powyższym schemecie rzeczywiście zachodzą. Badania modelowe opisałem wcześniej. Wyniki badań polimerów i badań modelowych oraz niektóre inne obserwacje wykorzystałem do sformułowania wniosków dotyczących mechanizmu inicjowania polimeryzacji obydwu monomerów.

entrance on any . Man whenever product suggest some on the second second

- 82 -

Do okraślania zawartości organicznej części inicjatora w polimerze wykorzystałem spektroskopie UV i polimery otrzysane w obecności soli diokaoleniowych z podstawnikiem aromatycznym, tzn. PhDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> 1 SDMD A. Wszystkie badane próbki polimerów wykazywały absorpcie w zakresie UV przy długościach fal odpowiedających substancjom wzorcowym, którymi były benzoesan etylu i cynemonian etylu (odpowiednio 234 i 278 mm, rys. 4.10 i 4.11). Świadczy to, że inicjetor przynejmniej częściewo wbudowuje się w polimer w postaci estrowej PhCOO- lub PhCH=CHCOO-. Korzystając z odpowiednich krzywych wzorcowych i molernych współczynników ekstynkcji obliczyłem zawartość iniciatora w polimerach. e z niej mase czesteczkowa przy założeniu, że każdy łańcuch zawiera jedna grupe końcowa pochodzącą z iniciatora. Dana te zestawiłem w tabeli 4.3 z masa czestaczkowa obliczona teoretycznie orez porównałam z mesa czasteczkowa rzeczywista oznaczona metodami fizykochemicznymi.

- 84 -

Obecność w polimerach chromoforów UV pochodzacych z iniciatora świedczy, że w procesie polimeryzacji dioksolanu w obecności trójpodstawionych soli dioksoleniowych zachodzi co najmniej jedne z reskcji opisanych dla niepodstawionych soli dioksoleniowych prowadzacych do wbudowania inicjatora w łańcuch polimeru, tzn, kationowanie monomeru i reakcja z łańcuchem poliacetalowym (reekcja 3 i 4 lub analogiczna).

Masa częsteczkowa obliczona z zawartości grup końcowych oznaczonych metodą UV jest znacznie wyższa od rzeczywistej. Dowodzi to,że tylko część grup końcowych w polimerze pochodzi od inicjatora, Może to wynikać z kilku przyczyn, np.:

- inicjowanie zachodzi częściowo według innego mechanizmu niż kationowanie monomeru lub ma miejsce reakcje z już istniejącym polimerem,
- w wyniku reakcji przeniesienie jonu wodorkowego lub fragmentecji łańcucha organiczny fragment iniciatora pozoataje w produktach małoczasteczkowych, które są usuwana z polimeru w trakcie jego oczyszczania,
- w układzie zachodzi przeniesienie łańcucha prowadzące do powatania łańcuchów nie zawierających inicjatora.

należy brać pod uwagę również pozostałe dwie przyczyny mniejszej miż oczekiwana zawartości inicjatora w polimerze.

Dalszych informacji o mechanizmie inicjowania dostarczyły badania modelowe, Widma <sup>1</sup>H-NMR ukłedów modelowych RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> - diokeolan nie wykazywały obecności acetalu RDMD, co pozwala wykluczyć reakcje 1, czyli przeniesienie jonu wodorkowego, jako mechenizm inicjowania, pomimo stwierdzenia wcześniej takiej reakcji w układzie RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> - RDMD,

Znaczna trwałość soli typu RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> w roztworze przemawia ze tym, że reakcja 2, a wiec iniciowanie przez produkt rozpadu soli, nie me istotnego znaczenia. Świadczy o tym również porównanie przebiegu polimeryzacji w



05

pod

sola

0,063

(q

"nol/dm

10-5

1 7,2

5,0

2,48;

2

o

Rys.

00

8

8

8

FREENUKCIO

S.

20

CO+polimer]

9

2

a

2

[nm] 260

0%

(mm) A

250



FKSLAUKCIO

- 86 -



Rys.

Wyniki bmdań polimerów dioksolanu<sup>X</sup>

Lp.	Inicjator	i <sub>o</sub> ×10 <sup>3</sup> mol/dm <sup>3</sup>	[プ]×10 <sup>-2</sup> (25 <sup>o</sup> c,cHcl <sub>3</sub> ) cm <sup>3</sup> /g	M <sub>n</sub> (obl.) ×10 <sup>-3</sup>	м <sub>n</sub> (uv) x10 <sup>-3</sup>	M <sub>V</sub> ×10 <sup>-3</sup>	M <sub>n</sub> (os) x10 <sup>-3</sup>
1	t-PhDMD*SbC1	3,03	0,440	66	78	9,7	5,8
2	c-PhDMD*SbC15	3,12	0,404	79	87	8,7	5,6
3	t-PhDMD*SbF	3,29	0,785	90	369	20,0	-
-4	c-PhDMD+SbF	2,76	0,612	122	259	14,6	-
5	C-SDMD*SbC1	3,13	0,208	60	375	3,8	3,2
6	t-SDMD*SbF	4,10	0,748	77	878	18,8	-
7	C-SDMD*SbF5	3,19	0,892	103	768	23,4	-
8	2 SD <sup>+</sup> AsF <sub>6</sub>	3,03	0,438	106	211	9,6	-

 $x_{m_0} = 5.0 \text{ mol/dm}^3, 0^{\circ}\text{C}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

 $\overline{M}_{n}(obl.)$  - mass częsteczkowa obliczona teoretycznie  $\overline{M}_{n}(UV)$ ,  $\overline{M}_{v}$ ,  $\overline{M}_{n}(OS)$  - mass częsteczkowa oznaczona metodą UV na podstawie zawartości grup końcowych, metodę wiekozymetryczną i osmometryczną.

obecności soli z różnymi anionami. Jeśli polimeryzacja miałaby być inicjowana przez SbCl<sub>s</sub>, powstający z niestabilnego anionu SbCl<sub>s</sub>, to w polimeryzacji inicjowanej solazi z trwałyni anionani powinienby występować okres indukcji, podobnie jak w homopolimeryzacji trioksanu inicjowanej solemi trityliowymi ze stabilnymi anionami. W rzeczywistości zmieniejąc anion SbCl $_6$  na AsF $_6$  lub SbF $_6$  obserwowsno jedynie zwiększenie ogólnej szybkości polimeryzecji dioksolanu. Obserwacje te nie pozwalają jednak wykluczyć takiego mechanizmu całkowicie.

Reakcja 3. czyli bezpośrednie kationowanie dioksolanu przez trójpodstawiony kation dioksoleniowy, jak wynika z badań opisanych w p. 3.5, prawdopodobnie nie zachodzi, gdyż podstawienie drastycznie zmniejsza reaktywność kationu diokeolaniowago, a ponadto w układzie RDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> - diokeolan tworzy sie bardziej reaktywna eól typu 2RD<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, która może kationować monomer inicjujęc tym samym polimeryzację. Najbardziej prawdopodobny mechanizm inicjowania możne więc przedstawić następująco:





Przyjęcie takiego mechanizmu inicjowania pozwala uzyskać zgodność pomiędzy wynikami badań modelowych i wynikami bmdań UV polimerów. Stała ezybkości pierwszej reakcji, jak opisano wcześniej, zeleży wyraźnie od rodzaju i konfigurecji podstawników w sposób podobny jak szybkość polimeryzacji. Można przewidywać, żegstała szybkości drugiego etapu inicjowania bedzie w podobny sposób zależeć od rodzaju podstawnika na C-2. Wpływ budowy kationu diokaolaniowego na stałe szybkości tych reekcji pozwele więc wyjeśnić wpływ budowy inicjatora na ogólną azybkość i przebieg polimeryzacji. Równowaga, a raczej peeudorównowaga pierwszej reakcji osięgane w warunkach modelowych pozwala przypuezczeć, że w temperaturze  $25^{\circ}C$  k<sub>4</sub>>> k<sub>1M</sub>, a to daje pewne wyobrażenie o wielkości stałych szybkości kationowanie dioksolanu przez 2-jednopodetawiony kation dioksolaniowy, mienowicie dla pochodnych alifatycznych  $k_{1M} \ll 7 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol.s.}$  a dla pochodnych aromatycznych  $k_{1M} \ll 1 \pm 0.8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{mol.s.}$  Przypuszczalnie wertości stałych aę mniejaza od odpowiedniej stałej dla niepodstawionego kationu diokaoleniowego, dla którego  $k_{iM} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol.s.} \times 25^{\circ}\text{C} \times \text{CD}_{T}\text{NO}_{\odot}$ [6].

Tworzenie soli 2RD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> zwiękeza prawdopodobieństwo inicjowania przez produkty rozpadu soli, analogicznie do reekcji 2, która jednak, jak wykazano wyżej, nie może mieć istotnego znaczenia.

Reekcja 4, czyli tworzenie produktu kinetycznego z udziałem łańcucha polimcetelu dla trójpodstawionych soli dioksoleniowych, nie zoeteła potwierdzona w badaniach modelowych. W układach reakcyjnych zawierających dimetoksymetan jako model segmentu łańcucha poliacetalowego nie obserwowałem tworzenia odpowiednich aceteli RDMD w wyniku reakcji przeniesienia jonu wodorkowego, która w przypadku niepodstawionej soli dioksoleniowej towarzyszyła powstawaniu jonu etoksykarbeniowego zdolnego do inicjowania polimeryzacji [6]. Brak produktów przeniesienia jonu wodorkowego nie wyklucza innych reakcji kationu dioksoleniowego z polimerem, prowedzących ewentualnie do powstania ośrodków aktywnych. Dotyczy to szczególnie powatającego w układzie bardziej reaktywnego kationu 2-jednopodstawionego. Jak wynika z badań modelowych, równowaga takich reakcji powinna być przesunięta silnie w lewo, czyli w kierunku soli dioksoleniowych.

W sumis wyniki bsdań nad mechanizmam inicjowania polimeryzacji diokeolanu w obecności 2,4,5-trójpodstawionych soli diokaoleniowych wykazują, że pierwszym etapem inicjowania jest tworzenie soli 2-jednopodstawionych, które następnie kationują monomer. Z chwilą pojawienia się w układzie łańcuchów poliacetalowych nowe centra aktywne tworzą się prawdopodobnie również w wyniku reakcji 2-jedno- i ewentuelnie 2,4,5-trójpodstawionych kationów diokaoleniowych z polimerem lub oligomerem, które to reakcje zachodzą szybciej niż kationowanie monomeru. Tworzenie z różną szybkościę dwóch rodzajów ośrodków aktywnych: pierwotnych, w wyniku powolnego kationowania monomeru i wtórnych, polimerycznych poprzez szybkie tworzenie jakiejś formy produktu kinetycznego, znajduje swoje odbicie w przebiegu polimeryzacji i zmniku okresu indukcyjnego w przypadku wykorzystenia do inicjowania żyjącego polimeru.

#### Mechanizm inicjowania polimeryzacji dioksepanu

Mechanizm inicjowania nie był przedmiotem systematycznych studiów, jednak badania próbek polimerów za pomocą spektroskopii UV wykazały, że 10-15% łańcuchów polidioksepanu zawiera chromofor UV pochodzący z inicjatora. Jest więc prawdopodobne, że proces inicjowania polimeryzacji dioksepanu przebiega podobnie jak w przypadku dioksolanu.

#### 4.3. Wnioaki

- a. 2,4,5-trójpodstawione i inne podstawione sole dioksoleniowe mogą być dogodnysi inicjatorami polimeryzacji cyklicznych acetali. Szybkość polimeryzacji inicjowanej podstawionymi solami dioksoleniowymi w zależności od monomeru jest większa lub mniejsza niż azybkość polimeryzecji inicjowanej konwencjonalnymi inicjatorami typu soli trifenylometyliowych.lub SbCl<sub>5</sub>. Może być ona przy zachowaniu stałych warunków zewnętrznych (stężenie, tempereture) regulowane w szerokim zakresie przez zmianę budowy ketionu dioksoleniowego.
- b. Aktywność katalityczna soli dioksoleniowych rozumiana jako ogólna szybkość polimeryzacji lub konwereje osiągana po upływie określonego czasu w danych warunkach maleje wraz ze wzrostam stopnie podstawienie i większe jest dle izomerów cis niż dle odpowiednich izomerów trana oraz większe dla pochodnych alifatycznych niż dle pochodnych aromatycznych.
- c. Szybkość polimeryzacji w obecności soli ze stabilnymi anionami jest większa niż w obecności odpowiednich sześciochloroantyzonianów. Różnica szybkości jest stosunkowo mała w porównaniu z solami niepodstawionego kationu dioksoleniowego. Wynika to z ograniczenia lub braku reakcji rozpadu soli trwałych wielopodstawionych kationów dioksoleniowych.
- d. Wydajność inicjowania solami trwałych podstawionych kationów dioksoleniowych, pomiao wysliminowania reakcji rozpadu, jest mała. Jest to spowodowane bardzo małą ezybkością inicjowania.
- e. W trakcia polimeryzacji następuje wbudowanie w polimer kationu dioksoleniowego lub jego części w postaci ugrupowania estrowego zawierającago podstawnik R(2) pochodzący z aldehydu. Ilość inicjatora wbudowanego w polimer w procesie inicjowania i wydajność inicjowania zależy od reaktywności kationu dioksoleniowego i rośnie ze wzrostem tej reaktywności.

- 89 -

f. Mechanizm inicjowania polimeryzacji cyklicznych acetali w obecności trójpodstawionych soli dioksoleniowych jest procesem bardziej złożonym niż mechanizm inicjowania w obecności soli niepodstawionych.

- 90 -

Ne podstawia wyników badań modelowych układów reakcyjnych oraz badań poliaerów i przebiegu polimeryzacji możne sądzić, że proces inicjowania polimeryzacji diokeolanu zaczyna się od reakcji trójpodstawionych soli dioksoleniowych  $RDMD^+A^-$  z dioksolanam, co prowadzi do powstenie bardziej reaktywnych jednopodstewionych soli dioksoleniowych  $2RD^+A^-$ . Te oetatnie, podobnie jak niepodstewione eole dioksoleniowe mogę kationoweć diokaolan tworzęc odpowiedni produkt termodynamiczny albo reagować z poli- lub oligoacetelem tworzęc odpowiednie produkty kinetyczne przekształcane następnie w ośrodki aktywne polimeryzacji. Przebieg pierwszego etapu inicjowania zależy od rodzaju podstawnika R(2) i konfiguracji podstawników  $CH_3(4.5)$ , natomiast drugi etap, w którym następuje wbudowanie w polimer fragmentu inicjatora zawierającego podstawnik R(2) zależy od rodzaju tego podstawnika. Tłumaczy to obaerwowany wpływ budowy podstawionych kationów dioksoleniowych ne aktywność katalitycznę ich soli.

# 4.4. Część doświadczalna

4.4.1. Rozpuszczalniki i monomery

 Chlorek metylenu i nitrometan - oczyszczałem w sposób opisany w punkcie 3.7.1.

- Dioksolan cz.  $C_3H_6O_2$  (Fluka) destylowałem znad sodu (t<sub>w</sub> = 76<sup>o</sup>C), a następnie umieszczałem w aparaturze do ciągłej destylecji w obiegu zamkniętym, gdzie jako środek suszący stosowałem stop Na/K.
- 1,3-dioksepan C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> otrzymażem w wyniku reakcji 1,4 butanodiolu z paraformaldehydem w obecności katalitycznych ilości kwasu p-toluenosulfonowego [46]. Produkt o temperaturze wrzenie 118-121<sup>O</sup>C destyloważem znad sodu.

# 4.4.2. Bedanie przebiegu polimeryzacji i otrzymywanie polimerów

#### Dioksolen

Polimeryzację obserwowałam metodą <sup>1</sup>H-NMR lub dylatometryczną. W pierszym przypadku reakcja przebiegała w temperaturze  $25^{\circ}$ C bezpośrednio w probówkach NMR osuszonych pod próżnią płomieniem palnika i przepłukanych rgonem lub w ampułkach zaopatrzonych w kran trójdrożny. Szybkość polimeryzacji określałem całkując wyrażnie rozdzielone sygnały protonów H(2) i (4.5) polimeru i monomeru ( $\delta$ H(2) = 4,7 i 4,8 ppm,  $\delta$ H(4,5) = 3,5 i 3,6 cmm). Stosując drugą metodę, dylatometry o pojemności ok. 2,5 cm<sup>3</sup> osuszopod próżnią płomieniem palnika, napełniałem przez kran trójdrożny, w przeciwprędzia suchego argonu, odmierzejąc strzykawką odpowiednie ilości monomeru, roztworu katalizatora i chlorku metylenu, po czym zatapiałem dylatometry pod próżnią. Pomiary wykonywałem w temperaturze 25°C. Zmiany poziomu słupa cieczy w kapilarze dylatometru mierzyłem katetometrem B-630 produkcji radzieckiej. Polimeryzecję kończyłem dodatkiem odpowiedniej ilości 0,2 n roztworu etanolanu sodu w etanolu i określałem końcową konwersję ne podstawie widm <sup>1</sup>H-NMR. Zmiany konwersji w czasie obliczałam na podstawie konwersji końcowej, całkowitej zmieny słupa cieczy i zmien wysokości słupa cieczy w kapilarze w czasie obserwacji.

Polimer do dalszych badań wyodrębniałem przez odparowanie pod próżnią lotnych składników mieszaniny reakcyjnej otrzymanej w wyniku polimeryzacji w ampułach szklanych zaopatrzonych w kran trójdrożny. Polimer suszyłem do stałej wagi, a następnie oczyszczałem wielokrotnie rozpuszczając go w THF i wytrącając eterem naftowym, co pozwala usunąć estry nie związane chemicznie z polimerem [47].

#### Dioksapan

Polimeryzacja następowała w chlorku metylenu w temperaturze  $20^{\circ}$ C, w atmosferze argonu w ampułkach szklanych zaopatrzonych w krany trójdrożne. Konwersję określałem na podstawia widm <sup>1</sup>H-NMR porównując intensywność względną sygnałów protonów sąsiadujących z tlenem CH<sub>2</sub>(4,7) polimeru i monomeru ( $\delta = 3,52$  i 3,62 ppm). Polimeryzację kończyłem trietylosminą, a polimer wytrącałem oziębionym metanolem. Oczyszczałem go przez wielokrotne rozpuszczanie w chloroformie i wytrącanie metanolem, a następnie suszenie pod próżnia.

4.4.3. Reakcja modelowe soli dioksoleniowych z dioksolanem

Reakcję prowadziłam w atmosferze azotu lub argonu w zatopionych ampułkach NMR. Do mieszaniny reakcyjnej wprowadzałam benzen w ilości 0,01 cm<sup>3</sup> jako wzorzec wewnętrzny do obliczania stężeń ( $\delta = 7,36$  ppm). Stosowałam w przybliżeniu równomolowe ilości soli dioksoleniowej i dioksolenu oraz stężenia 0,4-0,8 mol/dm<sup>3</sup>. Każde widmo całkowane było 3-5 razy.

Stężenia początkowe substratów i benzenu obliczałem z ich ilości oraz objętości probki określonej na podstawie wysokości słupa cieczy w probówce NMR i odpowiedniej krzywej kalibracyjnej.

Stężania aktualne określałem na podstawie intensywności odpowiednich sygnałów reagentów, sygnału benzenu i jego stężenia. Wielkości obliczone z różnych sygnałów tego samego związku uśredniałem.

Stężenia soli  $RDMD^+A^-$  obliczałem na podstawie intensywności sygnałów  $CH_3(4,5)_{RDMD}^+$ , a w przypadku izomerów cis również ne podstawie intensywności sygnałów  $H(4,5)_{RDMD}^+$  wykorzystując następujące zależności:

- 91 -

$$EDMD^{+}A^{-} = \frac{CH_{3}(4,5)_{RDMD^{+}}}{B} \times [B]$$

$$EDMD^{+}A^{-} = \frac{3H(4,5)_{RDMD^{+}}}{B} \times [B]$$

gdzie: CH<sub>3</sub>(4,5), H(4,5), B oznaczają względne intensywności odpowied~ nich sygnałów, [B] – stężenie benzenu w próbce.

Stężenie dioksolanu (D) obliczałem na podstawie intensywności obydwu singletów protonów H(4,5) i H(2) występujących przy  $\delta$  = 3,80 ppm i  $\delta$  = 4,77 ppm.

$$[D] = \frac{3H(4,5)_{D}}{2B} \times [B]$$
$$[D] = \frac{3H(2)_{D}}{B} \times [B]$$

Stężenie 4,5-dimetylo-1,3-dioksolanu (DMD) obliczałem na podstawie intensywności sygnałów grup metylowych  $CH_3(4,5)$  występujących przy  $\delta$  =1,2 ppm (trans) lub przy  $\delta$  = 1,09 ppm (cis).

$$[DMD] = \frac{CH_3(4,5)_{DMD}}{B} \times [B]$$

Sposób obliczania wymageł modyfikacji w przypadku pochodnych izopropylowych, gdzie sygnał  $CH_3(4,5)_{DMD}$  nakłada się częściowo (izomer-trans) lub całkowicie (izomer-cis) na sygnał  $CH_3(R)$  grupy izopropylowej tworzącego się w reakcji następczej izomaślanu ( $\delta = 1,1$  ppm). W tym przypadku od zmierzonej intensywności sygnału  $CH_3(4,5)_{DMD}$  odejmowałem intensywność jednego (trans) lub obydwu pików (cis)  $CH_3(R)$  grupy izopropylowej izomaślanu. W przypadku izomeru trans ilość izomaślanu oceniałem na podstawie jednego widocznego piku  $CH_3(R)$ , natomiast w mieszaninie zawierającej izomer cis zawartość estru i odpowiadającą jej intensywność dubletu  $CH_3(R)$  obliczałem zakładając, że ester powstaje w wyniku przemiany 2 IPrD<sup>+</sup>A<sup>-</sup>, czyli [2 IPrD<sup>+</sup>A<sup>-</sup>] + [IPrCOO-] = [DMD]. Prowadzi to do zależności:

$$[DMD] = \frac{1}{2} \left\{ \frac{[B]}{B} \times (CH_3(4,5)_{DMD} + CH_3(R)_{IPrCOO}) + [2 IPrD^+] \right\}$$

gdzie: (CH<sub>3</sub>(4,5)<sub>DMD</sub> + CH<sub>3</sub>(R)<sub>IPrCOO</sub>) - intensywność względna sygnału łącznego grup metylowych DMD oraz izomaślanu.

Stężenia soli 2-jednopodstawionej  $(2RD^+A^-)$  obliczałem na podstawie intensywności sygnału H(4,5) $_{2RD}^+$ . W układach zawierających izomerycis stosowałem wzór:

$$\left[2RD^{+}A^{-}\right] = \frac{3H(4,5)_{2RD^{+}}}{2B} \times \left[B\right]$$

Na widmach układów zawierających izomery trans sygnały  $H(4,5)_{2RD}^+$  i  $H(4,5)_{RDMD}$  nakładają się, dlatego mierzyłem łączną intensywnośc tych sygnałów i odliczałem intensywność sygnału soli trójpodstawionej obliczoną na podstawie sygnału  $CH_3(4,5)_{RDMD}^+$ . Prowadzi to do następującego wzo-ru:

$$\left[2RD^{+}A^{-}\right] = \frac{3H(4,5)_{2RD^{+},RDMD^{+}} - CH_{3}(4,5)_{RDMD^{+}}}{2.8} \times [B]$$

Do obliczenia stałych szybkości reakcji stężenia wyliczone z poszczególnych całek uśredniałem. Stałe równowagi wyliczałem oddzielnie dla każdej całki i uśredniałem. Do obliczenia parametrów termodynamicznych wykorzystałem nieuśrednione wartości K wyliczone z wszystkich krzywych całkowych.

Stałe równowagi obliczałem według wzoru  $K = \frac{[DMD] \times [2RD^+]}{[RDMD^+] \times [D]}$  dla każdego widma i jako stałą równowagi przyjmowałem uśrednioną wartość z ostatnich widm, kiedy K ~ const.

Parametry termodynamiczne obliczałem na podstawie stałych równowagi wyznaczonych w temperaturach 25–50<sup>0</sup>C korzystając z zależności:

$$\Delta G = -RTlnK$$
 1  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 

Stałe szybkości obliczałem jak dla reakcji odwracalnej

$$A + B = C + D$$

z nachylenia prostej będącej wykresem funkcji:

$$\frac{1}{Q} \ln \frac{(a_0 - a_8) \cdot (a_1 - a_8 + Q)}{(a_1 - a_8) \cdot (a_0 - a_8 + Q)} = (k - k) \cdot Q = \frac{1}{K - 1} \sqrt{K^2 (a_0 - b_0)^2 + 4a_0 b_0 K}$$
$$K = \frac{c_6 \cdot d_8}{a_8 \cdot b_8} = \frac{k}{-k}$$

gdzie: K – stała równowagi, a<sub>o</sub>, b<sub>o</sub>, a<sub>t</sub>, a<sub>e</sub>, b<sub>e</sub>, c<sub>e</sub>, d<sub>e</sub> – stężenia subatratów początkowe i aktualne oraz stężenia równowagowe substratów i pr duktów, t – czas reakcji. Wartości (k - k) obliczałem metodą najmniejszych kwadratów.

- 94 -

#### 4.4.4. Badanie polimerów

#### Oznaczanie grup końcowych metodą UV

Widma UV roztworów polimerów w  $CH_2Cl_2$  rejestrowałem na aparacie SPECORD UV-VIS firmy Carl Zeiss Jena w kuwetach kwarcowych i cm. Na podstawie molernego współczynnika ekstynkcji  $\mathcal{E}_{max}$  określonego dle związków modelowych oraz pomiarów ekstynkcji  $E_x$  przy długości fali  $\lambda_{max}$ , odpowiadającej maksymalnej absorpcji roztworów polimerów o znanym stężeniu, obliczałem zawartość ugrupowań aromatycznych w polimerze i masę częsteczkową przy założeniu, że każdy łańcuch zawiere jeden chromofor UV.

$$M_{n}(UV) = \frac{\varepsilon_{max}}{E_{v}} \times$$

gdzie:

P - stężenie próbki polimeru w molach na dm<sup>3</sup>,

Jako związki modelowe dla polimerów otrzymanych w obecności soli PhDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> orez SDMD<sup>+</sup>A<sup>-</sup> wykorzystałem odpowiednio benzoesan i cynamonien etylu. Benzoesen etylu otrzymałem w reakcji kwasu benzoesowego z etanolem w obecności kwasu siarkowego [48] (t<sub>w</sub> = 212-214<sup>o</sup>C). Oznaczone w chlorku metylenu:  $\lambda_{max} = 234$  nm,  $\varepsilon_{max} = 1,01 \times 10^4$  dm<sup>3</sup>/mol.cm. Według Penczka [47]  $\lambda_{max} = 230$  nm,  $\varepsilon_{max} = 1,16 \times 10^4$  dm<sup>3</sup>/mol.cm. Cynamonian etylu otrzymałem taką samą metodą (t<sub>w</sub> = 135-136<sup>o</sup>C/12 mm Hg). Oznaczone w chlorku metylenu:  $\lambda_{max} = 278$  nm,  $\varepsilon_{max} = 2,12 \times 10^4$  dm<sup>3</sup>/mol.cm. Widme UV związków modelowych i odpowiednich próbek polidieksolanu przedstawiają rysunki 4,11 i 4,12.

#### Oznaczanie maey cząsteczkowej

#### Metoda esmometryczna

Oznaczanie wykonano na osmometrze parowym firmy KNAUER, dla roztworów polidioksolanu w chlorobenzenie. Ze względu na obecność wolnego formaldehydu i prawdopodobnie innych produktów destrukcji polimeru w niektórych próbkach wyniki mogą być zaniżone.

#### Metoda wiskozymetryczna

Lepkości istotne obliczełem na podatawie pomiarów czasu przepływu w wiskozymetrze kapilarnym roztworów polimeru w CHCl<sub>3</sub> w temperaturze  $25^{\circ}$ C. Wiskozymetrycznie średnie masy częsteczkowe obliczałem z równania Marka-Houwinka [?] = K.M<sup>°</sup>, Stałe K i  $\propto$  dla polidioksolanu obliczyłem na podstawie wartości [?] i M<sub>n</sub> podanych w zakresie 2130-18100 w pracy Gorina i Monnerie [49]. Otrzymełem K = 2,85 x 10<sup>-4</sup> oraz  $\propto$  = 0,80. Obliczanie teoretycznej masy cząsteczkowej

Zakładając ilościowe inicjowanie i brak reekcji przeniesienia łańcucha obliczałem M\_ (obl.) według wzoru:

$$\overline{M}_{n}(obl.) = \frac{R_{o} \times C_{\%} \times 74,08}{1_{o} \times 100\%}$$

gdzie:

C% - konwersja w momencie zakończenie polimeryzecji.

#### 4.5. Literatura cytowana

- [1] Kubisa P., Penczek S., Makromol. Chem., 144, 169 (1971).
- [2] Penczek S., Kubisa P., ibid., 165, 121 (1973).
- [3] Kubisa P., Polimery, 18, 15 (1973).
- [4] Penczek S., Makromol. Chem., 175, 1217 (1974).
- [5] Kubiea P., Polimery, 21, 393 (1976).
- [6] Stolarczyk A., Kubisa P., Penczek S., J. Macromol. Sci.-Chem., <u>A11</u>, 2047 (1977).
- [7] Kubisa P., ibid., A11, 2247 (1977).
- [8] Nysenko Z.N., Berman E.L., Ljudvig E.B., Ponomarenko V.A., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 223, 647 (1975).
- 9 Yamashita Y., Kozawa M., Kasahara H., Makromol. Chem., 117,256 (1968).
- [10] Enikolopyan N.S., J. Macromol. Sci.-Chem., A6, 1053 (1972).
- [11] Penczek S., Kubies P., Progress in Polymerization of Cyclic Acetala, [w] Ring Opening Polymerization, Red. Saegusa T., Goethale E., ACS Symposium Series 59, Washington D.C. 1977, s. 60.
- [12] Jaacks F., Boshlke K., Eberius E., Makromol. Chem., <u>118</u>, 354 (1968).
- [13] Kučera M., Pihler J., Vysokomol. Soed., 7, 3 (1965).
- [14] Rozenberg B.A., Efremova A.I., Enikolopjan N.S., Vysokomol. Soed., <u>A16</u>, 756 (1974).
- [15] Rozenberg B.A., Iržak V.I., Enikolopjan N.S., Mežcepnoj obmen w polimerach, Chimia Moskwa, 1975.
- [16] Ljudvig E.B., Berman E.L., Nysenko Z.N., Ponomarenko V.A., Medvedev S.S., Dokl. Akad. Nauk SSSR, <u>186</u>, 1122 (1969).
- [17] Komarov B.A., Ponomarenko A.T., Volkov V.P., Rozenberg B.A., Enikolopjan N.S., Vysokomol. Soed., <u>16</u>, 2464 (1974).
- [18] Berman E.L., Ljudvig E.B., Ponomarenko V.A., Vysokomol. Soed., <u>12</u>, 859 (1970).
- [19] Pleech P.H., Westermann P.M., Polymer, 10, 105 (1965).
- [20] Penczek S., Szymański R., Polymer J., 12, 617 (1990).
- [21] Szymański R., Penczek S., Mekromol, Chem., 183, 1587 (1982).
- [22] Szymański R., Kubisa P., Penczek S., Macromolecules, 16, 1000 (1983).
- [23] Penczek S., Advances in Ionic Polymerization, red. Jedliński Z., PWN, Warszawa 1975, e. 147.
- [24] Gibas M., Jedliński Z., Pol. J. Chem., 52, 435 (1978).
- [25] Jedliński Z., Gibas M., Macromolecules, 13, 1700 (1980).

- [26] Gibas M., Jedliński Z., ibid., 14, 1012 (1981).
- [27] Gibas M., Łukaszczyk J., Dudek J., Jedliński Z., Patent PRL nr 199001 (1979).
- [28] Yamashita Y., Hirota M., Nobutoki K., Nakamura Y., Hirao A., Kozawa S., Hattori G., Okada M., J. Pol. Sci., <u>B8</u>, 481 (1970).
- [29] Yamashita Y., Kozawa S., Hirota M., Chiba K., Matsui H., Hirao A., Kodama M., Ito K., Makromol. Chem., <u>142</u>, 171 (1971).
- [30] Yamashita Y., Hirota M., Matsui H., Hirao A., Nubutoki K., Polymer J., 2, 44 (1971).
- [31] Yamashita Y., Matsui K., Hattori G., Kozawa S., Hirota M., Polymer J., <u>142</u>, 183 (1971).
- [32] Matyjaszewski K., Penczek S., J. Pol. Sci., Polym. Chem. Ed., <u>12</u>, 1905 (1974).
- [33] Matyjaszewski K., Kubisa P., Penczek S., ibid., <u>13</u>, 763 (1975).
- [34] Matyjaszewski K., Słomkowski S., Panczek S., ibid., <u>17</u>, 69 i 2413 (1979).
- [35] Brzezińska K., Matyjaszewski K., Penczek S., Makromol. Chem., <u>179</u>, 2387 (1978).
- [36] Łapienis G., Penczek S., Macromolecules, 7, 166 (1974).
- [37] Kałużyński K., Libiszowski J., Łapienis G., Penczek S., Advances in Ionic Polymerization, red. Jedliński Z., PWN, Warszawa 1975, s. 181.
- [38] Jedliński Z., Łukaszczyk J., Ogórek J., Polymer Bull., 2, 599 (1980).
- [39] Kabir-ud-Din, Plesch P.H., J. Chem. Soc., Perkin II, 1978, 937.
- [40] Jedliński Z., Łukaszczyk J., Dudek J., Gibas M., Macromolecules, 9, 622 (1976).
- [41] Gibas M., Łukaszczyk J., Ogórek J., Jedliński Z., Pol. J. Chem., <u>55</u>, 1737 (1981).
- [42] Kubisa P., Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 25, 627 (1977).
- [43] Pittman C.U., Jr., McManus S.P., Larsen J.W., Chem. Rev., <u>72</u>, 357 (1972).
- [44] Hughes E.D., Ingold C.K., J. Chem. Soc., 1935, 244.
- [45] Schwetlick K., Kinetyczne metody badanie mechanizmów reakcji, PWN, Warszawa 1975, s. 140.
- [46] Fejgin J., Tomaszewicz M., Cieślak J., Polimery, 7, 298 (1976).
- [47] Kubisa P., Penczek S., Makromol. Chem., <u>179</u>, 445 (1978).
- [48] Vogel A.I., Preparatyka organiczna, WNT Warszawa, 1964, s. 799.
- [49] Gorin S., Monnerie L., Bull. Soc., Chim. France, 1966, 2047.

A second second

#### 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI OGÓLNE

Podstawione sole dioksoleniowe stanowią liczną grupę związków różniących się budową podobnie jak wyjściowe podstawione pochodne dioksolanu, z których można je otrzymać w wyniku reakcji przeniesienia jonu wodorkowego. Konfiguracja wielopodstawionych pochodnych dioksolanu może być określona na podstawie widm <sup>1</sup>H-NMR przy wykorzystaniu zjawiska odełaniania lub przesłaniania podstawników lub protonów przez inne podstawniki znajdujące się po tej samej stronie pierścienia. Wielkość tego oddziaływania mierzona różnicą odpowiednich przesunięć chemicznych zależy od konformacji cząsteczki acetalu. Z porównania wielkości różnych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych wynika, że w pochodnych dioksolanu podstawniki połączone z atomem węgla C(2) są pseudoekwatorialne, a atom wodoru H(2) ma orientację pseudoeksjalną. W izomerach trans 2,4,5-trójpodstawionych dioksolanów grupy  $CH_3(4,5)$  są pseudoaksjalne, natomiast atomy wodoru H(4,5) są pseudoekwatorialne.

Uprzywilejowana konformacja zależy od konfiguracji i od wymagań sterycznych podstawników.

Podstawniki zmieniają rozkład gęstości elektronowej w częsteczce oraz warunki przestrzenne reakcji. Powoduje to, że budowa podstawionych pochodnych dioksolanu wpływa na szybkość powstawania i stabilność odpowiednich kationów dioksoleniowych.

Trzeciorzędowe karbokationy są bardziej stabilne niż drugorzędowe, dlatego podstawienie pierścienia w położeniu 2 powoduje wzrost stabilności odpowiednich kationów dioksoleniowych, szczególnie w przypadku podstawników umożliwiających delokalizację ładunku dodatniego.

Jak wykazały obliczenia formalnego ładunku dodatniego, największy stopień delokalizacji ładunku dodatniego i stabilizacji rezonansowej zapewniają podstawniki – styrylowy i fenylowy. Kationy dioksoleniowe z tymi podstawnikami powstają najszybciej, a reagują najwolniej. Objętościowy podstawnik izopropylowy w położeniu 2 ze względu na zawadę przestrzenną hamuje zarówno powstawanie, jak i dalsze reakcje kationów dioksoleniowych.

Podstawniki metylowe w położeniu 4 i 5 zwiększają szybkość reakcji przeniesienia jonu wodorkowego, prawdopodobnie wskutek zmian w rozkładzie gęstości elektronowej w cząsteczce acetalu i zmniejszają stabilność odpowiednich kationów dioksoleniowych, ponieważ stanowią zawadę przestrzenną dla dalszych reakcji tych kationów z czynnikami nukleofilowymi. Zawada przestrzenna rośnie przy zmianie konfiguracji z cis na trans oraz przy

- 20

zwiększaniu ilości podstawników. Zmiany rozkładu gęstości elektronowej w pierścieniu kationu dioksoleniowego powodowane przez podstawniki metylowe w położeniu 4 i 5 nie decydują w tym przypadku o reaktywności. Opisany wyżej wpływ budowy wyjściowego acetalu i odpowiedniego kationu dioksoleniowego na jego reaktywność i stabilność znajduje swoje odbicie w wartościach stałych szybkości reakcji modelowych. W przypadku reakcji odwracalnych większym stałym szybkości odpowiadają na ogół większa stałe równowagi. Zależności takie obserwuje się zarówno w reakcjach, które zgodnie z informacjami literaturowymi można określić jako tworzenie produktu termodynamicznego w wyniku ataku na pozycję 2 kationu dioksoleniowego, jak i w bardziej skomplikowanych reakcjach.

Stabilność kationów dioksoleniowych i wyniki badań ich reaktywności odpowiadają przebiegowi i ogólnej szybkości polimeryzacji inicjowanej solami tych kationów. Polimeryzacja zachodzi szybciej, a masa cząsteczkowa polimeru jest mniejsza w przypadku soli bardziej reaktywnych kationów dioksoleniowych. Jest to logiczne w takiej polimeryzacji równowagowej, gdzie wzrost jest znacznie szybszy jak inicjowanie, które wskutek małej szybkości jest również mało wydajne. Mechanizm inicjowania polimeryzacji dioksolanu zależy od stopnia podstawienie kationu, jednak w każdym przypadku jednym z jego etapów jest tworzenie produktu termodynamicznego, co powoduje, że organiczny fragment inicjatora, a przynejmniej ta jego część, która pochodzi z aldehydu, wbudowuje się w polimer w postaci estrowej.

Na przebieg polimeryzacji wpływa również rodzaj anionu, to znaczy polimeryzacja zachodzi szybciej w obecności soli z trwałymi anionami. Różnice szybkości są jednak stosunkowo małe w porównaniu z polimeryzacją inicjowaną solami niepodstawionego kationu dioksoleniowego. Wynika to ze stabilności wielopodstawionych kationów dioksoleniowych, co zapobiega rozkładowi soli w warunkach polimeryzacji, nawet w przypadku niestabilnych anionów.

Wszystkie badane podstawione sole dioksoleniowe zdolne sę do inicjowania polimeryzacji cyklicznych acetali oraz innych monomerów oksacyklicznych, jednak ich przydatność jest różna. Zwiększenie stabilności kationu dioksoleniowego, np. przez zwiększanie ilości podstawników, powoduje, że sól dioksoleniowa jest bardziej trwała, a więc łatwiejsza do otrzymywania, przechowywania i stosowania, ale jednocześnie mniejsze jest jej aktywność katalityczna rozumiana jako konwarsja osięgana w założonych warunkach po określonym czasie. Sole 2-jednopodstawionych kationów dioksoleniowych, z wyjątkiem pochodnych aromatycznych, są wprawdzie nejbardziej aktywnymi inicjatorami wśród podstawionych soli dioksoleniowych, ale równocześnie, podobnie jak sole niepodstawione, są one stosunkowo kłopotliwe w użyciu ze względu na ich reaktywność i wrażliwość na ślady wilgoci. Sole kationów dioksoleniowych o maksymslnym stopniu podstawienia, tzn. sola 2,4,4,5,5-pięciopodstawione, są wprawdzie bardzo trwałe i niewrażliwe na wilgoć, ale bez względu na rodzaj podstawnika R(2) są one bardzo mało aktywne jako inicjatory polimeryzacji. W związku z tym najkorzystniejsze wydaje się stosowanie jako inicjatorów polimeryzacji 2,4,5-trójpodstawionych soli dioksoleniowych, których własności są pośrednie pomiędzy wymienionymi wyżej. Aktywność katalityczna tego typu inicjatorów może być regulowana w szerokim zakresie poprzez zmianę rodzaju i konfiguracji podstawników, co powoduje zmieny w rozkładzie ładunku dodatniego i w warunkach przestrzennych reakcji kationu dioksoleniowego, w tym również reakcji składających się na proces inicjowenia.

Machanizm inicjowania polimeryzacji dioksolanu w przypadku soli 2,4,5--trójpodstawionych kationów dioksolaniowych jest inny niż opisany dotychczas w literaturze machanizm inicjowania w obecności soli innych kationów organicznych. Inicjowanie jest procesem złożonym. Pierwszym jego etapem jest nieznana z literatury reakcja wymiany pomiędzy trójpodstawionymi kationami dioksoleniowymi a dioksolanem, w wyniku której powstają bardziej reaktywne, odpowiednie 2-jednopodstewione kationy dioksoleniowe. Te ostatnie mogą reagoweć z monomerem lub polimerem tworząc odpowiednie produkty przekształcane następnie w ośrodki ektywne polimaryzacji. Szybkość reakcji trójpodstawionych soli dioksoleniowych z dioksolanem zależy od rodzaju i konfiguracji podstewników w sposób podobny jak ogólna szybkość polimeryzacji inicjowanej tymi solami. Tak więc efekty stereochemiczne widoczne są we wszystkich badanych reakcjach i procesach zachodzących z udziałem pochodmych 1,3-dioksolanu.

norman in alarige 1, a dereignation diverse pertendants available. Spanning a an atale september 1 personary antiversigns reading inderstone. Spanning i regeneration attent asserts a sector and a set of the distant were set to the set of the set of a sector of the set of the set of the set of the test of the set of the rest of the set of t

postative version of the second strands of the second second strands and the second se

- 99 -

nia, zwiększeniem objętości podstawników lub zmienę konfiguracji cis na trans, co powoduje wzrost zawady przestrzennej. Podstawniki aromatyczne zepewniające delakalizację żedunku dodatniego zmniejszają reaktywność kationów dioksolaniowych.

AND DESCRIPTION ADDRESS AND ADDRESS AD

- Personal a Providence of Personal Annual Contraction and the second descent and the secon

Provide a provide an out of the second of provide high property and provide high property of the provide high provide h

And and a second second second and a second second

And any approximation of the second process of the second process

"Therefore a supervise and a second s

WPŁYW STRUKTURY WIELOPODSTAWIONYCH POCHODNYCH DIOKSOLANU NA REAKCJE PRZENIESIENIA JONU WODORKOWEGO ORAZ AKTYWNOŚĆ ODPOWIEDNICH SOLI DIOKSOLENIOWYCH W POLIMERYZACJI CYKLICZNYCH ACETALI

the theory of the loss of the

#### Streszczenie

Niniejsza rozprawa dotyczy bedań zależności pomiędzy strukturę i reaktywnościę pochodnych dioksolanu, prowadzonych w aspekcie ich zastosowania w polimaryzacji kationowej. Prace składa się z trzech części obejmujących bedania struktury 2,4,5-trójpodstawionych dioksolanów i jej wpływu ne reakcje tworzenia odpowiednich soli dioksolaniowych, bedania wybranych właaności podstawionych soli dioksolaniowych i bedania polimaryzacji cyklicznych acetali w obecności tych soli.

Na podstawie analizy widm <sup>1</sup>H-NMR acetali określono konfigurację sterecizomerów oraz sformużowano wnioski o konformacji pierścienia dioksolanowego w szeregu 2,4,5-trójpodstawionych pochodnych dioksolanu. Wyznaczono stałe szybkości i parametry aktywacyjne reakcji badanych acetali i  $Ph_3C^5SbCl_6^-$ , w wyniku której powstają odpowiednie sole dioksoleniowe. Wykazano wpływ ilości, rodzeju i konfiguracji podstawników na parametry taj reakcji.

Badanie reskcji soli podstawionych kationów dioksoleniowych z wybranymi czynnikami nukleofilowymi, w tym z dioksolanem wykszały, że stałe szybkości i steże równowagi tych reskcji zeleżą od budowy kationu. Rozkład ładunku dodatniego w podstawionych kationach dioksoleniowych obliczono na podstawie przesunięć chesicznych w widaach <sup>13</sup>C-NMR. Zawada przestrzenna zeleżne od podstawników i ich konfiguracji oraz delokalizecje ładunku dodatniego zmniejszaję resktywność kationów diokeoleniowych. Czynnik steryczny dominuje nad elektronowym, kiedy wpływ obydwu czynników jest przeciwstewny.

Badania przebiegu polimeryzecji dioksolanu i dioksepanu inicjowanej podstawionymi solami dioksolaniowymi wykazały, że ogólne szybkość polimeryzacji determinowana przez szybkość i/lub wydajność procesów inicjowania zależy od budowy kationów dioksolaniowych i to w sposób podobny jak ich reaktywność w bedanych reakcjach. Proces inicjowania jest skomplikowany, a pierwszym jego stepem jest nieznane dotąd reakcja wymieny fragmentu pierścienie posiędzy kationem dioksolaniowym i diokeolanem. Szybkość polimeryzecji inicjowanej solami kationów dioksolaniowych orez ich reaktywność maleje ze wzrostem stopnia podstawie-

объёма заместителей или-же изменением конфигурации цис на транс. Это ведёт к возрастанию пространственной преграды. Ароматические заместители, предопределяющие делокализацию положительного заряда, уменьшают реактивность диоксоленевых катнонов.

Anne and be trans. The provident of the discontinue and the transmission of the second s

Theory of the second of the formation of the second of the second bies the tradition of the second second bies and the second se

The Lorent persons of the vesselies of the sales of the eventsees disententee retrieve of the vession of the sales of the eventsees are a size of the first and recallered contracts of the eventsees are retried as the efficient sectors are calleded contracts and the events of the first and the sales of the same of the sector of an events and there contracts are sales and the same of a sector of an interval and there contracts are sales and the same of a sector of the same of the same sector of the start where the same of the same benessed as and there contracts are sales and the same of a same bethere are the same that are same to be and the same of the same of the same of the same of the same that are start when the same of the same of the same of the same of the same that the same the same the same of the same the same the same of the same of the same of the same of the same same the same the same the same of the same the same the same of the same the same the same the same the same of the same the same the same the same of the same the same the same the same the same of the s

The temperature of an and antiparties of the transmission of the second second

NIA, Belgharantes objected federandika tob anime bentryments on an trans, as tomotoje vareas annaly prevervantej. Potersenit: armentizate assessington debalation; belghby beautyparty instational electrometic bistunde States; entrype.

> ВЛИЧНИВ СТРУКТУРН МНОГОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИОКСОЛАНА НА РЕАКЦИЮ ПЕРЕНОСА ГИДРИДНОГО ИОНА А ТАКЖЕ АКТИВНОСТЬ СООТВЕТСТВУЮЦИХ ДИОКСОЛЕНЕВЫХ СОЛЕМ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕМ

#### Резрме

Настоящая работа касается исследований зависимостей между структурой и реактивностью производных диоксолана с учётом их применений в катионной полимеризации.

Работа состоит из 3-х частей, охватывающих исследования структуры 2,4,5тризамещённых дноксоланов и её влияние на реакцию получения соответствующих диоксоленевых солей, исследования избранных основных свойств диоксоленевых солей а также исследования полимеризации циклических ацеталей в присутствие этих солей.

На основании анализа спектров <sup>1</sup> H-NMR ацеталей определена конфигурация стереоизомеров а также сформулированы выводы о конформации дноксоленевого кольца в ряде 2,4,5-тризамещённых производных дноксолана. Определены константы скорости и параметры активации реакций исследуемых ацеталей и Ph<sub>3</sub>C<sup>\*</sup>SbCl<sub>6</sub>. В результате этих реакций получаются дноксоленевые соли. Показано влияние количества, рода и конфигурации заместителей на параметры этой реакции.

Исследования реакций солей замещённых диоксоленевых катионов с выбранными нуклеофиловыми элементами, в том числе с диоксоланом, показали, что константы скорости и равновесия этих реакций зависят от строения катиона. Распределение положительного заряда в замещённых диоксоленевых катионах расчитано на основании химических сдвигов в спектрах <sup>13</sup>С-ЯМР. Пространственная преграда, зависящая от заместителей и их конфигурации а также делокализации положительного заряда, уменьшает реактивность диоксоленевых катионов. Стерический фактор доминирует над електронным, когда влияние обоих факторов противоположно.

Исследования протекания полимеризации диоксолана и диоксенана иницивруемой замещёнными диоксоленевыми солями показали, что общая скорость полимеризации, детерминированная скоростью и/или производительностью процессов иницирования, зависит от строения диоксоленевых катионов. Зависимость эта похожа как в случае реактивности в исследуемых реакциях. Процесс иницирования сложен. Первым его этапом является неизвестна до сих пор обмена фрагмента кольца между диоксоленевым катионои и диоксоланом. Скорость полимеризации иницированной солями диоксоленевых катионов а такие их реактивность падает с возрастанием степени замещения, увеличением

plex one. Its first step consists of an exchange reaction of the aldehyde pert of a molecule between the dioxolenium cation and dioxolane, which is not known till now. The rete of the polymerization initiated by dioxolenium cations salts and their reactivity decreases, while the steric hindrance increases because an increase of the degree of substitution, an increase of the bulkiness of substituents or a change of the configuration from cis to trans. Aromatic substituents providing the positive charge delocalization reduced the reactivity of the dioxolenium cations.

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF SUBSTITUTED DIOXOLANE DERIVATIVES ON THE HYDRIDE ION TRANSFER REACTIONS AND ACTIVITY OF CORRESPONDING DIOXOLENIUM SALTS IN THE POLYMERIZATION OF CYCLIC ACETALS

#### Summary

This dissertation concerns the investigations of the relationship between the structure and the reactivity of dioxolane derivatives, related to their application in the cationic polymerization. It consists of three parts covering the studies of the structure of 2,4,5-trisubstituted dioxolanes and its influence on the reactions leading to the formation of the corresponding dioxolenium salts, the studies of some selected properties of substituted dioxolenium salts and the studies of the polymerization of cyclic acetels in the presence of those salts.

Basing on the analysis of the <sup>1</sup>H-NMR spectra of the acetals the configuration of the stereoisomers has been determined and conclusions have been formulated concerning the conformation of the dioxolane ring for the number of 2,4,5-trisubstituted derivatives of 1,3-dioxolane. The rate constants and the activation parameters have been determined for the reaction between the acetals studied and  $Ph_3C^+SbCl_6^-$ , leading to the formation of the corresponding dioxolenium salts. The influence of the number, kind and condiguration of the substitutents on the parameters of that reaction has been shown.

The investigations of the reactions of the salts of the substituted dioxolenium cations with some selected nucleophiles, including dioxolane have shown that the rate and equilibrium constants of those reactions depend on the cation structure. The positive charge distribution in the substituted dioxolenium cations was calculated basing on the chemical shifts in the <sup>13</sup>C-NMR spectra. The staric hindrance depending on substituents and their configuration as well as positive charge delocalization decrease the reactivity of the dioxolenium cations. The staric factor appeared to be more important than electron density factor, when the influence of both factors was opposite.

The investigation of the course of the dioxolane and dioxepane polymerization initiated by substituted dioxolenium salts have shown, that the general rate of the polymerization determined by the rate and/or efficiency of initiation process have depended on the structure of the dioxolenium cation. The relationships era similar to those observed in the reactions studied. The initiation process is a com- 105 -

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechniki Śląskiej 85 12

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

44-100	Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100	Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950	Katowice - Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-696	Katowice - Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
<b>41-9</b> 00	Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500	Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300	Dabrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400	Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200	Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200	Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-900	Zabrze — Księgarnia nr 236, ul. Wolności 288
00-901	Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnistw Naukowych PAN — Pałac Kultury i Nauki

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