

Wojciech Dmowski

BADANIA REAKCJI CZTEROFLUORKU SIARKI Z KWASAMI KARBOKSYLOWYMI

A-21-6

K-c-130

Praca przedstawiona Radzie Naukowej
Instytutu Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk
celem uzyskania stopnia
doktora nauk chemicznych

Promotor:

Prof. dr Paweł Nantka-Namirski

Opiekun Naukowy:

Dr Ryszard Koliński

Warszawa, 1974 r.

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.85/74



80000000109396



B Ory 85/74

Autor składa serdeczne podziękowanie:

Promotorowi

prof.dr Pawłowi Nantce-Namirskiemu

za podjęcie się kierownictwa,

oraz życzliwość wykazywaną

w czasie wykonywania niniejszej pracy

Opiekunowi Naukowemu

dr Ryszardowi Kolińskiemu

za opiekę naukową, organizacyjną

i życzliwy stosunek

Przedstawioną pracę wykonałem w okresie od września 1970 do kwietnia 1974 roku w Pracowni Syntezy, Zakładu Syntezy Organicznej Instytutu Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, w Warszawie.

Wyniki opisanych w niniejszej pracy badań zostały częściowo przedstawione w postaci publikacji i patentów:

J. Fluorine Chem., 2, 210 (1972/73)

Roczn. Chem., 47, 1211 (1973)

Roczn. Chem., w druku (zgłoszono w 1973 r.)

zgłoszenie pat. P 151935 z dnia 19.11.1971,

zatwierdzono dnia 4.10.1973 r.

Spis treści

	Str.
1. WPROWADZENIE	1
2. CEL PRACY	10
3. OTRZYMYWANIE, WŁASNOŚCI I BUDOWA CZTEROFLUORKU SIARKI..	12
3.1. Metody otrzymywania SF ₄	12
3.2. Własności fizyczne i budowa SF ₄	14
3.3. Własności chemiczne SF ₄ - tworzenie kompleksów ...	18
4. REAKCJE CZTEROFLUORKU SIARKI ZE ZWIĄZKAMI HYDROKSYLOWYMI I KARBONYLOWYMI	28
4.1. Reakcje z alkoholami	28
4.2. Reakcje z aldehydami i ketonami	34
4.3. Reakcje z kwasami karboksylowymi	42
4.4. Reakcje z halogenkami, solami, bezwodnikami i amidami kwasów karboksylowych	55
4.5. Proponowane mechanizmy reakcji SF ₄ ze związkami hydroksylowymi i karbonylowymi	60
5. OMÓWIENIE WYNIKÓW WŁASNYCH	65
5.1. Badania wstępne, wybór warunków reakcji	65
5.2. Nowy kierunek reakcji SF ₄ z kwasami karboksylowymi - powstawanie eterów α, α, α', α'-czterofluoroalkilowych	70
5.3. Wpływ budowy kwasów karboksylowych na ich reaktywność w reakcji z SF ₄	72
5.3.1. Sposób określania reaktywności substratów..	72
5.3.2. Reaktywność kwasów alkanomonokarboksylowych	75
5.3.3. Reaktywność podstawionych kwasów alkanomonokarboksylowych	81
5.3.4. Reaktywność kwasów cykloalkanomonokarboksylowych i benzenokarboksylowych	88

5.3.5. Reaktywność kwasów alkanodwukarboksylowych.....	92
5.3.6. Wnioski ogólne	99
5.4. Wpływ budowy substratów oraz warunki reakcji na wydajność eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi	100
5.4.1. Powstawanie eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w reakcji SF_4 z kwasami monokarboksylowymi	101
5.4.2. Powstawanie eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w reakcji SF_4 z kwasami dwukarboksylowymi	105
5.4.3. Wpływ budowy eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych na ich trwałość w środowisku bezwodnego fluorowodoru. Mechanizm rozpadu eterów IV i IX	111
5.4.4. Wnioski ogólne	118
5.5. Znaczenie fluorowodoru w reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi i fluorkami kwasowymi	120
5.6. Dyskusja mechanizmu reakcji SF_4 ze związkami karbonylowymi. Mechanizm powstawania eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych	130
5.7. Własności fizyczne, widmowe i chemiczne otrzymanych związków oraz ich identyfikacja	136
5.7.1. Własności fizyczne	137
5.7.2. Widma w podczerwieni	139
5.7.3. Widma masowe	139
5.7.4. Widma jądrowego rezonansu magnetycznego	143
5.7.5. Własności chemiczne. Dowody budowy eterowej związków IV i IX	146
6. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	168
6.1. Metody pomiarowe i analityczne	168
6.2. Materiały wyjściowe	169
6.2.1. Czterofluorek siarki	169

III

6.2.2. Kwasy karboksylowe	172
6.3. Sposób wykonania reakcji SF ₄ z kwasami karboksylowymi i fluorkami kwasowymi oraz sposoby wydzielenia produktów	173
6.4. Sposób rozkładu eterów α, α', α', α'-czterofluoroalkilowych bezwodnym fluorowodorem	176
6.4.1. Rozkład liniowych eterów α, α', α', α'-czterofluoroalkilowych IV	176
6.4.2. Rozkład cyklicznych eterów α, α', α', α'-czterofluoroalkilowych IX	177
6.4.3. Synteza i rozkład 1,1,3,3-czterofluoroftalanu..	180
6.5. Sposób otrzymywania fluorków kwasowych	181
6.6. Pomiar prężności pary układów RCOF.HF	182
6.7. Przemiany chemiczne eterów α, α', α', α'-czterofluoroalkilowych	185
7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW WŁASNYCH	189
8. PIŚMIENNICTWO	194

1. WPROWADZENIE

Sposoby otrzymywania związków fluoroorganicznych, różnią się na ogół od sposobów otrzymywania innych halogenopochodnych. O ile chlor i brom są powszechnie stosowane do bezpośredniego halogenowania związków organicznych, zastosowanie w tym celu pierwiastkowego fluoru jest bardzo ograniczone. Przyczyną tego jest nadzwyczaj duża aktywność chemiczna fluoru. Fluor jest najbardziej elektroujemnym pierwiastkiem oraz jest on najsilniejszym ze znanych czynników utleniających. Potencjał normalny elektrody fluorowej jest 2 + 5 krotnie wyższy od potencjałów normalnych innych chlorowców, oraz około 7-mio krotnie wyższy od potencjału normalnego elektrody tlenowej. Na wysoką reaktywność fluoru w odniesieniu do związków organicznych, składa się także bardzo mała energia dysocjacji cząsteczki F_2 oraz wysoka energia wiązania węgiel-fluor (tablica 1.1).

Tablica 1.1. Porównanie niektórych własności atomów chlorowców i tlenu^{1/}

Atom	Potencjał norm. elektrody ^{2,3/} E_0 (wolt)	Elektro-ujemność wg Paulinga	Energia dysocjacji $X_2 \rightarrow 2X$ (kcal/mol)	Energia wiązania C-X (kcal/mol)
F	2,85	4,0	37,5	107-121 ^{a/}
Cl	1,358	3,0	58	81
Br	1,066	2,8	46	68
J	0,536	2,5		57
O	0,401	3,5	118	85,5

a/ wartość energii wiązania C-F zależy od otoczenia, w którym wiązanie to znajduje się.

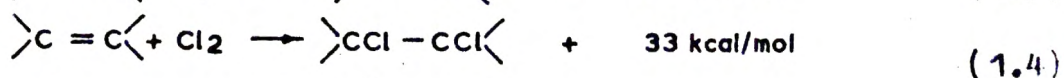
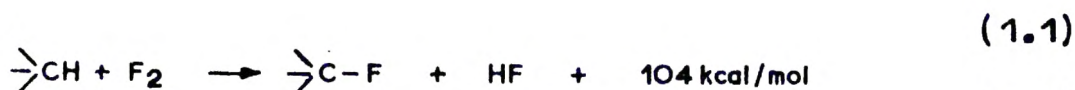
W procesach bezpośredniego fluorowania węglowodorów, energia wyzwolana w etapie propagowania reakcji, przewyższa znacznie energię potrzebną do dysocjacji wiązania F-F, przeciwnie niż to ma miejsce w przypadku procesów chlorowania. Ilustruje to tablica 1.2.

Tablica 1.2. Efekty cieplne reakcji chlorowania i fluorowania węglowodorów^{1/}

Etap reakcji	Schemat	ΔH (kcal/mol)
	Chlorowanie	
Inicjowanie	$Cl_2 \longrightarrow 2Cl\cdot$	+58
Propagowanie	$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$	- 5
	$R\cdot + Cl_2 \longrightarrow RCl + Cl\cdot$	-23
Przerywanie	$R\cdot + Cl\cdot \longrightarrow RCl$	-80
	$Cl\cdot + Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$	-58
	$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R$	-83
	Fluorowanie	
Inicjowanie	$F_2 \longrightarrow 2F\cdot$	+37,5
	$(F_2 + RH \longrightarrow R\cdot + HF + F\cdot)$	+ 4,1
Propagowanie	$RH + F\cdot \longrightarrow R\cdot + HF$	-34,0
	$R\cdot + F_2 \longrightarrow RF + F\cdot$	-68,0
Przerywanie	$R\cdot + F\cdot \longrightarrow RF$	-107 + -112
	$F\cdot + F\cdot \longrightarrow F_2$	-37,5
	$R\cdot \longrightarrow \text{degradacja}$	

Reakcje fluorowania elementarnym fluorem przebiegają więc lawinowo, bardzo gwałtownie. Wyzdzielana przy tym całkowita ilość energii jest wyższa od energii wiązania węgiel-węgiel (77,7 - 84 kcal/mol)^{4/}, co powoduje daleko posuniętą degradację substratów.

Dla porównania sumarycznych efektów cieplnych reakcji fluorowania i chlorowania alkanów i alkenów, podano poniższe przykłady^{5/}:

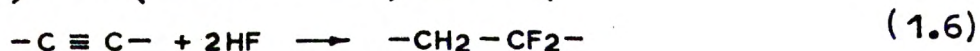
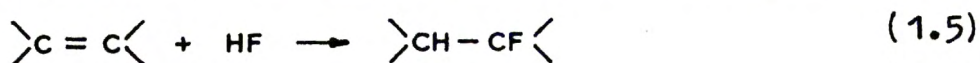


Chociaż opanowano w skali technicznej szereg procesów fluorowania węglowodorów fluorem elementarnym, oraz przy użyciu aktywnych czynników fluorujących jak fluorki metali wyższej wartościowości np.: CoF_3 , AgF_2 , MnF_3 , procesy te mają zastosowanie wyłącznie do syntezy mieszanin perfluorowanych lub wysokofluorowanych węglowodorów^{6,7,8,9/}. Również stosowana w technice metoda elektrolitycznego fluorowania, przydatna jest do syntezy wysokofluorowanych związków organicznych, zawierających od 1 do 8 atomów węgla w cząsteczce. Szersze zastosowanie tej metody ograniczone jest silną degradacją substratów^{10/}.

W nielicznych przypadkach, przy zastosowaniu specjalnych technik laboratoryjnych, istnieje możliwość selektywnej addycji F_2 do wiązań nienasyconych lub wymiany na fluor atomów wodoru i chlorowców, przy pomocy fluoru pierwiastkowego lub halogenków fluoru XF_n ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$, $n = 1, 3, 5, 7$), jednakże ze względu na trudności eksperymentalne, sposoby te nie znalazły szerszego zastosowania^{11/}.

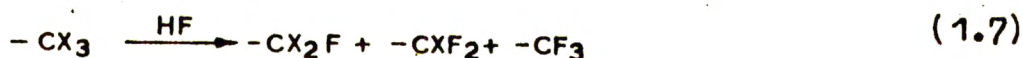
Znane od dawna i powszechnie stosowane w technice i praktyce laboratoryjnej (klasyczne) sposoby selektywnego fluorowania związków organicznych są następujące^{12,13/}:

1. Przyłączanie fluorowodoru do wiązań etylenowych i acetylenowych.



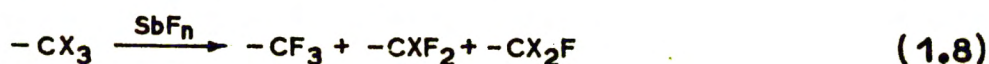
Addycja HF do olefin i acetylenów nie posiadających w sąsiedztwie wiązań wielokrotnych podstawników elektroujemnych lub grup objętościowych, przebiega łatwo z dobrymi wydajnościami, w zakresie temperatury od -80 do $+25^\circ$, bez użycia katalizatorów. Addycja HF do chlorowcoolefin wymaga na ogół bardziej ostrych warunków. Stosowanymi katalizatorami są: AlF_3 , SnF_4 , SbF_3 , BF_3 .

2. Wymiana na fluor atomów chlorowców grup trójhalogenometylowych działaniem bezwodnego fluorowodoru.



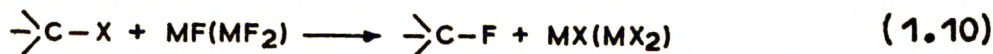
Reakcja przebiega łatwo tylko w przypadku, gdy grupa CX_3 aktywowana jest sąsiednimi grupami np. w trójchlorometylobenzenie. W pozostałych przypadkach reakcję przeprowadza się w wysokiej temperaturze pod ciśnieniem. Najczęściej stosowanym katalizatorem jest SbF_3 .

3. Wymiana na fluor atomów chlorowców działaniem fluorków trój- i pięciowartościowego antymonu.



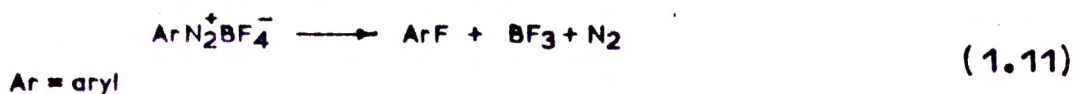
Metoda ta (a także metoda 2) jest szeroko stosowana w przemyśle do syntezy freonów. Reakcję przeprowadza się w fazie ciekłej, w zakresie temperatury $0 + 200^\circ$. Charakteryzuje się ona znaczną selektywnością. Najłatwiej ulegają wymianie na fluor chlorowce grup trójhalogenometylowych, natomiast pojedyncze atomy chlorowców na ogół pozostają nienaruszone. Nie następuje również addycja do wiązań wielokrotnych. Aktywność fluorków antymonu jako czynników fluorujących wzrasta w szeregu: $SbF_3 < SbF_3Cl_2 < SbF_5$.

4. Wymiana na fluor atomów chlorowców działaniem fluorków metali I i II grupy układu okresowego.



Najczęściej stosowanymi fluorkami są: KF , NaF , AgF oraz HgF_2 . Metoda przydatna jest do wymiany na fluor jednego lub co najwyżej dwóch atomów chlorowca, znajdujących się na tym samym atomie węgla. Reakcję przeprowadza się w polarnych rozpuszczalnikach w temperaturze $20 - 200^\circ$, bądź bez rozpuszczalnika w zakresie temperatury do 400° .

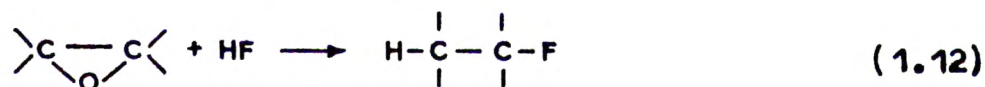
5. Termiczny rozkład soli arylo-dwuazoniowych (reakcja Baltza-Schiemann).



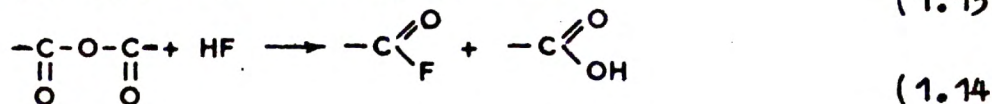
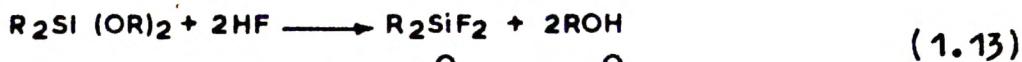
Metoda ta została w ostatnich czasach ulepszona przez zastąpienie jonu czterofluoroboranowego jodem sześciofluorofosforanowym. Sole ArN_2PF_6 są bardziej trwałe od ArN_2BF_4 i można je z łatwością otrzymać w stanie bardzo czystym. Inna modyfikacja polega na zastosowaniu tetrahydrofuranu jako rozpuszczalnika w reakcji otrzymywania fluoroboranów dwuazoniowych, oraz na prowadzeniu ich rozkładu w rozpuszczalnikach.

W latach 1950 - 1970 odkryto szereg nowych reakcji pozwalających na selektywne wprowadzenie atomów fluoru do cząsteczek związków organicznych. Ważniejszymi spośród nich są^{14/}:

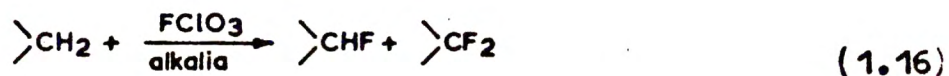
6. Przyłączanie fluorowodoru do wiązań epoksydowych.



Reakcja ta znajduje zastosowanie do syntezy fluorowanych steroidów. W podobny sposób działa bezwodny fluorowódor (a także fluoroki KHF_2 i KF) na reaktywne wiązania siloksanowe^{15/}, wiązania eterowe bezwodników kwasowych oraz wiązania estrowe arylo- i alkylsiarczanów alkilowych.



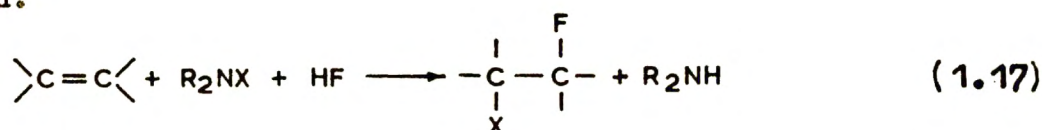
7. Wymiana na fluor aktywnych atomów wodoru działaniem fluorku perchlorylu.



Powyższej reakcji ulegają atomy wodoru grup metylenowych estrów malonowych, α -atomy wodoru nitrozwiązków i nitryli, oraz niektóre

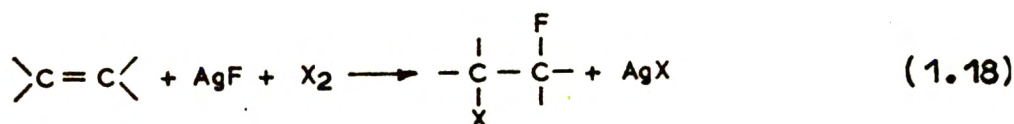
aktywne atomy wodoru w steroidach. Fluorek perchlorylu, chociaż poświęcono mu wiele prac, nie znajduje się w powszechnym użyciu. Przyczyną tego są jego silne własności utleniające prowadzące do ubocznych reakcji utleniania, które często zachodzą w sposób wybuchowy.

8. Przyłączanie elementów XF (X = Cl, Br, J) do wiązań olefinowych i acetylenowych działaniem N-halogenoamidów i HF w aprotonowych rozpuszczalnikach.

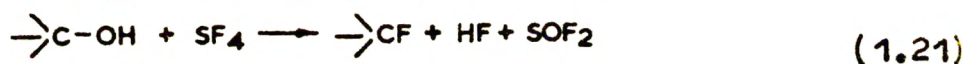
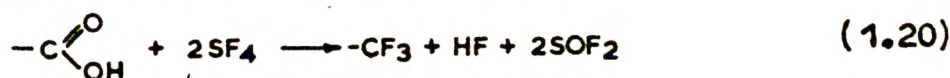
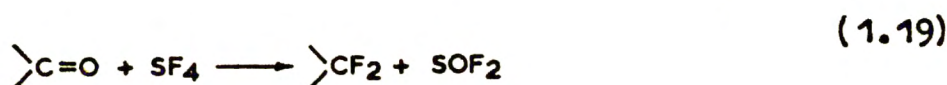


W większości przypadków następuje trans-addycja. Metoda ta może być z powodzeniem stosowana zarówno dla prostych węglowodorów olefinowych jak i bardziej złożonych związków np.: cukrów, steroidów. Reakcja zachodzi na ogół w bardzo łagodnych warunkach (poniżej 0°C) i jej wykonanie nie napotyka na trudności. W odróżnieniu od opisanego wyżej (1.5) sposobu otrzymywania związków monofluorowanych w drodze addycji cząsteczki HF, przyłączanie XF pozwala na zachowanie wiązania nienasyconego poprzez eliminację HX.

Alternatywna metoda przyłączania elementów XF polega na działaniu na związki olefinowe zawiesiną AgF oraz elementarnym bromem lub jodem w roztworze acetonitrylu lub benzenu.



9. Wymiana na fluor atomów tlenu grup karbonylowych oraz grup hydroksylowych, działaniem czterofluorku siarki.



Reakcja czterofluorku siarki ze związkami karbonylowymi, została poznana i opatentowana w roku 1958 przez W.C. Smith'a (Du Pont de Nemours and Company)^{16/}. Odkrycie to stanowi jedno z ważniejszych osiągnięć w dziedzinie fluorowania związków organicznych. Badania zakresu stosowalności SF₄ jako czynnika fluorującego, przeprowadzone przez Haska, Smith'a i Engelhardt'a^{17/} wykazały, że związek ten jest uniwersalnym, niezwykle efektywnym odczynnikiem do selektywnego fluorowania związków organicznych.

Czterofluorek siarki reaguje praktycznie ze wszystkimi typami związków karbonylowych, jak aldehydy, ketony, chinony, kwasy karboksylowe, halogenki acylowe, bezwodniki kwasowe, amidy, estry, przeprowadzając je w pochodne dwu- i trójfluorometylowe oraz dwufluorometylowe (schemat 1.19 i 1.20). Reakcja SF₄ z alkoholami pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowymi, chlorowcoalkoholami i nitroalkoholami, prowadzi do otrzymania odpowiednich związków monofluorowanych (schemat 1.21). Szczególnie łatwo ulegają wymianie na fluor, grupy hydroksylowe kwasów karboksylowych i sulfonowych. Reakcje te będą omówione szczególnie w rozdziale 4.

Reaktywność grup karbonylowych i hydroksylowych w stosunku do SF₄, zależy od wpływu innych grup lub atomów znajdujących się w sąsiedztwie.

Zróznicowanie reaktywności grup karbonylowych i hydroksylowych, jak również fakt, że grupy nitrowe, alkoksylowe, wiązania C-H, C-X, a także wiązania olefinowe i acetylenowe^{x/}, w temperaturze reakcji do 160° pozostają nienaruszone, stanowi o wysokiej selektywności czterofluorku siarki.

Reakcja SF₄ ze związkami organicznymi przebiega w wielu przypadkach w bardzo łagodnych warunkach, co w połączeniu z wybiórczością

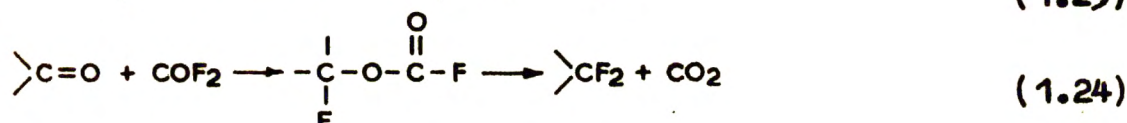
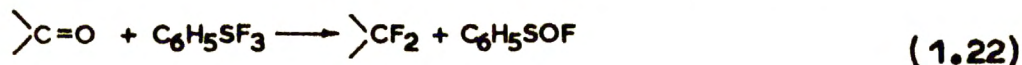
^{x/} uzyskane wyniki własne sugerują, że powyższe twierdzenie słuszne jest tylko w odniesieniu do mało reaktywnych wiązań nienasyconych.

działania, umożliwia zastosowanie go do wprowadzania atomów fluoru w określone pozycje nawet bardzo złożonych związków, np. steroidów. Ze względu na dostępność kwasów, aldehydów, ketonów i alkoholi, reakcja SF_4 z tymi związkami ma duże znaczenie preparatywne. Jest ona obecnie najbardziej ogólną metodą syntezy związków podstawionych jednym, lub dwoma atomami fluoru przy tym samym atomie węgla, oraz związków podstawionych grupami dwu- i trójfluorometylowymi. Zastosowanie czterofluorku siarki umożliwiło otrzymywanie wielu związków, niedostępnych dotychczas innymi drogami. Czterofluorek siarki może być przydatny także w badaniach strukturalnych i mechanistycznych, gdyż pozwala na "znaczenie" cząsteczek atomami fluoru, łatwymi do wykrywania i określania ich położenia w cząsteczce.

Zastosowanie SF_4 w chemii organicznej nie ogranicza się do reakcji z grupami karbonylowymi i hydroksylowymi. W podobny sposób reagują związki tiokarbonylowe^{18/}, a także atomy tlenu związane z arsenem i fosforem^{19,20/}, jodem^{21/}, krzemem^{22/}, borem^{23/}. Związki posiadające wiązania wielokrotne węgiel-azot, jak nitryle, cyjaniany, izocyjaniany, tiocyjaniany oraz aminy pierwszorzędowe, reagują z SF_4 z wytworzeniem imino-dwufluorków siarki $RCF_2-N=SF_2$ lub $R-N=SF_2$ ^{24,25/}. W obecności katalizatorów, np. CsF PbO_2 , także wiązania nienasycone węgiel-węgiel, ulegają działaniu SF_4 , przyłączając bądź dwa atomy fluoru, bądź cząsteczkę SF_4 z utworzeniem alkilo-fluorków siarki^{26,27/}. W temperaturze około 300° możliwe jest także podstawienie fluorem atomów chlorowców^{28/}.

Ważną zaletą czterofluorku siarki jest jego dostępność. Związek ten może być otrzymywany w każdym laboratorium chemicznym, z dwuchlorku siarki i fluorku sodowego, prostą metodą opracowaną przez Tullock'a^{29/}. Ujemną cechą jest wysoka toksyczność SF_4 , równa toksyczności fosgenu.

W piśmiennictwie znane są przykłady reakcji związków karbonylowych z innymi odczynnikami, wykazującymi podobne własności fluorujące jak czterofluorek siarki. Związki dwufluorometylenowe oraz dwufluorometylowe, otrzymano w reakcji ketonów i aldehydów z fenylo-trójfluorkiem siarki^{30/}, czterofluorkiem selenu^{31/}, fluorkiem karbonylu^{32/}.



Odczynniki te są mniej dostępne i niedorównują SF_4 pod względem wszechstronności zastosowania oraz efektywności działania.

Niskocząsteczkowe geminalne dwufluoroalkany oraz trójfluoroalkany, otrzymano w wyniku reakcji ketonów i cyjanków z trójfluorkiem bromu^{11,33/}.



BrF_3 jak już wspomniano (str. 3) działa jednak zbyt energicznie - fluorowaniu ulegają również wiązania C-H i C-C, co prowadzi do degradacji substratów.

Nowymi odczynnikami zdolnymi do wymiany na fluor, atomów tlenu grup karbonylowych są: sześciofluorek molibdenu MoF_6 ^{34/} oraz czterofluorokobaltan potasowy KCoF_4 ^{35/}. Znana jest także reakcja związków karbonylowych z fluorofosfinami $\text{R}_n\text{PF}_{5-n}$ ^{36/}. Odczynniki te nie były dotychczas szerzej stosowane.

2. CEL PRACY

Z przedstawionego w poprzednim rozdziale, krótkiego przeglądu metod fluorowania związków organicznych, wynika jednoznacznie, że reakcja czterofluorku siarki ze związkami karbonylowymi i hydroksylowymi, stanowi najbardziej wszechstronną metodę wprowadzania atomów fluoru w określone pozycje związków organicznych. Szczególnie duże znaczenie posiada reakcja SF_4 z kwasami karboksylowymi - jest ona praktycznie jedyną, a zarazem prostą metodą otrzymywania związków podstawionych grupami trójfluorometylowymi. Alternatywny sposób, polegający na reakcji fluorków antymonu ze związkami trójhalogenometylowymi (schemat 1.8), ze względu na ograniczoną dostępność odpowiednich substratów, znajduje zastosowanie tylko do syntezy prostych związków typu freonów.

Do chwili obecnej opublikowano około dwieście prac dotyczących zastosowania SF_4 do syntezy związków fluoroorganicznych, obejmujących swym zakresem niemal wszystkie działy chemii organicznej. Prace te mają przede wszystkim charakter preparatywny, natomiast brak jest systematycznych badań poświęconych zależności pomiędzy reaktywnością substratów a ich budową, jak również prac poświęconych wyjaśnieniu mechanizmów reakcji SF_4 z grupami karbonylowymi i hydroksylowymi. Proponowane dotychczas mechanizmy reakcji, mają więc w znacznej mierze charakter spekulatywny.

Atrakcyjność czterofluorku siarki jako czynnika fluorującego, jak również wynikające z wymienionych wyżej braków, możliwości badawcze, zadecydowały o podjęciu przez Pracownię Syntezy I.Ch.O. PAN systematycznych badań reakcji SF_4 ze związkami organicznymi.

W ramach powyższej tematyki, podjąłem pracę nad reakcją czterofluorku siarki z alifatycznymi kwasami, jedno- i dwukarboksylowymi.

Podjęta przeze mnie praca miała na celu:

1. Poznanie zależności pomiędzy budową kwasów karboksylowych a ich reaktywnością w stosunku do SF_4 .
2. Uzyskanie danych doświadczalnych mających znaczenie dla wyjaśnienia mechanizmu reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi.
3. Próby wyjaśnienia mechanizmu reakcji SF_4 z grupami karbonylowymi kwasów karboksylowych.

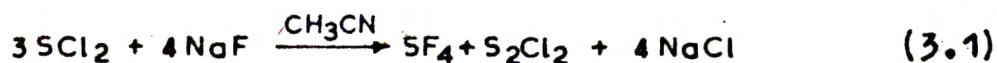
3. OTRZYMYWANIE, WŁASNOŚCI I BUDOWA CZTEROFLUORKU SIARKI

3.1. Metody otrzymywania SF₄

Czterofluorek siarki zidentyfikowany został po raz pierwszy przez Fischer'a i Jaenckner'a w roku 1929, w mieszaninie gazowej otrzymanej przez ogrzewanie siarki z trójfluorkiem kobaltu^{37/}. Nie-
wielkie ilości SF₄, wraz z innymi fluorkami siarki (S₂F₂, SF₂, S₂F₁₀, SF₆), znajdowano następnie w produktach reakcji: siarki z fluorkami metali^{38/}, CS₂ z elementarnym fluorem^{39/}, S₂Br₂ z JF₅^{40/} oraz w produktach rozpadu CF₃SF₅^{41/}.

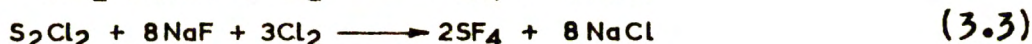
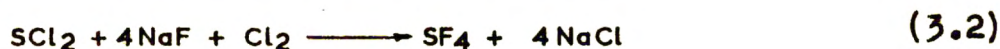
W roku 1955, Brown i Robinson otrzymali gramowe ilości SF₄, o czystości wystarczającej do określenia jego podstawowych własności fizycznych, przez fluorowanie elementarnym fluorem cienkiej warstewki siarki, w temperaturze -75°C^{42/}.

Praktyczna metoda otrzymywania czterofluorku siarki, pozwalająca na jego zastosowanie w syntezie organicznej została opracowana w roku 1960 przez Tullock'a i współpracowników^{29,43,44/}. Polega ona na reakcji wymiany pomiędzy dwuchlorkiem siarki i fluorkiem sodowym.



Reakcję przeprowadza się w szklanej aparaturze, wkraplając SCl₂ do zawiesiny fluorku sodowego w acetonitrylu, w temperaturze 70-80°C, intensywnie mieszając. Powstający gazowy SF₄, wydestylowuje z mieszaniny reakcyjnej. Uzyskiwane wydajności wynoszą 60 - 80% molowych w stosunku do SCl₂. Warunkiem pomyslnego przeprowadzenia reakcji syntezy SF₄ jest dostateczne rozdrobnienie NaF, którego wielkość cząstek nie powinna przekraczać 8 μ (gęstość usypowa 0,85 - 0,90 g/cm³); oraz stosowanie świeżo przedestylowanego dwuchlorku siarki^{44/}.

Drugi wariant syntezy SF_4 metodą Tullock'a, polega na ogrzewaniu dwuchlorku siarki, fluorku sodowego i chloru w autoklawie ze stali kwasoodpornej, w temperaturze około $300^{\circ}C$, pod autogennym ciśnieniem 29/. Dodatek chloru powoduje chlorowanie powstającego chlorku siarki (schemat 3.1) do dwuchlorku, dzięki czemu cała ilość siarki może być przeprowadzona w SF_4 . Zamiast S_2Cl_2 z równym powodzeniem może być użyty S_2Cl_2 lub siarka.

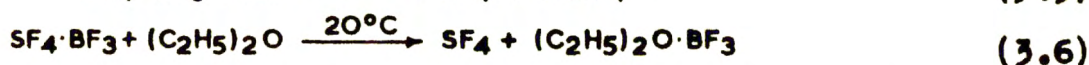


Fluorek sodowy, w obydwu wariantach może być zastąpiony fluorkami innych metali np: KF , CuF_2 , CsF , BaF_2 , lecz uzyskiwane wydajności SF_4 są niższe. Podobnie, zastąpienie w pierwszym wariantcie acetonitrylu, innymi rozpuszczalnikami powoduje spadek wydajności SF_4 ^{44/}.

Czystość czterofluorku siarki otrzymanego opisanymi wyżej sposobami wynosi około 80-90%. Główne zanieczyszczenia stanowią: fluorek tionylu SOF_2 pochodzący z hydrolizy SF_4 , chlor, oraz chlorki siarki. Fluorek tionylu jest związkiem dość biernym chemicznie i nie wpływa ujemnie na własności SF_4 jako czynnika fluorującego, a nawet w niektórych przypadkach wykazuje podobne własności fluorujące^{45/}, natomiast obecność chloru i chlorków siarki powoduje uboczne reakcje chlorowania. Najczęściej stosowany sposób oczyszczania SF_4 , polega na związaniu chloru i dwuchlorku siarki, przez przechowywanie nad siarką w stalowych pojemnikach ciśnieniowych i następnym oddestylowaniu od utworzonego wysokowrzącego chlorku siarki ($t.wrz. 138^{\circ}C$)^{29,44/}. Czterofluorek siarki może być oczyszczony od chloru także przez wytrąsanie z rtęcią w zamkniętym naczyniu^{46/}, lub przez przepuszczanie przez kwarcową rurę wypełnioną amalgowanymi wiórami miedzianymi^{47/}.

Otrzymanie czterofluorku siarki wolnego od fluorku tionylu, ze względu na niewielką różnicę temperatur wrzenia obydwu związków oraz

bierność chemiczną SOF_2 , jest zadaniem niełatwym i dla większości celów zbędnym. Czterofluorek siarki o wysokim stopniu czystości otrzymano przez rozdział metodą chromatografii gazowej^{48,49/} a także poprzez krystaliczne kompleksy z fluorkami typu kwasów Lewis'a, z których może być on wydzielony działaniem bardziej zasadowych czynników, np.:^{50/}

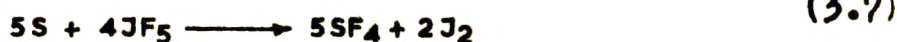


Opatentowano także sposób oczyszczania SF_4 poprzez tworzenie i termiczny rozkład adduktów z trzeciorzędowymi aminami^{51/}.

Czystość czterofluorku określa się przy pomocy widm w podczerwieni^{52,53/}, rezonansu magnetycznego^{54/}, widm masowych^{29/} oraz przy pomocy chromatografii gazowej^{48,49/}. Własności spektralne SF_4 będą omówione w następnym rozdziale. Zawartość chloru w czterofluorku siarki, można oznaczyć ilościowo, przepuszczając próbkę gazu przez wodny roztwór jodku potasowego i odmiareczkowanie wydzielonego jodu^{29/}.

Czterofluorek siarki przechowuje się w zbiornikach ciśnieniowych ze stali kwasoodpornej. W przeciągu krótkiego czasu, może być on przechowywany w szklanych naczyniach w temperaturze -78°C .

W ostatnich latach opatentowano nowy sposób syntezy czterofluorku siarki o wysokim stopniu czystości, z wydajnością powyżej 95%. Polega on na przepuszczaniu gazowego fluoru przez warstwę stopionej siarki w temperaturze około 300°C ^{55/}. Czterofluorek siarki można otrzymać z wysoką wydajnością także w reakcji siarki z JF_5 , w temperaturze $200-300^\circ\text{C}$ ^{29/}.



3.2. Własności fizyczne i budowa SF_4

Czterofluorek siarki, w normalnych warunkach jest bezbarwnym gazem o ostrym zapachu, zbliżonym do zapachu dwutlenku siarki i chlorków

siarki. Podstawowe własności fizyczne czterofluorku siarki zestawione są w tabelicy 3.1.

Tablica 3.1. Własności fizyczne czterofluorku siarki^{29,42,44,56/}

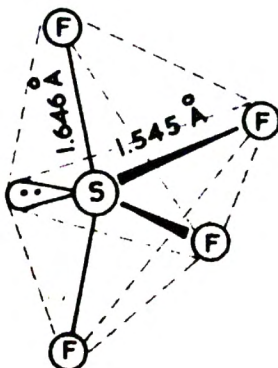
Ciężar cząsteczkowy	108,058
Temperatura wrzenia	-38°C
Temperatura topnienia	-121,0 ± 0,5°C
Gęstość w 200°K	1,9191 g/cm ³
Temperatura krytyczna	91°C
Prężność par w 25°C	ok. 12 atn.
Napięcie powierzchniowe w 200°K	25 dyn/cm
Ciepło tworzenia	-171,7 ± 2,5 kcal/mol
	-176 kcal/mol
Molowe ciepło parowania	6,32 kcal
Stała Trouton'a	27,1
Współczynnik rozszerzalności objętościowej w zakresie temp. 170-200°K	0,0017 cm ³ /cm ³ /°C
Moment dipolowy	0,632 ± 0,003 Db

Zależność prężności par, oraz gęstości SF₄, od temperatury wyrażają następujące równania^{42/}:

$$\log P_{\text{mmHg}} = 8,8126 - 1381/T \quad (\text{w zakresie } 160-240^\circ\text{K}) \quad (3.8)$$

$$d_{\text{g/cm}^3} = 2,5471 - 0,00314 \cdot T \quad (\text{w zakresie } 170-200^\circ\text{K}) \quad (3.9)$$

Cząsteczka czterofluorku siarki posiada budowę zniekształconej bipiramidy trygonalnej, której cztery naroża zajmują atomy fluoru, a piąte wolna para elektronowa. Atom siarki zajmuje położenie centralne.



Rysunek 3.1. Budowa cząsteczki czterofluorku siarki

Wiązania S-F różnią się długością i kątami jakie tworzą pomiędzy sobą. Dłuższe wiązania zajmują pozycje aksjalne, a krótsze wiązania oraz niezwiązana para elektronowa, pozycje ekwatorialne. Kąt pomiędzy wiązaniami ekwatorialnymi F-S-F ($101^{\circ}33'$) zmniejszony jest w stosunku do kąta regularnej bipyramidy trygonalnej, wynoszącego 120° . Deformacja ta wywołana jest odpychającym działaniem wolnej pary elektronowej. Struktura czterofluorku siarki jest typowa dla cząsteczek typu AX_4E , gdzie A oznacza atom centralny, X atomy podstawników a E wolną parę elektronową^{57/}. Parametry struktury cząsteczki czterofluorku siarki podano w tabelicy 3.2.

Tablica 3.2. Parametry budowy cząsteczki czterofluorku siarki^{58/}

Długość wiązania S-F (Å)	1,545	1,646
Wielkość kąta F-S-F	$101^{\circ}33'$	$186^{\circ}56'$
Stała siłowa (mdyn/Å)	4,00	3,44
Energia wiązania (eV)	-20,31	-13,74
Wielkość ładunku atomu S		+1,70
Wielkość ładunku atomu F	-0,35	-0,50

Dane zamieszczone w tabelicy 3.2, pozwalają stwierdzić, że wiązania aksjalne są o około 30% słabsze niż wiązania ekwatorialne oraz, że są one znacznie bardziej spolaryzowane. Wnioski te w pełni odpowiadają obserwowanym własnościom chemicznym SF_4 , a mianowicie w większości reakcji chemicznych, przebiegających w niezbyt wysokich temperaturach tylko dwa atomy fluoru ulegają wymianie - pozostałe dwa wchodzi w reakcje dopiero w temperaturze powyżej $300^{\circ}C$.

Budowa cząsteczki czterofluorku siarki została ustalona na podstawie analizy widm w podczerwieni i ramanowskich^{52,59/}, widm jądrowego rezonansu magnetycznego^{54,60,61/}, dyfrakcji elektronowej^{62,63/} oraz widm mikrofalowych^{64/}.

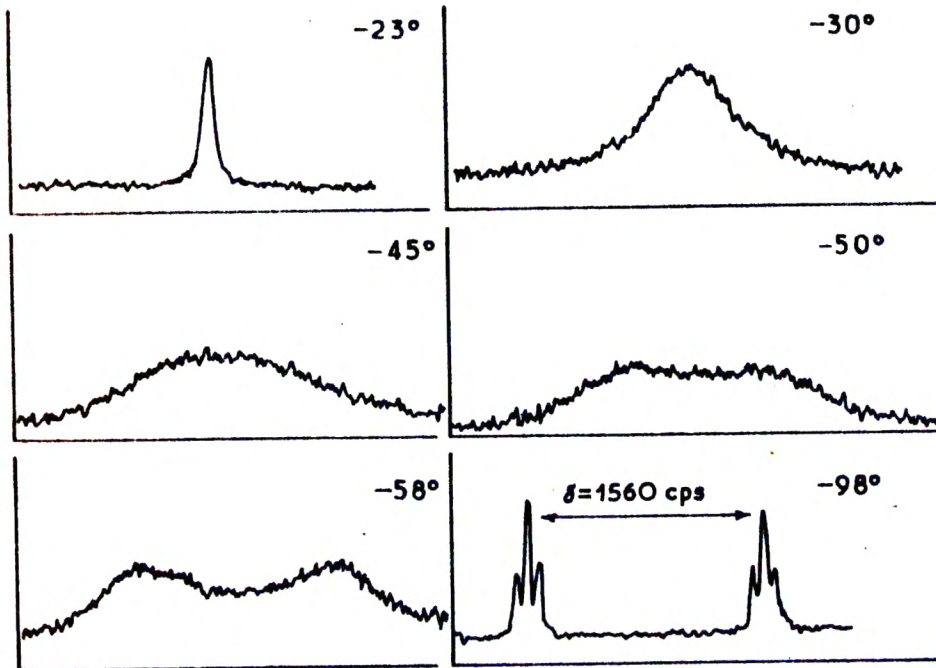
Widmo IR czterofluorku siarki zawiera osiem pasm absorpcji drgań podstawowych o następujących wartościach liczb falowych: 235 cm^{-1} ,

463 cm^{-1} (vw), 532 cm^{-1} (s), 557 cm^{-1} (m), 715 cm^{-1} (m), 728 cm^{-1} (vs), 867 cm^{-1} (vs), 889 cm^{-1} (vs)^{52/}. Położenia pasm zgodne są z częstotliwościami absorpcji, obliczonymi dla cząsteczki SF_4 o przedstawionej wyżej budowie^{59/}. Pasma absorpcji podkreślone, a także pasma nadtonów 1744 cm^{-1} (m) i 1281 cm^{-1} (m), wykorzystywane są do określania czystości czterofluorku siarki^{44/x/}.

Obecność w cząsteczce SF_4 wiązań S-F o różnej długości, powoduje nierównocенność magnetyczną jąder fluoru. Cotton, George i Waugh^{54/} stwierdzili w widmie rezonansu magnetycznego ^{19}F , w temperaturze -107°C dwa dobrze rozdzielone triplety o jednakowej intensywności. Różnica przesunięć chemicznych tych tripletów wynosi 1920 Hz, a stałe sprzężenia w obydwu sygnałach są jednakowe i wynoszą 78 Hz. Struktura tripletowa sygnałów zanika w temperaturze -94°C , a przy dalszym ogrzewaniu następuje ich poszerzanie i zlewanie się w pojedynczy sygnał. Muetterties i Phillips^{60,65/} wykonali badania temperaturowe widma n.m.r. czterofluorku siarki i stwierdzili, że pojedynczy szeroki sygnał pojawia się w temperaturze -47°C , który w temperaturze -23°C przybiera postać ostrego singletu (rysunek 3.2). Dalej autorzy ci stwierdzili, że rozcieńczanie badanej próbki obójnym rozpuszczalnikiem powoduje, że koalescencja sygnałów następuje w wyższej temperaturze, np. dla 0,5 m roztworu SF_4 w czterochlorku węgla, toluenie lub eterze, następuje ona dopiero w zakresie temperatury od -15 do $+15^\circ\text{C}$. Wynika stąd, że w wyższej temperaturze mają miejsce procesy szybkiej wymiany pomiędzy nierównocennymi atomami fluoru, a dalej, że wymiana ta następuje pomiędzy cząsteczkami istniejącymi w formie zasocjowanej, dimerów lub polimerów. Inni autorzy twierdzą, że wymiana następuje pomiędzy aksjalnymi i ekwatorialnymi atomami fluoru, głównie w ramach jednej cząsteczki SF_4 ^{66/}.

x/ Widmo IR fluorku tionyłu posiada pasma absorpcji: 748 cm^{-1} (s), 806 cm^{-1} (s), 1333 cm^{-1} (s), 1480 cm^{-1} (s), 1546 cm^{-1} (s)^{44/}.

Widmo n.m.r. czterofluorku siarki wykazuje znaczną czułość na obecność zanieczyszczeń zdolnych do wymiany atomów fluoru, np. obecność niewielkich ilości fluorowodoru lub trójfluorku boru, powoduje że sygnały pozostają nierozdzielone nawet w temperaturze poniżej -100°C 54/.



Rysunek 3.2. Zależność temperaturowa widm n.m.r. ^{19}F czterofluorku siarki

Bacon, Gillespie i Quail^{61/}, badając widmo n.m.r. SF_4 przy pomocy spektrometru wysokiej rozdzielczości, obserwowali pojawianie się sygnałów tripletowych już w temperaturze -60°C , natomiast w temperaturze -90°C , wszystkie linie obydwu tripletów ulegały rozszczepieniu na dublety o stałej sprzężenia $J=2,0$ Hz. Częsteczkę SF_4 należy więc traktować jako silnie sprzężony układ A_2B_2 .

Widmo masowe czterofluorku siarki zawiera słaby sygnał jonu molekularnego oraz intensywne sygnały jonów SF_3^+ , SF_2^+ , SF^+ i F^+ 29/

3.3. Własności chemiczne SF_4 - tworzenie kompleksów

Czterofluorek siarki jest substancją toksyczną - stężenie w powietrzu, wynoszące 50 ppm powodowało śmierć badanych zwierząt w cią-

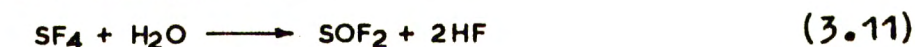
gu czterech godzin^{67/}. Stwierdzono, że przyczyną śmierci był obrzęk płuc. Nawet jednogodzinna ekspozycja przy stężeniu 10 ppm wywołuje nieregularność oddechu i objawy podrażnienia płuc. Czerofluorek siarki przy kontakcie ze skórą powoduje oparzenia, podobne do oparzeń fluorowodorem.

Czerofluorek siarki wykazuje znaczną odporność termiczną - w zakresie temperatury 500 - 1000°C, w ciągu kilku godzin, mniej niż 1% SF₄ ulega dysproporcjonowaniu do SF₆ i siarki^{68/}.



Metale powszechnie stosowane do celów konstrukcyjnych, np. stal, miedź, nikiel są odporne na działanie czerofluorku siarki. Polecanym materiałem konstrukcyjnym dla aparatury do prac z SF₄ jest stal chromowo-niklowa oraz monel. Rtęć w normalnych warunkach również nie jest atakowana przez SF₄^{42/}.

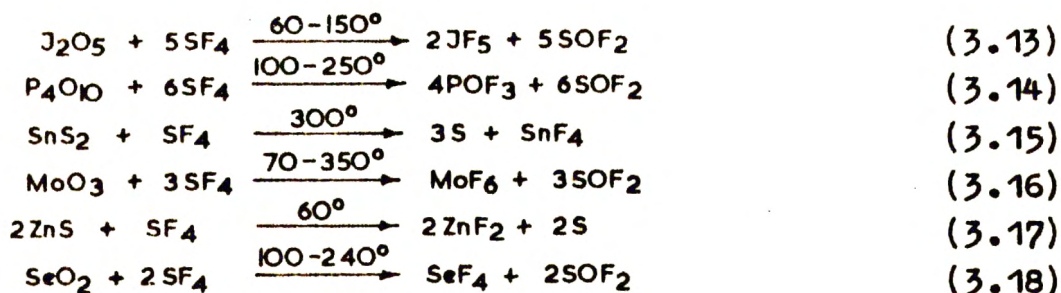
Podstawową własnością chemiczną czerofluorku siarki jest zdolność do reakcji wymiany atomów tlenu, a także i siarki na atomy fluoru. Z wodą SF₄ reaguje gwałtownie, wytwarzając fluorowodór oraz fluorek tionyłu, który z kolei ulega dalszej powolnej hydrolizie do dwutlenku siarki i fluorowodoru^{67/}.



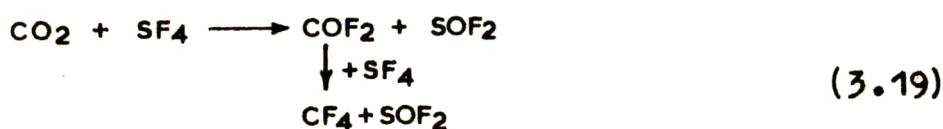
Wydzielający się podczas hydrolizy fluorowodór powoduje, że czerofluorek siarki powoli trawi szkło, o ile nie jest dostatecznie wysuszone, jak również jest przyczyną oparzeń powstających przy zetknięciu ze skórą ludzką.

Większość tlenków i siarczków nieorganicznych pod działaniem SF₄ przechodzi w odpowiednie fluorki, np.^{69/}:

^{x/} Reakcja 3.12 przebiega szybko w środowisku alkalicznym -
- spostrzeżenie własne.



Z dwutlenkiem węgla SF_4 reaguje w temperaturze 500°C , przekształcając go stopniowo we fluorek karbonylu i dalej w czterofluorometan^{17/}.

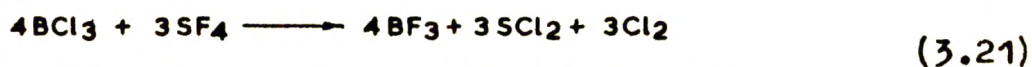


Reakcja 3.13 nie jest odwróceniem reakcji syntezy SF_4 z siarki i JF_5 (schemat 3.7), gdyż ta ostatnia jest reakcją typu utleniania i redukcji, natomiast reakcja SF_4 z pięciotlenkiem jodu jest prostą reakcją wymiany tlenu na fluor, bez zmiany stopnia utlenienia reagentów.

Przykładem reakcji typu "redox" jest utlenianie SF_4 do SF_6 i SOF_4 , działaniem bardzo silnych czynników utleniających, np.: NO_2 , NaNO_3 , CrO_3 ^{68/}.



Czterofluorek siarki w niektórych przypadkach, zdolny jest także do wymiany atomów chlorowców na fluor, np. w reakcji SF_4 z trójchlorkiem boru, w temperaturze pokojowej otrzymuje się trójfluorek boru^{50/}.



SCl_2 i Chlor powstają z nietrwałego czterochlorku siarki (SCl_4), który już w temperaturze -15°C ulega rozkładowi^{70/}.

W wyższych temperaturach możliwe jest także podstawienie atomów chlorowców związanych z atomami węgla, o czym już wspomniano w roz-

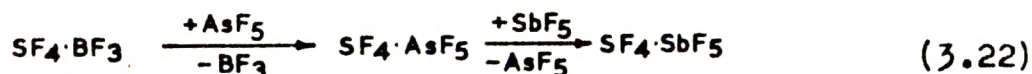
dziale 1 (str. 8). Na przykład pierwszym etapem reakcji SF_4 z fosgenem, jest wymiana chloru z wytworzeniem fluorku karbonylu, który reaguje dalej z SF_4 do CF_4 wg schematu 3.19^{17/}.

Typy reakcji SF_4 ze związkami organicznymi wyszczególniono w rozdziale 1, na stronie 7 i 8. Reakcje SF_4 ze związkami karbonylowymi i hydroksylowymi, o największym praktycznym znaczeniu, będące w bezpośrednim związku z tematem niniejszej pracy, zostaną szczegółowo omówione w rozdziale 4.

Czterofluorek siarki tworzy trwale kompleksy z fluorkami typu kwasów Lewis'a, posiadającymi zdolność do przyłączania jonu fluorkowego, np.: BF_3 , AsF_5 , SbF_5 . Tworzenie się kompleksów pozostaje niewątpliwie w ścisłym związku ze stwierdzonym, katalitycznym wpływem tych fluorków, a także fluorowodoru, na przebieg reakcji SF_4 ze związkami karbonylowymi. Ponieważ należy spodziewać się, że znajomość budowy i własności omawianych kompleksów ma istotne znaczenie dla ustalenia mechanizmu reakcji SF_4 ze związkami karbonylowymi, zagadnienia te będą omówione nieco obszerniej.

Bartlett i Robinson^{71/}, pierwsi otrzymali trwale krystaliczne połączenia: $SF_4 \cdot BF_3$ (temp. subl. $80^\circ C$), $SF_4 \cdot AsF_5$ (temp. subl. $190^\circ C$), oraz $SF_4 \cdot SbF_5$ (temp. topn. $245^\circ C$). W następnych latach otrzymano dalsze połączenia tego typu, np.: $SF_4 \cdot IrF_5$ (temp. topn. $125-130^\circ C$)^{72/}; $SF_4 \cdot PF_5$; $SF_4 \cdot AsF_3$; $2SF_4 \cdot GeF_4$ ^{73/}.

Kompleksy te mogą być przeprowadzane jeden w drugi przez wypiekanie bardziej lotnego kwasu przez mniej lotny, jak na przykład w równaniu 3.22^{50/}:



Z drugiej strony, ponieważ czterofluorek siarki jest stosunkowo słabą zasadą, może on być uwalniany z kompleksów z kwasami Lewisa działaniem odczynników o silniejszych własnościach zasadowych, np.: NaF ^{50/}, KF ^{74/}, SeF_4 ^{75/}, eter etylowy^{50/}, co jest wykorzystywane do

otrzymywania SF_4 o wysokim stopniu czystości (rozdz. 3.1, str. 14). Przy zetknięciu z wodą kompleksy SF_4 ulegają gwałtownej hydrolizie do fluorowodoru, fluorku tionylu i odpowiedniego kwasu.

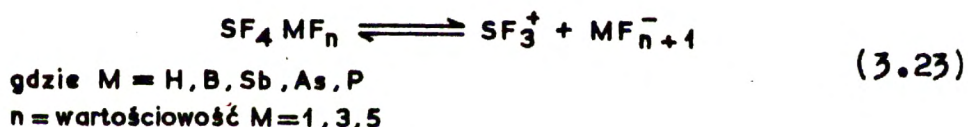
Bartlett i Robinson, niezależnie od stwierdzenia, że SF_4 posiada bardzo słabe własności elektronodonorowe, sugerowali pierwotnie, że połączenia SF_4 z kwasami Lewisa są prostymi kompleksami donorowo-akceptorowymi^{71/}. Argumenty przytaczane w toku dalszej dyskusji, wskazują jednoznacznie, że połączeniom tym należy przypisać strukturę jonową, np. $SF_3^+BF_4^-$, lub strukturę, w której centralne atomy cząsteczek tworzących te addukty, połączone są między sobą mostkami fluorowymi.

Seel i Detmer^{74/} oraz Cotton i George^{76/}, na podstawie widm w podczerwieni oraz pomiarów gęstości par, stwierdzają, że związek $SF_4 \cdot BF_3$ w stanie pary jest w 95% zdysocjowany do SF_4 i BF_3 . Dalej, autorzy ci stwierdzają, że wartość entalpii dysocjacji $SF_4 \cdot BF_3$, obliczona z prężności par, wskazuje na budowę jonową tego związku. Do tego samego wniosku dochodzą później także Bartlett i Robinson, porównując entalpię dysocjacji $SF_4 \cdot BF_3$ i $SF_4 \cdot AsF_5$ z wartościami entalpii dysocjacji soli: $CsBF_4$, $RbBF_4$, KBF_4 ^{50/}. Dane te przytoczone są w tabeli 3.3.

Tablica 3.3. Porównanie własności termodynamicznych kompleksów czterofluorku siarki oraz soli kwasu fluorobowego^{50/}

Związek	Prężność par	Entalpia dysocjacji kcal/mol	Odnosnik do literatury
$SF_4 \cdot BF_3$	$\log P_{mm} = 11,34 - 2783/T$	25,5	74
	$\log P_{mm} = 12,8 - 3230/T$	29,6	76
	$\log P_{mm} = 11,11 - 2716/T$	$24,8 \pm 0,2$	50
$SF_4 \cdot AsF_5$	$\log P_{mm} = 10,26 - 3376/T$	$31,0 \pm 0,8$	50
$CsBF_4$		26,9	77
$RbBF_4$		27,0	77
KBF_4		28,9	77

W rozdziale 3.2 (str. 18) wspomniano, że w widmie n.m.r. ^{19}F czterofluorku siarki, w obecności niewielkich ilości HF lub BF_3 , zamiast dwóch sygnałów o strukturze tripletowej, obserwuje się pojedynczy sygnał nierozdzielony nawet w temperaturze -100°C . Podobnie Oppegard i współautorzy^{69/}, w widmie n.m.r. kompleksu $\text{SF}_4 \cdot \text{AsF}_5$, wykonanym w temperaturze -60°C , stwierdzili występowanie tylko pojedynczego sygnału. Uśrednienie sygnałów rezonansowych poszczególnych atomów fluoru jest wynikiem procesów szybkiej wymiany tych atomów pomiędzy SF_4 a pozostałymi składnikami kompleksów. Wymiana taka nie jest możliwa w drodze asocjacji i dysocjacji połączeń typu donorowo-akceptorowego, związanych przy pomocy wolnej pary elektronowej, natomiast może występować pomiędzy kationami SF_3^+ i anionami MF_{n+1}^- , znajdującymi się w równowadze dynamicznej z formą niezjonizowaną kompleksu, jak w równaniu 3.23.

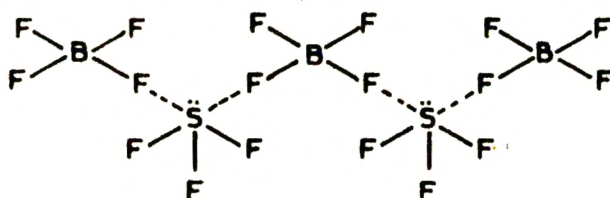


Inny typ budowy kompleksów dopuszczający przejścia atomów fluoru pomiędzy atomami centralnymi, stanowią asocjaty związane mostkami fluorowymi, podobnie jak to zostało stwierdzone dla fluorowodoru, SF_4 (rozdz.3.2, str. 17) oraz innych związków^{69/}.

Dalsze konkretne dowody budowy kompleksów SF_4 z BF_3 , PF_5 , AsF_5 , SbF_5 uzyskane zostały przez Gillespie'go i współpracowników, w wyniku badań reakcji wymiany izotopu ^{18}F pomiędzy składnikami tych kompleksów, badań widm oscylacyjnych kompleksów w stanie stałym, oraz pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego i widm n.m.r. ^{19}F , ich rozтворów w bezwodnym fluorowodorze.

Badania wymiany atomów fluoru przeprowadzono na przykładzie $\text{SF}_4 \cdot \text{BF}_3$. Addukt ten syntetyzowano przez kondensację równomolowych ilości składników, z których jeden SF_4 lub BF_3 , znaczone były atomami ^{18}F , a następnie rozkładano przez dodanie eteru etylowego lub tetra-

hydrofuranu (równanie 3.6) i oznaczano aktywność właściwą wydzielonego czterofluorku siarki. Stwierdzono, że w temperaturze pokojowej w ciągu 20 minut następuje całkowita wymiana atomów ^{18}F , pomiędzy składnikami kompleksu. W warunkach tych następuje przeniesienie aktywności ^{18}F z B^{18}F_3 do SF_4 w 56%, lub z S^{18}F_4 do BF_3 w 43%. W miarę obniżania temperatury pomiaru, procent wymiany spada, osiągając w temperaturze -80°C wartość stałą, niezależną od czasu, która wynosi odpowiednio 15 do 18% i 9 do 11%. Wyniki tych badań najlepiej odpowiadają jonowej strukturze kryształów, w których jony SF_3^+ i BF_4^- połączone są mostkami fluorowymi jak na rysunku 3.3.



Rysunek 3.3. Budowa kompleksu $\text{SF}_4 \cdot \text{BF}_3$ ^{78/}

Struktura ta potwierdzona została następnie przez Bartlett'a i współpracowników^{79/} w drodze badań krystalograficznych. W siatce krystalicznej $\text{SF}_4 \cdot \text{BF}_3$ trzy atomy fluoru są mocniej związane z atomem siarki, niż dwa pozostałe, natomiast atomy boru koordynują wokół siebie po cztery równocenne atomy fluoru.

Wyniki pomiarów widm oscylacyjnych krystalicznych kompleksów, uzyskane przez Gillespie'go zestawiono w tabelicy 3.4.

Dla wszystkich badanych połączeń zaobserwowano występowanie czterech pasm absorpcji, których częstotliwości praktycznie nie zależą od rodzaju fluorku wchodzącego w skład adduktu. Pasma te przez porównanie z widmem izoelektronowej cząsteczki PF_3 , autorzy przypisują jonowi SF_3^+ . Porównanie widm badanych adduktów z widmami soli: KBF_4 , KPF_6 , CsAsF_6 i KSbF_6 pozwala stwierdzić, że pozostałe pasma odpowiadają pasmom absorpcji jonów BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- i SbF_6^- .

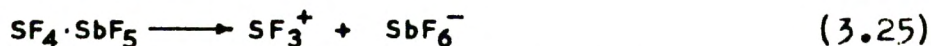
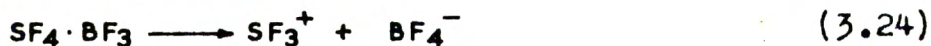
Badania konduktometryczne wykazały, że przewodnictwo elektro-

Tablica 3.4. Widma oscylacyjne adduktów SF₄ z BF₃, PF₅, AsF₅, SbF₅^{78/}

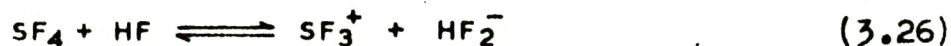
Związek	Pasma absorpcji kationu SF ₃ ⁺ (cm ⁻¹) ^{x/}	Pasma absorpcji anionów (cm ⁻¹) ^{x/}
Widma IR		
SF ₄ ·BF ₃	409 (m), 520 (vs), 910 (vs), 935 (vs)	357 (m), 370 (w), 536 (vs), 753 (m), 773 (m), 1035-1090 (vs, br), 1140 (s)
Widma Ramana		
SF ₄ ·BF ₃	414, 529, 913, 939	357, 546, 770
SF ₄ ·PF ₅	408, 531, 929, 954	463, 479, 558, 580, 748, 815
SF ₄ ·AsF ₅	411, 530, 926, 945	379, 563, 587, 686
SF ₄ ·SbF ₅	411, 529, 928, 943	288, 554, 582, 652

^{x/} Oznaczenia intensywności absorpcji: w - słaba, m - średnia, s - silna, vs - bardzo silna, br - szerokie pasmo.

lityczne roztworów SF₄·BF₃ i SF₄·SbF₅ w bezwodnym fluorowodorze jest tego rzędu co przewodnictwo roztworów soli: KBF₄ i KSbF₆. Oznacza to, że kompleksy te w roztworze fluorowodoru są całkowicie zjonizowane, jak w równaniu 3.24 i 3.25.



Gillespie i współpracownicy^{78/} stwierdzili, że również roztwory samego SF₄ w bezwodnym fluorowodorze wykazują przewodnictwo elektrolityczne, jednak niższe od wyżej omawianych kompleksów. Na tej podstawie autorzy wnioskujeją, że SF₄ w roztworze HF jest częściowo zjonizowany, według schematu:



Wartość stałej dysocjacji według równania 3.26, w temperaturze 0°C wynosi:

$$K = \frac{[SF_3^+][HF_2^-]}{[SF_4]} = 14 \pm 2 \cdot 10^{-2} \quad (3.27)$$

Widma n.m.r. ^{19}F roztworów kompleksów SF_4 w bezwodnym HF, w temperaturze pokojowej wykazują pojedynczy, szeroki sygnał, który w niższych temperaturach ulega rozszczepieniu na dwa singlety^{78/}. Sygnał występujący przy niższych wartościach pola, przypisany został jonowi SF_3^+ . Dla wszystkich badanych kompleksów, sygnał ten posiada praktycznie to samo przesunięcie chemiczne, którego wartość ($\delta_{CCl_3F}^- = -25$ do -30 p.p.m.) charakterystyczna jest dla jąder ^{19}F związanych z atomem siarki. Drugi sygnał, występujący w zakresie wysokich wartości pola ($\delta_{CCl_3F}^- = 175$ do 195 p.p.m.), odpowiada anionom BF_4^- , SbF_6^- itp. pomiędzy którymi a rozpuszczalnikiem (HF) przebiegają procesy szybkiej wymiany atomów fluoru.

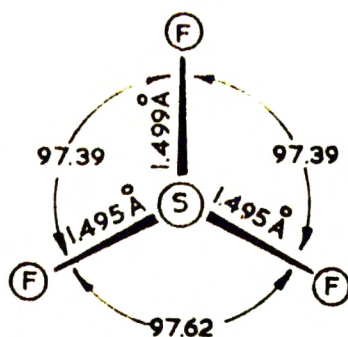
Widmo n.m.r. roztworu SF_4 w HF niezależnie od temperatury, zawiera tylko jeden, pojedynczy sygnał. Potwierdza to, stwierdzony konduktometrycznie fakt, niecałkowitej jonizacji roztworów SF_4 w HF, co umożliwia przebieg procesów wymiany atomów fluoru^{78/}.

Przedstawione wyniki badań, uzyskane przez różnych badaczy, różnymi metodami, zgodnie prowadzą do wniosku, że addukty SF_4 z fluorkami typu kwasów Lewis'a, zarówno w stanie krystalicznym jak i w roztworze, są związkami o budowie soli, których jon dodatni stanowi kation trójfluorosulfurylowy SF_3^+ ^{x/}. Podobnie, roztwór SF_4 w bezwodnym HF, można traktować jako roztwór częściowo zdysocjowanej soli - kwaśnego fluorku trójfluorosulfurylu, $SF_3^+HF_2^-$.

Budowa kationu SF_3^+ , przedstawiona na rysunku 3.4 określona została przez Bartlett'a i współpracowników na podstawie pomiarów rentgenograficznych kompleksu $SF_4 \cdot BF_3$, popartych badaniami spektralnymi.

W przeciwieństwie do asymetrycznej cząsteczki SF_4 , długości wiązań

^{x/} Nazwa według Bartlett'a i współautorów^{79/}



Rysunek 3.4. Budowa kationu SF_3^+ ^{79/}

S-F i wielkości kątów F-S-F, kationu SF_3^+ różnią się między sobą bardzo niewiele. Kształt kationu SF_3^+ zbliżony jest do kształtu pseudotetraedrycznej cząsteczki PF_3 (wolna para elektronowa znajduje się nad płaszczyzną rysunku). Kation ten posiada ładunek dodatni silnie skupiony na atomie siarki - długości wiązań S-F są jeszcze krótsze, niż wiązania ekwatorialne w cząsteczce SF_4 .

Czterofluorek siarki, jakkolwiek posiada bardzo słabe własności elektronoakceptorowe, tworzy także połączenia z bardzo silnymi zasadami, na przykład z niektórymi trzeciorzędowymi aminami. Pomiar prężności par wykazały, że z pirydyną i trójetyloaminą tworzy on słabe addukty, dysocjujące w temperaturze 25°C ^{51,80/}. Podczas przepuszczenia strumienia gazowego SF_4 przez roztwór fluorku czterometyloamoniowego w dwumetyloformamidzie w temperaturze pokojowej, powstaje addukt $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{SF}_5^-$ ^{81/}. W wyniku ogrzewania w autoklawie w temp. 110° fluorku cezu i czterofluorku siarki, otrzymano związek CsSF_5 ^{82/}.

4. REAKCJE CZTEROFLUORKU SIARKI

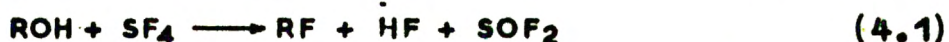
ZE ZWIĄZKAMI HYDROKSYLOWYMI I KARBONYLOWYMI

Spośród licznych zastosowań czterofluorku siarki do syntezy związków fluoroorganicznych (rozdz.1, str.8), reakcje ze związkami karbonylowymi i hydroksylowymi posiadają największe znaczenie i wiążą się bezpośrednio z tematem niniejszej pracy. Poniżej, omówione będą typowe przykłady tych reakcji, ze szczególnym zwróceniem uwagi na związek pomiędzy budową a reaktywnością substratów, oraz na fakty mające znaczenie dla wyjaśnienia mechanizmu reakcji. Omówione zostaną także reakcje interesujące ze względu na ich nietypowy przebieg.

Obszerny, tabelaryczny przegląd reakcji SF_4 ze związkami organicznymi, zawierającym zbiór literatury do roku 1969, opublikowany został przez Jagupolskiego, Burmakowa i Aleksiejewą^{83/}. Nowy przegląd, opracowany przez Boswell'a i współautorów, ukaże się wkrótce w "Organic Reactions"^{84/}.

4.1. Reakcje z alkoholami

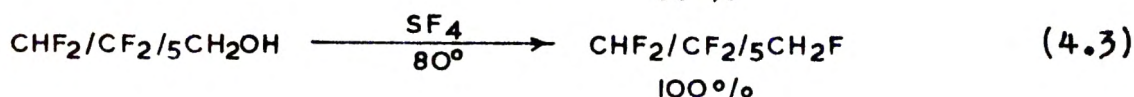
Związki hydroksylowe reagują z SF_4 wymieniając grupę hydroksylową na fluor, w wyniku czego otrzymuje się pochodne monofluorowane.



Reaktywność grup hydroksylowych zależy od ich charakteru kwasowego, a także od występowania przeszkód sterycznych. Obecność elektroujemnych podstawników, podwyższających kwasowość grupy hydroksylowej na ogół ułatwia reakcję alkoholi z SF_4 , z wyjątkiem alkoholi trzeciorzędowych, podstawionych grupami chlorowcometylowymi. Ogólnie biorąc, reakcja SF_4 z alkoholami może być wykorzystywana do syntezy fluorowanych pochodnych z alkoholi o kwasowości niemniejszej niż kwasowość tropolonu.

Niepodstawione alkohole alifatyczne reagują z trudnością z czte-

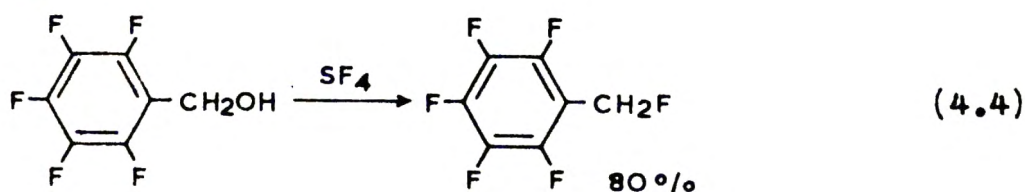
rofluorkiem siarki, dając niskie wydajności fluorków alkilowych, natomiast głównymi produktami reakcji są etery alkilowe^{17/}. Alkohole zawierające silnie elektroujemne podstawniki na węglu 2, są znacznie bardziej reaktywne, np. 2,2,3,3-czterofluoropropanol pod działaniem SF₄ w temperaturze 45 - 80°C daje pięciofluoropropan z wydajnością 65% molowych, a 1H,1H,7H-dodekafluoro-1-heptanol w temperaturze 80°C, przechodzi ilościowo w 1H,1H,7H-tridekafluoroheptan^{85/}.



Polifluorowane węglowodory, ze względu na swe cenne właściwości, jak odporność termiczną i chemiczną, stanowią produkty o znaczeniu technicznym, np. jako smary, oleje, apretury. Dotychczas otrzymywane one były w drodze fluorowania węglowodorów fluorem pierwiastkowym, bądź fluorkami metali o wyższe wartościowości (rozd.1, str.3).

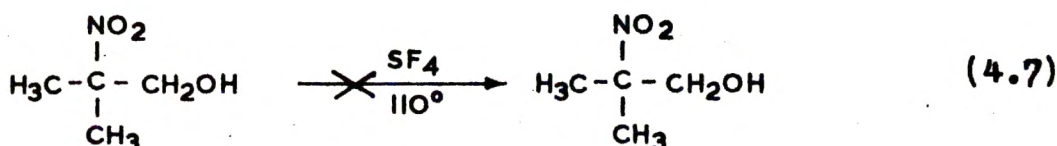
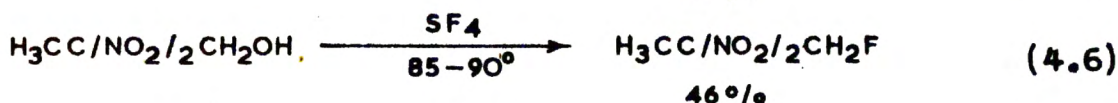
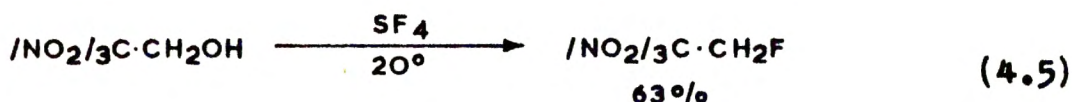
Związki te mogą być z łatwością otrzymane w reakcji SF₄ z polifluoroalkoholami o wzorze ogólnym H(CF₂CF₂)_nCH₂OH, otrzymywanymi w skali technicznej w drodze telomeryzacji czterofluoroetyleny z metanolem.

Podobnie wysoką reaktywność wykazują alkohole podstawione grupami perfluoroarylowymi - na przykład pięciofluorofenylo-metanol reaguje z łatwością z SF₄ dając z wysoką wydajnością fluorek pięciofluorobenzylu^{86/}.



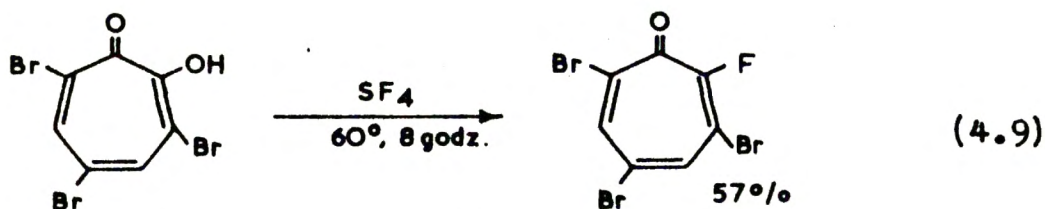
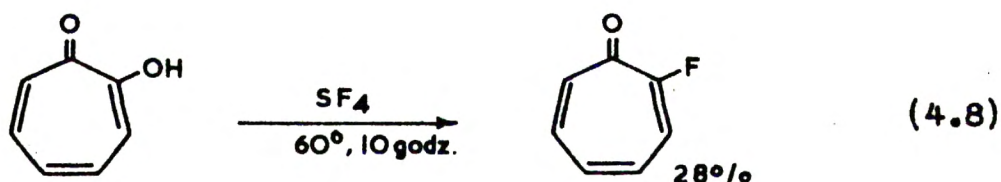
Reaktywność nitroalkoholi w widoczny sposób zależy od ilości grup nitrowych znajdujących się w pozycji 2 do grupy hydroksylowej. 2,2,2-Trójnitroetanol reaguje z SF₄ z łatwością, już w temperaturze pokojowej, podczas gdy dla przeprowadzenia reakcji z 2,2-dwunitropropanolem wymagana jest temperatura 85-90°C, natomiast 2-metylo-2-

-nitropropanol nie reaguje z SF_4 nawet w temperaturze $110^\circ C$ ^{87/}. Ten ostatni wynik, trudny jest do zrozumienia wyłącznie na podstawie obniżenia kwasowości grupy hydroksylowej, gdyż wiadomo, że nawet niepodstawione alkohole ulegają działaniu SF_4 , dając niewielkie wydajności fluoroalkanów.

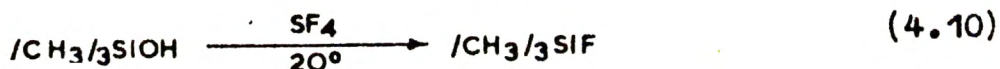


Niestety w literaturze brak jest innych przykładów reakcji SF_4 z mononitroalkoholami.

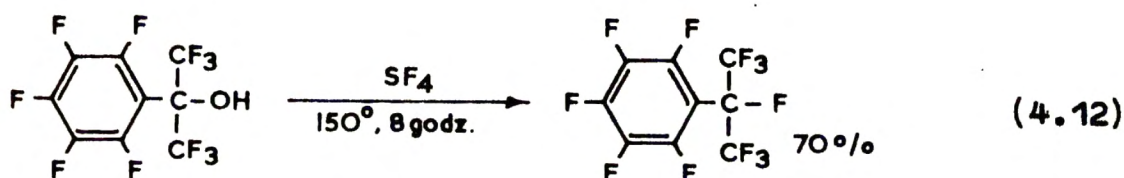
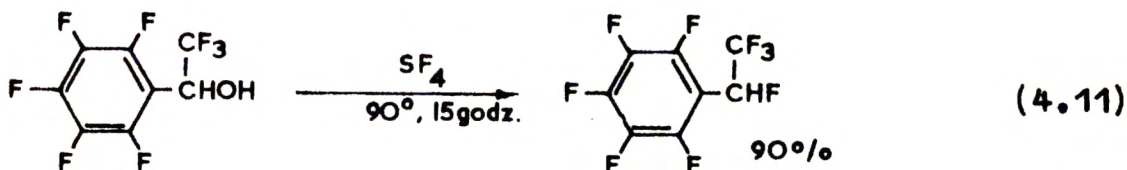
Wpływ elektroujemnych podstawników, widoczny jest także na przykładzie reakcji SF_4 z tropolonem i jego trójbromopochodną - w łagodnych warunkach reakcji, w pierwszym przypadku uzyskano mierne wydajności 2-fluorocykloheptatrienu, natomiast w drugim przypadku otrzymano 3,5,7-trójbromo-2-fluorocykloheptatrien z wysoką wydajnością 17/.



Niezwykle łatwo reagują z SF_4 silanole - reakcja przebiega w temperaturze pokojowej, dając wysokie wydajności fluorosilanów^{22/}.

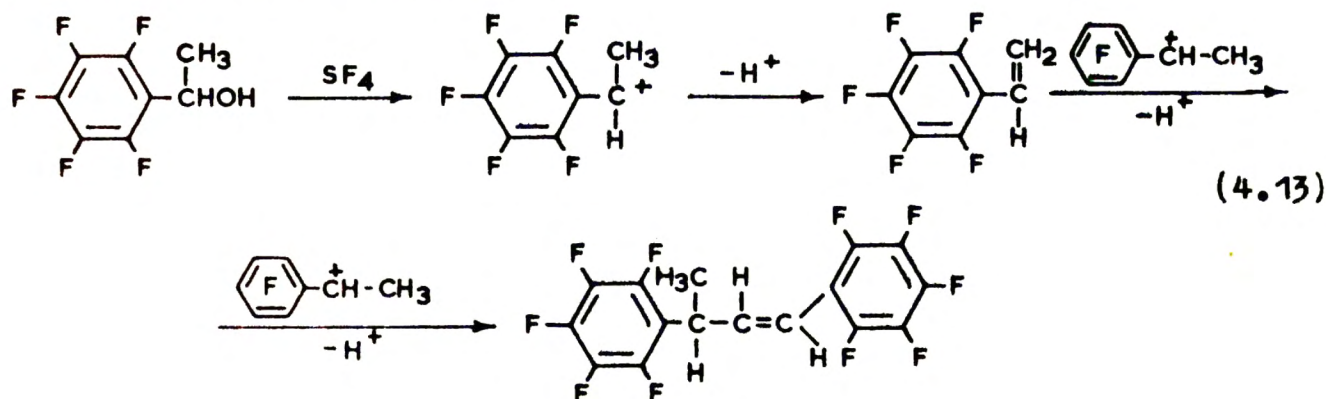


Spośród znanych przykładów reakcji SF_4 z alkoholami drugo- i trzeciorzędowymi, tylko alkohole posiadające perhalogenowane podstawniki na węglu α , reagują w sposób normalny dając produkty prostej wymiany grupy hydroksylowej na fluor, jak na schemacie 4.11 i 4.12 88,89/.



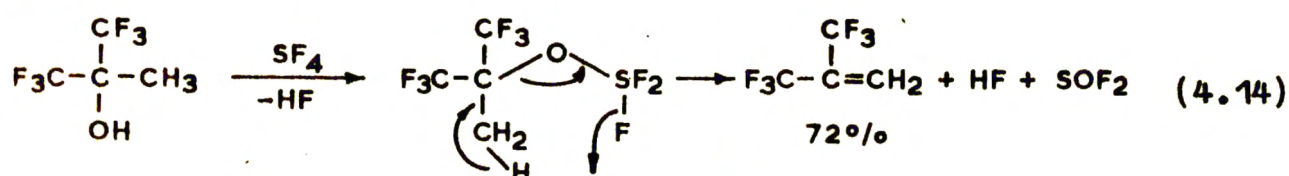
W pozostałych przypadkach otrzymywano głównie produkty przegrupowania. Ogólnie, reakcje SF_4 z alkoholami o wyższej rzędowości wymagają stosowania bardziej ostrych warunków niż w przypadku alkoholi pierwszorzędowych.

W przeciwieństwie do reakcji 4.11, w reakcji z alkoholem -pięćfluorofenyloetylowym, zamiast produktu fluorowania, powstaje trans-1,3-bis(pięćfluorofenylo)buten-1. Mechanizm tej przemiany autorzy tłumaczą łatwością powstawania jonu karbonyowego^{x/}, z którego powstaje alken reagujący następnie z drugim karbokationem, jak przedstawiono na schemacie^{86/}:



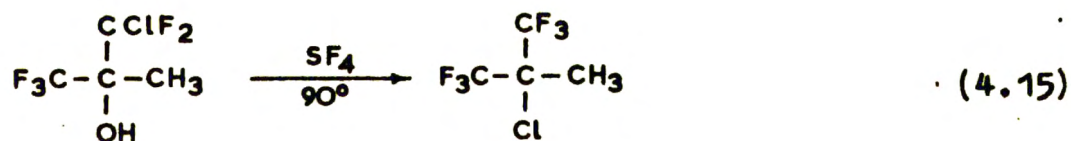
^{x/} uwaga własna - jon karbonyowy może powstawać na skutek protonowania grupy hydroksylowej protonem fluorowodoru, wytwarzanego w reakcji SF_4 z tą grupą.

Powstawanie alkenów jest zjawiskiem typowym dla reakcji SF_4 z trzeciorzędowymi, częściowo fluorowanymi alkoholami. Jedynym produktem reakcji 1,1,1,3,3,3-sześciofluoro-2-metylo-propanolu-2 jest 1,1-bis(trójfluorometylo)etylen (schemat 4.14)^{90/}. W podobny sposób reaguje 1,1,1,3,3-pięcioletro-2-metylo-propanol-2 oraz 1,1,3,3-czterofluoro-2-metylo-propanol-2 z tą różnicą, że obok alkenów, powstają niewielkie ilości produktów przyłączania fluorowodoru^{90/}. Proponowany mechanizm powstawania związków olefinowych przedstawia poniższy schemat:



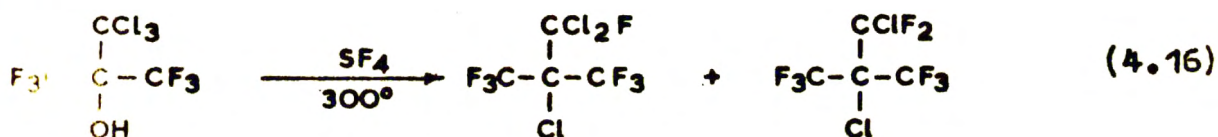
Powstawanie w tym przypadku karbokationów jest mało prawdopodobne, ze względu na brak stabilizacji przez grupy CF_3 , przeciwnie niż to ma miejsce w przypadku CH_3 . Ogólny mechanizm reakcji SF_4 z grupami hydroksylowymi będzie szczegółowo omówiony w rozdziale 4.5.

Interesującym jest fakt, że obecność grupy chlorodwufuorometylowej, całkowicie zmienia przebieg reakcji alkoholi z SF_4 - powstają nasycone fluorowane produkty, przy czym następuje przegrupowanie atomu chloru^{90/}.

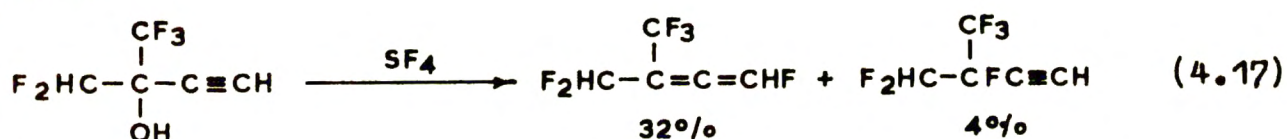


Reakcja 4.15 przebiega prawdopodobnie poprzez stadium fluorku acylowego $\text{CF}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{COF}$, jako że fluorek ten wydzielono w znacznych ilościach z produktów reakcji, wykonanej w niższej temperaturze.

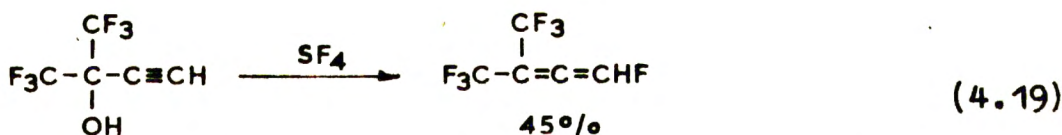
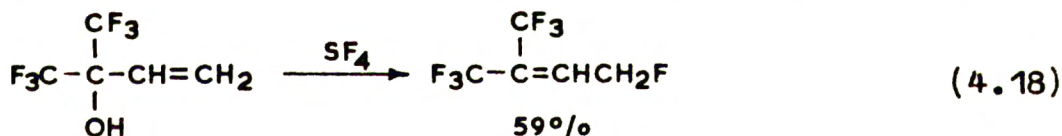
Identyczne przegrupowanie przebiega także z grupami trójchlorometylowymi^{90/}.



Wysoką reaktywność wykazują alkohole trzeciorzędowe, posiadające w sąsiedztwie atomu węgla związanego z grupą hydroksylową, wiązania nienasycone. Alkohole allilowe i acetylenowe reagują z SF₄ w temperaturze pokojowej, przy czym przeważają produkty przegrupowania. Produkty bezpośredniego podstawienia grupy hydroksylowej atomem fluoru, powstają w mniejszym stopniu^{91/}. Na przykład w reakcji SF₄ z alkoholem 1-trójfluorometylo-1-dwufluorometylo-propargilowym, otrzymano bardzo niewielkie ilości fluorowanej pochodnej acetylenowej, natomiast główny produkt stanowi związek allenowy z atomem fluoru na węglu 1.



Związki allenowe są jedynymi produktami reakcji SF₄ z alkoholami nienasyconymi, podstawionymi dwoma grupami trójhalogenometylowymi.



Powstawanie produktów przegrupowania w reakcji SF₄ z alkoholami allilowymi i acetylenowymi, polega przypuszczalnie na wewnątrzcząsteczkowej reakcji fluorowania wiązania nienasyconego produktu pośredniego, według mechanizmu S_Ni z eliminacją SOF₂^{90,91/}. Na przykład dla reakcji 4.19, przegrupowanie może przebiegać w następujący sposób:



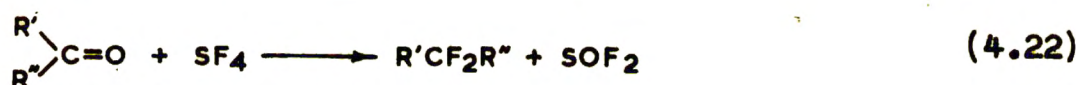
Należy się spodziewać, że wpływ silnie elektroujemnych podstawników

trójfluorometylowych, wskutek polaryzacji wiązania nienasyconego będzie ułatwiać nukleofilowy atak atomu fluoru na krańcowy atom węgla tego wiązania. Powyższy mechanizm zaproponowano przez analogię do mechanizmu reakcji alkoholi allilowych z chlorkiem tionylu^{92/}.

W piśmiennictwie brak jest dotychczas danych na temat reakcji SF₄ z fenolami i oksymami.

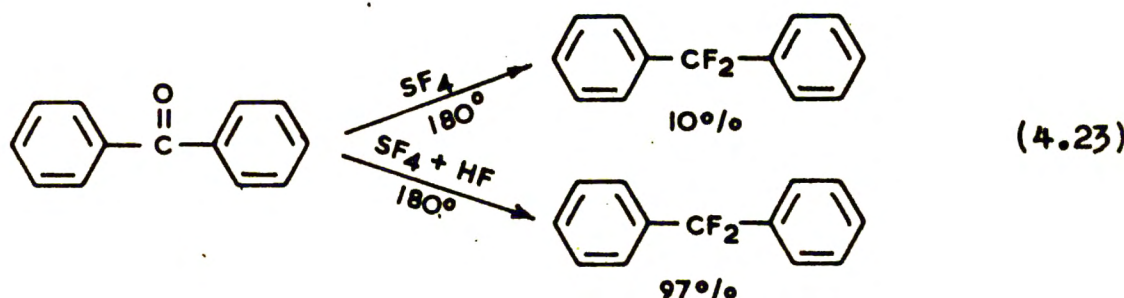
4.2. Reakcje z aldehydami i ketonami

Aldehydy i ketony reagują z czterofluorkiem siarki wymieniając atom tlenu grupy karbonylowej, na dwa atomy fluoru.

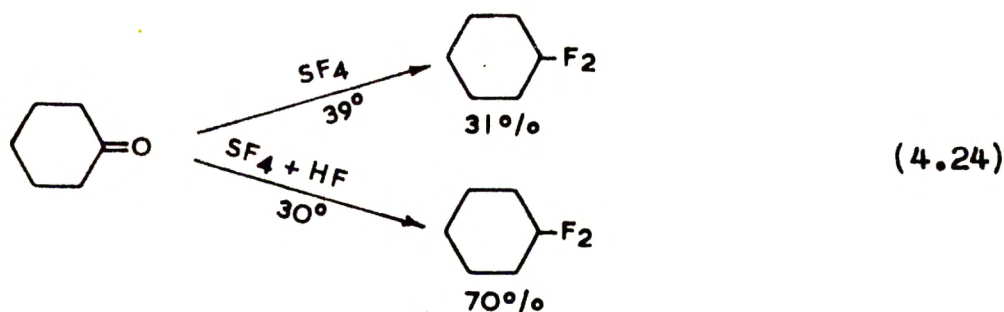


Powyższe reakcje stanowią dogodny sposób syntezy związków zawierających grupy dwufluorometylowe i dwufluorometylenowe.

Hasek, Smith i Engelhardt w swej podstawowej pracy stwierdzili, że bezwodny fluorowódór oraz fluorki o charakterze kwasów Lewis'a, na przykład: BF₃, ZrF₄, TiF₄, AsF₃ wykazują katalityczny wpływ na szybkość reakcji SF₄ ze związkami karbonylowymi^{17/}. Wpływ ten stwierdzono między innymi, na przykładzie reakcji z benzofenonem - w zbliżonych warunkach reakcji, dodając mniej niż stechiometryczną ilość HF, uzyskano wzrost wydajności dwufenylo-dwufluorometanu z 10% do 97%^{16, 17/}.



Podobnie w obecności HF, wydajność produktu fluorowania cykloheksanonu wzrasta z 31% do 70%^{17, 93/}.

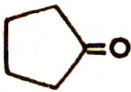
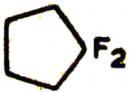
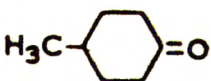
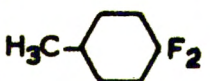
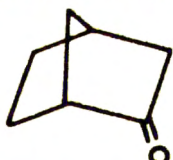
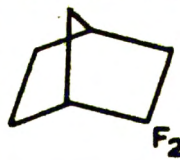
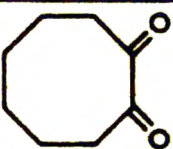
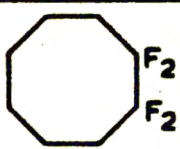
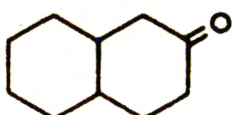
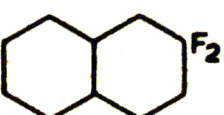


Według Haska, związki karbonylowe można podzielić na dwie grupy różniące się reaktywnością wobec czterofluorku siarki^{17/}.

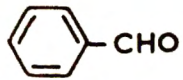

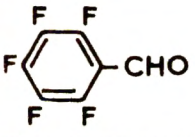
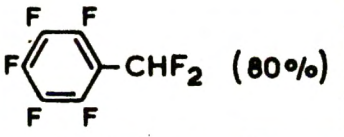
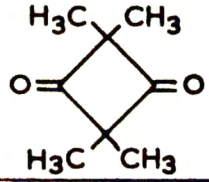
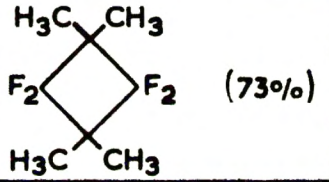
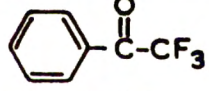
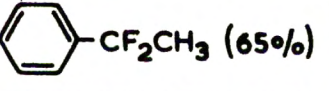
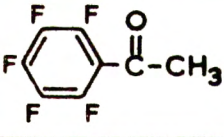
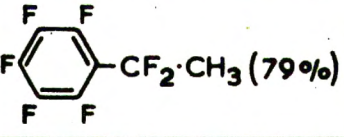
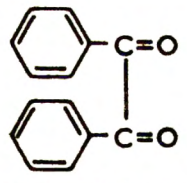
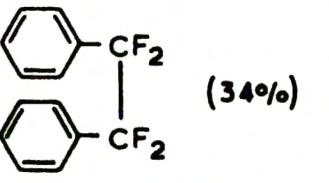
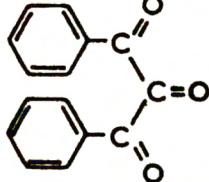
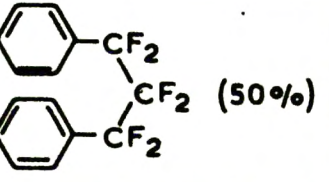
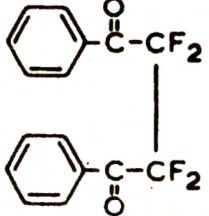
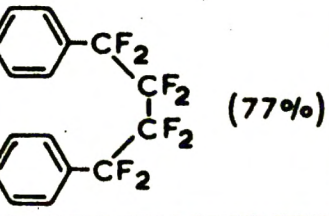
Wyniki uzyskane przez innych badaczy (tabela 4.1 i 4.2), pozostają w zgodzie z powyższym twierdzeniem. Alifatyczne aldehydy i ketony, posiadające atomy wodoru na węglu α w stosunku do grupy karbonylowej, wykazują skłonność do zwęglania się pod działaniem czterofluorku siarki. Reakcje z tymi związkami muszą więc być wykonywane w możliwie niskich temperaturach, wskutek czego uzyskiwane wydajności odpowiednich dwufluoropochodnych, są stosunkowo małe. Z zestawionych w tabelicy 4.1 typowych przykładów reakcji SF_4 z niepodstawionymi alifatycznymi i cykloalifatycznymi związkami karbonyłowymi widać, że wydajności fluorowanych produktów na ogół nie przekraczają 40% molowych. Wyjątek stanowi aceton, z którego w temperaturze reakcji $110^\circ C$ otrzymano 2,2-dwufluoropropan z wydajnością 60%. Katalityczny wpływ fluorowodoru, widoczny na przykładzie reakcji z cykloheksanem (schemat 4.24), nie jest możliwy do określenia dla reakcji zamieszczonych w tabeli 4.1, ze względu na brak wyników porównawczych. Jedynie można się domyślać, że wpływ ten nie zawsze jest dostateczny, biorąc pod uwagę niewielkie wydajności produktów reakcji, przeprowadzonych w obecności fluorowodoru.

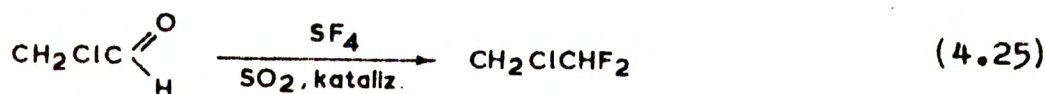
Asinger, Fell i Tetteroo, w celu opracowania metody syntezy 1,1-dwufluoro-2-chloroetanu jako półproduktu do otrzymywania fluorku winylidenu, przeprowadzili obszerne badania warunków reakcji SF_4 z aldehydem chlorooctowym^{94/}.

Tablica 4.1. Reakcje SF₄ z alifatycznymi, niepodstawionymi aldehydami i ketonami

Substrat	Warunki reakcji temp., czas, środowisko	Produkt /wydajność /	Odnosnik do literatury
CH ₃ CHO	50° , 14 godz.	CH ₃ CHF ₂ (35%)	16, 17
CH ₃ (CH ₂) ₅ CHO	60° , 8 godz.	CH ₃ (CH ₂) ₅ CHF ₂ (43%)	17
H ₃ C · CO · CH ₃	110° , 16 godz.	CH ₃ CF ₂ CH ₃ (60%)	16, 17, 95
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$	95° , 10 godz., HF	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{CF}_2\cdot\text{CH}_3 \end{array}$ (16%)	17
	30° . 120 godz., HF	 F ₂ (39%)	93
	70° . 38 godz., HF	 F ₂ (25%)	96
	temp. pokojowa, 16 godz., CH ₂ Cl ₂ , HF	 F ₂ (55%)	97
(CH ₂) ₁₁ C=O	30° , 120 godz., HF	(CH ₂) ₁₁ CF ₂ (23%)	93
	12° ., 16 godz., CH ₂ Cl ₂ , HF	 F ₂ (19%)	98
	12° , 16 godz., CH ₂ Cl ₂ , HF	 F ₂ (32%)	99

Tablica 4.2. Reakcje SF₄ z alifatycznymi α -podstawionymi, oraz aromatycznymi aldehydami i ketonami

Substrat	Warunki reakcji. temp., czas, środowisko	Produkt / wydajność /	Odnosnik do literatury
CHF ₂ (CF ₂) ₃ CHO	100° , 10godz.	CHF ₂ (CF ₂) ₃ CHF ₂ (55%)	17
	150° , 6 godz.	 (81%)	16, 17
	100° , 24 godz., HF	 (80%)	86
	160° , 60 godz., HF	 (73%)	100
	100° , 8 godz.	 (65%)	17
	115° , 17 godz.	 (79%)	86
	150° , 5 godz.	 (34%)	16, 17
	120° , 8godz., HF	 (50%)	17
	125 - 220° , 51 godz.	 (77%)	101



W zakresie temperatury reakcji 20 + 200°C, w obecności katalizatorów: HF, ZrF₄, TiF₄ wydajność produktu wahała się w granicach od 4% do 25% molowych. Wzrost wydajności do 67%, uzyskany przez dodanie do mieszaniny reagującej dwutlenku siarki, działającego stabilizująco na aldehyd chlorooctowy świadczy, że trwałość substratu jest w tym przypadku czynnikiem decydującym o wydajności produktu.

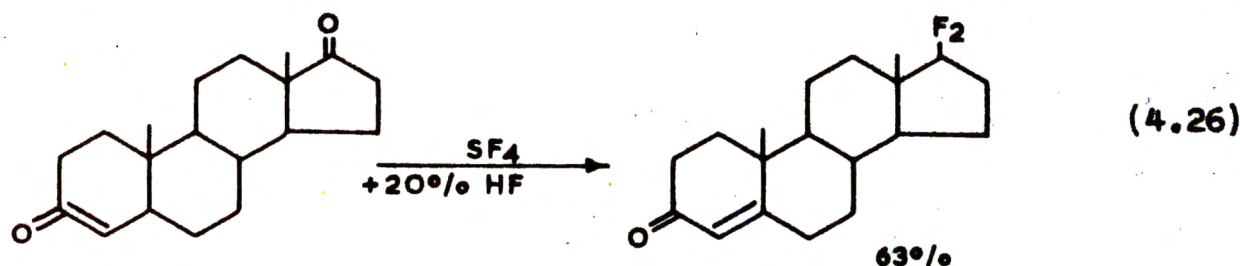
Związki karbonylowe, aromatyczne oraz alifatyczne nie posiadające atomów wodoru na węglu α, jakkolwiek są mniej reaktywne niż omawiane poprzednio, nie ulegają tak łatwo rozkładowi, nawet w podwyższonej temperaturze. Pozwala to uzyskiwać wysokie wydajności odpowiednich fluorowanych produktów, przeprowadzając reakcję z SF₄ w dostatecznie wysokiej temperaturze, nawet bez dodatku HF. Przykłady podano w tablicy 4.2.

Wpływ efektu indukcyjnego i sterycznego na reaktywność związków karbonylowych w stosunku do SF₄, trudny jest do określenia na podstawie wydajności produktów opisanych w literaturze reakcji, gdyż reakcje te wykonywane były niezależnie od siebie w bardzo odmiennych warunkach.

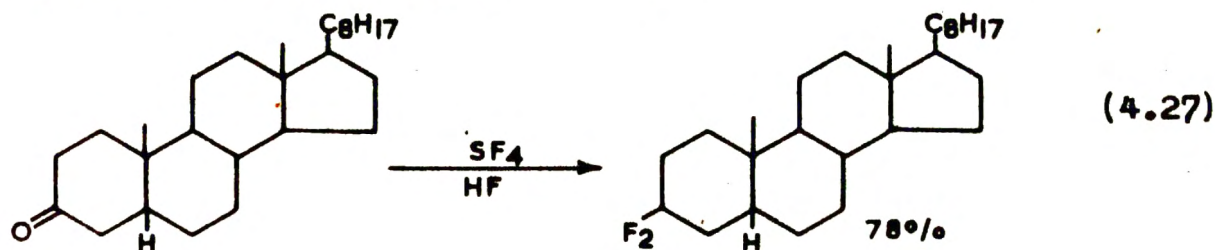
Reakcja czterofluorku siarki z grupami karbonylowymi znalazła zastosowanie do syntezy fluorowanych steroidów. Działając SF₄ na steroidy zawierające grupy ketonowe lub aldehydowe, otrzymano odpowiednie geminalne dwufluorosteroidy z wydajnościami od kilku do 85% molowych^{102+110/}. Procedura opracowana przez Tadanier'a i Cole'a^{102/}, polega na przeprowadzaniu reakcji SF₄ ze związkami steroidowymi, w obojętnym rozpuszczalniku (CHCl₃, CH₂Cl₂, freony), w obecności fluorowodoru lub trójfluorku boru. Fluorowódor, najczęściej wytwarzany jest "in situ", przez dodanie niewielkiej ilości wody (schemat 3.11) lub alkoholu. Trójfluorek boru, chociaż jest silniejszym kata-

lizatorem niż HF, jest mniej przydatny ze względu na promotowanie reakcji ubocznych, prowadzących do powstawania produktów smolistych 103/.

Martin i Kagan^{103/} stwierdzili, że reaktywność grup karbonylowych w steroidach, w stosunku do SF₄, zależy od ich położenia w cząsteczce oraz od obecności w sąsiedztwie innych grup lub wiązań. Ogólnie, reaktywność grup karbonylowych maleje w następującej kolejności: 3-keto=6-formylo > 17-keto > 20-keto w 11,20-dwuketosteroidach > 20-keto w 11-dezoksy-20-ketosteroidach > 3-keto sprzężone > 11-keto. Wpływ sprzężenia widoczny jest na przykładzie reakcji SF₄ z androst-4-en-3,17-dionem:

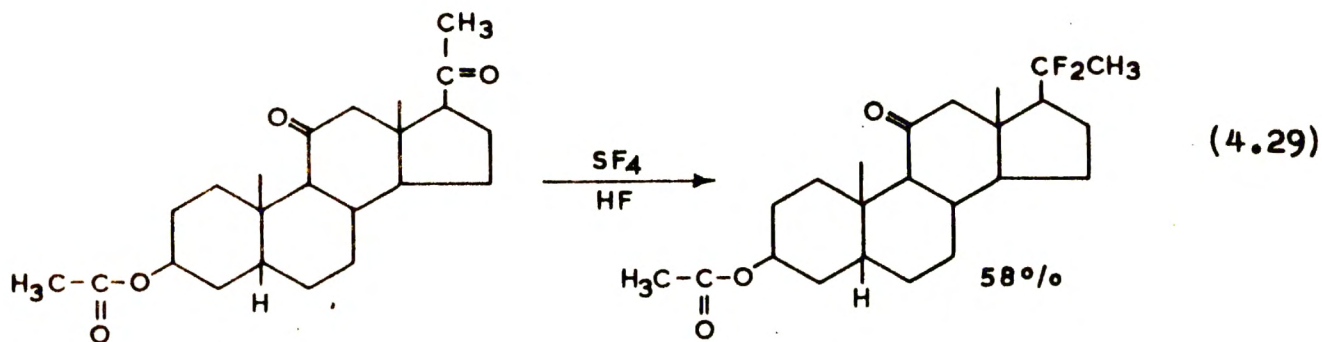
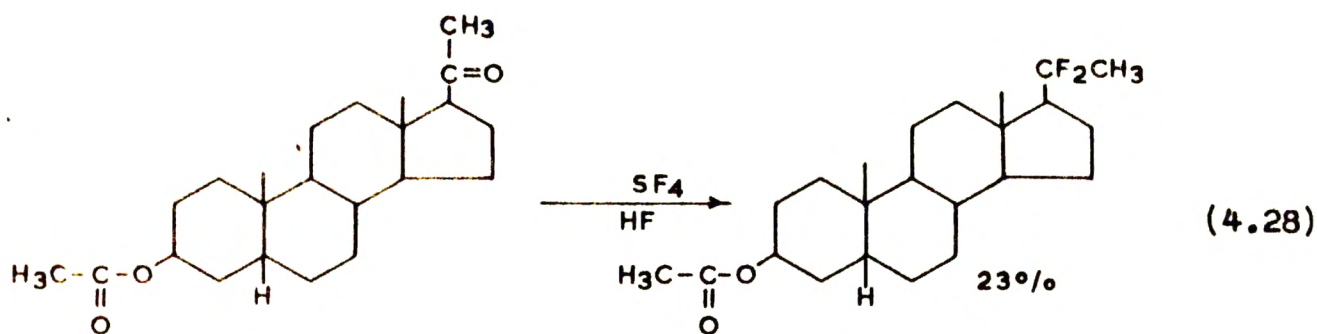


W reakcji tej otrzymano z wysoką wydajnością odpowiedni 17,17-dwufluorosteroid, natomiast nie wydzielono produktu fluorowania grupy karbonylowej w pozycji 3, sprzężonej z podwójnym wiązaniem węgiel-węgiel. W podobnych warunkach reakcji cholestan-3-on, w którym grupa karbonylowa nie jest sprzężona, przechodzi w 3,3-dwufluorocholestan z wydajnością 78% molowych^{103,108/}.



Wpływ grupy karbonylowej w pozycji 11 na reaktywność grupy karbonylowej w pozycji 20, ilustrują przykłady 4.28, 4.29^{103,108/}.

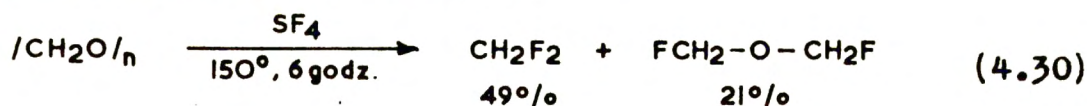
Szczególnie reaktywne są grupy aldehydowe 6 α -formylo-steroidów; w reakcji z SF₄ zawierającym zaledwie 0,6% molowych HF, w temperatu-



rze 15°C, otrzymano odpowiedni 6-dwufluorometylo-steroid z wydajnością 60% molowych^{104,108/}.

W przeciwieństwie do sprzężonych grup ketonowych, sprzężone grupy aldehydowe formylo-steroidów, stosunkowo łatwo reagują z czterofluorkiem siarki^{111/}.

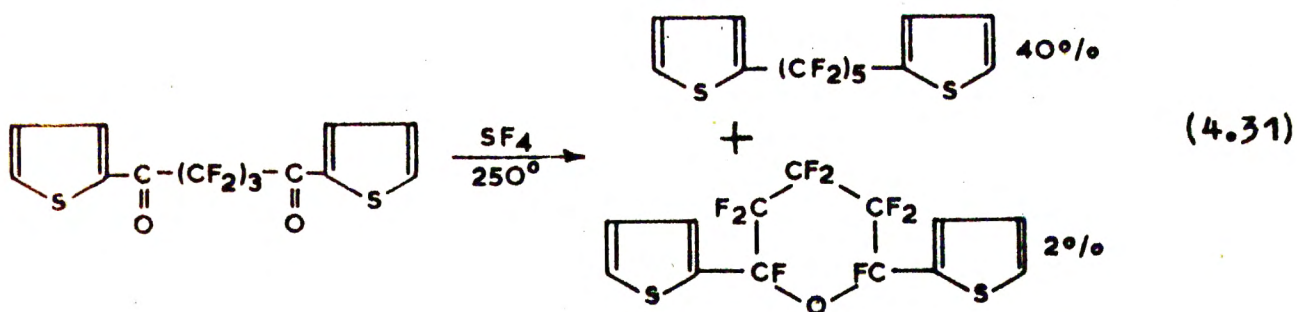
Reakcje SF₄ z niektórymi związkami karbonylowymi mają bardziej złożony przebieg, niż przedstawiony na schematach 4.21 i 4.22. W reakcji z formaldehydem w postaci polioksymetylenu, obok normalnego produktu fluorowania dwufluorometanu, otrzymano eter α,α'-dwufluorometylowy z wydajnością 21% molowych^{17/x/}.



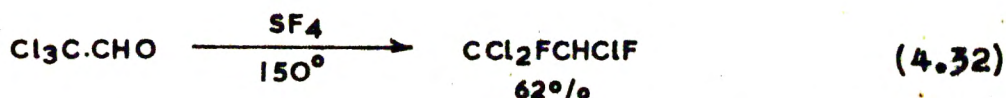
Spośród produktów fluorowania sześciofluoro-1,3-dwu(tienoilo)-propanu, wyodrębniono niewielkie ilości cyklicznego eteru 2,6-dwu-tienylo-perfluorooksanu^{112/}.

Aldehyd trójchlorooctowy, podobnie jak chlorofluoroalkohole (schemat 4.15, 4.16) reaguje z SF₄ z przegrupowaniem, dając zamiast

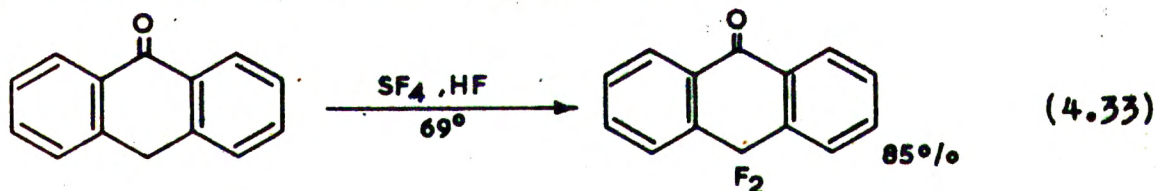
x/ Identyczne wydajności uzyskałem, przeprowadzając reakcję w temperaturze pokojowej, w obecności równomolowej ilości bezwodnego fluorowodoru.



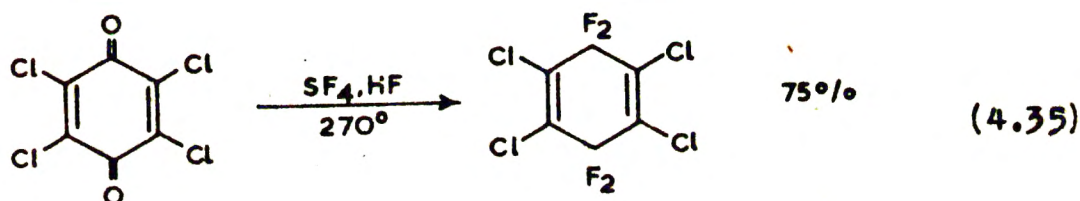
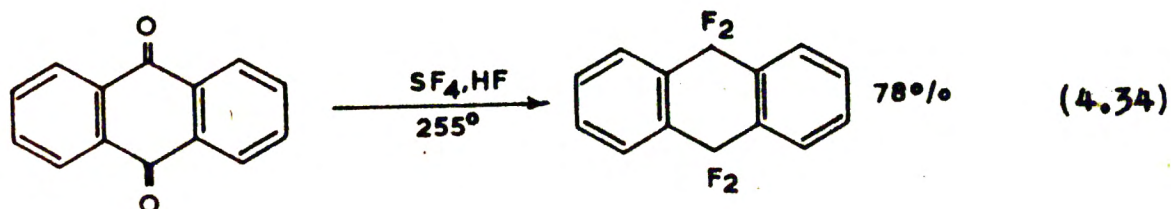
produktu bezpośredniego podstawienia, 1,2-dwufluoro-1,2,2-trójchlo-ro-etan^{113/}.



W szczególny sposób reaguje SF_4 z antronem - wymianie na fluor ulegają dwa atomy wodoru w pozycji 10, natomiast grupa karbonylowa pozostaje nienaruszona. Reakcja przebiega w łagodnych warunkach, dając wysoką wydajność 10,10-dwufluoroantronu^{114/}.

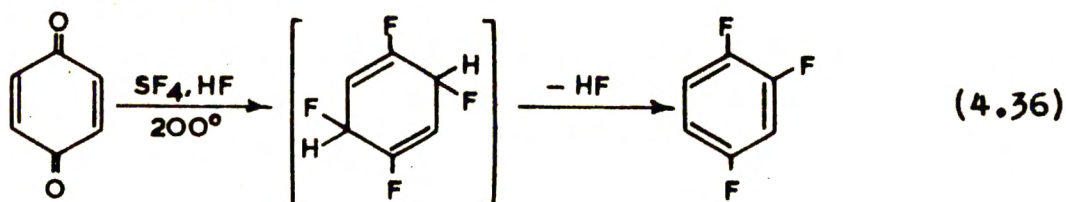


Chinony w większości przypadków reagują z SF_4 w sposób nietypo-wy, dając produkty przegrupowania oraz przyłączania fluorowodoru do wiązań podwójnych. Wyjątek stanowią: antrachinon, fenantrenchinon oraz całkowicie halogenowane 1,4-chinony, np. chloranil, które re-agują normalnie, dając produkty prostej wymiany grup karbonylowych na atomy fluoru^{17,115/}.

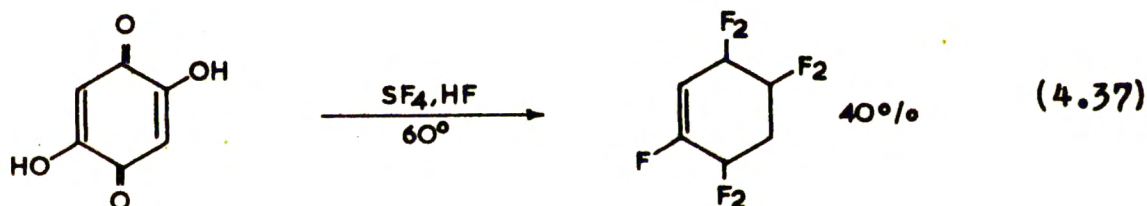


W reakcji z chloranilem wydzielono także produkt fluorowania jednej grupy karbonylowej - 1,2,4,5-czterochloro-3,3-dwufluorocykloheksadien-1,4-on^{17/}.

1,4-Benzochinon reaguje z SF₄ dając 1,2,4-trójfluorobenzen, przypuszczalnie w drodze fluorowania wiązań nienasyconych i eliminacji cząsteczki fluorowodoru^{17/}.

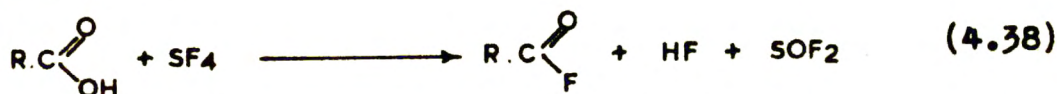


Hydroksychinony, na przykład 2,5-dwuhydroksybenzochinon, reagują z SF₄ wymieniając na fluor grupy karbonylowe oraz hydroksylowe, przy czym następuje przyłączenie fluorowodoru do wiązań nienasyconych^{17/}.



4.3. Reakcje z kwasami karboksylowymi

Reakcja czterofluorku siarki z kwasami karboksylowymi stanowi obecnie najbardziej ogólną, prostą metodę otrzymywania związków zawierających grupy trójfluorometylowe. Reakcja ta przebiega w dwóch stadiach: wymiana na fluor grupy hydroksylowej, oraz wymiana atomu tlenu grupy karbonylowej na dwa atomy fluoru, z utworzeniem grupy trójfluorometylowej^{17/}.

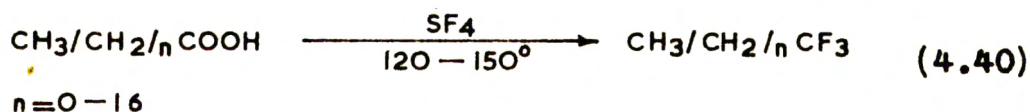


Pierwsze stadium reakcji, wymiana grupy hydroksylowej przebiega

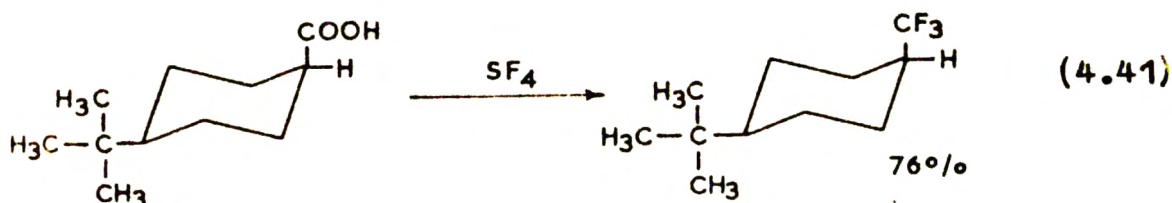
szybko, już w temperaturze pokojowej a nawet niższej, natomiast drugie stadium przebiega znacznie wolniej i na ogół wymaga podwyższonej temperatury. Różnica reaktywności grupy hydroksylowej i karbonylowej pozwala przez odpowiedni dobór parametrów, na zatrzymanie reakcji na pierwszym etapie i wydzielenie powstałego fluorku kwasowego.

Fluorowódor wydzielany w pierwszym stadium reakcji, działa katalitycznie na dalszy jej przebieg. Rozpuszczalniki o charakterze zasad Lewis'a, na przykład: eter dwuetylowy, tetrahydrofuran, eter dwumetylowy glikolu etylenowego, które tworzą kompleksy z fluorowodem utrudniają reakcję SF_4 z grupą karbonylową. W obecności tych rozpuszczalników, reakcja zatrzymuje się na stadium fluorków acylowych^{103/}.

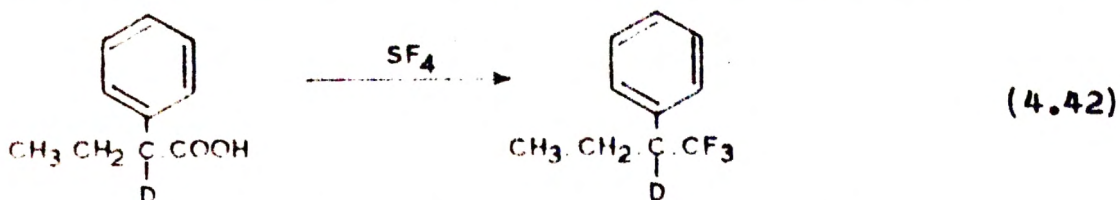
Niepodstawione kwasy alkanokarboksylowe i cykloalkanokarboksylowe reagują z SF_4 z łatwością, dając wysokie wydajności trójfluorometyloalkanów. Kwasy karboksylowe o łańcuchu prostym i rozgałęzionym, zawierające od 2-ch do 18-tu atomów węgla w cząsteczce, przeprowadzono w odpowiednie 1,1,1-trójfluoroalkany z wydajnościami od 60% do 93% molowych^{16,17,116/}.



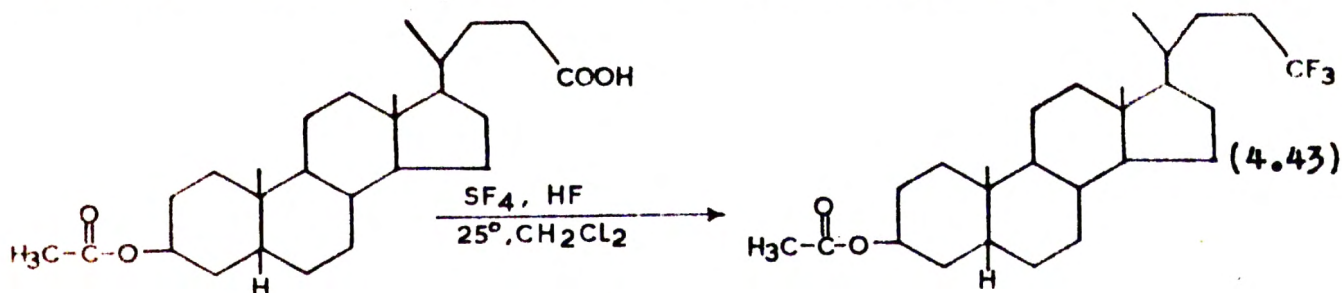
Na przykładzie kwasów cykloheksanokarboksylowych stwierdzono, że reakcja SF_4 z grupą karboksylową, w łagodnych warunkach przebiega bez zmiany konfiguracji. Z kwasu cis-4-t-butylo-cykloheksanokarboksylowego, otrzymano wyłącznie cis-4-t-butylo-1-trójfluorometylo-cykloheksan, przeprowadzając reakcję w temperaturze $70^\circ C$ w ciągu 10 dni^{117/}.



Podobnie reakcja SF_4 z kwasem (-)-2-deutero-2-fenylomasłowym, w temperaturze $35-40^\circ C$ przebiega z całkowitą retencją konfiguracji^{118/}.



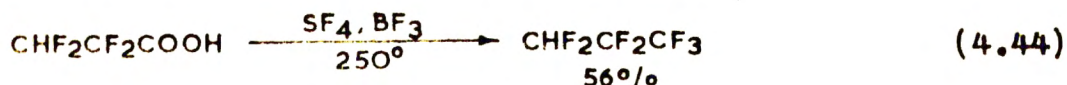
Martin i Kagan otrzymali trójfluorometylowe pochodne steroidów, działając SF_4 na steroidowe kwasy karboksylowe^{103,108/}. Stwierdzili oni, że dla uzyskania wysokich wydajności fluorowanych produktów w niskiej temperaturze ($25^\circ C$) reakcji, niezbędna jest obecność znacznie większych ilości fluorowodoru niż katalityczne, jako czynnik fluorujący stosowano czterofluorek siarki zawierający 20% fluorowodoru. W warunkach tych, z octanu kwasu lichołowego otrzymano octan 24,24,24-trójfluoro- 5β -cholan- 3α -olu, z wydajnością 42% molowych.



Wyniki doświadczeń przeprowadzonych przez Martina i Kagana, na przykładzie reakcji SF_4 z kwasem stearynowym wskazują, że istotnym czynnikiem jest stosunek molowy HF do SF_4 . Reakcja zatrzymywała się na stadium fluorku acylowego o ile stosunek ten był mniejszy niż 1 : 5, nawet przy znacznym nadmiarze, zarówno HF jak i SF_4 w odniesieniu do ilości użytego kwasu stearynowego^{103/}. Wyniki te mają istotne znaczenie z punktu widzenia mechanizmu reakcji.

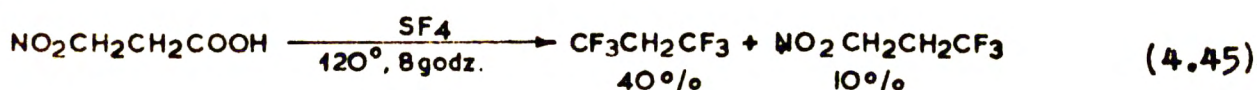
W piśmiennictwie niewiele jest danych odnośnie wpływu efektu indukcyjnego podstawników, na reaktywność alifatycznych kwasów karboksylowych w stosunku do SF_4 . Hasek i współpracownicy na podstawie faktu, że dla przeprowadzenia reakcji z kwasem 2,2,3,3-czterofluoropropionowym, niezbędna jest temperatura $250^\circ C$, oraz obecność tak sil-

nego katalizatora jak BF_3 stwierdzają, że obecność elektroujemnych podstawników w sąsiedztwie grupy karboksylowej, utrudnia jej reakcję z SF_4 ^{17/}.



Bissel i Fields badali możliwość syntezy trójfluorometylonitroalkanów, w drodze reakcji SF_4 z kwasami nitroalkanokarboksylowymi^{119/}. Kwasy nitroalkanokarboksylowe, posiadające na tym samym atomie węgla co najmniej dwie grupy nitrowe lub jedną grupę nitrową oraz jeden lub dwa inne podstawniki elektronoakceptorowe, reagują z SF_4 w normalny sposób. Wydajność trójfluorometylo-nitro-alkanów wzrasta szybko w miarę oddalenia miejsca podstawienia od grupy karboksylowej. W stosowanych warunkach reakcji (tablica 4.3), kwas nitro-dwufluorooctowy nie ulega reakcji z SF_4 , natomiast γ -dwu- i trójpodstawione kwasy masłowe, reagują z łatwością, dając wysokie wydajności fluorowanych produktów. Ten wzrost wydajności jest niewątpliwie wynikiem malejącego efektu indukcyjnego podstawników.

Kwasy mono-nitroalifatyczne posiadające grupy nitrowe nie stabilizowane obecnością drugiego elektronoakceptorowego podstawnika, w warunkach reakcji z SF_4 ulegają rozkładowi, w wyniku czego otrzymuje się niskie lub zerowe wydajności trójfluorometylo-nitroalkanów (tablica 4.3). Szczególny przypadek stanowi reakcja SF_4 z kwasem β -nitropropionowym, której głównym produktem jest 1,1,1,3,3,3-sześciofluoropropan. Produkt ten powstaje prawdopodobnie w wyniku reakcji SF_4 z aci-formą nitrozwiązku^{119/}.



W reakcji z aminokwasami, działaniu SF_4 ulegają nie tylko grupy karboksylowe lecz także grupy aminowe, pierwszo- i drugorzędowe (rozdz. 1, str. 8). Prowadzi to do powstawania mało użytecznych

Tablica 4.3. Reakcje SF₄ z kwasami nitroalkanokarboksylowymi^{119/}

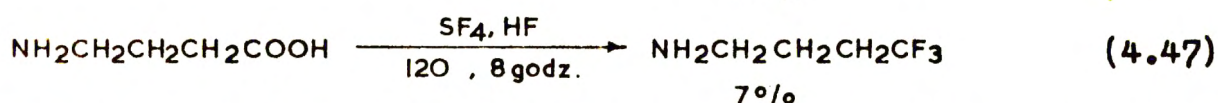
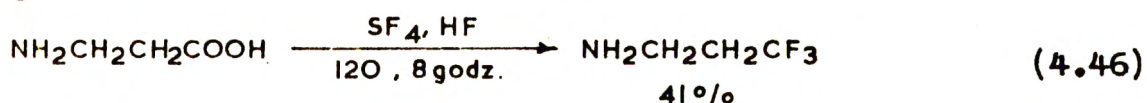
Kwas	Temperatura reakcji a/ °C	Produkt	Wydajność o/o mol.
O ₂ N-CF ₂ -COOH	150	_____	
$\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	80	$\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{CH-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	90
$\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$	120	$\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{CF}_3$	55
$\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{CF-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	100	$\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{O}_2\text{N} \end{matrix} \text{CF-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CF}_3$	87
$\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{F}_3\text{C} \end{matrix} \text{CF-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	100	$\begin{matrix} \text{O}_2\text{N} \\ \text{F}_3\text{C} \end{matrix} \text{CF-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	73
O ₂ N-CH ₂ -COOH	150	O ₂ N-CH ₂ -CF ₃	18
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	100	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}-\text{CF}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	5
O ₂ N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	120	O ₂ N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CF ₃	20
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	120	_____	

a/ Czas reakcji we wszystkich doświadczeniach wynosił 8 godzin.

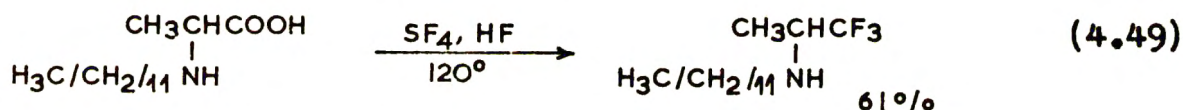
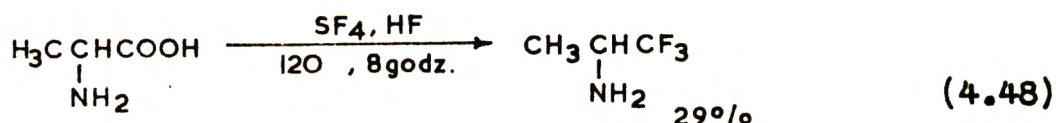
produktów. Aminokwasy można jednak przeprowadzić w pożądaną trójfluorometyloaminę, według sposobu opracowanego przez Raasch'a^{120/}, wykonując reakcję z SF₄ w obecności nadmiaru bezwodnego fluorowodoru, który poprzez protonowanie zabezpiecza grupy aminowe. Sposobem tym, otrzymano szereg trójfluorometylo-alkiloamin, pierwszo- i drugorzędowych, z wydajnościami od kilku do 60% molowych.

Aminokwasy, zdolne do tworzenia laktamów, dają niskie wydajności

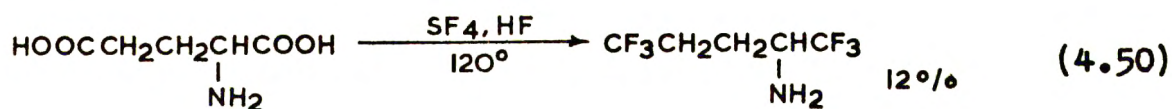
ci fluorowanych produktów. Na przykład, działając SF_4 na β alani-
nę, wobec nadmiaru HF otrzymano 3,3,3-trójfluoro-propyloaminę z wy-
dajnością 41%, podczas gdy wydajność 4,4,4-trójfluoro-butyloaminy,
z kwasu γ -aminomasłowego, wynosiła zaledwie 7%^{120/}.



Podobnie, powstawanie dwuketopiperazyny jest przyczyną stosunko-
wo niskiej wydajności 1,1,1-trójfluoro-2-aminopropanu w reakcji SF_4
z α -alaniną. Alkilowanie grupy aminowej na przykład rodnikiem do-
decylowym, uniemożliwiając reakcje kondensacji, powoduje znaczny
wzrost wydajności trójfluorometylo-aminy^{120/}.

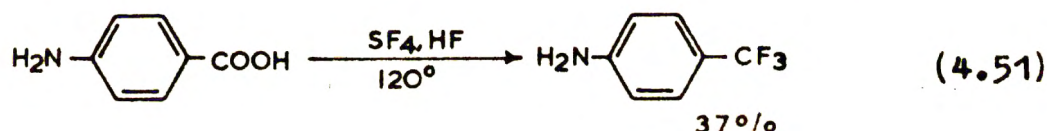


Aminokwasy o asymetrycznej budowie, reagują z SF_4 z zachowaniem
aktywności optycznej, na przykład z kwasu L-glutaminowego otrzymano
L-4,4,4-trójfluoro-1-trójfluorometylo-butyloaminę o skręcalności
właściwej $[\alpha]_D^{23} = -38,5^\circ$ ^{120/}.

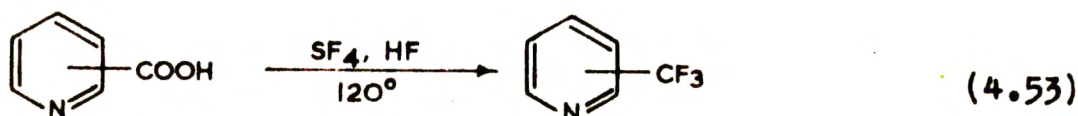
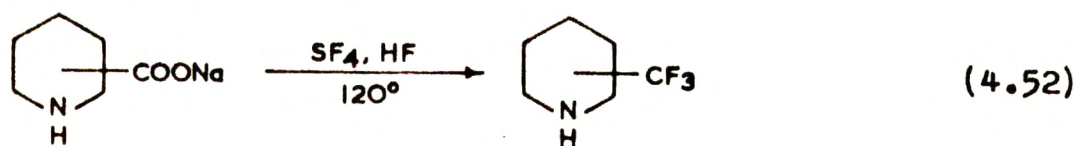


W reakcji z innymi optycznie czynnymi aminokwasami, również nie
stwierdzono zmiany kierunku skręcalności.

Szereg aromatycznych, heteroaromatycznych i heteroalicykli-
nych trójfluorometylo-amin, otrzymano działając SF_4 na odpo-
wiednie aminokwasy. Z kwasu p-aminobenzoesowego, otrzymano p-tró-
fluorometylo-anilinę z wydajnością 37% molowych^{120/}. W serii iz-
merycznych karboksypiperydyn, najniższą reaktywność wykazu-
je grupa karboksylowa w pozycji 2, natomiast spośród kwasów

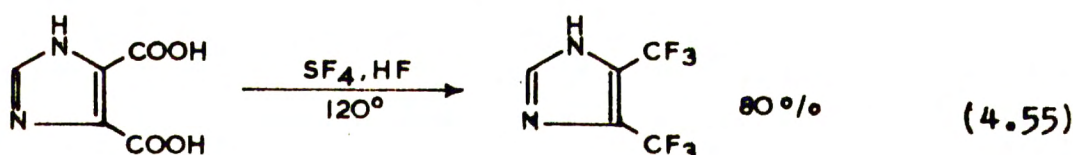
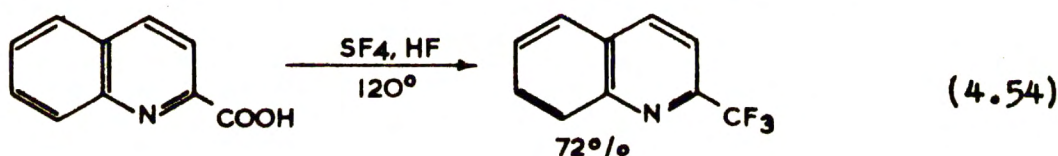


karboksypirydynowych, najmniej reaktywny okazał się kwas 3-karboksypirydynowy (nikotynowy)^{120/}.

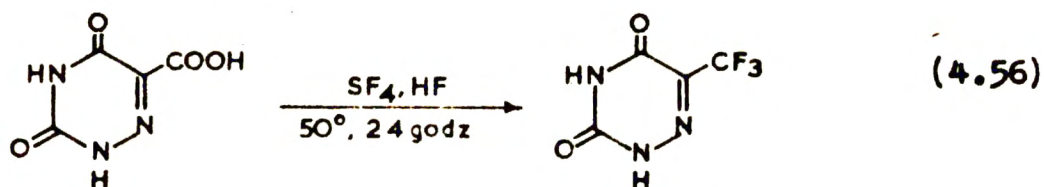


Wydażności 2-, 3- i 4-trójfluorometylo-piperydyn w reakcji 4.52 wynosiły odpowiednio 9,6; 40; 34%, natomiast w reakcji 4.53 2-, 3- i 4-trójfluorometylo-pirydyny, otrzymano z wydażnościami 53; 27; 57% molowych.

Wysokie wydażności trójfluorometylo-pochodnych otrzymano z kwasów chinaldynowego i 4,5-imidazolo-dwukarboksylowego^{120/}:

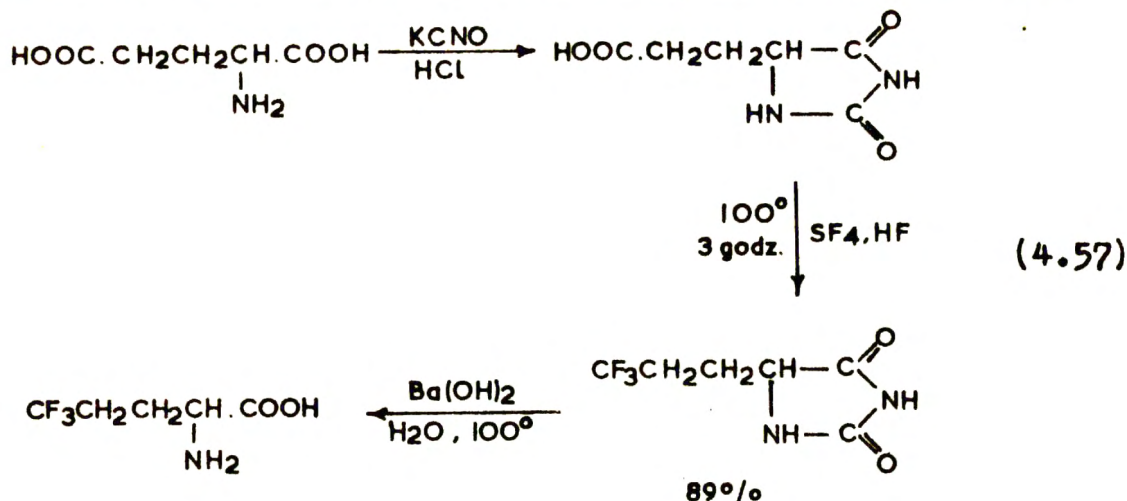


Heterocykliczne ketokwasy reagują z SF_4 , wymieniając grupę karboksylową na trójfluorometylową, podczas gdy mniej reaktywne grupy karbonylowe znajdujące się w pierścieniu, w stosowanych warunkach reakcji pozostawały nie zmienione. Działając SF_4 na 5-karboksy-6-azauracyl, w obecności nadmiaru HF, otrzymano 5-trójfluorometylo-6-azauracyl z wydażnością 53% molowych^{121/}.



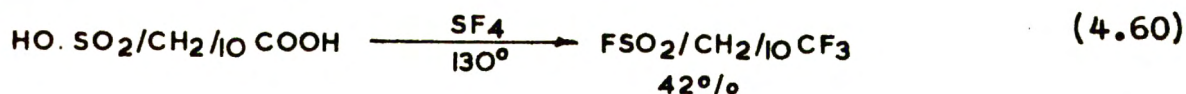
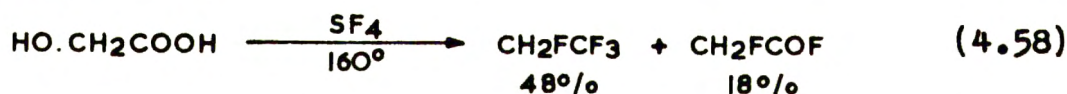
Babb i Bollinger opracowali wydażny sposób syntezy DL-5,5,5-trój-

fluoronorwaliny z kwasu glutaminowego, w drodze fluorowania za pomocą SF_4 pośredniego kwasu β -hydantoino-propionowego i hydrolizy otrzymanej DL-5-(3,3,3-trójfluoropropyl)-hydantoiny. Wydajność produktu końcowego wynosiła 50% w stosunku do kwasu glutaminowego^{122/}



W identyczny sposób, z kwasu 3-metylo-asparaginowego, otrzymano 4,4,4-trójfluorowalinę^{122/}.

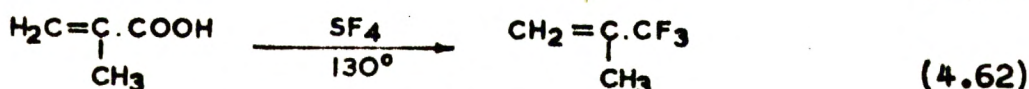
Znane są przykłady reakcji SF_4 z hydroksykwasami oraz kwasami sulfo-karboksyłowymi^{17/}.



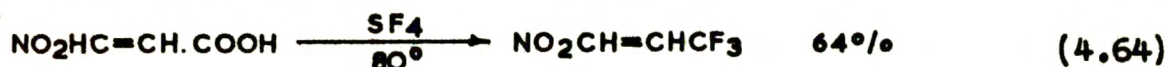
Grupy sulfonowe reagują z SF_4 tylko do stadium fluorków sulfonowych, nawet w bardzo ostrych warunkach reakcji.

Reakcja SF_4 z kwasami alkeno- i alkinokarboksyłowymi może stanowić metodę bezpośredniej syntezy niektórych trójfluorometylo-alkenów i trójfluorometylo-alkinów. Hasek i współpracownicy, działając SF_4 na kwasy akrylowy, metakrylowy i propiolowy, otrzymali trójfluorometylo-pochodne z wydajnościami 45, 54 i 60% molowych^{17/}.

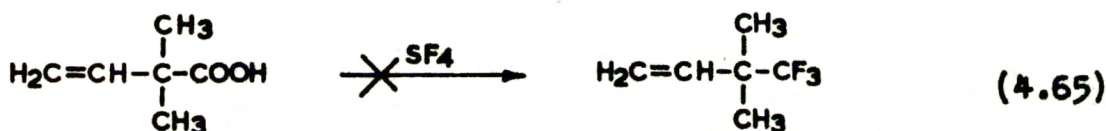
Podane wydajności wydają się być wątpliwe, w świetle przedstawionych w rozdziale 5.3.4 (str. 91), wyników własnych.



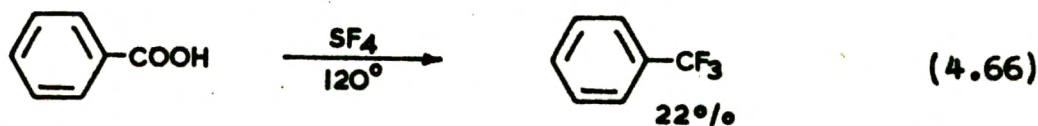
W zbliżonych warunkach reakcji, z kwasu 3-nitro-akrylowego otrzymano 1,1,1-trójfluoro-3-nitro-propen^{119/}.



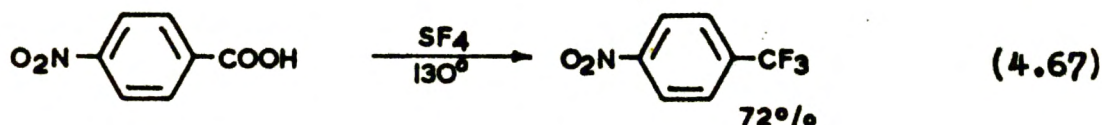
Nie otrzymano natomiast produktów reakcji SF_4 z kwasem 2,2-dwumetylo-winylooctowym - w łagodnych warunkach reakcja nie przebiega, a w ostrych warunkach następuje zwęglenie. Mała reaktywność trzeciorzędowych kwasów karboksylowych przypisywana jest względem sterycznym^{123/}.



Aromatyczne kwasy karboksylowe są mniej reaktywne niż kwasy alifatyczne - przemiana grup karboksylowych w trójfluorometylowe, pod działaniem SF_4 , wymaga na ogół temperatury powyżej 100°C . Na przykład, wydajność trójfluorometylo-benzenu z kwasu benzoowego, w temperaturze 120° wynosiła zaledwie 22%^{17/}.




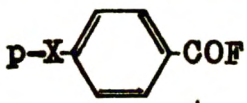
Znacznie wyższą wydajność w tych samych warunkach reakcji uzyskano z kwasu p-nitrobenzoowego^{17/}.



Jagupolski i współpracownicy stwierdzili, że reaktywność kwasów benzoowych w stosunku do SF_4 , wzrasta w miarę wzrostu elektroujem-

ności podstawników^{124/}. Wydajności produktów reakcji SF₄ z szeregiem p-podstawionych kwasów benzoesowych, uzyskane przez wyżej wymienionych badaczy, przedstawia tablica 4.4. Wydajności powstających jednocześnie fluorków arylowych, stanowią uzupełnienie praktycznie do 100%, co świadczy, że pierwsze stadium reakcji przebiega z ilościową wydajnością.

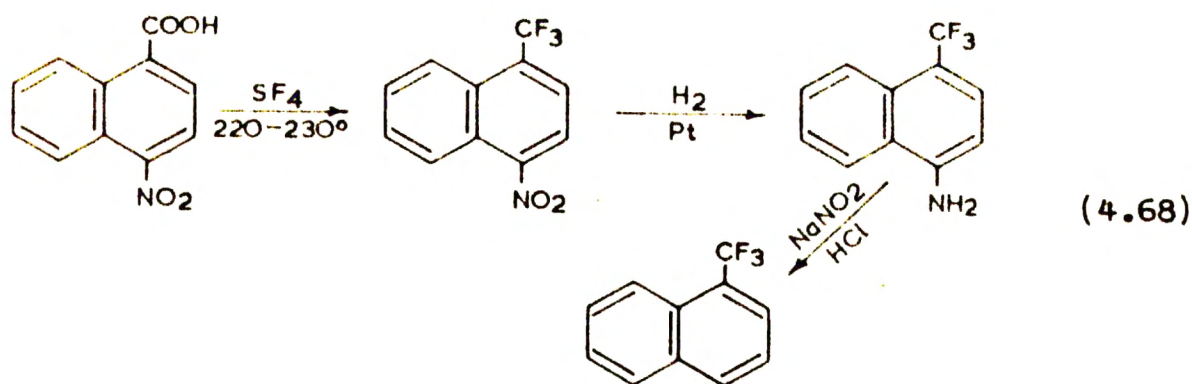
Tablica 4.4. Wydajności produktów reakcji SF₄ z kwasami benzenokarboksylowymi^{124/}

Podstawnik X	Wydajność, % mol.	
		
CH ₃ O	8	90
CH ₃	12	86
H	16,5	83
Cl	24	73
Br	24	73
F	25	72
CF ₃	61	38
NO ₂	66	33

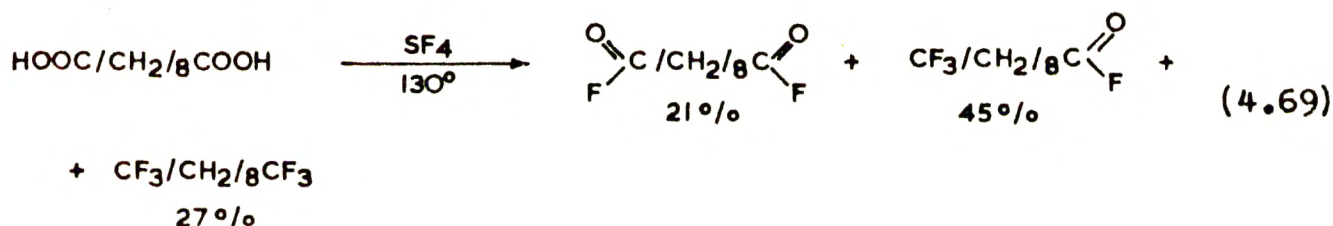
Warunki reakcji: temp. 160°, czas - 6 godz.

Aktywujący wpływ grupy nitrowej na reaktywność aromatycznych kwasów karboksylowych, wykorzystano do syntezy 1-trójfluorometylo-naftalenu. Związek ten, w bezpośredniej reakcji SF₄ z kwasem 1-naftoesowym, powstaje z wydajnością zaledwie 7%, przy czym tworzą się znaczne ilości produktów smolistych. Wychodząc natomiast z kwasu 4-nitro-1-naftoesowego (bądź 3-nitro-1-naftoesowego), otrzymano 1-trójfluorometylo-4-nitro-naftalen z wydajnością 53%, który następnie w drodze redukcji grupy nitrowej do aminowej i dezaminowania, przeprowadzono w 1-trójfluorometylo-naftalen^{125/}.

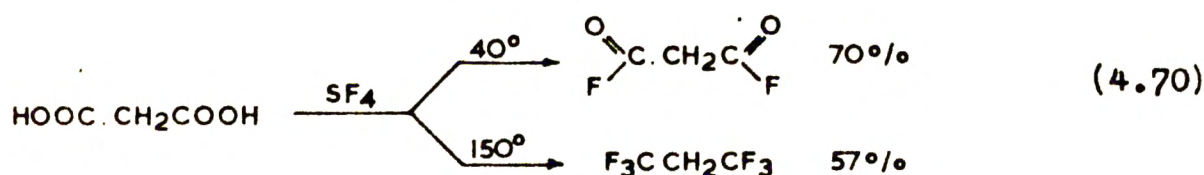
Reakcja pomiędzy SF₄ a kwasami dwukarboksylowymi przebiega stopniowo. Może ona być wykorzystana do syntezy zarówno symetrycz-



nych bis-(trójfluorometylo) pochodnych jak i fluorków kwasowych z końcową grupą trójfluorometylową, które po hydrolizie dają odpowiednie kwasy monokarboksylowe. Hasek i współpracownicy przeprowadzając reakcję z kwasem sebacynowym, przy stosunku molowym SF₄ do kwasu równym 3 : 1, jako główny produkt, otrzymali fluorek kwasu 10,10,10-trójfluoro-kaprynowego^{17/}.

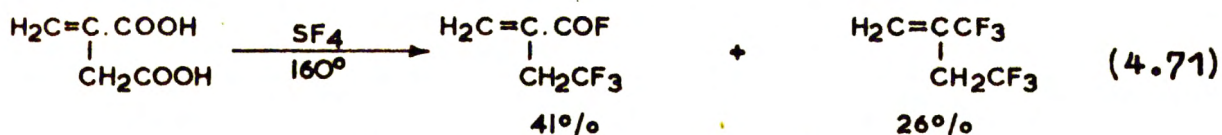


Wydajności poszczególnych produktów reakcji zależą od stosunku reagentów i warunków reakcji. W reakcji z kwasem malowym, w temperaturze 40° przy stosunku molowym SF₄ do kwasu, wynoszącym 2,3 : 1 powstaje jedynie fluorek malonylu, natomiast w temperaturze 150°C i przy stosunku SF₄ do kwasu, równym 6 : 1, otrzymano 1,1,1,3,3,3-sześciofluoropropan z dobrą wydajnością^{17/}.

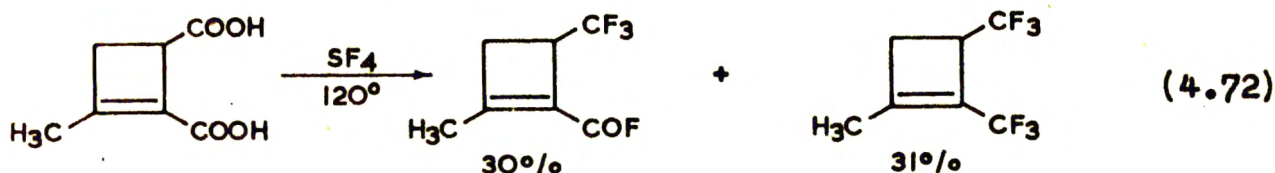


W reakcji SF₄ z kwasem itakonowym oraz 1-metylo-cyklobut-1-eno-2,3-dwukarboksylowym można zauważyć, że grupy karboksylowe sprzężone z podwójnym wiązaniem, reagują wolniej niż grupy karboksylowe nie-

sprzężone^{17/}, podobnie jak to zostało stwierdzone dla grup karbony-

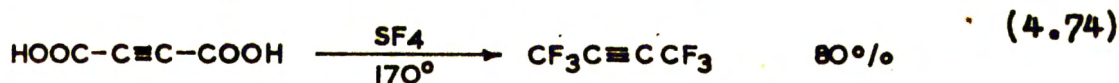
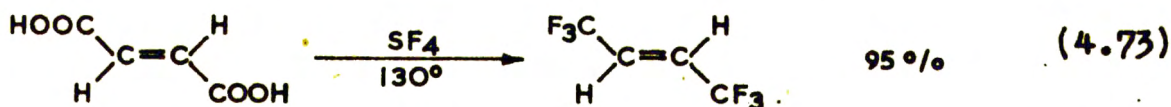


lowych ketosteroidów (str. 39).



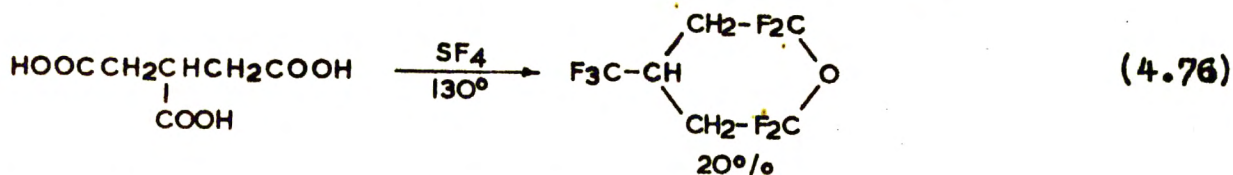
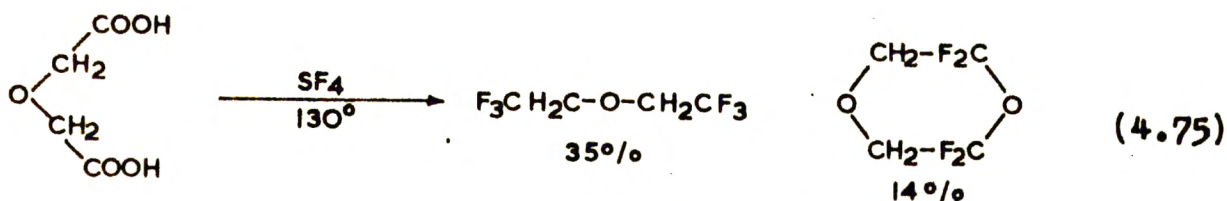
Sumaryczna przemiana grup karbonylowych niesprzężonych w grupy trójfluorometylowe, w reakcji 4.71 oraz 4.72 wynosi 67% i 61% molowych, podczas gdy dla grup karbonylowych sprzężonych z podwójnym wiązaniem, przemiana ta wynosi tylko 26% i 31% molowych.

W przeciwieństwie do powyższych przykładów, w reakcji z kwasem trans-etylenodwukarboksylowym (fumarowym) oraz acetyleno-dwukarboksylowym, otrzymano wysokie wydajności trans-1,2-bis(trójfluorometylo)-etylenu oraz bis(trójfluorometylo)-acetylenu^{17/}.

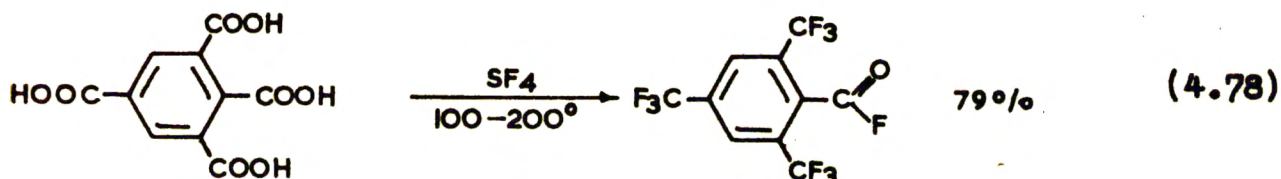
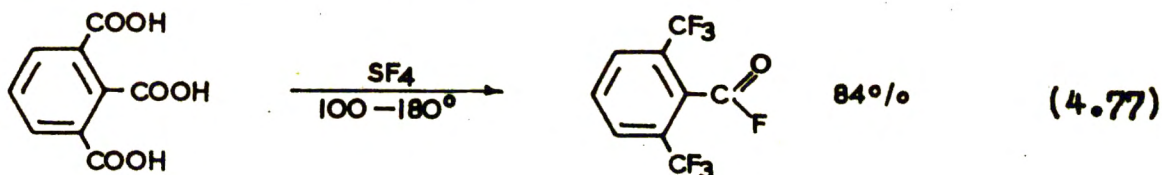


W niektórych przypadkach reakcji SF₄ z alifatycznymi kwasami dwukarboksylowymi, stwierdzono powstawanie produktów ubocznych - cyklicznych α,α,α',α'-czterofluoroeterów. Na przykład, z kwasu dwuglikolowego, obok eteru bis(2,2,2-trójfluoroetylowego) otrzymano 2,2,6,6-czterofluorodioksan, natomiast jedynym produktem reakcji kwasu trójkarballylowego był 4-trójfluorometylo-2,2,6,6-czterofluoro-tetrahydropiran^{17/}, (schemat 4.75, 4.76).

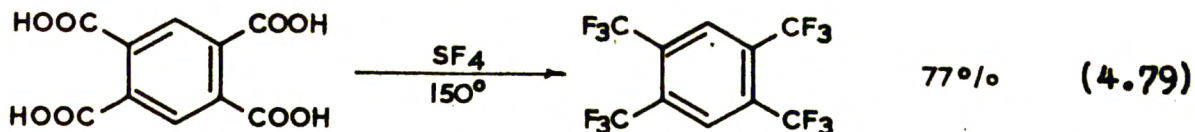
Jagupolski i współpracownicy stwierdzili, że reakcje SF₄ z kwasami benzeno-polikarboksylowymi przebiegają stereospecyficznie. Reakcja z grupą karboksylową znajdującą się pomiędzy dwoma innymi gru-



pami karboksylowymi, wskutek przeszkód sterycznych, zatrzymuje się na stadium fluorku kwasowego^{126,127,128/}. W reakcji z kwasem hemimelitowym i melofanowym tylko skrajne grupy karboksylowe ulegały przemianie w grupy trójfluorometylowe.

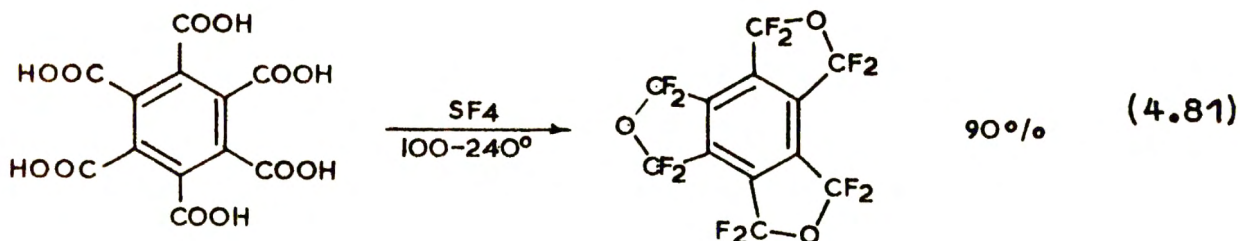
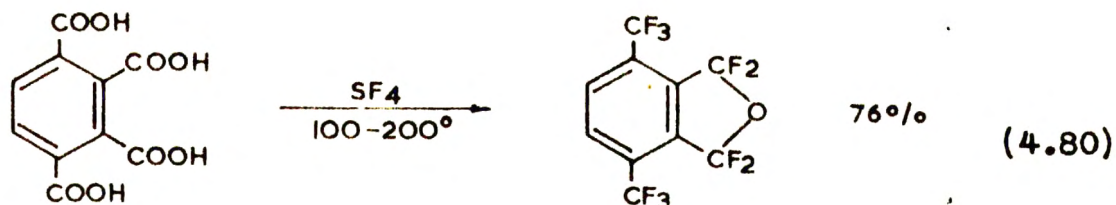


Kwas piromelitowy natomiast reaguje z SF_4 , wymieniając wszystkie grupy karboksylowe na trójfluorometylowe^{17/}.



Szczególnie interesujące są reakcje SF_4 z kwasami aromatycznymi, posiadającymi cztery grupy karboksylowe obok siebie - środkowe grupy karboksylowe reagują z wytworzeniem pierścienia 1,1,3,3-czterofluoroftalanowego. Z kwasu prehnitowego otrzymano 4,7-bis(trójfluorometylo)-1,1,3,3-czterofluoroftalan^{128/}, a z kwasu melitowego otrzymano symetryczny tris-(czterofluoroftalan)^{129/}, schemat (4.80, 4.81).

Według Jagupolskiego i współautorów, przyczyną tworzenia się pierścieni ftalanowych są przeszkody steryczne, niepozwalające na rozmieszczenie obok siebie czterech grup trójfluorometylowych. Proponowany mechanizm reakcji (schemat 4.82), polega na izomeryzacji

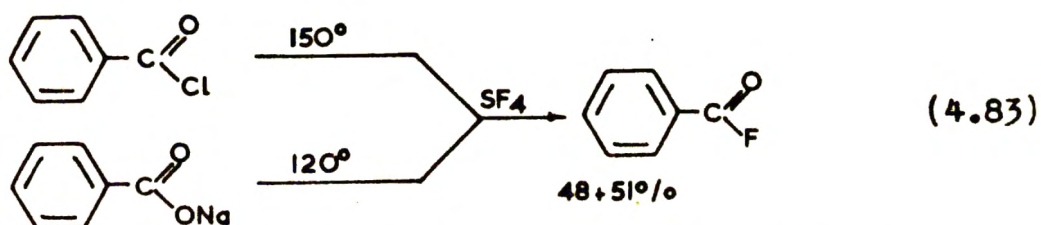


powstającego początkowo wycynalnego dwufluorku w związek o bardziej dogodnej budowie przestrzennej - 3,3-dwufluoroftalid, który ulega dalszej reakcji z SF_4 , wymieniając atom tlenu pozostałej grupy karbonylowej na atomy fluoru^{128/}.



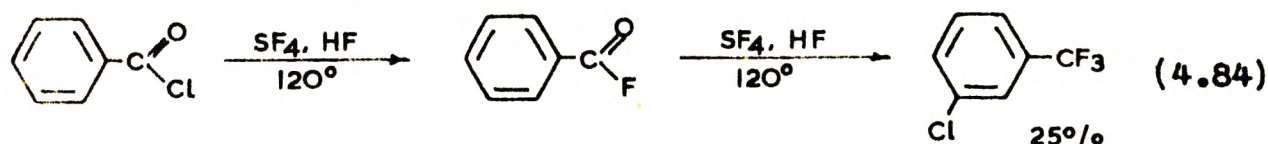
4.4. Reakcje z halogenkami, solami, bezwodnikami, estrami i amidami kwasów karboksylowych

Halogenki, sole i bezwodniki kwasów karboksylowych, reagują z SF_4 , dając te same produkty co odpowiednie kwasy. Dla przeprowadzenia reakcji z wyżej wymienionymi związkami, niezbędne są jednak bardziej drastyczne warunki reakcji. Na przykład z chlorku benzoilu oraz z benzoesanu sodowego, w warunkach reakcji dostatecznych dla przeprowadzenia kwasu benzoowego w trójfluorometylo-benzen, otrzymano wyłącznie fluorek benzoilu^{17/}.



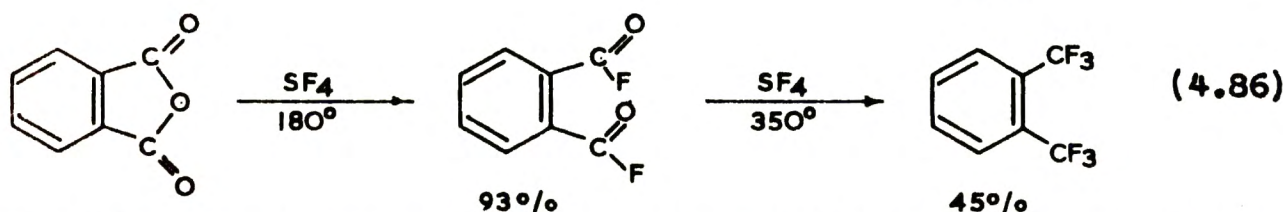
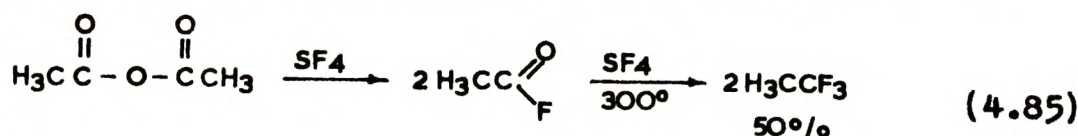
W obecności bezwodnego fluorowodoru, w tych samych warunkach,

reakcja z chlorkiem benzoilu przebiegała dalej, przy czym zamiast spodziewanego trójfluorometylo-benzenu, otrzymano 1-trójfluorometylo-3-chloro-benzen. Mechanizm chlorowania pierścienia benzenowego nie został wyjaśniony^{17/}.



Obecnie wiadomo, że wymiana atomu chlorowca halogenków kwasowych na fluor, przebiega bardzo szybko, pod działaniem bezwodnego fluorowodoru już w temperaturze 0°C^{130/}.

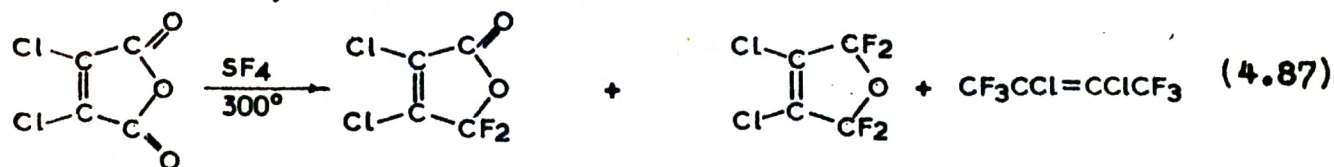
W reakcji SF₄ z bezwodnikami kwasowymi, pierwszym etapem jest rozerwanie wiązania C-O-C z utworzeniem fluorków kwasowych, które w nieobecności katalizatorów, ulegają dalszej reakcji do pochodnych trójfluorometylowych dopiero w zakresie temperatury 300-350°C^{17/}.



W środowisku bezwodnego fluorowodoru, bezwodniki bardzo łatwo ulegają rozpadowi, z utworzeniem fluorku kwasowego i kwasu karboksylowego^{130/}.

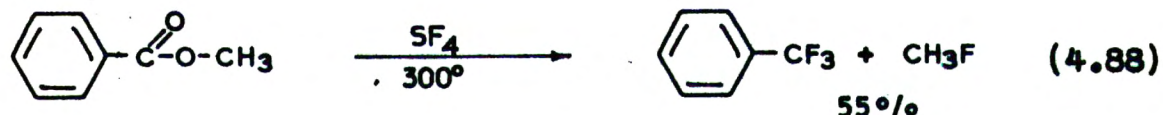
Niektóre szczególnie trwałe bezwodniki, reagują z SF₄ bez rozerwania wiązania węgiel-tlen. Hasek działając SF₄ na bezwodnik dwuchloromaleinowy, w temperaturze 300°C otrzymał 3,4-dwuchloro-2,2,5,5-czterofluoro-2,5-dihydrofuran, z wydajnością 46% molowych^{17/}. Reakcja SF₄ z bezwodnikiem dwuchloromaleinowym była następnie szczegółowo badana, ze względu na użyteczność 3,4-dwuchloro-2,2,5,5-czterofluoro-2,5-dihydrofuranu. Związek ten po utlenieniu podwójnego wiązania daje kwas perfluoro-dwuglikolowy, który stanowi cenny półprodukt do syntezy fluorowanych poliestrów^{131,132/}. Wydzielono tak-

że, produkt fluorowania jednej grupy karboksylowej 2,3-dwuchloro-4,4-dwufluoro-buteno-2-lakton, oraz produkty rozpadu wiązania C-O-C, cis- i trans-2,3-dwuchloro-sześciofluoro-buten^{133,134/}.



Wydażności poszczególnych produktów reakcji 4.87 zależą głównie od stosunku molowego SF₄ do bezwodnika.

Estry kwasów karboksylowych charakteryzują się bardzo wysoką odpornością i w najczęściej stosowanych warunkach reakcji nie ulegają działaniu SF₄. Tym niemniej, w wysokich temperaturach lub w obecności aktywnych katalizatorów, np. BF₃, TiF₄ następuje reakcja fluorowania z rozerwaniem wiązania estrowego^{17/}. Benzoesan metylu reaguje z SF₄ w temperaturze 300°, dając trójfluorometylo-benzen oraz fluorek metylu^{17/}, natomiast w temperaturze 250° reakcja ta nie przebiega.



W reakcji SF₄ z mrówczanem metylu, oprócz fluorofornu i fluorku metylu, stwierdzono powstawanie nieznacznych ilości eteru dwufluorometylo-metylowego^{x/}. Pozwala to przypuszczać, że α,α-dwufluoroetery są produktami pośrednimi reakcji SF₄ z estrami^{17/}.



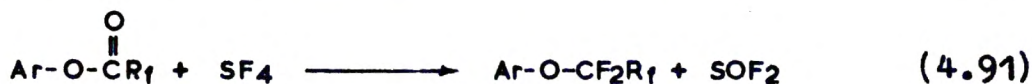
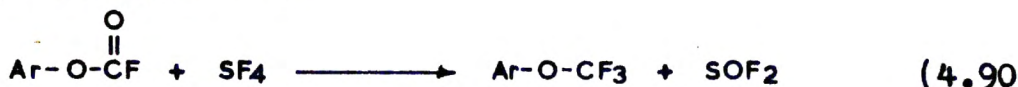
Stosowanie estrów zamiast kwasów karboksylowych, w celu otrzymywania związków trójfluorometylowych, na ogół jest niecelowe. Wyjątek stanowią przypadki, kiedy wolne kwasy są bardzo nietrwałe w środowisku reakcji^{135/}.

W przeciwieństwie do normalnych estrów alifatycznych i aromatycznych, estry perfluorowanych kwasów reagują z SF₄ z zachowaniem wiązania C-O-C, w wyniku czego otrzymuje się z dobrymi wydażnościami

x/ Obecność dwufluoroeteru w produktach reakcji, stwierdzono na podstawie analizy widm masowych - produkt ten nie został wyodrębniony.

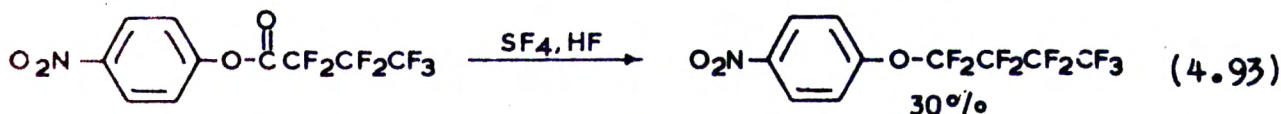
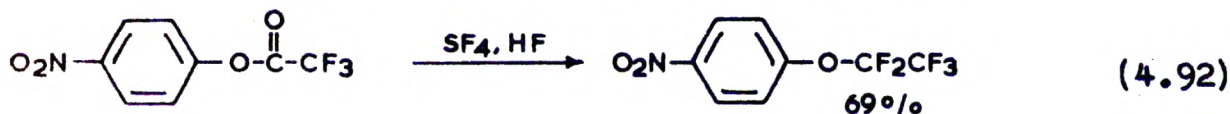
mi, odpowiednie niesymetryczne fluoroetery. Reakcje te opracowane były przez Sheppard'a^{136,137/}.

Reakcja SF₄ z fluoromrówczanami aryłowymi oraz innymi estrami kwasów perfluoroalkanokarboksylowych i fenoli, stanowi prostą metodę syntezy eterów arylo-perfluoroalkilowych. W temperaturze 160 - 175°, w obecności bezwodnego HF, uzyskiwane wydajności eterów wynosiły od kilkunastu do 83% molowych^{136/}.

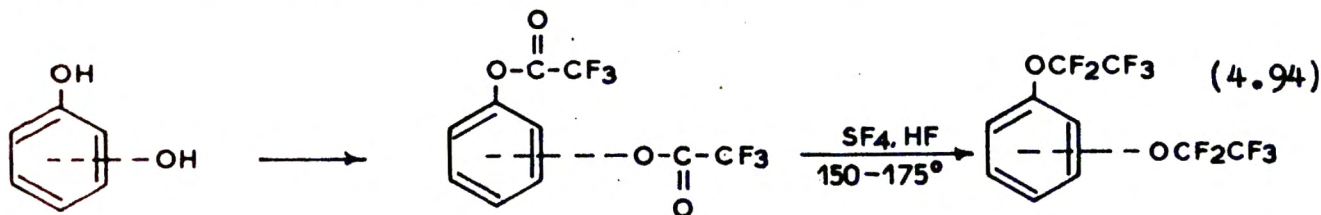


Ar=arył, R₁=perfluoroalkil

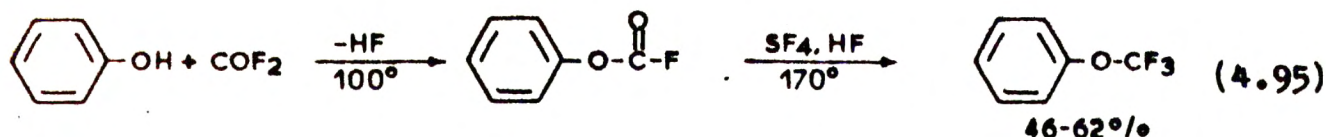
Wydajność eterów arylo-perfluoroalkilowych maleje, ze wzrostem długości łańcucha fluoroalkilowego; w identycznych warunkach reakcji, wydajności eterów z trójfluorooctanu p-nitrofenylu oraz siedmiofluoromaślanu p-nitrofenylu wynosiły odpowiednio 69 i 30%.



Jagupolski i współpracownicy, otrzymali bis(pięciofluoro-etoksy)-benzeny z wydajnościami od 28% do 93% molowych, w drodze estryfikacji dwuhydroksybenzenów bezwodnikiem kwasu trójfluorooctowego i reakcji powstających dwuistrów z SF₄ i HF^{138/}.



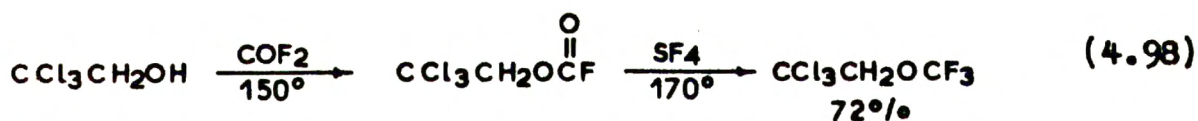
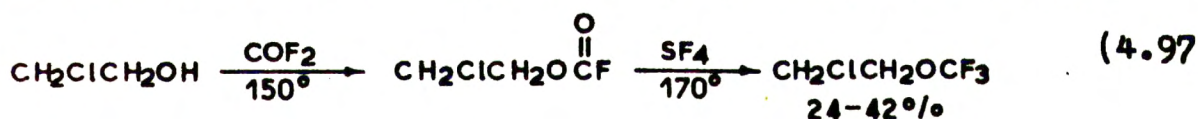
Etery arylo-trójfluorometylowe otrzymuje się w dogodny sposób, działając na fenole fluorkiem karbonylu w temperaturze 100°, a następnie SF₄, bez wyodrębniania fluoromrówczanów. Fluorowódór wydzielany w reakcji fenolu z COF₂, służy jako katalizator w reakcji z SF₄^{136/}.



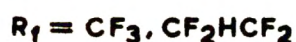
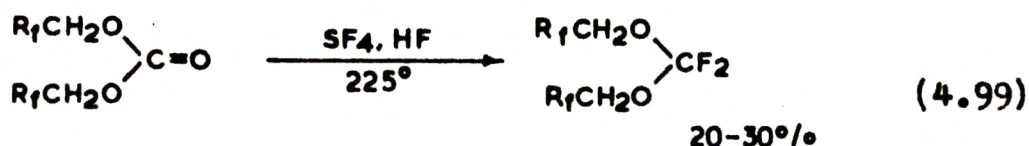
W powyższy sposób otrzymano także, szereg eterów alkilotrójfluorometylowych, jednakże reakcja 4.95 posiada praktyczne znaczenie tylko w odniesieniu do alkoholi posiadających na węglu β , elektroujemne podstawniki. Alkohole niepodstawione dają wyłącznie smoliste produkty rozkładu. Wyjątek stanowi metanol, z którego otrzymano eter metylo-trójfluorometylowy z wydajnością 29%^{137/}.



Wydajność eterów alkilo-trójfluorometylowych wzrasta ze wzrostem ilości elektroujemnych podstawników. Na przykład eter 2-chloroetylo-trójfluorometylowy otrzymano z 2-chloroetanolu z wydajnością 24 - 42%, podczas gdy eter 2,2,2-trójchloroetylo-trójfluorometylowy z 2,2,2-trójchloroetanolu, otrzymano z wydajnością 72% molowych^{137/}.

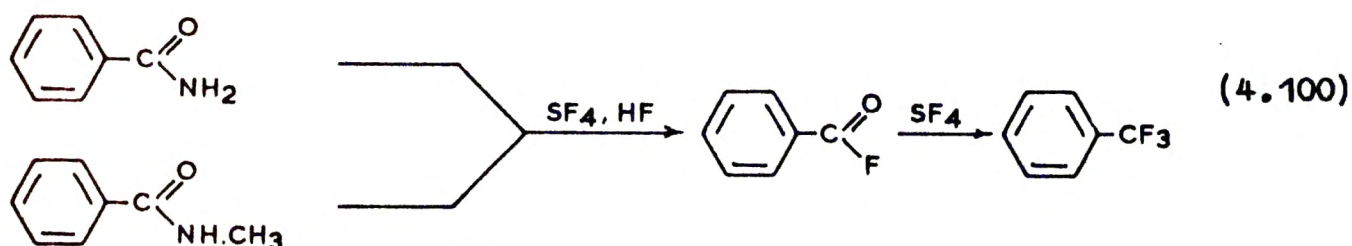


W podobny sposób, jak fluoromrówczany reagują z SF_4 węglany dwualkilowe posiadające elektroujemne podstawniki w pozycji β i β' , przechodząc w dwufluoroformale^{137/}. Związki te stanowią nową klasę fluorowanych eterów.

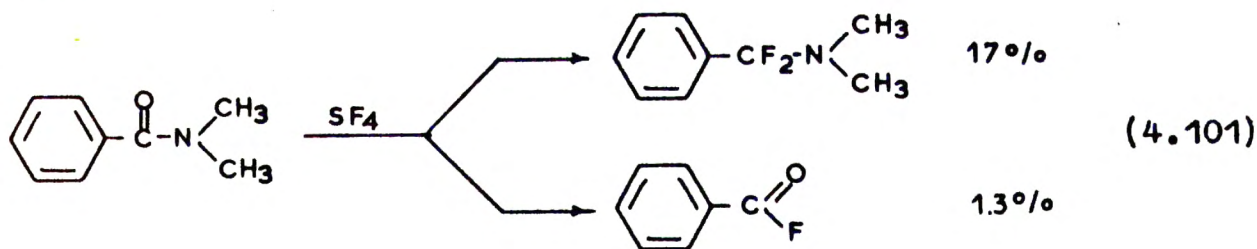


Według schematu 4.95 i 4.96, przeprowadzając reakcję w łagodnych warunkach otrzymano także trójfluorometoksyłowe pochodne hydroksy steroidów^{139/}.

W przeciwieństwie do estrów, amidy kwasowe bardzo łatwo ulegają działaniu SF_4 . Przebieg reakcji z amidami uzależniony jest od obecności lub nieobecności wiązań N-H w grupie amidowej. Reakcja SF_4 z amidami pierwszo- i drugorzędowymi, przebiega z rozerwaniem wiązania węgiel-azot i utworzeniem fluorków kwasowych, które reagują dalej z SF_4 do pochodnych trójfluorometylowych. Na przykład, w reakcji z benzamidem oraz N-metylobenzamidem, otrzymano fluorek benzoilu oraz trójfluorometylobenzen^{17/}.



Reakcja SF_4 z amidami trzeciorzędowymi, przebiega bądź z zachowaniem, bądź z rozerwaniem wiązania C-N. Jako główny produkt reakcji z N,N-dwumetylo-benzamidem, otrzymano N,N-dwumetylo- α,α -dwufluoro-benzyloaminę, natomiast fluorek benzoilu powstawał w niewielkich ilościach^{17/}.



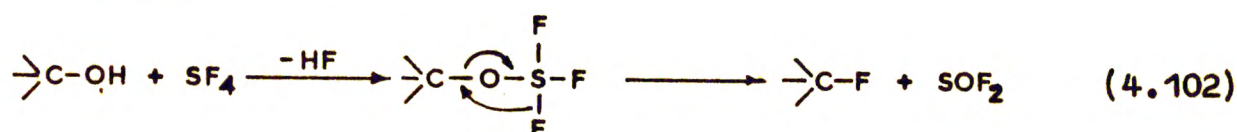
O ile produkt wyjściowy zawierał niewielkie ilości kwasu benzoowego, wydajność α,α -dwufluoro-benzyloaminy spadała z odpowiednim wzrostem wydajności produktów rozerwania wiązania C-N. Sugeruje to, że rozpad wiązania węgiel - azot, katalizowany jest obecnością fluorowodoru w środowisku reakcji^{17/}.

4.5. Proponowane mechanizmy reakcji SF_4 ze związkami hydroksylowymi i karbonylowymi

Szczegółowe badania mechanizmów reakcji fluorowania przy pomo-

cy czterofluorku siarki, nie były dotychczas przeprowadzone. Proponowane mechanizmy, oparte o nieliczne fakty doświadczalne, mają charakter dyskusyjny.

Według Haska, reakcja SF_4 z grupami hydroksylowymi przebiega poprzez eliminację cząsteczki fluorowodoru, z utworzeniem produktu pośredniego, alkoksytrójfluorku siarki, który ulega przegrupowaniu według mechanizmu S_N1 , z eliminacją cząsteczki SOF_2 i utworzeniem wiązania $C-F^{140/}$.



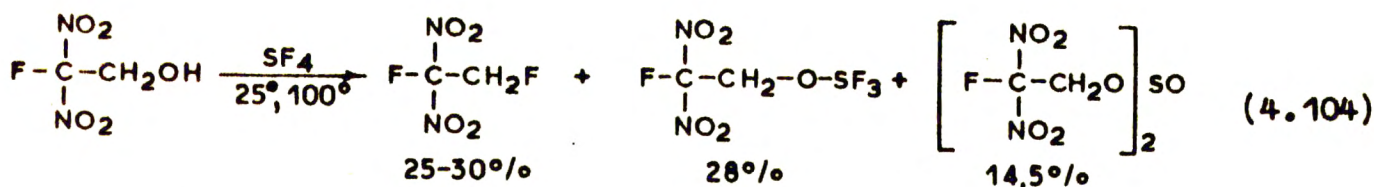
Mechanizm ten zaproponowany został przez analogię do ogólnie przyjętego mechanizmu reakcji alkoholi z chlorkiem tionylu. Reakcje typu S_N1 przebiegają prawdopodobnie poprzez stan przejściowy o budowie cyklicznej pary jonowej^{141/}. Stan przejściowy dla reakcji rozpadu alkoksytrójfluorku siarki, można by przedstawić następująco:



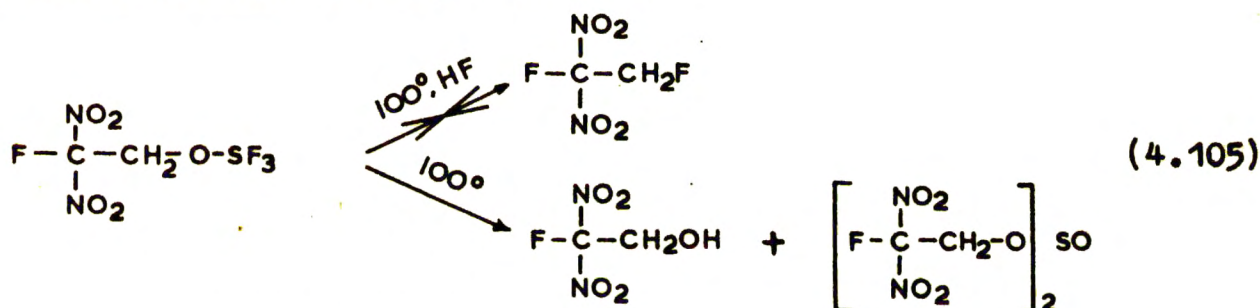
Koncepcja taka dobrze tłumaczy wysoką reaktywność alkoholi posiadających układy nienasycone w sąsiedztwie grupy hydroksylowej (schemat 4.17 - 4.19), gdyż powstawanie par jonowych powinno być ułatwiane przez stabilizację rezonansową karbokationów.

Konsekwentnie należało by spodziewać się, że obecność elektroujemnych podstawników, działających destabilizująco na karbokationy, powinna wpływać niekorzystnie na reaktywność grup hydroksylowych, co jest sprzeczne z dotychczasowym doświadczeniem (rozdział 4.1).

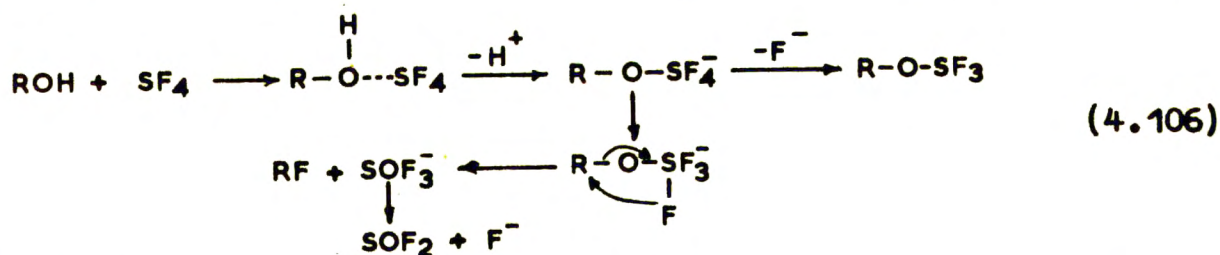
Wyniki doświadczeń przeprowadzonych przez Baum'a, stanowią zaprzeczenie jakoby alkoksytrójfluorki siarki były produktami pośrednimi na drodze do fluoroalkanów^{142/}. Związek tego typu, 2-fluoro-2,2-dwunitroetoksy-trójfluorek siarki został wydzielony z produktów reakcji SF_4 z alkoholem 2-fluoro-2,2-dwunitroetylowym.



Fakt, że zbliżone wydajności produktów reakcji 4.104 otrzymano w temperaturze 25° oraz 100°, trudno byłoby wytłumaczyć przyjmując alkoksytroójfluorek siarki jako produkt pośredni. Dalej, autor wykazał, że 2-fluoro-2,2-dwunitroetoksy-troójfluorek siarki, ogrzewany w temperaturze 100°C, ulega częściowo rozkładowi do wyjściowego alkoholu oraz siarczyny 2-fluoro-2,2-dwunitroetylowego, a nie do 1,2-dwufluoro-2,2-dwunitroetanu. Dodatek bezwodnego fluorowodoru nie zmienia kierunku reakcji rozkładu.



Baum zaproponował mechanizm reakcji SF₄ z alkoholami, w którym alkoksytroójfluorek siarki jest produktem ubocznym a nie pośrednim^{142/}.

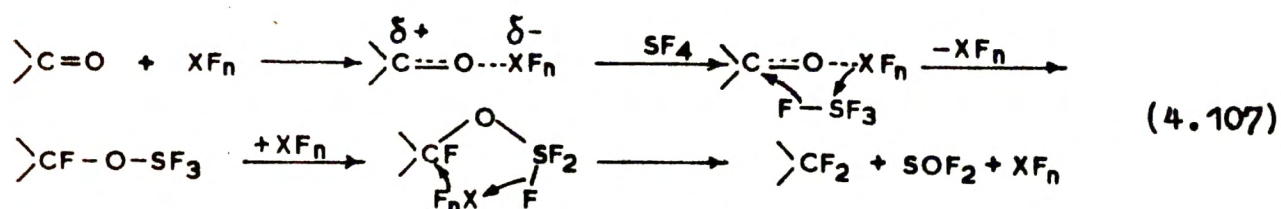


Biorąc pod uwagę bardzo słabe własności elektronoakceptorowe czterofluorku siarki (rozdział 3.3, str. 27), oraz wpływ podstawienia chlorowcami lub grupami nitrowymi, obniżającymi gęstość elektronów tlenu hydroksylowego, mechanizm reakcji zakładający powstawanie adduktów ROH.SF₄ oraz anionów ROSF₄⁻, wydaje się mało prawdopodobny.

Dotychczasowe propozycje mechanizmu reakcji SF₄ z grupami karbonylowymi, pochodzą z wcześniejszego okresu niż praca Baum'a i za-

kładają, że reakcje te również przebiegają poprzez stadium alkoksytrójfluorków siarki.

Hasek, Smith i Engelhardt w oparciu o fakt, że reakcja SF_4 ze związkami karbonylowymi katalizowana jest bezwodnym fluorowodorem oraz fluorkami typu kwasów Lewis'a, zaproponowali następujący mechanizm^{17/}:



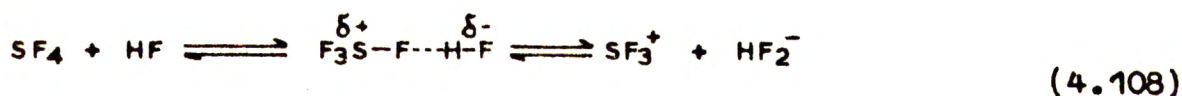
gdzie: $XF_n = HF, BF_3, AsF_3, TiF_4$ itp.

Według powyższego mechanizmu, etapem inicjującym reakcję jest koordynacja katalizatora do grupy karbonylowej, co powoduje zwiększoną jej polaryzację. Powstały kompleks reaguje z SF_4 dając produkt pośredni, α -fluoroalkoksytrójfluorek siarki, który ulega dalszemu fluorowaniu drogą przeniesienia fluoru w kolejnym, cyklicznym kompleksie z katalizatorem.

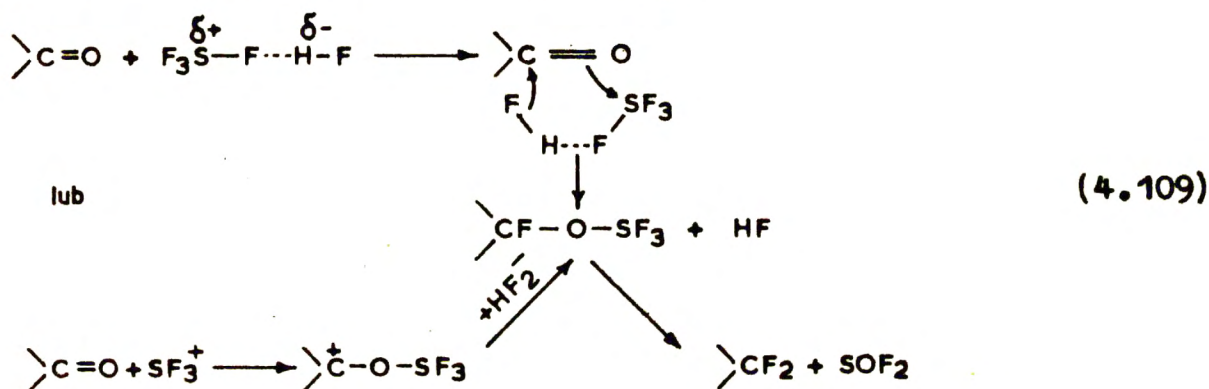
Mechanizm ten zadowalająco tłumaczy wpływ elektroujemnych podstawników, utrudniających koordynację katalizatora wskutek zmniejszenia gęstości elektronowej tlenu karbonylowego, a także zależność efektywności katalizatorów od ich mocy jako kwasów Lewis'a.

Martin i Kagan, na przykładzie reakcji SF_4 z kwasem stearynowym oraz ketonami i kwasami steroidowymi stwierdzili, że dla uzyskania wysokich wydajności produktów, wymagana jest obecność fluorowodoru w ilościach znacznie większych niż katalityczne, oraz że istotne znaczenie posiada stosunek molowy HF do SF_4 (rozdz.4.3, str. 44)

^{103/}. Na tej podstawie autorzy ci sugerują, że rola HF (oraz innych katalizatorów) polega na aktywacji czterofluorku siarki poprzez utworzenie z nim silnie spolaryzowanego, lub jonowego kompleksu.



Wobec powyższego, etapem inicjującym reakcję jest elektrofilowy atak kompleksu $\text{SF}_4 \cdot \text{HF}$ lub kationu SF_3^+ na atom tlenu grupy karbonylowej. Fluorowanie atomu węgla następuje bądź przez przeniesienie fluoru wewnątrz utworzonego cyklicznego kompleksu, bądź w wyniku reakcji powstałego jonu karbonylowego z anionem HF_2^- .



Przeprowadzone w ostatnich latach badania kompleksów SF_4 z kwasami Lewis'a, oraz jego roztworów w bezwodnym fluorowodorze (rozdz. 3.3, str. 21-27), potwierdzają koncepcję Martina i Kagana, odnośnie roli katalizatorów w reakcjach fluorowania za pomocą czterofluorku siarki. Koncepcja dalszego przebiegu reakcji poprzez alkoksytrójfluorki siarki, przyjęta w obydwu przedstawionych mechanizmach reakcji, wobec wyników uzyskanych przez Bauma w reakcji z nitroalkoholami jest mało prawdopodobna.

Dalsza dyskusja mechanizmu reakcji SF_4 z grupami karbonylowymi, przeprowadzona będzie w oparciu o wyniki własne, uzyskane w toku przeprowadzonych badań nad reakcją SF_4 z kwasami karboksylowymi.

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW WŁASNYCH

5.1. Badania wstępne, wybór warunków reakcji

Pracę rozpocząłem od ogólnego zapoznania się z warunkami i przebiegiem reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi, na przykładzie reakcji z kwasem 3-chloropropionowym. Wybór ten podyktowany został przypuszczeniem, że reaktywność kwasu 3-chloropropionowego będzie pośrednia pomiędzy reaktywnościami niepodstawionych kwasów alkanokarboksylowych, a podstawionych na węglu drugim, a zatem, że uzyskane wyniki będą najbardziej miarodajne dla całej grupy badanych kwasów. Kwas ten wybrałem także, ze względu na dogodną temperaturę wrzenia produktu reakcji 1,1,1-trójfluoro-3-chloropropanu ($t.wrz. +46^\circ$), pozwalającą na łatwe jego wydzielenie z mieszaniny poreakcyjnej przez destylację w normalnych warunkach.

Na wstępie upewniłem się, że pierwszy etap reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi, prowadzący do fluorków kwasowych (równanie 4.38) przebiega szybko już w temperaturze $-76^\circ C$. W czasie skraplania SF_4 w autoklawie zawierającym kwas 3-chloropropionowy, następuje reakcja z wydzieleniem ciepła, o czym świadczy silne pienienie łaźni chłodzącej (aceton + stały CO_2), oraz chwilowy wzrost ciśnienia po każdorazowym dodaniu porcji SF_4 . Efekty te zanikają po skropleniu około równomolowej ilości SF_4 w stosunku do kwasu. Skraplanie dalszych ilości SF_4 odbywa się spokojnie i równomiernie. Widmo w podczerwieni produktu reakcji równomolowych ilości kwasu 3-chloropropionowego i SF_4 , wykazuje intensywne pasmo absorpcji grupy karbonylowej przy 1850 cm^{-1} , oraz brak pasma absorpcji charakterystycznego dla grupy karboksylowej. Wskazuje to, że następuje całkowita przemiana kwasu we fluorek acylowy. W trakcie dalszej pracy stwierdziłem, że reakcja powstawania fluorków kwasowych przebiega szybko i ilościowo dla wszystkich badanych kwasów. Reakcję tę wykorzystałem do syntezy czystych fluorków kwasowych (p. 6.5).

Dalej wykonałem w zmiennych warunkach szereg doświadczeń, pozwalających na zorientowanie się co do wpływu poszczególnych parametrów na przebieg drugiego stadium reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi, to jest reakcji z fluorkami kwasowymi, prowadzącej do powstawania grupy trójfluorometylowej (równanie 4.39). Warunki reakcji stosowane przez Haska^{17/} najczęściej wahały się w następujących granicach: temperatura 100 - 150°C, czas 6 - 16 godzin, stosunek molowy SF_4 do kwasu od 3 : 1 do 6 : 1. Wyniki doświadczeń z kwasem 3-chloropropionowym przedstawione w tabelicy 5.1 pozwalają stwierdzić, że wysokie wydajności produktów można uzyskać także w znacznie niższych temperaturach, przy dostatecznie długim czasie reakcji. W późniejszym okresie stwierdziłem, że w przypadku niektórych, szczególnie reaktywnych kwasów, drugi etap reakcji, to jest wymiana atomu tlenu grupy fluorokarbonylowej na dwa atomy fluoru, przebiega z określoną szybkością nawet w temperaturze -10, -15°C. Z tabeli 5.1 wynika również, że stosowanie nadmiaru SF_4 w stosunku do kwasu karboksylowego, pozostaje bez widocznego wpływu na wydajność produktów reakcji.

Powstawanie w niektórych przypadkach reakcji SF_4 z kwasem 3-chloropropionowym ubocznych produktów: $CF_3CHClCH_2Cl$ i $CF_3CH_2CHCl_2$ spowodowane było zanieczyszczeniem czterofluorku siarki chlorem i chlorkami siarki. Produkty chlorowania nie tworzyły się o ile użyty do reakcji SF_4 , był dostatecznie oczyszczony przez przechowywanie nad siarką.

W piśmiennictwie niewiele jest danych odnośnie ciśnienia panującego w autoklawie w czasie reakcji SF_4 ze związkami organicznymi. Blake i Schaar^{133/} na podstawie ilości moli gazowych substratów i produktów występujących w równaniu stechiometrycznym obliczają, że dla reakcji SF_4 z bezwodnikiem lub kwasem 3,4-dwuchloromaleinowym, w temperaturze 300°C ciśnienie powinno wynosić 210 - 430 atm., w zależności od pojemności autoklawu. Według obliczeń Feast'a^{134/} i współautorów, ciśnienie tej reakcji wykonanej w tych samych warunkach powinno wynosić

Tablica 5.1. Wpływ warunków na wydajność produktów reakcji SF₄ z kwasem 3-chloropropionowym

Warunki reakcji			Wydajność CF ₃ CH ₂ CH ₂ Cl % mol	Wydajność produktów ubocznych % mol	Wydajność całkowita RCF ₃ % mol
Temp. °C	Czas godz.	Stosunek SF ₄ /kwas mol/mol			
127-131	9,5	3,06	65	2,5% CF ₃ CHClCH ₂ Cl 0,5% CF ₃ CH ₂ CHCl ₂	68
131-133	5,0	3,00	54	5,0% CF ₃ CHClCH ₂ Cl 3,0% CF ₃ CH ₂ CHCl ₂	62
130-132	5,0	2,77	67	-	67
90-110	7,5	2,70	62	3,0% CF ₃ CH ₂ CHCl ₂	65
98-110	5,0	2,30	64	-	64
118-127	5,0	2,20	62	-	62
110	6,0	2,24	59	3,0% CF ₃ CHClCH ₂ Cl 4,0% CF ₃ CH ₂ CHCl ₂	66
100	18,0	2,24	70	-	70
70 68-76	3,0 5,0	2,00 2,25	50 50	wysokowrząca pozostałość	50 50
67-77	16,0	2,27	70	-	70
18	18,0	2,20	29	wysokowrząca pozostałość	29

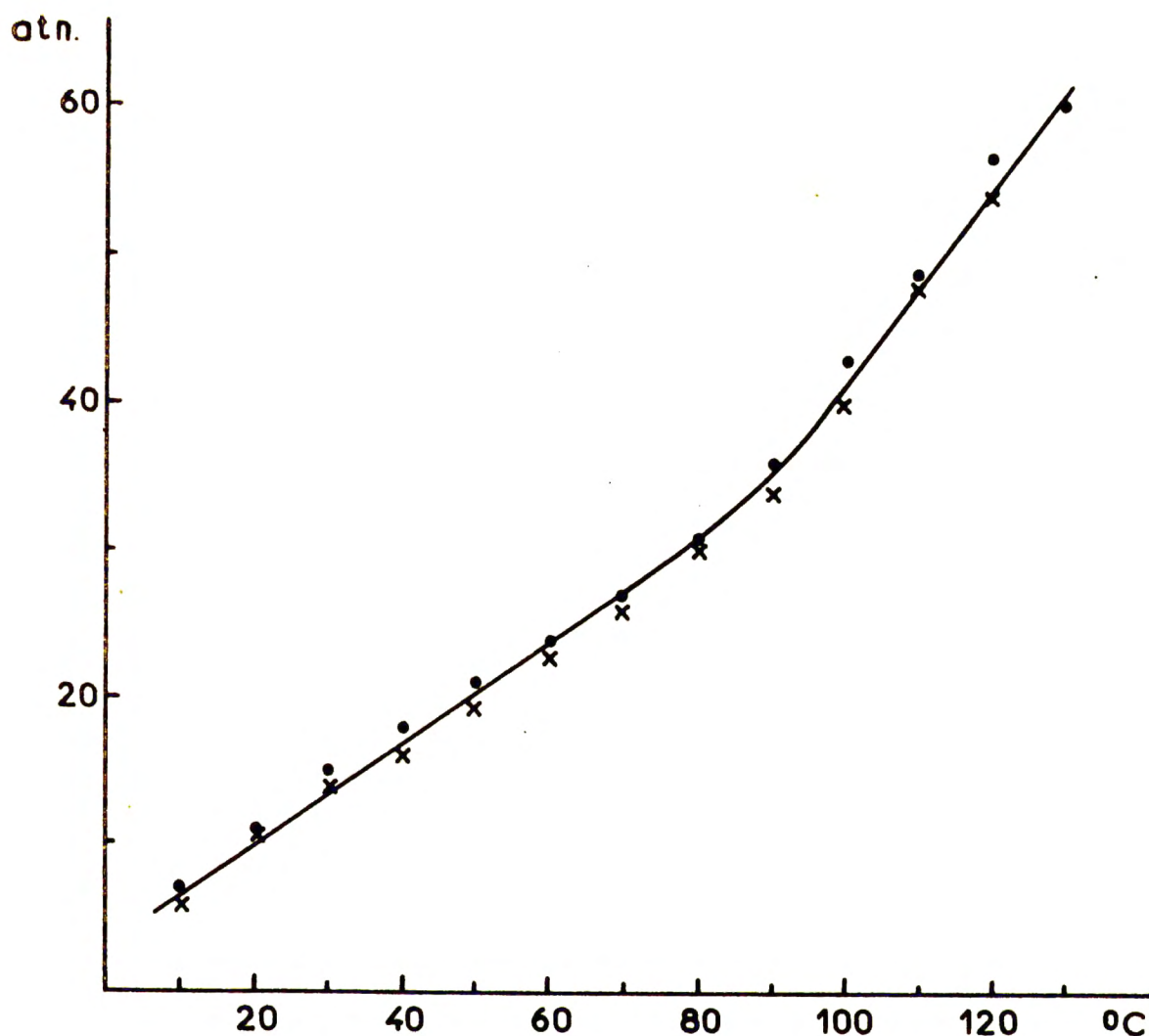
50 - 160 atm., natomiast ciśnienie zmierzone przez tych autorów nie przekraczało 40 atm. Ponieważ powyższe dane są bardzo rozbieżne, wykonałem dwukrotnie pomiar ciśnienia panującego w czasie reakcji SF_4 z kwasem 3-chloropropionowym, w zakresie od 10 do 130°C. Uzyskaną zależność ciśnienia od temperatury reakcji przedstawia wykres na rysunku 5.1. Krzywa $p = f(t)$ składa się z dwóch odcinków o różnym kącie nachylenia. W zakresie temperatur 10 - 90°C przyrost ciśnienia wynosi około 3,3 atm./10°, natomiast powyżej 90°C przyrost ten wynosi około 6,5 atm./10°. Temperatura zmiany kąta nachylenia krzywej, odpowiada temperaturze krytycznej SF_4 (tabl. 3.1), co jest sprawdzianem prawidłowości wykonanych pomiarów. Z wykresu 5.1, w drodze ekstrapolacji można obliczyć, że w temperaturze 300°C ciśnienie w autoklawie powinno wynosić około 170 atm. Mając na uwadze, że pomiary ciśnienia wykonywane były przy współczynniku wypełnienia autoklawu, zbliżonym do jego górnych wartości stosowanych przez poprzednich badaczy, obliczone w powyższy sposób ciśnienie dla temperatury 300°C, wykazuje dobrą zgodność z ciśnieniem obliczonym przez Feast'a. Należy natomiast przypuszczać, że wynik pomiaru uzyskany przez tego autora jest nieprawidłowy^{x/}.

W oparciu o wyniki wyżej opisanych badań wstępnych, przyjąłem jako podstawowe dla wykonywanych w toku dalszej pracy reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi, następujące parametry:

- temperatura reakcji 60°C, oraz około 20°C (temperatura pokojowa);
- czas reakcji 3 godziny dla temperatury 60° oraz 18 - 20 godzin dla temperatury pokojowej;
- stosunek molowy SF_4 do kwasu od 2,2 do 2,4 mola/mol, co stanowi 10 ÷ 20%-towy nadmiar w stosunku do ilości stechiometrycznych.

Ze względu na znaczne różnice reaktywności badanych kwasów, w celu lepszej oceny tych reaktywności, wszystkie doświadczenia wykonywałem

^{x/} Przyczyną błędnego pomiaru mogło być na przykład, zablokowanie manometru sublimującym bezwodnikiem lub kwasem 3,4-dwuchloroma-
leinowym.

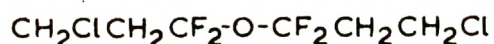


Rysunek 5.1. Ciśnienie w autoklawie w zależności od temperatury reakcji SF_4 z kwasem 3-chloropropionowym

co najmniej w dwóch wyżej podanych wariantach temperatury i czasu reakcji. W szeregu przypadków, dla uzyskania dostatecznej wydajności produktów, reakcje wykonywane były w znacznie szerszym zakresie warunków. Nie prowadziłem badań mających na celu określenie optymalnych warunków reakcji dla uzyskania maksymalnych wydajności poszczególnych produktów, gdyż dane te nie mają znaczenia przy rozwiązywaniu problemów stanowiących cel niniejszej pracy.

5.2. Nowy kierunek reakcji SF₄ z kwasami karboksylowymi -
powstawanie eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych

Wykonując próby wstępne reakcji SF₄ z kwasem β -chloropropionowym zauważyłem, że przy złagodzeniu warunków reakcji, spadkowi wydajności 1,1,1-trójfluoro- β -chloropropanu towarzyszy powstawanie dużych ilości wysokowrzącej cieczy, która stanowi pozostałość po oddestylowaniu właściwego produktu (tabl.5.1). Pozostałość ta, niemieszająca się z wodą oraz nierozpuszczalna w wodnych roztworach alkaliów po destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem (t.wrz. 58-62°/3 mm), stanowi bezbarwną jednorodną ciecz o delikatnym zapachu. Na podstawie analizy elementarnej, pomiaru ciężaru cząsteczkowego, refrakcji molowej oraz widm i.r., n.m.r. i m.s. stwierdziłem, że substancją tą jest eter bis(1,1-dwufluoro- β -chloropropylowy) o budowie:



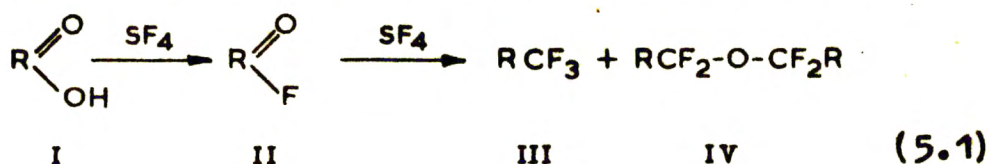
Jednoznaczny dowód, że otrzymany związek posiada budowę $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroeteru, uzyskałem w drodze przemian chemicznych opisanych w rozdziale 5.7.3.

W piśmiennictwie znane są tylko nieliczne przykłady otrzymania cyklicznych eterów, jako produktów ubocznych reakcji SF₄ z kwasami dwu- i polikarboksylowymi (podrozdz.4.3, str. 53), natomiast nie stwierdzono dotychczas powstawania eterów w reakcji z kwasami monokarboksylowymi. Ten stan rzeczy, w zestawieniu z faktem otrzymania stosunkowo wysokiej wydajności (34% mol.) eteru bis(1,1-dwufluoro- β -chloropropylowego) w reakcji SF₄ z kwasem β -chloropropionowym spowodował, że zakres mojej pracy został rozszerzony o następujące kierunki:

1. Sprawdzenie możliwości otrzymania $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroeterów w reakcji SF₄ z innymi kwasami mono- i dwukarboksylowymi.
2. Określenie związku pomiędzy budową kwasów karboksylowych a wydajnością odpowiednich eterów.

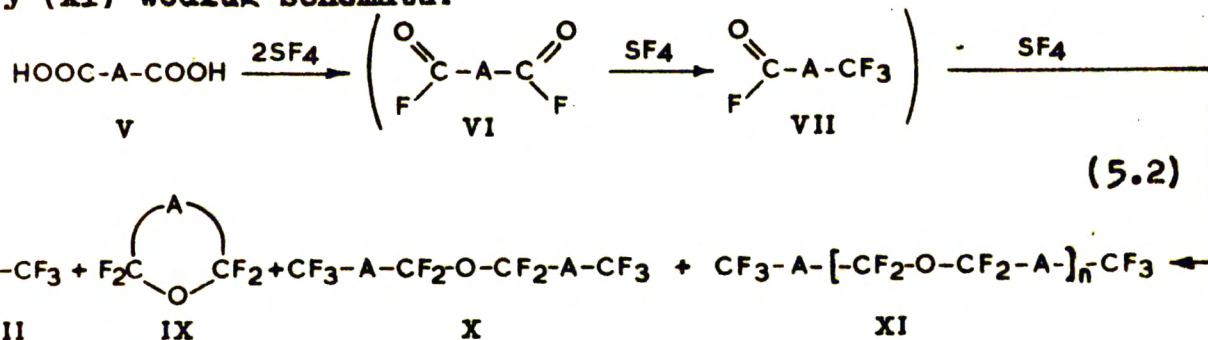
3. Poznanie drogi powstawania $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -czterofluoroesterów.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń stwierdziłem, że w większości przypadków w reakcji SF_4 z kwasami alkan- i cykloalkano-monokarboksylowymi (tabl. 5.2, 5.3, 5.4), przy odpowiednim doborze warunków reakcji, powstawały obok trójfluorometylo-alkanów (III), nieznane dotychczas estery $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -czterofluoroalkilowe. Sumaryczny przebieg reakcji z tymi kwasami można więc przedstawić następująco:



gdzie R = alkil, cykloalkil

Podobnie, w wyniku reakcji z alifatycznymi kwasami dwukarboksylowymi (tabl. 5.5) otrzymywałem na ogół obok bis(trójfluorometylo)alkanów (VIII), estery cykliczne (IX), a także estery liniowe (X) oraz poliestery (XI) według schematu:

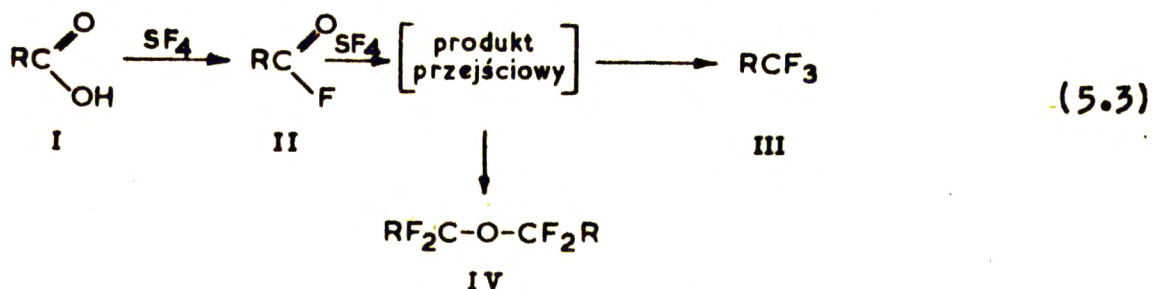


gdzie A = alkilen, cykloalkilen

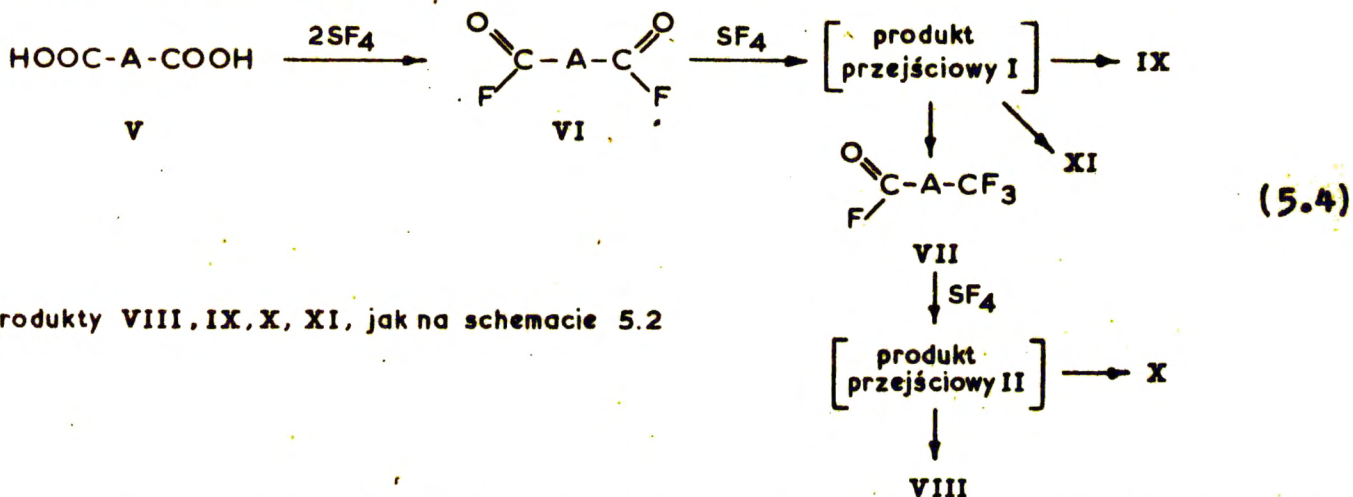
Przeprowadzone badania objęły 48 kwasów karboksylowych (tabl. 5.2, 5.4, 5.6, 5.7), co stanowi dostateczny materiał doświadczalny dla stwierdzenia, że tworzenie się w reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -czterofluoroesterów, ma charakter ogólny.

W toku pracy uzyskałem dowody świadczące o tym, że estery $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -czterofluoroalkilowe nie są związkami pośrednimi na drodze do trójfluoroalkanów, jak fluorki acylowe, lecz ostatecznymi produktami reakcji (p. 5.4.3, str.113), a dalej, że powstawanie tych esterów związane jest nierozłącznie z równoczesnym powstawaniem trójfluoroalkanów (p. 5.4.1, str.101). Ostatnie stwierdzenie sugeruje, że oby-

wa typy związków powstają w reakcjach równoległych, przebiegających poprzez nieznaną wspólny produkt przejściowy, jak niżej:



Dla reakcji z kwasami dwukarboksylowymi, możliwe są dwa kolejne produkty przejściowe:



produkty VIII, IX, X, XI, jak na schemacie 5.2

Budowa produktów przejściowych, oraz drogi powstawania poszczególnych produktów końcowych, będą szczegółowo dyskutowane w rozdziale 5.6.

5.3. Wpływ budowy kwasów karboksylowych na ich reaktywność w reakcji z SF₄

5.3.1. Sposób określania reaktywności substratów

Szybkość przemian chemicznych zależy od zespołu własności reagentów, określaną mianem ich reaktywności oraz od warunków procesu. Wielkością pozwalającą na ilościową ocenę wpływu własności reagentów na szybkość reakcji jest stała szybkości k.

Wyznaczanie stałej szybkości wymaga wykonania pracochłonnych, częstokroć technicznie bardzo trudnych pomiarów kinetycznych, dlatego

go sposób ten rzadko jest stosowany dla oceny reaktywności substratów, w badaniach typu porównawczego.

Najczęściej dla szeregu homologicznych reakcji, na przykład:



w których substraty A, B, C pod działaniem tego samego reagenta X, przechodzą w odpowiednie produkty U, V, Y wystarczy określenie względnych reaktywności substratów w odniesieniu do dowolnie wybranego substratu, na przykład A, którego reaktywność przyjęto jako punkt odniesienia.

Liczbowo reaktywności substratów B i C względem substratu A równe są stosunkom stałych szybkości k_B/k_A oraz k_C/k_A , odpowiednich reakcji.

W praktyce sposób określania względnych reaktywności szeregu substratów, wynika z następującej zasady^{143/}:

jeśli omawiane wyżej reakcje (5.5) przebiegają w jednakowych warunkach, według tego samego mechanizmu, oraz jeśli reakcje te są procesami nieodwracalnymi tego samego rzędu, to stosunki stałych szybkości tych reakcji mają się do siebie jak

$$k_A : k_B : k_C = u/a_0 : v/b_0 : y/c_0 \quad (5.6)$$

gdzie: u, v, y - ilości moli produktów U, V, Y utworzonych po upływie tego samego czasu od początku reakcji,

a_0, b_0, c_0 - początkowe ilości moli substratów A, B, C.

Wyrażenia $u/a_0, v/b_0, y/c_0$ są to wydajności molowe produktów U, V, Y względem substratów A, B, C, a zatem wzajemne stosunki tych wydajności stanowią miarę względnych reaktywności substratów A, B, C.

Dla ścisłości należy powiedzieć, że proporcje w równaniu 5.6 dla reakcji dowolnego rzędu są w pełni zachowane tylko w przypadku, gdy $u/a_0, v/b_0, y/c_0 \ll 1$, to znaczy dla niewielkich stężeń produk-

toż, natomiast przy wyższych stężeniach równanie 5.6 ma charakter przybliżony. Dla reakcji rzędu zerowego, równanie to jest ściśle w całym zakresie stężeń.

Reakcje SF_4 z kwasami karboksylowymi, niezależnie od charakteru etapów pośrednich są w sumie procesami nieodwracalnymi. Należy się także spodziewać, że rząd reakcji nie zależy od rodzaju kwasu i jest jednakowy dla wszystkich kwasów. Występujące niekiedy reakcje rozpadu esterów (p. 5.4), postępują również w kierunku zgodnym z przebiegiem reakcji głównych i stanowią inną drogę powstawania trójfluoroalkanów. Upoważnia to zgodnie z podaną wyżej ogólną zasadą do oceny reaktywności badanych kwasów, na podstawie wydajności powstających produktów. W przypadku powstawania równolegle kilku produktów końcowych (schemat 5.3 i 5.4), suma wydajności wszystkich produktów stanowi o reaktywności substratu.

Jako ilościową miarę reaktywności kwasów karboksylowych w reakcji z SF_4 , przyjąłem stosunek sumarycznych wydajności produktów z danego kwasu (W_{Σ}), do wydajności produktów z kwasu octowego (W_{Σ}^0), otrzymanych w tych samych warunkach reakcji.

$$\boxed{\text{reaktywność kwasu} = k/k_0 \approx W_{\Sigma}/W_{\Sigma}^0} \quad (5.7)$$

gdzie: k - stała szybkości reakcji SF_4 z badanym kwasem,

k_0 - stała szybkości reakcji SF_4 z kwasem octowym.

Stosownie do powyższej definicji, reaktywność kwasu octowego równa się jedności ($k = k_0$).

Wydajności molowe poszczególnych produktów: W_{III} , W_{IV} , W_{VIII} , W_{IX} , W_X , W_{XI} oraz wydajności sumaryczne W_{Σ} , obliczałem w następujący sposób:

dla kwasów monokarboksylowych

$$W_{\Sigma} = W_{III} + W_{IV} = (n_{III}/n_I + 1/2n_{IV}/n_I) \cdot 100 \quad \% \text{ mol} \quad (5.8)$$

dla kwasów dwukarboksylowych

$$W_{\Sigma} = W_{VIII} + W_{IX} + W_X + W_{XI} = (n_{VIII}/n_V + n_{IX}/n_V + 1/2n_X/n_V + 1/4n_{XI}/n_V) \cdot 100 \quad \% \text{ mol} \quad (5.9)$$

gdzie: n_I i n_V - wyjściowe ilości moli kwasów monokarboksylowych i dwukarboksylowych,

n_{III} , n_{IV} , n_{VIII} , n_{IX} , n_X , n_{XI} - ilości moli otrzymanych produktów,

1/2 oraz 1/n - ilość moli produktów IV i X oraz XI, powstających z 1 mola wyjściowego kwasu.

Sposób określania reaktywności zdefiniowany równaniem 5.7, obarczony jest błędami wynikającymi z niestałości warunków reakcji oraz niedokładności w oznaczaniu wydajności produktów, a także niezachowaniem warunku małych stężeń produktów (str. 73). Tym niemniej sposób ten okazał się przydatny dla określania zależności pomiędzy reaktywnością a budową badanych kwasów.

Ponieważ stwierdziłem, że pierwszy etap reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi, to jest powstawanie fluorków kwasowych, przebiega szybko w temperaturach znacznie niższych niż stosowane w toku niniejszej pracy (p. 5.1), wyznaczone reaktywności oraz związane z nimi zależności, odnoszą się właściwie do grupy karbonylowej fluorków kwasowych.

5.3.2. Reaktywność kwasów alkanomonokarboksylowych

Warunki reakcji, oraz wydajności 1,1,1-trójfluoroalkanów III i eterów IV, uzyskane w reakcji SF_4 z kwasami alkanomonokarboksylowymi zawierającymi od 2 do 9-ciu atomów węgla w cząsteczce, przedstawione są w tabeli 5.2.

Ze względu na duże różnice własności fizycznych (temp. wrzenia) powstających produktów (tabl.5.12 i 5.13), stosowałem zróżnicowane

Tablica 5.2. Reakcje kwasów alkinno-monokarboksylowych z SF₄

RCOOH I	Warunki reakcji ^a		Wydajność produktów ^b , % mol.		
	Temperatura ^c °C	Czas godz.	RCF ₃ III	(RCF ₂) ₂ O ^d IV	Całko- wita
1	2	3	4	5	6
CH ₃ COOH	-10	48	29	16	45
	+ 4	48	78	-	78
	20	24	90	-	90
CH ₃ CH ₂ COOH	-15	48	27	16	43
	20	20	96	-	96
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	- 8	48	19 ^e	15	
	+ 5	24	8 ^{e, g}	12	
	20	24	59 ^f	-	59
	60	3	85 ^f	-	85
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CHCOOH}$	-30	48	16 ^e	8	
	-10	48	23 ^e	18	
	+ 5	48	25 ^e	13	
	17	24	33 ^e	9	
	20	20	83 ^f	-	83
	60	3	89 ^f	-	89
CH ₃ (CH ₃) ₃ COOH	- 5	48	26 ^d	6	32
	+ 5	42	21 ^{d, g}	15	
	20	24	32 ^{d, g}	7	
	20	24	56 ^h	ślady	56
	60	3	70 ^h	-	70
	90	3	71 ^h	-	71

- dalszy ciąg na następnej stronie

Tablica 5.2, ciąg dalszy

1	2	3	4	5	6
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\ \text{CH}_3 / \end{array}$	60	3	duża wydajność $(\text{CH}_3)_3\text{CCOF}$		
	140	3	10 ^{h,i}	-	10
	160	3	8 ^{h,i}	-	8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	- 5	48	śladowe ilości		
	+15	16	45 ^d	7	52
	22	20	56 ^d	ślady	56
	105	3	75 ^h	-	75
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	25	15	41 ^d	7	48
	80	3	71 ^d	-	71

Odnosniki do tablicy 5.2:

- a - stosowano 2,2 + 2,4 mola SF_4 na 1 mol kwasu,
- b - wydajności w odniesieniu do kwasu,
- c - temperatura $\pm 1^\circ$ w zakresie do 25° , oraz $\pm 5^\circ$ w wyższych temperaturach,
- d - wydajność w produkcie surowym po zubożeniu, oznaczona metodą chromatografii gazowej,
- e - produkt nie był całkowicie wydestylowany z autoklawu,
- f - wydajność produktu wydestylowanego bezpośrednio z autoklawu, oznaczona wagowo,
- g - część produktu stracono w czasie wyodrębniania,
- h - wydajność produktu po zubożeniu i destylacji, oznaczona wagowo,
- i - częściowe zesmolenie w czasie reakcji.

sposoby ich wydzielenia i oznaczania wydajności (p. 6.3). Podane w tabeli 5.2 wydajności trójfluoroalkanów z kwasu masłowego i izo-masłowego, w temperaturze poniżej 20°C są zaniżone, gdyż aby zapobiec rozkładowi powstających jednocześnie eterów IV, mieszanina po-

reakcyjna nie była ogrzewana do temperatury dostatecznie wysokiej dla całkowitego oddestylowania produktów III.

Jako podstawę do oceny reaktywności badanych kwasów, przyjąłem sumaryczne wydajności produktów III i IV, otrzymanych w temperaturze około 20°C, w czasie od 20 do 24 godzin. W wyższych temperaturach, nawet przy stosunkowo krótkim czasie reakcji, wydajności produktów były wysokie dla wszystkich kwasów (z wyjątkiem trójmetylooctowego), wskutek czego różnice reaktywności pomiędzy tymi kwasami stawały się mało widoczne.

W tabeli 5.3 zestawilem względne reaktywności (k/k_0) kwasów alkanomonokarboksylowych, obliczone według reguły 5.7, oraz wartości pK_a tych kwasów^{144/} i stałe polarności σ^* grup alkilowych^{145/}.

Tablica 5.3. Względne reaktywności kwasów alkanomonokarboksylowych w reakcji z SF_4 , wartości pK_a kwasów oraz stałe polarności σ^* grup alkilowych

RCOOH	Reaktywność w 20°C k/k_0	pK_a	σ^*
CH_3COOH	1,00	4,76	0,00
CH_3CH_2COOH	1,07	4,87	-0,10
$CH_3(CH_2)_2COOH$	0,66	4,82	-0,115
$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3-CHCOOH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	0,92	4,86	-0,19
$CH_3(CH_2)_3COOH$	0,62	4,82	-0,13
$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3-C-COOH \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$	0,00	5,05	-0,30
$CH_3(CH_2)_4COOH$	0,62	4,88	
$CH_3(CH_2)_7COOH$	0,53	4,95	

Wartości pK_a i σ^* zaczerpnięte z literatury^{144, 145/}.

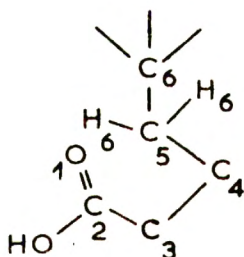
Najwyższą reaktywność posiada kwas propionowy, który pod działaniem SF_4 w temperaturze pokojowej daje 1,1,1-trójfluoropropan, prawie z ilościową wydajnością. W następnej kolejności znajdują się kwasy: octowy oraz izo-masłowy. Kwas n-masłowy i jego wyższe homologii o prostym łańcuchu są znacznie mniej reaktywne. Najmniej reaktywny okazał się kwas trójmetylooctowy, dla którego reakcja zatrzymywała się na stadium fluorku acylowego ($t.wrz. = 67^\circ$, $\nu_{C=O} = 1820\text{ cm}^{-1}$), nawet w temperaturze 120°C .

Stałe polarności σ^* grup alkilowych, a pośrednio także stałe dysocjacji kwasów K_a (lub pK_a), stanowią miarę efektu indukcyjnego wywieranego przez te grupy, na grupę karboksylową (karbonylową). Na podstawie zestawienia w tabeli 5.3, nieco większa reaktywność kwasu propionowego niż octowego, może być tłumaczona zwiększonym dodatnim efektem indukcyjnym (+I) grupy etylowej w stosunku do grupy metylowej. Wpływem indukcyjnym grup alkilowych, tłumaczy się szereg własności związków organicznych, na przykład różnicę kwasowości alkoholu metylowego i etylowego^{146/}. Wartości stałych σ^* lub pK_a , nie uzasadniają natomiast mniejszej reaktywności kwasu n-masłowego oraz pozostałych kwasów alkanokarboksylowych, w porównaniu z reaktywnością kwasu propionowego.

Bezwzględne wartości wpływu indukcyjnego grup alkilowych są stosunkowo małe, wskutek czego w przypadku kwasów alkanokarboksylowych niezawierających podstawników o silniejszym działaniu, na przykład chlorowców (p. 5.3.3), dochodzą do głosu inne czynniki.

W odniesieniu do kwasu trójmetylooctowego, czynnikiem dominującym jest niewątpliwie zawada przestrzenna utworzona przez trzy grupy metylowe znajdujące się w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karbonylowej. Przeszkody steryczne występują przypuszczalnie, także w przypadku reakcji z kwasem izo-masłowym, dla którego na podstawie wartości stałej σ^* grupy izopropylowej, należałoby spodziewać się większej reaktywności niż obserwowana w rzeczywistości.

Różnice reaktywności w szeregu kwasów n-alkanokarboksylowych, dobrze tłumaczy czynnik steryczny, określony przez Newman'a, jako "liczba 6" (six number)^{147/}. Analogiczną zależność jak dla reakcji z SF₄, obserwowano dla reakcji estryfikacji kwasów alkanokarboksylowych. Szybkość estryfikacji wyraźnie zmniejsza się przy przejściu od kwasu propionowego do kwasu n-masłowego, natomiast szybkość estryfikacji wyższych kwasów n-alkanokarboksylowych, niezależnie od długości łańcucha jest praktycznie taka sama jak kwasu n-masłowego^{147, 148/}. Na podstawie tych obserwacji Smith^{148/} doszedł do wniosku, że dla kwasu n-masłowego możliwa jest budowa, w której łańcuch węglowy przybiera postać zwoju w ten sposób, że atomy wodoru końcowej grupy metylowej, znajdują się w pobliżu atomu tlenu grupy karbonylowej (rys.5.2). Sytuacja taka stwarza zawadę przestrzenną z jednej strony grupy karbonylowej. Identyczna budowa zwojowa, możliwa jest także dla kwasów o dłuższym łańcuchu.



Rysunek 5.2. Budowa zwojowa kwasów alkanokarboksylowych^{147, 148/}

Wielkość przeszkód sterycznych spowodowanych zwojową budową łańcuchów alifatycznych, ujmuje podana przez Newman'a empiryczna reguła^{147/}, według której występujące przeszkody steryczne są proporcjonalne do ilości atomów znajdujących się w pozycji 6, poczynając od pierwszego atomu grupy reagującej. Sposób numeracji atomów ilustruje rysunek 5.2.

Rozpatrując przyczyny mniejszej reaktywności kwasów o dłuższych łańcuchach alifatycznych, należy wziąć pod uwagę także innego charakteru czynnik steryczny, jakim jest współczynnik częstotliwości zde-

rzeń, czyli parametr A w równaniu Arrheniusa^{149/}. Parametr A, według teorii zderzeń aktywnych wyraża geometryczne prawdopodobieństwo, takiego spotkania się dwóch cząsteczek, aby mogła nastąpić reakcja chemiczna. Zależy on przede wszystkim od struktury przestrzennej cząsteczek reagujących. Jego odpowiednikiem w teorii absolutnych szybkości reakcji (teorii stanu przejściowego) jest entropia aktywacji (S^\ddagger)^{149/}. W odniesieniu do reakcji kwasów karboksylowych z SF_4 jest sprawą oczywistą, że prawdopodobieństwo takiego zderzenia się cząsteczek reagujących, aby cząsteczka SF_4 zetknęła się z grupą karbonylową, maleje ze wzrostem wymiarów reszty alkilowej. Dla kwasów o niezbyt długich łańcuchach ($C_2 - C_6$), czynnik ten nie odgrywa większej roli, natomiast może on być przyczyną dalszego, niewielkiego spadku reaktywności kwasu pelargonowego (C_9) w stosunku do kwasu kapronowego (C_6), (tabela 5.2 i 5.3).

5.3.3. Reaktywność podstawionych kwasów alkanomonokarboksylowych

W celu określenia wpływu podstawników elektronoakceptorowych na reaktywność grupy karboksylowej (karbonylowej) w reakcji z SF_4 , wykonałem serię doświadczeń z podstawionymi kwasami alkanomonokarboksylowymi, głównie halogenooctowymi i halogenopropionowymi. Warunki reakcji oraz uzyskane wydajności produktów przedstawione są w tabelicy 5.4.

Reaktywność kwasów podobnie jak w poprzedniej serii doświadczeń (p. 5.3.2), oceniałem na podstawie sumarycznych wydajności produktów III i IV, otrzymanych w temperaturze $17 \pm 23^\circ C$. W tym zakresie temperatury wydajności produktów wahały się w szerokich granicach (od 0 do 74% mol.), w zależności od budowy substratów I, natomiast w temperaturze $60^\circ C$ lub wyższej wydajności produktów były wysokie (60 \pm 90% mol.) dla wszystkich kwasów (z wyjątkiem trójhalogenooctowych), co utrudniało ocenę ich reaktywności.

Tablica 5.4. Reakcje podstawionych kwasów alkanomonokarboksylowych z SF₄

RCOOH I	Warunki reakcji ^a		Wydażność produktów ^b , % mol.		
	Temperatura ^c °C	Czas godz.	RCF ₃ III	(RCF ₂) ₂ O ⁰ IV	Całkowita
1	2	3	4	5	6
CH ₂ FCOOH	60	3	71 ^d	11	82
	20	20	16 ^d	7	23
CH ₂ ClCOOH	65	3	51 ^d	24	75
	16	18	17 ^d	15	32
CH ₂ BrCOOH	60	3	67	24	91
	17	20	17	18	35
CH ₂ ICOOH	60	3	67	15	82
	26	21	35	17	52
CHF ₂ COOH	60	3	23 ^d	ślady	23
CHCl ₂ COOH	60	3	65	8	73
	23	20	27	4	31
CF ₃ COOH	250	6	duża wydażność CF ₃ COF		
CCl ₃ COOH	250	6	duża wydażność CCl ₃ COF		
CH ₂ ClCH ₂ COOH	70	3	50	19	69
	18	18	29	34	63
CH ₂ BrCH ₂ COOH	115	6	80	5	85
	16	18	46	28	74
CH ₂ ICH ₂ COOH	23	20	45	33	78
CH ₃ CHClCOOH	75	6	48	20	68
	20	20	32	16	48

dalszy ciąg na następnej stronie

Tablica 5.4., ciąg dalszy

1	2	3	4	5	6
CH ₃ CHBrCOOH	50	6	58	20	68
	18	20	35	16	51
CH ₂ ClCHClCOOH	60	3	55	9	64
	23	20	25	7	32
CH ₂ BrCHBrCOOH	115	6	69	7	76
	45	3	25	7	32
CH ₃ CCl ₂ COOH	60	3	60	ślady	60
	17	20	12	ślady	12
CH ₂ Cl(CH ₂) ₂ COF ^e	60	3	63	-	63
	18	20	46	11	57
CF ₃ (CH ₂) ₂ COOH	60	3	71	8	79
	20	20	33	22	55
CH ₃ OCH ₂ COOH	60	3	35	-	35
	20	40	9	-	9
CH ₃ CH ₂ OCH ₂ COOH	30	20	51	-	51
	22	22	41	-	41
	0	48	duża wydajność CH ₃ CH ₂ OCH ₂ COF		

Odnosniki do tablicy 5.4:

- a - stosowano 2,2 + 2,4 mola SF₄ na 1 mol kwasu,
- b - wydajność w odniesieniu do kwasu, oznaczana metodą chromatografii gazowej, w produkcie surowym po zobojętnieniu,
- c - temperatura ± 5°,
- d - wydajność produktu wydestylowanego bezpośrednio z autoklawu, oznaczona wagowo,
- e - zamiast kwasu użyto fluorku acylowego, otrzymanego z chlorku, w reakcji wymiany z HF.

Stwierdziłem, że obecność elektroujemnych podstawników w łańcuchu powoduje zmniejszenie reaktywności kwasów alkanokarboksyłowych, przy czym wielkość wpływu podstawników zależy od ich rodzaju, ilości oraz położenia w stosunku do grupy karboksylowej. Wpływ ten szybko maleje w miarę oddalania miejsca podstawienia od grupy karboksylowej i dla podstawników na węglu 4-tym jest już znikomy. Podane w tablicy 5.4 wydajności produktów z kwasu 4-chloromasłowego i 4,4,4-trójfluoromasłowego są takie same jak z niepodstawionego kwasu n-masłowego (tabl. 5.2).

Wpływ elektroujemnych podstawników w położeniu 3, widoczny jest na przykładzie kwasów 3-halogenopropionowych, dla których w temperaturze reakcji około 20°C stwierdziłem spadek wydajności produktów o około 18 + 27%, w stosunku do wydajności z kwasu propionowego (tabl. 5.2). Obecność podstawników w położeniu 2 powoduje znacznie większy spadek reaktywności. Wydajności produktów z kwasów halogenooctowych, 2-halogenopropionowych oraz 2,3-dwuhalogenopropionowych, były od 45 do 70% niższe, niż wydajności z kwasów niepodstawionych. Tym niemniej, w temperaturze reakcji 60°C także 2-halogenopodstawione kwasy reagują z dobrymi wydajnościami.

Wpływ podstawienia drugiego atomu chlorowca na węglu 2, nie jest jednoznaczny. Jakkolwiek stwierdziłem dalszy, znaczny spadek reaktywności kwasu dwufluorooctowego (wydajność całkowita w temperaturze 60°C wynosiła zaledwie 23% mol.) oraz 2,2-dwuchloropropionowego, wydajności produktów z kwasu dwuchlorooctowego, zarówno w temperaturze 20°C jak i 60°C były takie same jak z kwasu chlorooctowego. Drastyczny spadek reaktywności obserwuje się dla kwasów trójfluoro- oraz trójchlorooctowego, które nawet w temperaturze 250°C reagowały tylko do stadium fluorków acylowych^{x/}, co świadczy o całkowitej dezaktywacji grup karbonyłowych tych fluorków.

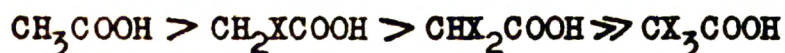
^{x/} CF₃COF całkowicie wydestylował z autoklawu wraz z gazami poreakcyjnymi (t.wrz. = -57°). CCl₃COF destyluje w temperaturze 67°C, $\nu_{C=O} = 1875 \text{ cm}^{-1}$.

Względne reaktywności k/k_0 (według równania 5.7) kwasów halogenoocetowych i halogenopropionowych podane w tabelicy 5.5, pozwalają na ilościową ocenę dezaktywującego wpływu podstawników chlorowcowych.

Tablica 5.5. Względne reaktywności kwasów halogeno-alkanokarboksylowych w reakcji z SF_4 , w temperaturze $20^\circ C$

Kwas	Podstawnik X	Reaktywność k/k_0	Kwas	Podstawnik X	Reaktywność k/k_0
CH_3COOH	-	1,00	CH_3CH_2COOH	-	1,07
CH_2XCOOH	I	0,58	CH_2XCH_2COOH	I	0,87
	Br	0,39		Br	0,82
	Cl	0,36		Cl	0,70
	F	0,26			
CHX_2COOH	Cl	0,35	$CH_3CHXCOOH$	Br	0,57
	F	b.mała		Cl	0,53
CX_3COOH	Cl	0,00	$CH_2XCHXCOOH$	Br	0,36
	F	0,00		Cl	0,36
			CH_3CX_2COOH	Cl	0,13

Z danych tych wynika, że reaktywność badanych kwasów lub ich fluorków, maleje w następujących szeregach:



oraz



przy czym, w zależności od rodzaju chlorowca X, spadek reaktywności pogłębia się w szeregu: I, Br, Cl, F.

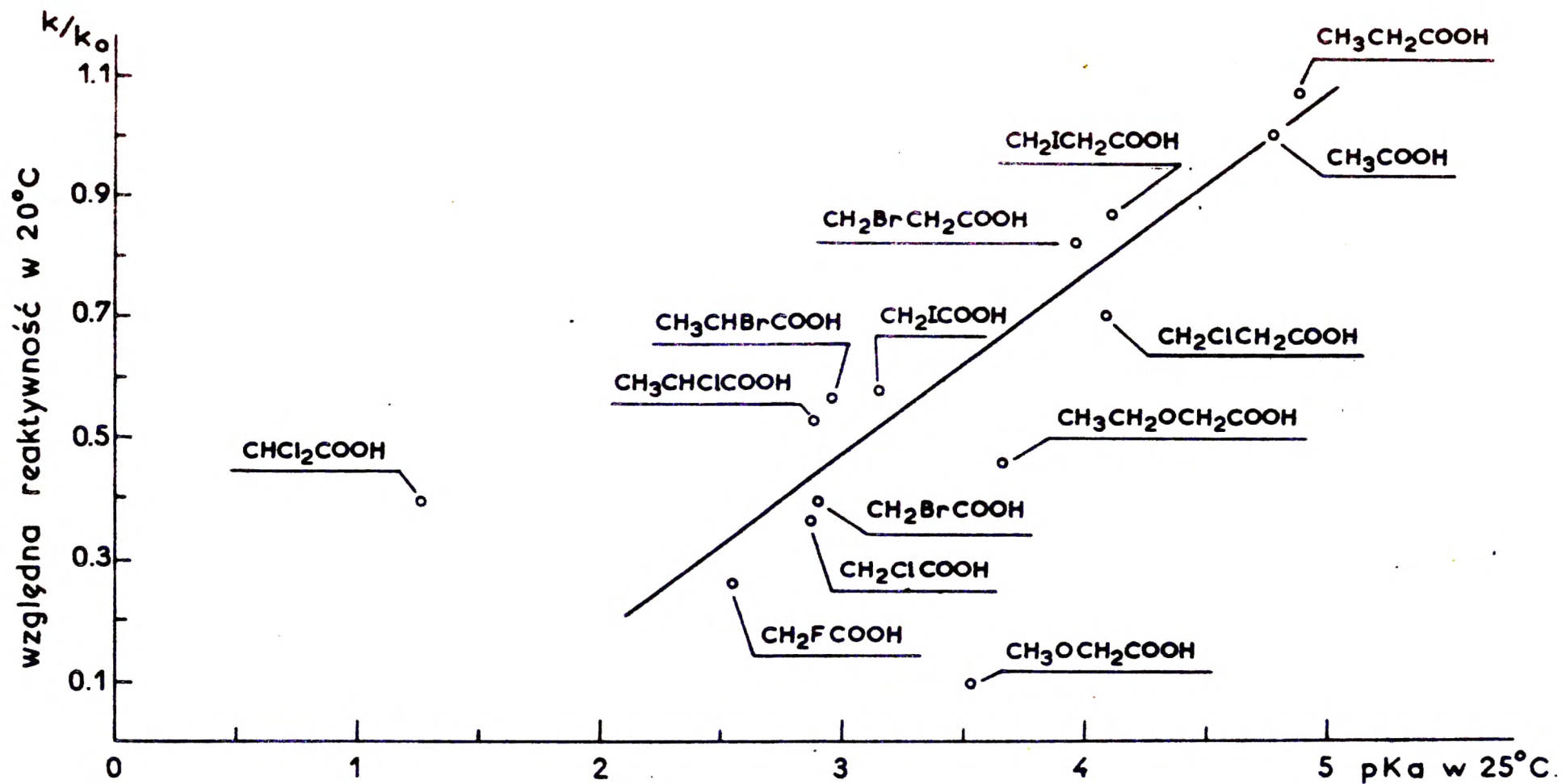
Zaobserwowany kierunek spadku reaktywności kwasów, zgodny jest z kierunkiem wzrostu ujemnego efektu indukcyjnego (-I) podstawników chlorowcowych. Nieco wyższa reaktywność kwasów 2-halogenopropiono-

wych w stosunku do kwasów halogenooctowych, podobnie jak w przypadku kwasu propionowego i octowego (p. 5.3.2), może być wytłumaczona dodatnim efektem indukcyjnym (+I) grupy metylowej.

Wypadkowy efekt indukcyjny grup halogenoalkilowych jest czynnikiem decydującym o reaktywności podstawionych kwasów octowych i propionowych. Świadczy o tym, przedstawiona na rysunku 5.3 liniowa zależność pomiędzy względnymi reaktywnościami k/k_0 a wartościami pK_a tych kwasów. Wartości pK_a wybrałem jako miarę efektu indukcyjnego, gdyż były one dostępne dla większości badanych kwasów^{144,150/}. Korelacja ze stałymi polarności σ^* , dostępnymi dla niektórych grup halogenoalkilowych^{145,151/}, także wykazuje charakter liniowy. Niedokładności wyznaczania reaktywności omówione w p. 5.3.1 (str. 75) powodują, że punkty na rysunku 5.3 posiadają pewien rozrzut, tym niemniej istnienie liniowej zależności jest wyraźnie widoczne.

Jako uzupełnienie badań nad wpływem podstawników elektronoakceptorowych na reaktywność kwasów alkanokarboksylowych, przeprowadziłem reakcje SF_4 z kwasem metoksyoctowym i etoksyoctowym. Na wykresie (rys. 5.3), położenie punktów odpowiadających tym kwasom wskazuje, że ich reaktywności (0,10 i 0,46) są mniejsze, niż przewidywane na podstawie wpływu indukcyjnego podstawników alkoksylowych. Fakt ten, można wyjaśnić proponowaniem atomu tlenu podstawników alkoksylowych w kwaśnym środowisku reakcji, co zmienia charakter tych podstawników na bardziej elektroujemny. Wpływ kwasowości środowiska na polarność podstawnika metoksyowego, stwierdzono dla kwasów metoksybenzoesowych^{152/}.

Wpływ przeszkód sterycznych, związanych z wielkością promienia atomowego podstawników jest trudny do uchwycenia na podstawie analizy różnic reaktywności kwasów halogeno-alkanokarboksylowych. Obecność w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karboksylowej, tak dużego podstawnika jakim jest jod, nie stwarza przeszkody dla reakcji z SF_4 , gdyż



Rysunek 5.3. Zależność pomiędzy reaktywnościami a stałymi pK_a kwasów halogeno-alkanokarboksylowych

jak widać z wykresu na rysunku 5.3, reaktywność kwasu jodooctowego zgadza się z przewidywaną, wyłącznie na podstawie efektu indukcyjnego grupy jodometylowej. Niemożliwe jest także rozróżnienie, w jakim stopniu, szczególnie niska reaktywność kwasu trójchlorooctowego, wynika z wpływu indukcyjnego, a w jakim z przeszkód sterycznych spowodowanych obecnością trzech atomów chloru na węglu sąsiadującym z grupą karboksylową. Efekt indukcyjny jest czynnikiem wystarczającym do dezaktywacji grupy karboksylowej, gdyż podobnie małą reaktywność wykazuje kwas trójfluorooctowy, dla którego ze względu na niewielkie wymiary atomów fluoru nie należy spodziewać się przeszkód sterycznych.

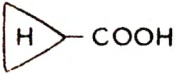

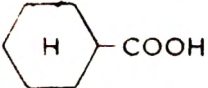
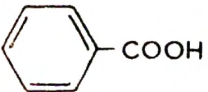
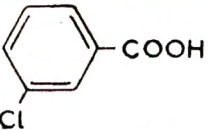
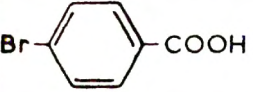
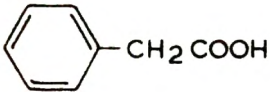
Anomalna reaktywność kwasu dwuchlorooctowego nie znajduje uzasadnienia, ani we wpływie indukcyjnym, ani sterycznym podstawników.

5.3.4. Reaktywność kwasów cykloalkano-monokarboksylowych i benzenokarboksylowych

Badania reaktywności kwasów cykloalkano-monokarboksylowych wykonano na przykładzie reakcji SF_4 z kwasami: cyklopropano-, cyklobutano- i cykloheksanokarboksylowym. W celu uzyskania pełniejszego obrazu zależności pomiędzy budową, a reaktywnością przeprowadziłem także reakcje SF_4 z kilkoma kwasami benzenokarboksylowymi. Wyniki przedstawione są w tabelicy 5.6.

Kwasy cykloalkanokarboksylowe charakteryzują się mniejszą reaktywnością w stosunku do SF_4 , niż kwasy alkanokarboksylowe o tej samej wielkości cząsteczki. Szczególnie małą reaktywność, stwierdziłem dla kwasu cyklopropanokarboksylowego. Sumaryczne wydajności produktów z kwasu cyklobutano- i cykloheksanokarboksylowego, w temperaturze reakcji około $20^\circ C$ były o 20 + 30% niższe ($k/k_0 = 0,36; 0,41$), niż z odpowiednich kwasów o prostym łańcuchu, natomiast kwas cyklopropanokarboksylowy, nawet w temperaturze $120^\circ C$, reagował tylko w nieznac-

Tablica 5.6. Reakcje kwasów cykloalkano-monokarboksylowych i benzeno-karboksylowych z SF₄

RCOOH I	Warunki reakcji ^a		Wydażność produktów ^b , % mol.		
	Temperatura ^c °C	Czas godz.	RCF ₃ III	(RCF ₂) ₂ O ^d IV	Całko- wita
1	2	3	4	5	6
	+ 2	48	duża wydażność fluorku acylo- lowego		
	15	24	jak wyżej		
	120	3	6 ^f	-	6
	+ 2	48	26 ^d	7	33
	17	24	32 ^d	ślady	32
	40	10	22 ^d	15	37
	660	3	74 ^h	-	74
	105	6	3 ^h	-	3
				duża wydażność fluorku ben- zoilu	
	25	24	duża wydażność fluorku m- -chlorobenzoiu		
	85	5	56 ^h	-	56
	100	5	56 ^h	-	56
	25	24	duża wydażność fluorku fenyloacetylu		
	60	3	55 ^h	-	55 ⁱ

Odnosiiki: a, b, c, d, f, h - jak w tabeli 5.2.

i - oprócz związku III, powstawała wysokowrząca miesza-
nina o składzie: C-57,4%; H-4,4%; F-25,7%; S-5,4%.

nym stopniu - głównym produktem reakcji był fluorek cyklopropano-
karbonylu (t.wrz. = 80°C, ν_{C=O} = 1840 cm⁻¹).

Fakty te są niewytłumaczalne na podstawie wpływu indukcyjnego^{x/}, bądź sterycznego pierścieni cykloalkilowych. Jakkolwiek, niektórzy autorzy przypisują pierścieniowi cyklopropanowemu własności elektro-noakceptorowe ($\sigma^* = +0,11$ lub $+0,14$ ^{153/}), biorąc pod uwagę podawane przez nich niskie wartości stałej polarności, należałoby przewidywać dla kwasu cyklopropanokarboksylowego, reaktywność zbliżoną do reaktywności kwasów o prostym łańcuchu alkilowym, a przynajmniej nie mniejszą niż dla pozostałych kwasów cykloalkanokarboksylowych.

Podobnie małą reaktywność jak kwas cyklopropanokarboksylowy, wykazywał kwas benzoesowy (tabl. 5.6). Także w tym przypadku, oddziaływanie indukcyjne pierścienia benzenowego ($\sigma^* = +0,62$ ^{153/}) nie uzasadnia tak niskiej reaktywności kwasu benzoesowego.

Przyczyny małej reaktywności, zarówno kwasu benzoesowego jak i cyklopropanokarboksylowego, należy dopatrywać się w sprzężeniu grupy karbonylowej tych kwasów, a raczej ich fluorków z pierścieniem. Sprzężenie z pierścieniem benzenowym (lub wiązaniami nienasyconymi) jest oczywiste. Przejawia się ono między innymi, w przesunięciu pasm absorpcji grupy karbonylowej w widmach u.v.^{154,155/} i i.r.^{156/} w kierunku niższych częstotliwości. Obliczenia metodami chemii kwantowej oraz pomiary stałych sprzężenia spinowo-spinowego J_{13C-H} w widmach n.m.r. wykazały, że atomy węgla w pierścieniu cyklopropanowym posiadają w wysokim stopniu charakter p (hybrydyzacja sp^5), a więc zdolne są do sprzężenia^{157/}. Potwierdzają to wartości momentów dipolowych, położenia pasm absorpcji w widmach u.v. i i.r., oraz własności chemiczne związków cyklopropylowych^{156,157,158/}.

Wpływ sprzężenia na reaktywność grup karboksylowych lub karbonylowych jest dobrze widoczny na podanych przez Haska^{17/} przykładach reakcji SF_4 z kwasem itakonowym i 1-metylo-cyklobut-1-eno-2,3-dwu-karboksylowym (p. 4.3,rown. 4.71 i 4.72) oraz na przykładach reakcji

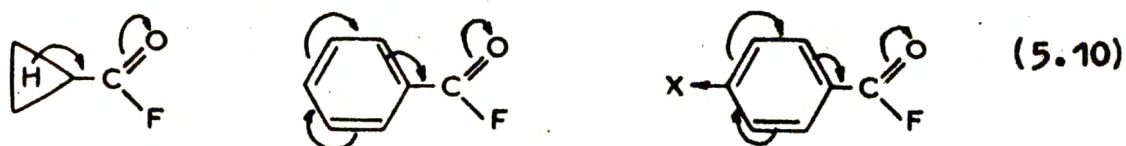
^{x/} stałe polarności σ^* dla kwasów: cyklopropano-, cyklobutano- i cykloheksano-karboksylowego wynoszą odpowiednio: $-0,12$; $-0,10$; $0,17$ ^{153/}.

z keto-steroidami, opisanych przez Martina i Kagana^{103/} (p. 4.2, równ. 4.26 i 4.27). We wszystkich wymienionych przykładach, grupy karbonylowe sprzężone z podwójnym wiązaniem, reagowały trudniej niż grupy izolowane. Analogicznie, efektowi sprzężenia można przypisać niższe wydajności produktów, uzyskanych przez Haska^{17/} w reakcji z kwasem akrylowym, metakrylowym i propiolowym (p. 4.3, równ. 4.61 + 4.63) niż z kwasów nasyconych. Reaktywność prostych, nienasyconych kwasów monokarboksylowych, trudno jest jednak oceniać na podstawie wydajności produktów, ze względu na występowanie ubocznych reakcji kondensacji i polimeryzacji. Przeprowadzając wielokrotnie reakcję SF_4 z kwasem akrylowym stwierdziłem, że reakcja ta prowadzi do powstawania bardzo złożonej mieszaniny wysokowrzących związków, zawierających znaczne ilości siarki (wyniki nie podane w tablicach).

Dalszym potwierdzeniem wpływu sprzężenia na reaktywność kwasów karboksylowych jest wynik reakcji z kwasem fenylloctowym (tabl. 5.6), który okazał się znacznie bardziej reaktywny niż kwas benzoowy, lecz jednocześnie znacznie mniej reaktywny niż kwas octowy. Wynik ten zgodny jest ze znanym faktem istnienia częściowego sprzężenia poprzez jedną grupę metylenową^{159/}. Wpływ indukcyjny grupy fenylmetylowej (benzylowej) jest bardzo mały ($\sigma^* = +0,215^{145/}$).

Szczegółowe badania reakcji SF_4 z podstawionymi kwasami benzoowymi przeprowadzili Jagupolski i współpracownicy^{124/}, którzy stwierdzili, że reaktywność p-podstawionych kwasów benzoowych wzrasta ze wzrostem elektroujemności podstawników w pierścieniu, w następującym szeregu: $CH_3 < H < Cl, Br < F < NO_2$ (p. 4.3, str. 51). Wyniki wykonanych przeze mnie reakcji SF_4 z kwasem p-bromo- i m-chlorobenzoowym są całkowicie zgodne z powyższą obserwacją (tabl. 5.6). Tak więc, podstawniki w pierścieniu wywierają przeciwne działanie na reaktywność kwasów benzenokarboksylowych niż to zostało stwierdzone dla kwasów alkanokarboksylowych.

Fakt ten można wyjaśnić w następujący sposób: sprzężenie w halogenkach benzoilu (a także cyklopropanoilu) powoduje przesunięcie elektronów z pierścienia w kierunku grupy karbonylowej^{155/}. Wprowadzenie podstawników odciągających elektrony w przeciwnym kierunku, powoduje zmniejszenie sprzężenia grupy karbonylowej z pierścieniem, a tym samym wzrost reaktywności.



Sprzężenie grupy karbonylowej jest jednak zawsze czynnikiem dominującym, gdyż nawet najbardziej reaktywne kwasy benzoesowe reagują znacznie trudniej z SF_4 niż kwasy alifatyczne.

Jakkolwiek dezaktywujący wpływ sprzężenia na reaktywność kwasów karboksylowych lub ich fluorków nie ulega wątpliwości, jest on trudny do wyjaśnienia. Stosownie do mechanizmów reakcji zaproponowanych przez Haska^{17/} lub Martina i Kagana^{103/} (p. 4.5, str. 63,64) oraz stosownie do stwierdzonego przeze mnie dezaktywującego wpływu elektroujemnych podstawników na reaktywność nasyconych kwasów alkanokarboksylowych, reaktywność ta powinna być proporcjonalna do własności zasadowych tlenu karbonylowego. Konsekwentnie czynniki strukturalne powodujące wzrost własności zasadowych grupy karbonylowej, powinny ułatwiać reakcję z czterofluorkiem siarki. Biorąc pod uwagę dodatni efekt mezomeryczny (+M) pierścienia benzenowego, oraz podobny efekt pierścienia cyklopropanowego, należałoby spodziewać się szczególnie wysokiej reaktywności fluorku benzoilu oraz fluorku cyklopropanoilu. Wyniki doświadczeń własnych jak i wnioski oparte o przykłady zaczerpnięte z piśmiennictwa, sprzeczne są z powyższym rozumowaniem. Wyjaśnieniem tej sprzeczności zajmę się w dalszej części pracy (p. 5.5,5.6).

5.3.5. Reaktywność kwasów alkanodwukarboksylowych

Warunki reakcji, wydajności produktów VIII, IX, X, XI (równ.5.4)

oraz sumaryczne wydajności produktów reakcji SF_4 z kwasami alkan-, halogenoalkano- i alkeno-dwukarboksylowymi, przedstawione są w tablicy 5.7.

Ponieważ dysponowałem niewielkimi ilościami kwasów: chloro-bursztynowego, chloroglutarowego oraz cis-cykloheksano-1,2-dwukarboksylowego i propano-1,2,3-trójkarboksylowego, reakcje z tymi kwasami wykonałem tylko w warunkach, w których spodziewałem się uzyskać możliwie duże wydajności cyklicznych eterów. Warunki te nie pokrywały się z przyjętymi za standardowe dla oceny reaktywności we wcześniejszych doświadczeniach (p. 5.3.1, str.74), dlatego ocena reaktywności tych kwasów ma wyłącznie charakter jakościowy.

Reaktywność niepodstawionych kwasów alkanodwukarboksylowych $C_3 + C_6$ wzrasta ze wzrostem odległości pomiędzy grupami karboksylowymi. Kwas malonowy w temperaturze $20^\circ C$ reaguje tylko do stadium fluorku acylowego, natomiast w tych samych warunkach całkowita wydajność produktów końcowych z kwasu bursztynowego wynosiła 52% molowych. Dla kwasów glutarowego i adypinowego obserwuje się dalszy, lecz znacznie mniejszy wzrost wydajności produktów (tabl.5.7). Różnice reaktywności, podobnie jak w szeregu kwasów monokarboksylowych, zacieraają się w miarę podwyższania temperatury reakcji tak, że w temperaturze $130^\circ C$ nawet z kwasu malonowego uzyskałem bardzo wysoką wydajność produktów.

Reaktywność kwasów alkanodwukarboksylowych uzależniona jest od wzajemnego oddziaływania indukcyjnego (efekt -I) grup karboksylowych, a dokładniej grup fluorokarbonylowych dwufluorków acylowych VI (schemat 5.11), powstających w pierwszym etapie reakcji z SF_4 . O decydującej roli efektów indukcyjnych świadczy przedstawiona na rysunku 5.4 liniowa zależność pomiędzy stałymi pK_1 ^{144/} a względnymi reaktywnościami k/k_0 tych kwasów (reaktywności odniesione do kwasu octowego, według równ. 5.7). Kąt nachylenia prostej na rysunku 5.4 jest jednak

Tablica 5.7. Reakcje kwasów alkanodwukarboksylowych z SF₄

Kwas HOOC-A-COOH V	Warunki reakcji ^a		Wydażność produktów ^b , % mol				
	Temperatura ^c °C	Czas godz.	CF ₃ -A-CF ₃ VIII	CF ₂ -A-CF ₂ IX	(CF ₃ -A-CF ₂) ₂ O ^o X	Polietera XI	Całkowita
1	2	3	4	5	6	7	8
$\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	20	20	~ 3 ^d	wysoka wydażność fluorku malonyłu			~ 3
	70	3	39 ^d	-	10	~ 3 ^e	52
	130	3	70 ^d	-	12	~ 2 ^e	84
$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	20	20	11	27	17	~ 3 ^f	58
	60	3	11	35	12	~ 4 ^f	62
	120	3	20	36	8	-	64
$\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	5	48	34	10	16	-	60
	18	20	42	7	18	-	67
	60	3	78	9	1	-	88
$\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	5	48	46	ślady	20	-	66
	18	20	67	ślady	11	-	78
	60	3	81	-	-	-	81

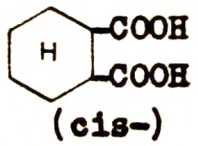
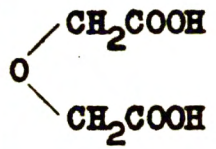
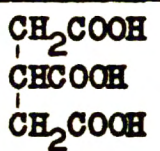
dalszy ciąg na następanej stronie

Tablica 5.7. ciąg dalszy

1	2	3	4	5	6	7	8
$\begin{array}{c} \text{Cl-CHCOOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	55	3	15	24	6 ^g	~ 2 ^h	47
	70	3	22	19	6 ^g	~ 2 ^h	49
$\begin{array}{c} \text{Cl-CHCOOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	60	3	44	6 ⁱ	11 ⁱ	ślady	62
	120	3	50	5 ⁱ	4 ⁱ	-	59
$\begin{array}{c} \text{Cl-CHCOOH} \\ \\ \text{Cl-CHCOOH} \\ \text{(mezo-)} \end{array}$	120	3	5	25	-	-	30
	150	6	20 ^j	39	-	-	59
	200	6	20 ^j	52	-	-	72
$\begin{array}{c} \text{Br-CHCOOH} \\ \\ \text{Br-CHCOOH} \\ \text{(mezo-)} \end{array}$	180	6	30 ^k	37 ^l	-	-	67
	60	3	20	-	-	-	20
$\begin{array}{c} \text{H-C-COOH} \\ \\ \text{H-C-COOH} \end{array}$	120	6	57 ^z	ślady	-	-	57
	60	3	18	-	-	-	18
$\begin{array}{c} \text{HOOC-C-H} \\ \\ \text{H-C-COOH} \end{array}$	100	3	72	-	-	-	72
	150	6	73	-	-	-	73

dalszy ciąg na następnej stronie

Tablica 5.7, ciąg dalszy

1	2	3	4	5	6	7	8
 (cis-)	60 100	3 3	3 ^z 7 ^z	70 59	- -	- -	73 66
	45 60	3 3	36 43	16 14	15 15	~ 4 ^m ~ 5 ^m	71 77
	60 140	3 3	ślady 17	28 ⁿ 63 ⁿ	- -	- -	28 63

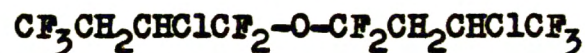
a - stosowano 4,5 + 5,0 mola SF₄ na 1 mol kwasu,

b, c, d - jak w tablicy 5.4,

e - produkt o budowie: CF₃CH₂CF₂-O-CF₂CH₂CF₂-O-CF₂CH₂CF₃

f - produkt o budowie: CF₃(CH₂)₂CF₂-O-CF₂(CH₂)₂CF₂-O-CF₂(CH₂)₂CF₃

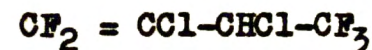
g - produkt o budowie niesymetrycznej:



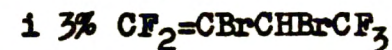
h - produkt o budowie: CF₃CH₂(CHClCF₂-O-CF₂CH₂)₃CHClCF₃

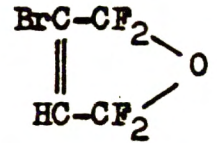
i - produkty nie wydzielone. Identyfikacja metodą spektrometrii masowej,

j - w tym około 5%



k - w tym 4% CF₃CH=CBrCF₃



l - produkt o budowie:
 

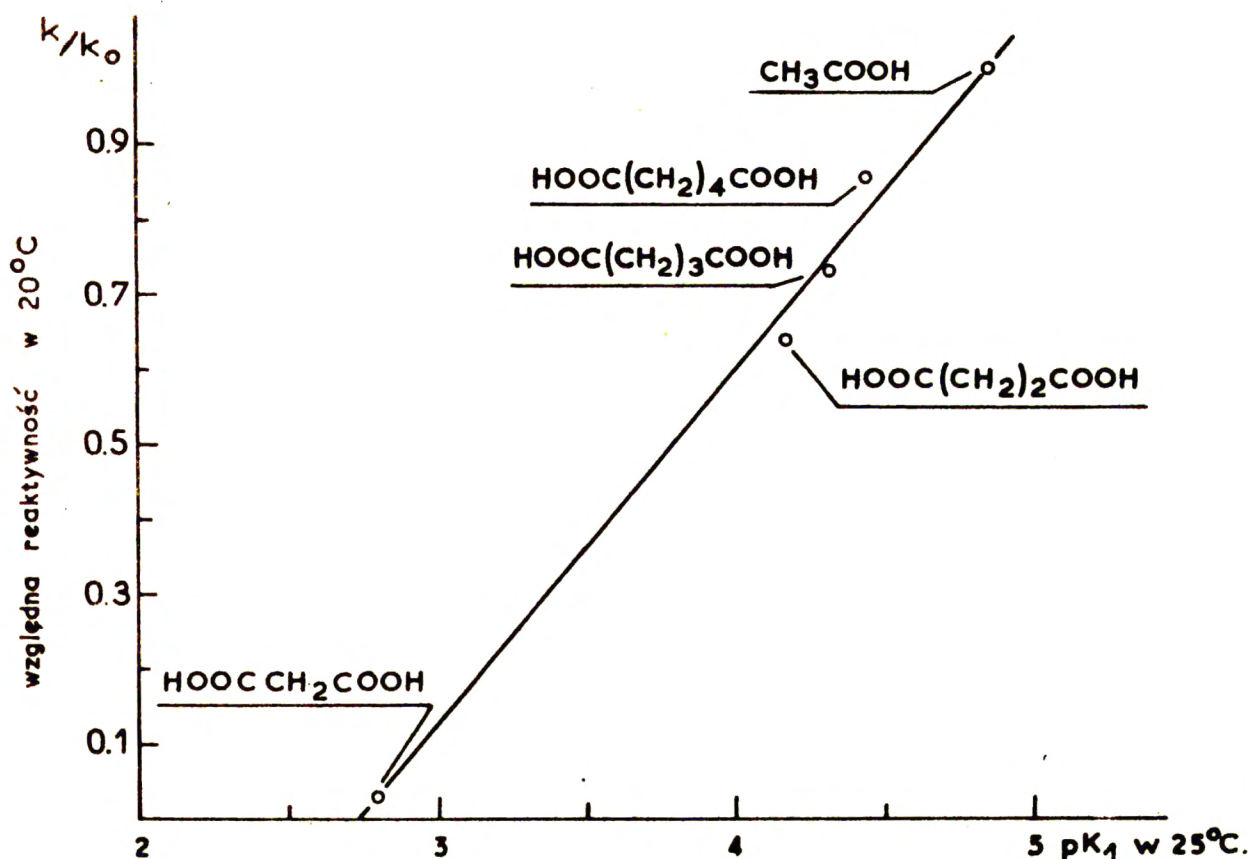
ł - mieszanina izomerów cis i trans

m - nie zidentyfikowany

n - mieszanina eterów: pięcio-
i sześcioczłonowego.

nieco większy niż odpowiedniej prostej dla kwasów halogenoalkano-
-monokarboksylowych (rys. 5.3). Oznacza to, że reaktywność kwasów
dwukarboksylowych maleje szybciej, niż należałoby oczekiwać na pod-
stawie efektów indukcyjnych grup karboksylowych, mierzonych wartoś-
ciami pK_1 . Logicznym uzasadnieniem powyższego faktu jest to, że efekt
indukcyjny grup fluorokarbonylowych^{155/} fluorków kwasowych VI jest
większy od efektu indukcyjnego grup karboksylowych wyjściowych kwa-
sów V.

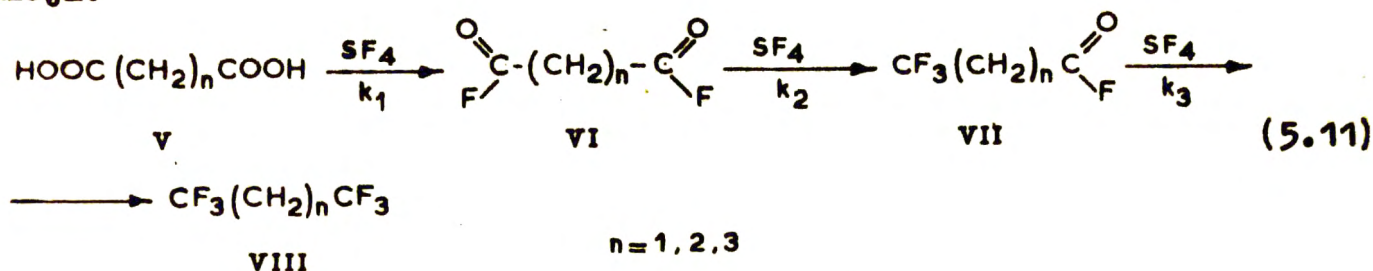
Oddziaływanie indukcyjne pomiędzy grupami fluorokarbonylowymi
w związkach VI jest także silniejsze od efektu indukcyjnego wywiera-
nego przez grupę trójfluorometylową, na grupy fluorokarbonylowe



Rysunek 5.4. Zależność pomiędzy reaktywnościami a stałymi pK_1
kwasów alkanodwukarboksylowych

fluorków trójfluorometylo-acylowych VII, powstających w czasie dal-
szego biegu reakcji (schemat 5.11). Porównując stałe pK_1 kwasu bur-

sztynowego i glutarowego ($pK_1 = 4,18$ i $4,32$), ze stałymi pK kwasów 4,4,4-trójfluoromasłowego i 5,5,5-trójfluorowalerianowego ($pK = 4,16$ i $4,49$)^{144/} należy stwierdzić, że efekt indukcyjny grup $-CF_3$ i $-COOH$ jest tego samego rzędu. Tak więc w szeregu następujących po sobie reakcji:



przemiana związku VI w związek VII, będzie przebiegała najwolniej. Stosunek szybkości poszczególnych etapów reakcji 5.11, określa nierówność: $k_1 > k_3 > k_2$. Stałe szybkości k_2 i k_3 przy dostatecznej ilości grup metylenowych ($n > 3$) oddzielających grupy $-COF$, stają się oczywiście równe sobie ($k_2 = k_3$). Dzięki temu, Hasek^{17/} otrzymywał z kwasu adypinowego i sebacynowego, zarówno produkty VI i VII jak i produkty VIII. Nie stwierdziłem natomiast, powstawania fluorku VII w reakcji SF_4 z kwasem bursztynowym.

Należy zwrócić uwagę, że kwasy: glutarowy i adypinowy są bardziej reaktywne niż kwasy monokarboksylowe o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce, zarówno w temperaturze 20° jak i 60°C (tabl. 5.2 oraz 5.7). Liczbowa wartość względnej reaktywności kwasu adypinowego w temperaturze 20° wynosi $k/k_0 = 0,87$, a więc jest ona bliższa reaktywności kwasu octowego ($k/k_0 = 1,0$) niż kwasu kapronowego ($k/k_0 = 0,62$). Dowodzi to, że w przypadku kwasów dwukarboksylowych lub ich pochodnych, zawady przestrzenne związane z budową zwojową łańcucha alifatycznego, określone przez Newman'a^{147/} jako "liczba 6" (p. 5.3.2, str. 80), nie występują lub są niewielkie.

Podstawienie kwasów alkano-dwukarboksylowych atomami chlorowców powoduje spadek reaktywności tych kwasów, podobnie jak to zostało stwierdzone dla kwasów alkano-monokarboksylowych. Szczególnie niską

reaktywność zaobserwowałem dla kwasów 2,3-dwuhalogenobursztynowych, które reagowały z SF_4 z dobrymi wydajnościami, dopiero w zakresie temperatury 150 - 200°C. Reaktywność tych kwasów jest nieporównywalnie niska w stosunku do reaktywności kwasu bursztynowego, tym niemniej szacunkowo można ocenić, że jest ona zgodna z sumarycznym efektem indukcyjnym (-I) podstawników chlorowcowych i jednej z grup karboksylowych (fluorokarbonylowych), wywieranym na drugą grupę karboksylową (fluorokarbonylową). O tym, że efekt indukcyjny jest bardzo duży, świadczą niskie wartości pK_1 kwasów 2,3-dwuhalogenobursztynowych (dla kwasu 2,3-dwuchlorobursztynowego $pK_1 = 1,43$)^{144/}.

Nienasycone kwasy dwukarboksylowe, maleinowy i fumarowy, także są mniej reaktywne niż kwas bursztynowy (tabl. 5.7, str. 95). Fakt ten zgodny jest z dyskutowanym w poprzednim rozdziale (p. 5.3.4), dezaktywującym wpływem sprzężenia grup karbonylowych.

5.3.6. Wnioski ogólne

Stwierdzone doświadczalnie zależności pomiędzy budową a reaktywnością kwasów karboksylowych w reakcji z SF_4 , opisane szczegółowo w rozdziałach: 5.3.2, 5.3.3, 5.3.4, 5.3.5 pozwalają na sformułowanie następujących wniosków o charakterze ogólnym:

1. Najłatwiej reagują z SF_4 kwasy octowy i propionowy, w których grupa karboksylowa nie ulega dezaktywującym wpływom indukcyjnym (-I), mezomerycznym (+M), bądź sterycznym. Podobnie wysoką reaktywność wykazuje kwas izo-masłowy, w którym zawady przestrzenne powodowane przez dwie grupy metylowe są niewielkie.
2. Obecność podstawników elektroujemnych w łańcuchu zmniejsza reaktywność alifatycznych kwasów mono- i dwu-karboksylowych, proporcjonalnie do wielkości efektu indukcyjnego, wywieranego przez te podstawniki na grupę karboksylową kwasów, lub grupę fluorokarbonylowo fluorków acylowych.

3. Szczególnie niską reaktywność wykazują kwasy, których grupa karboksylowa sprzężona jest z pierścieniem aromatycznym lub z pierścieniem cyklopropanowym. Sprzężenie grupy karbonylowej z wiązaniami nienasyconymi węgiel-węgiel także powoduje dezaktywację grupy karboksylowej, chociaż w mniejszym stopniu.
4. Reaktywność kwasów benzenokarboksylowych wzrasta ze wzrostem elektroujemności podstawników w pierścieniu, przeciwdziałających sprzężeniu pierścienia z grupą karboksylową. Sprzężenie jest jednak zawsze czynnikiem dominującym, gdyż niezależnie od obecności podstawników, kwasy benzenokarboksylowe są mniej reaktywne niż kwasy alkanokarboksylowe. Podstawniki elektroujemne wywierają przeciwny wpływ na reaktywność kwasów benzenokarboksylowych niż na reaktywność kwasów alkanokarboksylowych.
5. Obecność w bezpośrednim sąsiedztwie grupy karboksylowej podstawników o dużych wymiarach, utrudnia reakcję tej grupy z SF_4 . Reakcja utrudniania jest także w przypadku kwasów n-alkanokarboksylowych zawierających trzy lub więcej atomów węgla w łańcuchu, wskutek przeszkód sterycznych spowodowanych preferowaniem budowy zwojowej tych łańcuchów.

Istota dezaktywującego wpływu powyższych czynników, na reaktywność kwasów karboksylowych i ich fluorków, dyskutowana będzie w dalszych rozdziałach (p. 5.5 i 5.6).

5.4. Wpływ budowy substratów oraz warunków reakcji na wydajność eterów $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -czterofluoroalkilowych, w reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi

Schematy przebiegu reakcji powstawania eterów $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -czterofluoroalkilowych, w reakcji SF_4 z kwasami mono- i dwukarboksylowymi, oraz numeracja wzorów ogólnych substratów i produktów, podane są w p. 5.2 (schematy: 5.1 do 5.4).

5.4.1. Powstawanie eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w reakcji SF_4 z kwasami monokarboksylowymi

Wyniki doświadczeń przedstawione w tabelach 5.2, 5.4 i 5.6, stanowią dostateczny materiał dla stwierdzenia, że tworzenie się liniowych symetrycznych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych IV jest zjawiskiem ogólnym. Etery te otrzymywałem ze wszystkich badanych kwasów, które reagowały z SF_4 w dostatecznym stopniu, w niezbyt wysokiej temperaturze. W reakcji z optycznie czynnym kwasem D(+) 2-chloropropionowym ($[\alpha]_D^{20} = +8,668^\circ$) otrzymałem optycznie czynny eter bis(1,1-dwufluoro-2-chloropropylowy) o skręcalności właściwej $[\alpha]_D^{20} = +0,328^\circ$.

Nie otrzymałem eterów IV z kwasów trójhalogenooctowych, kwasu trójmetylooctowego, oraz z kwasu cyklopropanokarboksylowego, jednak z kwasów tych, wskutek małej ich reaktywności nie powstawały także związki trójfluorometylowe III lub wydajności tych związków były znikome. Nie otrzymałem także eterów z kwasów alkoksyoctowych (tabl. 5.4), oraz z kwasów benzenokarboksylowych (tabl. 5.6), pomimo że pochodne trójfluorometylowe tych kwasów (z wyjątkiem trójfluorometylobenzenu) powstawały z dość dobrymi wydajnościami.

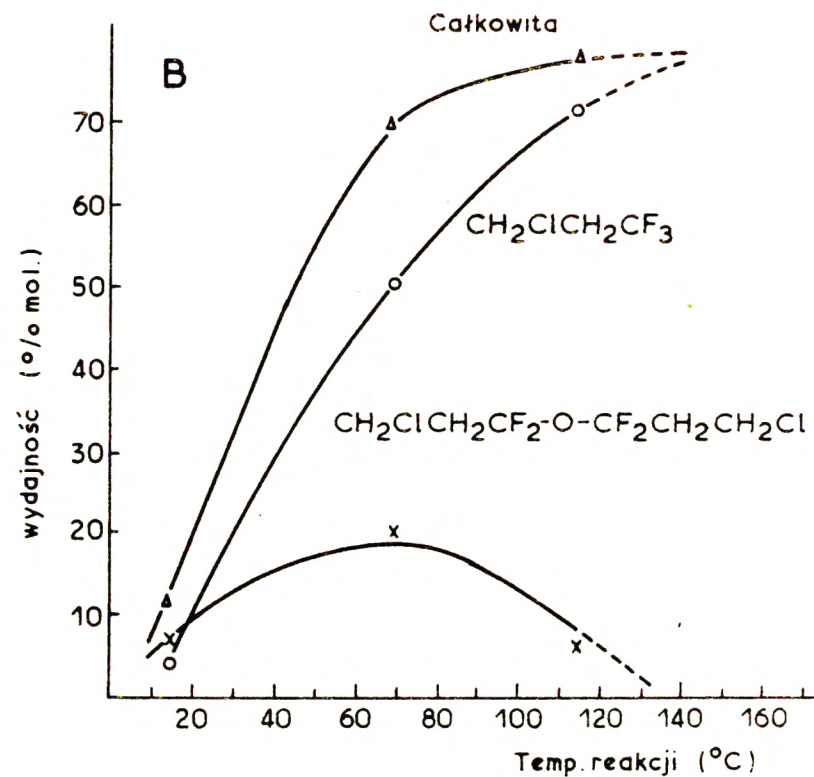
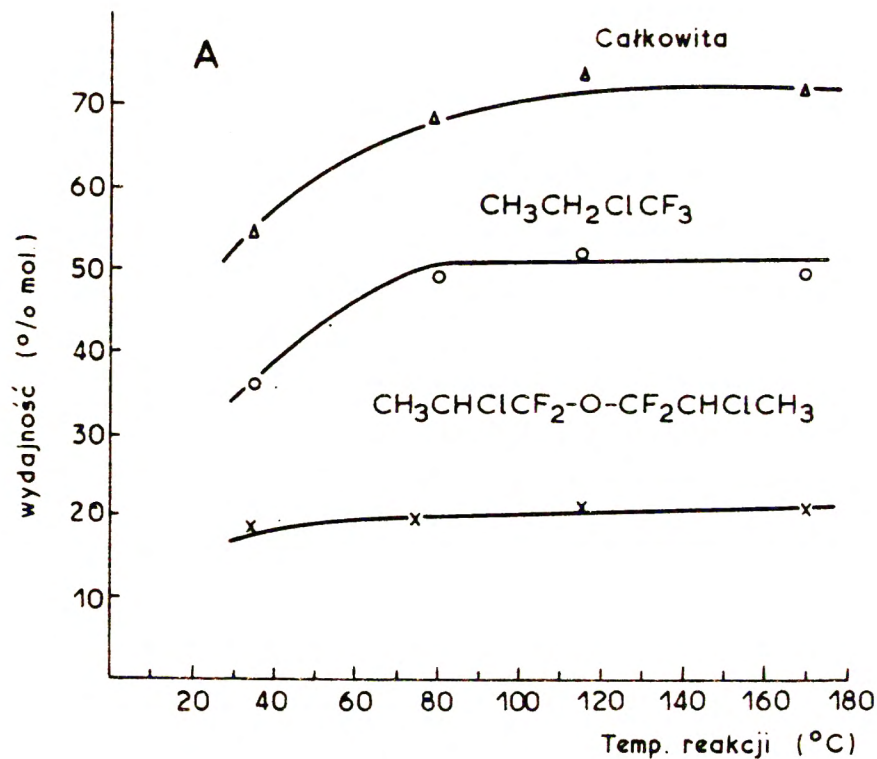
Związek pomiędzy budową substratów, warunkami reakcji i wydajnością eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych jest bardziej złożony niż dla wydajności sumarycznych (reaktywności). Etery IV powstają tylko w określonych przedziałach warunków reakcji, których granice zależą od budowy tych eterów.

Względnie dobre wydajności (16%) eteru bis(1,1-dwufluoroetylowego) oraz bis(1,1-dwufluoropropylowego) z kwasu octowego i propionowego otrzymałem w zakresie temperatury od -15 do -10°C , prowadząc reakcję w ciągu dostatecznie długiego czasu dla uzyskania wystarczającego postępu reakcji (tabl. 5.2). W temperaturze powyżej 0°C kwasy te dawały wyłącznie trójfluoroalkany z wysokimi wydajnościami.

Graniczna temperatura powstawania eterów IV przesuwają się w górę ze wzrostem długości łańcucha lub wielkości pierścienia cykloalifatycznego kwasów wyjściowych. Etery z kwasów: n-masłowego, izo-masłowego, walerianowego i adypinowego otrzymywałem w temperaturze reakcji do $+20^{\circ}\text{C}$, a eter bis(1,1-dwufluorononylowy) otrzymałem z kwasu pelargonowego w temperaturze $+25^{\circ}\text{C}$. Podobnie w reakcji SF_4 z kwasem cyklobutanokarboksylowym w temperaturze $+17^{\circ}\text{C}$ odpowiedni eter powstawał tylko w śladowych ilościach, podczas gdy eter z kwasu cykloheksanokarboksylowego otrzymałem z dość dobrą wydajnością w temperaturze 40°C (tabl. 5.6).

Etery $\alpha, \alpha', \alpha, \alpha'$ -czterofluoro-halogeno-alkilowe z kwasów halogeno-alkanokarboksylowych powstają w wyższych temperaturach oraz z wyższymi wydajnościami niż etery z kwasów niepodstawionych, przy czym optymalna temperatura reakcji zależy od położenia podstawników. Na podstawie wyników zamieszczonych w tabelicy 5.4 można stwierdzić, że wydajności eterów z kwasów halogenooctowych i 2-halogenopropionowych były wyższe w temperaturze $60 + 70^{\circ}\text{C}$, niż w temperaturze zbliżonej do 20°C . Powstawaniu eterów z kwasów 3-halogeno- i 4-halogeno-alkilowych sprzyja natomiast niższa temperatura oraz dłuższy czas reakcji.

Zależność wydajności eterów od temperatury reakcji oraz pozycji podstawnika ilustrują wykresy na rysunku 5.5. Zależność ta była szczególnie badana na przykładzie reakcji SF_4 z kwasem 2-chloro- i 3-chloropropionowym. Wydajność eteru bis(1,1-dwufluoro-2-chloropropylowego), pozostaje praktycznie niezmienna w zakresie temperatury reakcji $20 + 170^{\circ}\text{C}$. Wydajność 1,1,1-trójfluoro-2-chloropropanu, po początkowym wzroście, także nie zmienia się przy dalszym podwyższeniu temperatury reakcji (rys. 5.5,A). Natomiast, wydajność eteru bis(1,1-dwufluoro-3-chloropropylowego), osiąga maksimum przy temperaturze około 70°C , a w wyższych temperaturach stopniowo spada, z jednoczesnym wzrostem wydajności 1,1,1-trójfluoro-3-chloropropanu



Rysunek 5.5. Wpływ temperatury reakcji na wydajność produktów reakcji SF₄ z kwasami: A - 2-chloropropionowym, B - 3-chloropropionowym. Czas reakcji - 3 godziny.

(rys. 5.5,B).

Obserwacje te nasuwają przypuszczenie, że etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe [bis(1,1-dwufluoroalkilowe)] zawierające atomy chlorowców w pozycji 3 i 3', ulegają w środowisku reakcji w wyższej temperaturze rozpadowi z wytworzeniem trójfluoroalkanów, bądź produktów których dalsza przemiana prowadzi do trójfluoroalkanów. Biorąc pod uwagę warunki powstawania eterów IV nie zawierających podstawników chlorowcowych w łańcuchu (tabl. 5.2) należy sądzić, że analogiczny rozpad tych eterów następuje już w temperaturze poniżej 20°C, a w przypadku eterów etylowych i propylowych, nawet w temperaturze poniżej 0°C. Sugestie te zostały potwierdzone doświadczalnie (p. 4.5.3).

Podstawniki chlorowcowe stabilizują więc powstające etery, dzięki czemu etery z kwasów halogenoalkanokarboksylowych, mogą być otrzymywane w wyższych temperaturach niż etery z kwasów niepodstawionych. Działanie stabilizujące podstawników jest proporcjonalne do ich ujemnego efektu indukcyjnego (-I). Jest ono szczególnie silne, w przypadku podstawienia na węglu 2, sąsiednim do grupy $-\text{CF}_2-\text{O}-$ i szybko maleje w miarę przesuwania podstawnika na dalsze pozycje.

Wpływ podstawników chlorowcowych na wydajność eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych jest dwojaki: z jednej strony podstawniki te stabilizują powstające etery, a z drugiej strony ograniczają ich wydajność (podobnie jak wydajność trójfluoroalkanów), zmniejszając reaktywność wyjściowych kwasów (fluorków acylowych). Wzajemny stosunek tych przeciwstawnych oddziaływań jest jednym z czynników decydujących o maksymalnej osiągalnej wydajności eterów IV. Stosunek ten jest optymalny dla eterów bis(1,1-dwufluoro-3-halogenopropionowych), które otrzymałem z najwyższymi wydajnościami.

Trwałość eterów IV, także nieco wzrasta ze wzrostem długości łańcucha lub pierścienia alifatycznego. Świadczy o tym przesuwanie się optymalnych warunków powstawania niepodstawionych eterów IV

z kwasów alkan- i cykloalkanokarboksyłowych, w kierunku wyższych temperatur (tabl. 5.2, 5.6).

Czynniki steryczne wywierają duży wpływ na powstawanie eterów IV, większy niż na tworzenie się trójfluoroalkanów III. Zawady przestrzenne spowodowane obecnością podstawników na węglu 2, tłumaczą niską wydajność eteru z kwasu dwuchlorooctowego oraz powstawanie zaledwie śladowych ilości eteru z kwasu 2,2-dwuchloropropionowego, pomimo że etery powinny być bardzo trwałe. Działaniu czynników sterycznych należy przypisać także fakt, że pomimo bardzo dużej trwałości eterów bis(1,1-dwufluoro-2-halogenoalkilowych) (p. 5.4.3), szybkość ich powstawania jest zawsze mniejsza niż szybkość powstawania odpowiednich trójfluoroalkanów. Na przykład, na wykresie na rys. 5.5.A, stosunek wydajności produktów III i IV jest prawie niezmienny, niezależnie od warunków reakcji i wynosi około 1 : 2,5. Efekt steryczny Newmana (p. 5.3.2, str. 80) przejawia się także w reakcji powstawania eterów, gdyż pomimo większej trwałości eterów o dłuższych łańcuchach, powstają one ze stosunkowo niewielkimi wydajnościami.

Brak eterów IV w produktach reakcji SF_4 z kwasami benzenokarboksyłowymi i alkoksyoctowymi, należy przypisać niedostatecznej ich trwałości w warunkach koniecznych dla przebiegu reakcji. Związek pomiędzy budową a trwałością eterów omówię w p. 5.4.3, na podstawie wyników przeprowadzonych doświadczeń.

5.4.2. Powstawanie eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w reakcji SF_4 z kwasami dwukarboksyłowymi

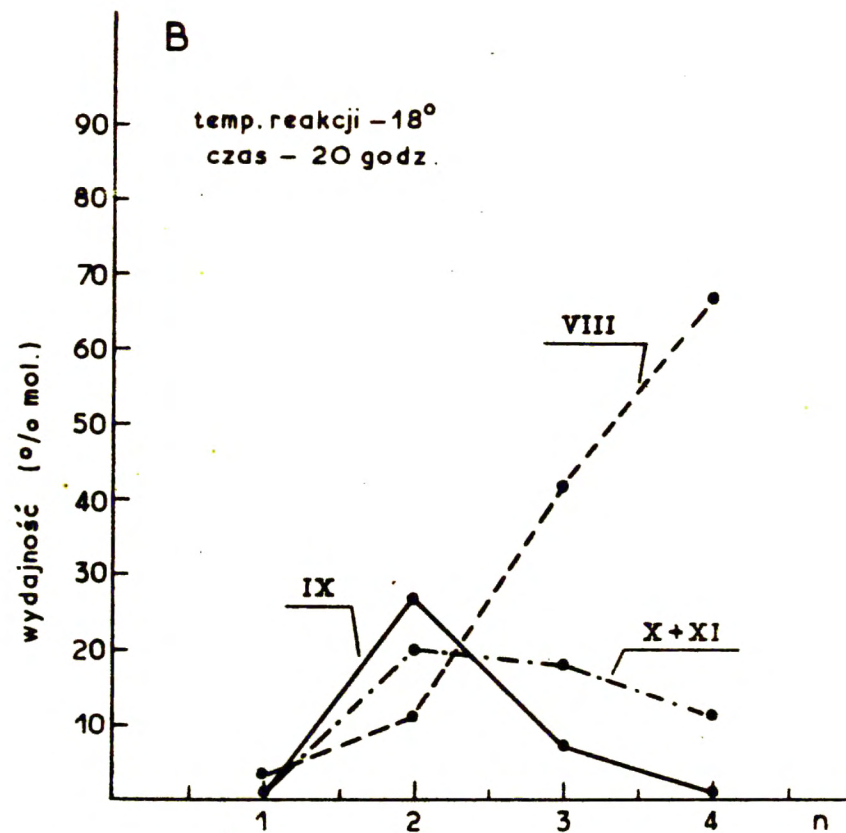
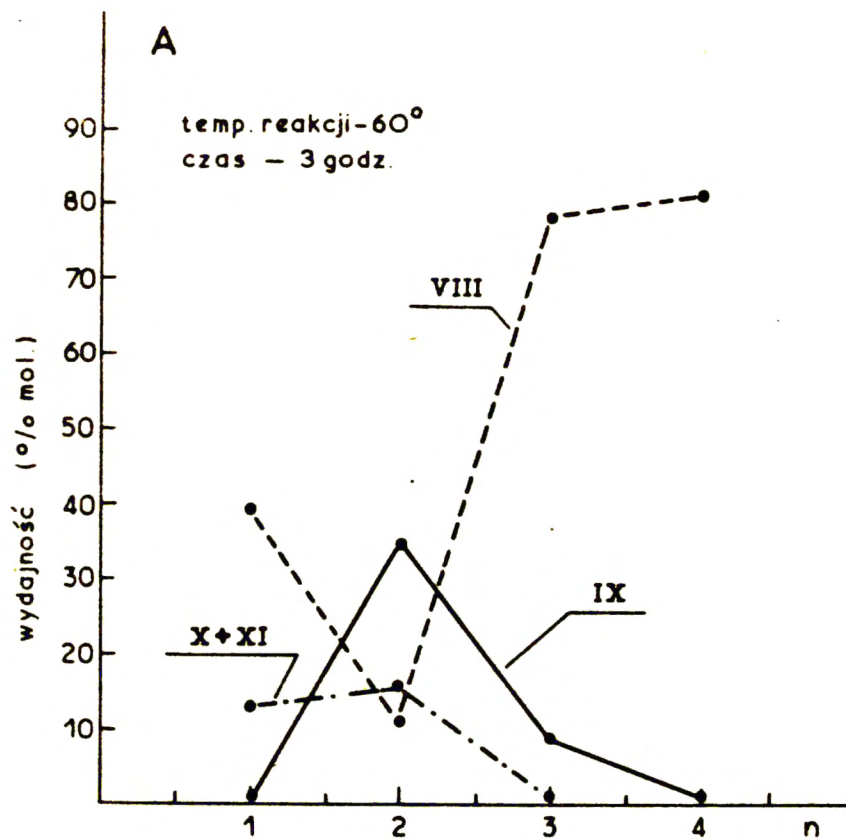
W reakcji SF_4 z kwasami alkanodwukarboksyłowymi otrzymywałem zazwyczaj mieszaninę produktów składającą się z bis(trójfluorometylo)alkanów VIII, cyklicznych $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroeterów IX oraz liniowych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych z końcowymi gru-

pami trójfluorometylowymi X. W niektórych przypadkach, udało mi się wyodrębnić i zidentyfikować powstające w niewielkich ilościach liniowe polietery XI. Warunki reakcji oraz wydajności poszczególnych produktów podane są w tabeli 5.7.

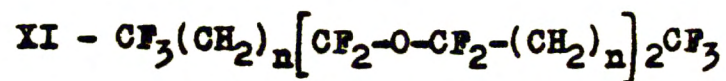
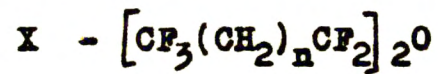
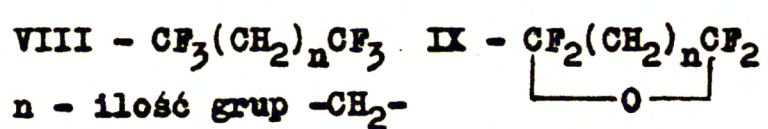
Wydajności związków VIII, IX, X i XI powstających w reakcji SF_4 z niepodstawionymi kwasami alkanodwukarboksylowymi zależą od ilości grup metylenowych oddzielających grupy karboksylowe. Obrazują to wykresy na rysunku 5.6 A i B wykonane na podstawie wyników wziętych z tabeli 5.7 dla temperatury reakcji $60^\circ C$ i $20^\circ C$.

Zdolność dwufluorków acylowych $FOG(CH_2)_nCOF$ (VI), powstających w pierwszym etapie reakcji (p. 5.2, schemat 5.4), do cyklizacji z wytworzeniem eterów IX jest szczególnie wysoka dla $n = 2$. Głównym produktem reakcji SF_4 z kwasem bursztynowym, niezależnie od warunków reakcji był 2,2,5,5-czterofluoro-tetrahydrofuran, podczas gdy w reakcji z kwasem glutarowym 2,2,6,6-czterofluoro-tetrahydropiran powstawał z wydajnością około 3,5 krótnie mniejszą. Nie otrzymałem natomiast cyklicznych eterów (cztero- i siedmioczłonowych) z kwasów: malonowego i adypinowego. Jakkolwiek na chromatogramie gazowym produktów reakcji SF_4 z kwasem adypinowym występuje niewielki pik (2+3%) substancji nie dającej się usunąć przez przemywanie roztworem wodorotlenku sodowego, która to substancja może być eterem siedmioczłonowym, nie udało się jednak jej wydzielić ani zidentyfikować metodą spektrometrii masowej.

Tworzenie cyklicznych eterów pięcioczłonowych (pochodnych tetrahydrofuranu), stanowi główny kierunek reakcji SF_4 ze wszystkimi kwasami alkanodwukarboksylowymi. Etery te występowały w przeważającej ilości także w produktach reakcji kwasów halogenobursztynowych, a w przypadku kwasu cis-cykloheksano-1,2-dwukarboksylowego, praktycznie jedynym produktem reakcji był 2,2,5,5-czterofluoro-cykloheksano-tetrahydrofuran (wzór budowy - tabl. 5.14, poz. 89).

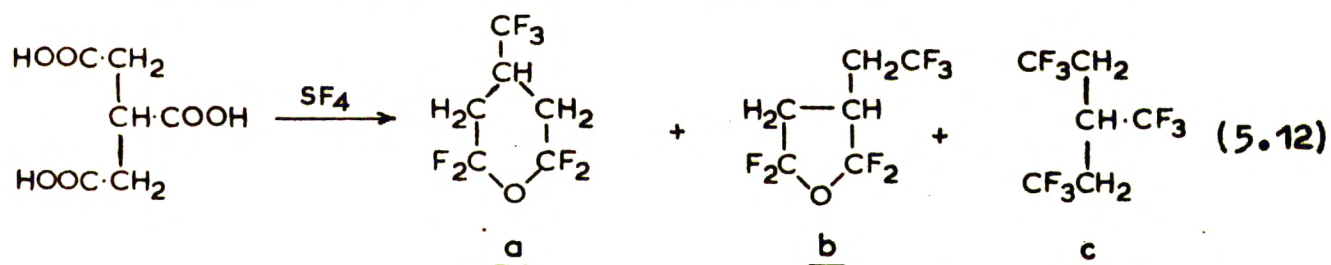


Rysunek 5.6. Wpływ ilości grup metylenowych pomiędzy grupami karboksylowymi na wydajność produktów reakcji SF_4 z kwasami alkanodwukarboksylowymi



Etery sześcioczłonowe 2,2,6,6-czterofluoro-dioksan oraz 2,2,6,6-czterofluoro-3-chloro-tetrahydropiran, powstawały z kwasów alkanoo-1,3-dwukarboksylowych; dwuglikolowego i 2-chloroglutarowego, z mierzalnymi wydajnościami zbliżonymi do wydajności cyklicznego eteru z kwasu glutarowego.

Dobrą ilustracją różnicy w skłonności do cyklizacji grup karboksylowych (fluorokarbonylowych) w pozycjach 1,2 oraz 1,3 jest reakcja kwasu propano-1,2,3-trójkarboksylowego (karballilowego). Przeprowadzając tę reakcję dwukrotnie w różnych temperaturach (tabl.5.7) stwierdziłem, że powstający produkt, określony przez Haska^{17/} (p.4.3, str.53) jako 2,2,6,6-czterofluoro-4-(trójfluorometylo)-tetrahydropiran, składa się w rzeczywistości z dwóch izomerycznych eterów: wyżej wymienionego oraz 2,2,5,5-czterofluoro-3-(2,2,2-trójfluoroetylo)-tetrahydrofuranu (schemat 5.12, związki a i b).



Niezależnie od warunków reakcji stosunek produktów a : b wynosił około 1 : 4. Obok eterów a i b powstawały także niewielkie ilości 1,2,3-trójfluorometylo-propanu c.

Stosunki wydajności eterów IX do pozostałych produktów VIII, X, XI stanowią miarę względnych szybkości konkurencyjnych reakcji, prowadzących do powstawania produktów cyklicznych oraz liniowych. Stosunki te, obliczone na podstawie wydajności podanych w tabeli 5.7 są następujące:

- dla kwasów 1,3-dwukarboksylowych, glutarowego, 2-chloroglutarowego, dwuglikolowego od 1 : 10 do 1 : 5,
 - dla kwasów 1,2-dwukarboksylowych;
- bursztynowego około 1 : 1

2,3-dwuhalogenobursztynowych, od 2 : 1 do 2,7 : 1

cis-cykloheksano-1,2-dwukarboksylowego, 9 : 1 i 20 : 1.

Czynnikiem decydującym o względnych wydajnościach cyklicznych eterów jest budowa przestrzenna substratów, to jest kwasów lub ich dwufluorków VI. Reakcja cyklizacji z utworzeniem wiązania -C-O-C- pomiędzy dwiema grupami fluorokarbonyłowymi, może mieć miejsce tylko w przypadku, gdy grupy te znajdują się w położeniu cis- lub gauche- (syn-), względem siebie. Statystyczne prawdopodobieństwo takiego położenia, przy założeniu swobodnej rotacji wokół wiązań węgiel-węgiel jest oczywiście większe dla cząsteczek fluorków kwasów 1,2-dwukarboksylowych niż dla fluorków kwasów 1,3-dwukarboksylowych. Dalej fakt, że względne wydajności cyklicznych eterów z kwasów 2,3-dwuhalogenobursztynowych są ponad dwukrotnie wyższe niż z kwasu bursztynowego, należy tłumaczyć tym, że obecność podstawników chlorowców powoduje wzrost bariery rotacji, a tym samym uprzywilejowanie uboższej energetycznie konformacji, w której grupy fluorokarbonylowe znajdują się w położeniu gauche. Stabilizację konformacji gauche obserwowano dla trój- i czterohalogenopochodnych etanu^{160,161/}. Szczególnie wysoka wydajność cyklicznego eteru z kwasu cis-cykloheksano-1,2-dwukarboksylowego (tabl. 5.7), znajduje uzasadnienie w dogodnym ustalonym położeniu grup karboksylowych (fluorokarbonylowych). Grupy te, z których jedna musi być aksjalna a druga ekwatorialna, pozostają w położeniu gauche niezależnie od konformacji pierścienia cykloheksanowego^{162/}.

Zgodnie z przewidywaniem, cykliczny eter nie powstawał w reakcji SF₄ z kwasem fumarowym (trans-etyleno-1,2-dwukarboksylowym). Nie otrzymałem eteru cyklicznego także z kwasu maleinowego (cis-etyleno-1,2-dwukarboksylowego), pomimo że konfiguracja tego kwasu powinna szczególnie sprzyjać cyklizacji. Fakt ten nie może być tłumaczony nietrwałością spodziewanego produktu 2,2,5,5-czterofluoro-2,5-dihydrofuranu (wzór budowy - tabl. 5.14, poz. 86), gdyż zwią-

zek ten otrzymany inną drogą, nie ulegał rozkładowi w warunkach stosowanych dla reakcji SF_4 z kwasem maleinowym (p. 5.4.3). Niewątpliwie, powstawanie tego produktu ograniczone jest częściową izomeryzacją fluorku maleilu do fluorku fumarylu, jednakże oceniając na podstawie stosunku wydajności cis i trans 1,2-dwu(trójfluorometylo)etylenów powstających w tej reakcji (tabl. 5.7), proces izomeryzacji nie przebiega na tyle szybko, aby całkowicie uniemożliwić reakcję cyklizacji. Nasuwa się przypuszczenie, że zasadniczym czynnikiem utrudniającym powstawanie produktu cyklicznego jest sprzężenie grup fluorokarbonylowych fluorku maleilu z podwójnym wiązaniem. Mechanizm wpływu sprzężenia na przebieg reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi, dyskutowany będzie w rozdziale 5.6.

Cykliczne etery pięcioczłonowe charakteryzują się dużą trwałością tak, że ich rozpad w środowisku reakcji w niewielkim stopniu wpływa na wydajność. Etery sześcioczłonowe natomiast, dość łatwo ulegają rozpadowi (p. 4.5.3), co oprócz omówionych uprzednio czynników strukturalnych, także przyczynia się do niskich wydajności tych eterów.

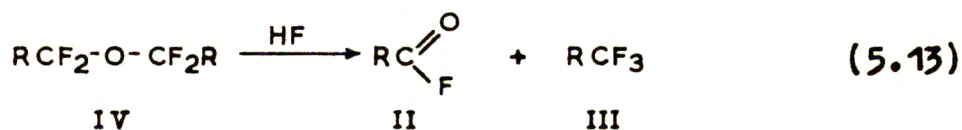
Związek pomiędzy budową, warunkami reakcji a wydajnością liniowych eterów X, powstających z kwasów dwukarboksylowych, ma podobny charakter jak w przypadku eterów IV otrzymywanych z kwasów halogeno-alkano-monokarboksylowych. Odporność liniowych eterów X na działanie środowiska reakcji maleje z oddaleniem grup trójfluorometylowych od wiązania eterowego, a optymalne warunki ich powstawania przesuwają się w kierunku niższych temperatur (tabl. 5.7). Etery liniowe nie powstają z kwasów dwukarboksylowych wykazujących dużą skłonność do tworzenia eterów cyklicznych, a także z kwasów: fumarowego i maleinowego. W odniesieniu do tych ostatnich należy sądzić, że odpowiedni eter allilowy nie powstaje przede wszystkim z powodu jego nietrwałości w warunkach reakcji. Stwierdziłem doświadczalnie, że nienasycone liniowe etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe bardzo

łatwo ulegają rozpadowi pod wpływem bezwodnego fluorowodoru (p.5.4).

5.4.3. Wpływ budowy eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych na ich trwałość w środowisku bezwodnego fluorowodoru. Mechanizm rozpadu eterów IV i IX.

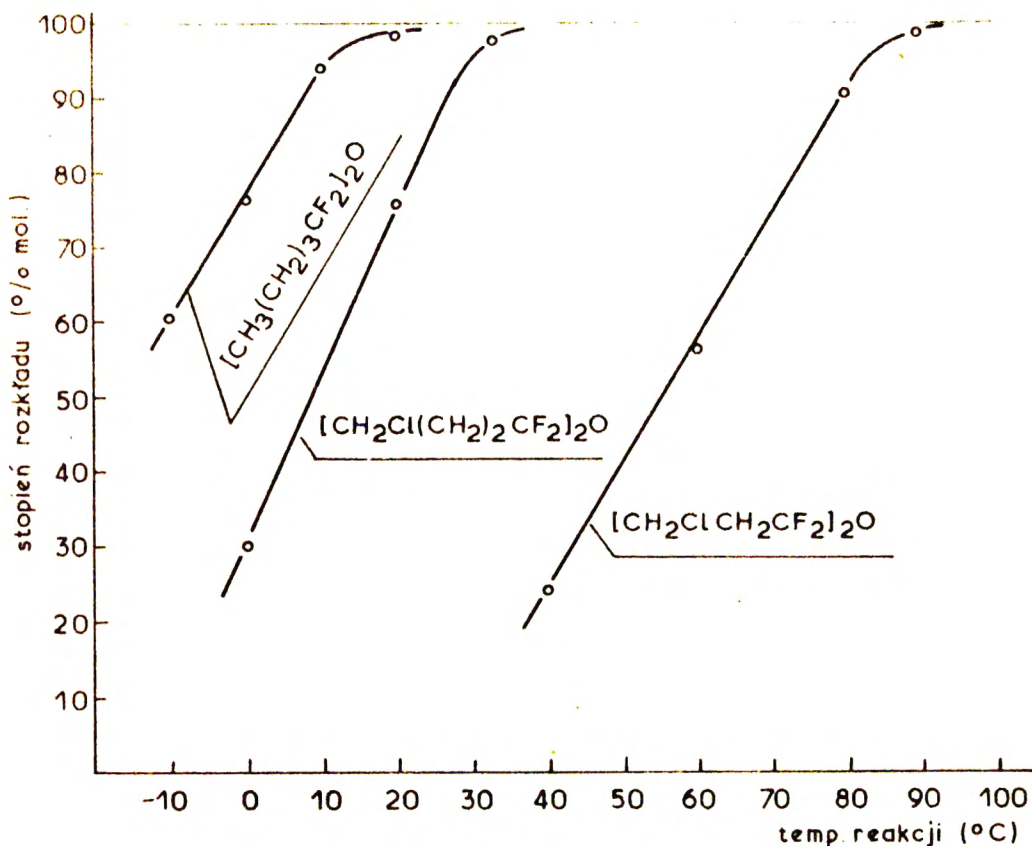
Wyniki doświadczeń omówionych w p. 5.4.1 sugerują, że wydajność liniowych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych ograniczona jest ich jednoczesnym rozpadem w warunkach reakcji, oraz że obecność w łańcuchu alkilowym elektroujemnych podstawników przeciwdziała temu rozpadowi. Przeprowadziłem badania, które powyższe sugestie w pełni potwierdziły, a także pozwoliły na określenie przyczyny i sposobu rozpadu otrzymanych eterów.

Przyczyną nietrwałości eterów IV w warunkach ich powstawania jest obecność w środowisku reakcji silnego kwasu, jakim jest bezwodny fluorowodór. Etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe w stanie czystym, niezależnie od ich budowy, okazały się związkami termicznie trwałymi (p. 5.7.3). Stwierdziłem natomiast, że liniowe etery IV niepodstawione, oraz zawierające podstawniki chlorowcowe w pozycjach 3,3' i 4,4', ogrzewane w obecności bezwodnego fluorowodoru ulegają rozpadowi według schematu:



Powstające w reakcji 5.13 fluorki acylowe II identyfikowałem przeprowadzając je w amidy. Powstawanie trójfluoroalkanów III stwierdziłem przy pomocy chromatografii gazowej, przez porównanie czasów retencji produktów rozkładu i związków wzorcowych, oraz przy pomocy widm masowych.

Wpływ podstawników chlorowcowych w łańcuchu na odporność eterów IV na działanie bezwodnego HF, ilustrują wykresy na rysunku 5.7. Reakcje rozkładu eterów wykonywałem w ciągu jednakowego czasu (3 godz.), stosując pięciokrotny (molowo) nadmiar HF. W celu zachowa-



Rysunek 5.7. Wpływ podstawników chlorowcowych i temperatury, na odporność eterów $\alpha, \alpha', \alpha, \alpha'$ -czterofluoro alkilowych na działanie bezwodnego fluorowodoru. Czas reakcji - 3 godziny.

nia stężeń reagentów, zbliżonych do istniejących w czasie reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi, badane etery rozcieńczałem pięcioma objętościami n-pentanu.

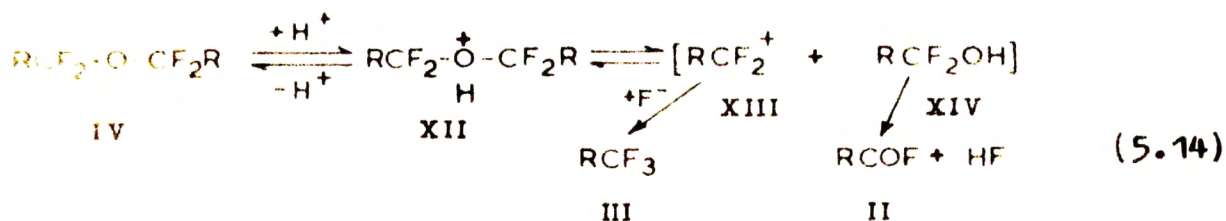
Spośród zbadanych eterów, najmniej trwałym okazał się eter niezawierający elektroujemnych podstawników - ulegał on całkowitemu rozpadowi według równania 5.13 już w temperaturze $20^\circ C$. Obecność w łańcuchu alkilowym podstawników chlorowcowych powoduje wzrost odporności eterów IV na działanie fluorowodoru, przejawiający się przesunięciem krzywych rozpadu (rys. 5.7) w kierunku wyższych temperatur. Przesunięcie to jest tym większe im bliżej wiązania eterowego znajduje się podstawnik. Najbardziej trwałe są etery bis(1,1,dwufluoro-2-halogenoalkilowe), $RCHXCF_2-O-CF_2CHXR$, które nie ulegają w widocznym stopniu rozpadowi, nawet w temperaturze w 180° i w nieobecności

rozpuszczalnika.

Stwierdzenie to w zestawieniu z faktem, że w reakcji SF_4 z kwasami 2-halogenoalkanokarboksyłowymi otrzymuje się wysokie wydajności 1,1,1-trójfluoro-2-halogenoalkanów, nawet w znacznie niższej temperaturze stanowi dowód, że etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe nie są produktami pośrednimi na drodze do trójfluoroalkanów.

Przeprowadzone badania całkowicie potwierdzają sugerowaną uprzednio (p. 5.4.1) zależność pomiędzy wydajnością liniowych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, a ich trwałością w środowisku reakcji zawierającym znaczne ilości fluorowodoru.

Z zaobserwowanej zależności pomiędzy położeniem podstawników chlorowcowych w łańcuchu, a trwałością eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych na działanie bezwodnego fluorowodoru wynika, że odporność ta związana jest z efektem indukcyjnym podstawników, którego wielkość decyduje o własnościach zasadowych atomu tlenu tworzącego wiązanie eterowe (patrz niżej). Pozwala to przypuszczać, że rozpad omawianych eterów, podobnie jak protolityczne rozszczepienie niefluorowanych eterów, przebiega poprzez protonowanie atomu tlenu (schemat 5.14). Dalsza reakcja rozpadu kationów oksoniowych XII może przebiegać bądź jednocząsteczkowo (S_{N1}), bądź dwucząsteczkowo (S_{N2}) poprzez nukleofilowy atak anionu kwasu. Rozpad niefluorowanych prostych eterów alifatycznych przebiega na ogół według mechanizmu S_{N2} , jako że szybkość tego rozpadu gwałtownie maleje ze spadkiem nukleofilowości anionu^{163,164/}. Bezwodny fluorowódor, chociaż jest silnym odczynnikiem protonującym^{165/}, wykazuje bardzo niewielką aktywność w reakcji rozszczepienia normalnych eterów, ze względu na małą nukleofilowość jonu fluorkowego. Ponieważ etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe stosunkowo łatwo ulegają rozpadowi pod wpływem bezwodnego fluorowodoru, należy przyjąć, że rozpad tych eterów przebiega według mechanizmu S_{N1} jak na schemacie:

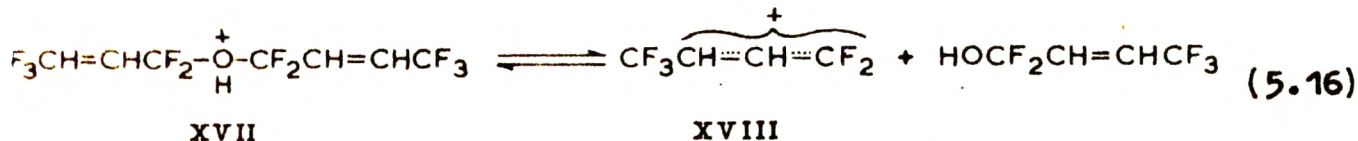
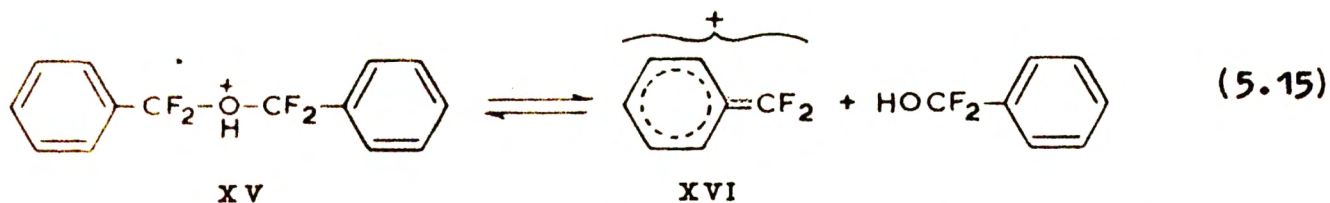


Jon karbonyowy XIII ulega zobojętnieniu anionem fluorkowym, dając jako produkt końcowy związek III, natomiast nietrwały alkohol XIV rozkłada się z eliminacją fluorowodoru, dając fluorek acylowy II.

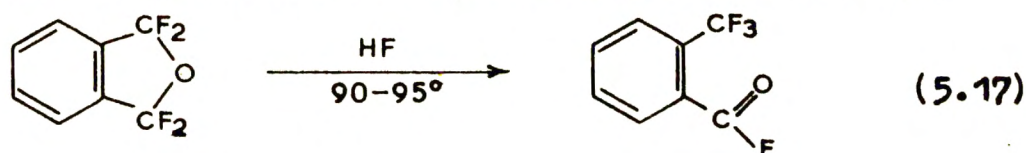
Trwałość eterów IV zawierających elektronoakceptorowe podstawniki zwłaszcza na węglu sąsiednim do grupy CF₂ spowodowana jest zmniejszoną gęstością elektronów na atomie tlenu, co utrudnia protonowanie. Podstawniki te decydują o zasadowości tlenu eterowego, gdyż spodziewany efekt indukcyjny atomów fluoru na węglu 1 i 1' niwelowany jest przeciwnie skierowanym efektem mezomerycznym. O wysokiej zasadowości atomu tlenu niepodstawionych eterów IV świadczy łatwość z jaką tworzą one barwne kompleksy z kwasami Lewis'a, np. z FeCl₃. Etery 2-halogenopodstawione nie tworzą kompleksów z FeCl₃. Dodatnim efektem mezomerycznym atomów fluoru tłumaczy się w literaturze szereg anomalnych własności związków fluoroorganicznych^{166, 167/}.

Proponowany mechanizm rozpadu eterów α,α,α',α'-czterofluoroalkilowych, tłumaczy fakt nieotrzymania eterów XV i XVII (formy protonowane) oczekiwanych jako produkty reakcji SF₄ z kwasami benzoowymi (p. 5.4.1, str.101) oraz z kwasami: fumarowym i maleinowym (p. 5.4.2, str.110). Należy przypuszczać, że etery XV i XVII, podobnie jak normalne etery benzylowe i alilowe^{168/}, szczególnie łatwo ulegają rozpadowi w kwaśnym środowisku, gdyż dzięki powstawaniu stabilizowanych mezomerią karbokationów XVI i XVIII, równowagi 5.15 oraz 5.16 są silnie przesunięte w prawo.

Podatność eterów benzeno-α,α,α',α'-czterofluoroalkilowych na działanie bezwodnego HF stwierdziłem doświadczalnie na przykładzie

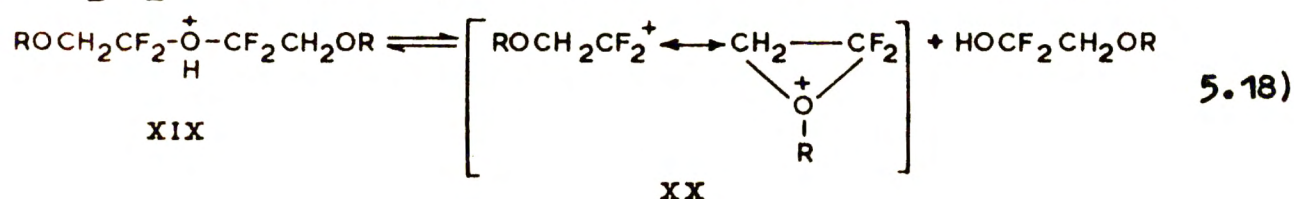


1,1,3,3-czterofluoro-1,3-dwuhydroizobenzofuranu, który w warunkach koniecznych dla reakcji SF_4 z kwasami benzoowymi ulegał całkowitemu rozkładowi do fluorku kwasu o-trójfluorometylobenzoowego.



Podobnie eter bis(1,1-dwufluoroallilowy), $(\text{CH}_2=\text{CH.CF}_2)_2\text{O}$ ulega całkowitemu rozpadowi według schematu 5.13 w temperaturze 20° w warunkach stosowanych dla reakcji rozpadu eterów nasyconych. Produkty rozpadu zidentyfikowałem jako fluorek kwasu akrylowego i 3,3,3-trójfluoropropen-1.

Pewną trudność następuje interpretacja faktu, że nie udało się otrzymać eterów bis(1,1-dwufluoro-2-alkoksyetylowych) XIX (forma protonowana) w reakcji SF_4 z kwasami alkoksyoctowymi (tabl. 5.4), chociaż kwasy te są wystarczająco reaktywne, aby pochodne trójfluorometylowe powstawały z dość dobrymi wydajnościami w temperaturze zbliżonej do pokojowej. Przypuszczam, że etery XIX podobnie jak etery IV i XVII, łatwo ulegają rozpadowi dzięki temu, że kation $\text{ROCH}_2\text{CF}_2^+$ stabilizowany jest poprzez mezomeryczne formy XX.

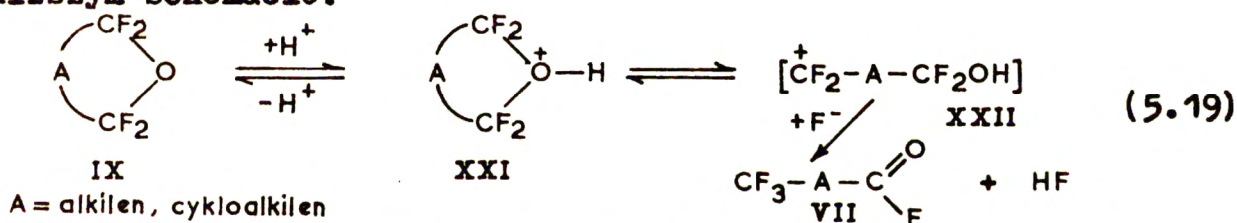


Pochodnymi trójfluorometylowymi kwasów alkoksyoctowych są etery 2,2,2-trójfluoroetylo-alkilowe ($\text{R-O-CH}_2\text{CF}_3$). Etery te, pod względem reaktywności w kwaśnym środowisku zbliżone są do normalnych ete-

rów alifatycznych i nie ulegają rozpadowi pod wpływem bezwodnego fluorowodoru.

Z analizy warunków powstawania niepodstawionych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych (p. 5.4.1, str. 101) wynika, że ich odporność na rozkład w kwaśnym środowisku reakcji wzrasta nieco ze wzrostem wymiarów cząsteczki. Jest to przypuszczalnie spowodowane zmniejszającą się solwatacją tych eterów bezwodnym HF, podobnie jak to ma miejsce w szeregu niefluorowanych eterów alifatycznych^{169/}.

Cykliczne etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe IX pod działaniem bezwodnego fluorowodoru ulegają rozpadowi do fluorków kwasów alkanomonokarboksylowych VII, posiadających końcowe grupy trójfluorometylowe. Rozpad eterów cyklicznych przebiega niewątpliwie według tego samego mechanizmu co rozpad eterów liniowych (S_{N1}), jak na poniższym schemacie:

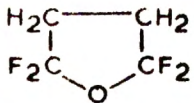
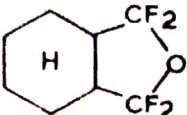
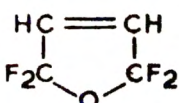
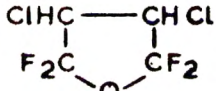
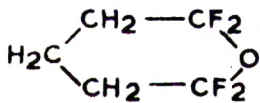


Powstający w wyniku rozszczepienia wiązania eterowego karbokation XXII, ulega zobojętnieniu jonem fluorkowym z jednoczesną eliminacją fluorowodoru z nietrwałego układu alkoholowego $\text{-CF}_2\text{OH}$, dając produkt VII.

Badania reakcji rozpadu eterów cyklicznych wykonałem w sposób zbliżony do opisanego dla eterów liniowych. Otrzymane wyniki podane są w tabeli 5.8.

Cykliczne etery pięcioczłonowe charakteryzują się dużą trwałością w środowisku bezwodnego fluorowodoru, znacznie większą niż etery sześcioczłonowe. Wpływ wielkości pierścienia na łatwość protolitycznego rozpadu eterów IX jest więc przeciwny niż dla cyklicznych eterów niefluorowanych, których zasadowość rośnie w miarę malejącej wielkości pierścienia^{170/}. Pozwala to przypuszczać, że trwa-

Tabela 5.8. Rozkład cyklicznych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, bezwodnym fluorowodorem

Eter	Temp rozk. °C	Stopień rozk. %/mol.
	20 100 170	4 ^a 18 ^b , 20 ^a 52 ^a
	100	18 ^b
	100	0 ^b
	180	0 ^b
	20 100	3 ^b 96 ^b

a - oznaczono wagowo

b - oznaczono chromatograficznie

a - oznaczono wagowo,
b - oznaczono chromatograficznie.

Łość cyklicznych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w mniejszym stopniu zależy od ich zasadowości, natomiast decydującym czynnikiem są oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy dodatnio naładowanym atomem węgla a grupą hydroksylową kationu XXII, stabilizujące formę cykliczną XXI, przesuwając równowagę reakcji 5.19 w lewo. Czynniki strukturalne omówione w punkcie 5.4.2 (str.109) bardziej stabilizują cykliczny kation XXI w przypadku pierścieni pięcioczłonowych niż pierścieni sześcioczłonowych. Za powyższą koncepcją prze-

mawia także fakt, że eter nienasycony 2,2,5,5-czterofluoro-2,5-dihydrofuran okazał się bardziej trwały niż etery nasycone. W tym przypadku konfiguracja cis kationu XXII szczególnie sprzyja stabilizacji formy cyklicznej XXI.

Podstawniki chlorowcowe także działają stabilizująco o czym świadczy fakt, że 2,2,5,5-czterofluoro-3,4-dwuchloro-tetrahydrofuran nie ulega działaniu fluorowodoru nawet w temperaturze 180°C. O wysokiej trwałości cyklicznych chloro-fluoro-eterów świadczy także znany w piśmiennictwie fakt, że 2,2,5,5-czterofluoro-3,4-dwuchloro-2,5-dihydrofuran, otrzymano w reakcji z SF₄ w temperaturze 300°C (p. 4.4).

5.4.4. Wnioski ogólne

1. Wydajność eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, zależy od następujących czynników:

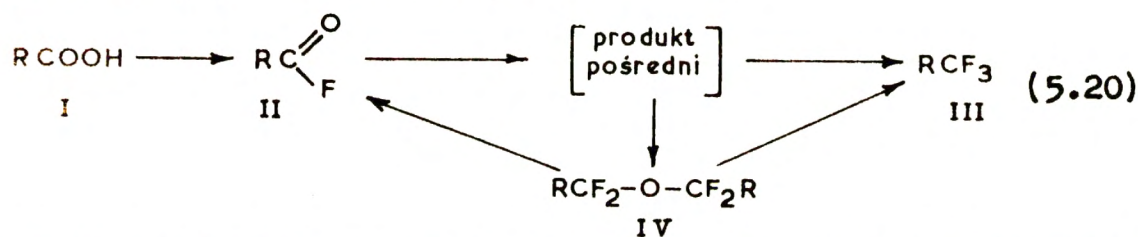
- trwałości tych eterów w środowisku reakcji,
- reaktywności substratów w stosunku do SF₄,
- budowy przestrzennej substratów,
- warunków reakcji.

Pomiędzy powyższymi czynnikami istnieją wzajemne zależności.

2. Trwałość eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w środowisku reakcji zawierającym fluorowódór, zależy od szybkości ich protolitycznego rozpadu, to jest od zasadowości atomu tlenu.

3. Podstawniki elektroujemne posiadają dwojaki wpływ na wydajność eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych; z jednej strony zwiększają one trwałość eterów, proporcjonalnie do efektu indukcyjnego, z drugiej strony natomiast ograniczają wydajność tych eterów, zmniejszając reaktywność substratów.

4. Mała trwałość $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroeterów fenylowych, alilowych i alkoksyetylowych, uniemożliwia ich otrzymanie z odpowiednich kwasów.
5. Przeszkody steryczne utrudniają powstawanie eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w większym stopniu niż powstawanie trójfluoroalkanów.
6. Uwzględniając możliwość rozpadu liniowych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, przebieg reakcji SF_4 z kwasami alkanomonokarboksyłowymi można przedstawić w formie sprzężonych ze sobą procesów, jak na poniższym schemacie:



Podobny schemat można zaproponować dla reakcji SF_4 z kwasami alkanodwukarboksyłowymi.

7. Możliwość powstawania cyklicznych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w reakcji SF_4 z kwasami alkanodwukarboksyłowymi, uzależniona jest przede wszystkim od struktury przestrzennej tych kwasów, to jest odległości pomiędzy grupami karboksylowymi oraz od ich konfiguracji. Najwyższe wydajności cyklicznych eterów uzyskuje się z kwasów cis-1,2-dwukarboksyłowych.
8. Cykliczne etery pięcioczłonowe są bardziej trwałe w środowisku bezwodnego fluorowodoru niż etery sześcioczłonowe.
9. Nie udało się otrzymać cyklicznych a także liniowych eterów z kwasów 2,3-nienasyconych, przypuszczalnie w wyniku sprzężenia grup karbonylowych z podwójnym wiązaniem.

5.5. Znaczenie fluorowodoru w reakcji SF_4 z kwasami

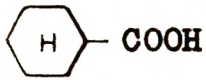
karboksylowymi i fluorkami kwasowymi

Znajomość roli fluorowodoru w reakcji SF_4 ze związkami karbonylowymi jest jednym z istotnych elementów w dyskusji mechanizmu tej reakcji. Według Haska^{17/} bezwodny fluorowodór oraz inne fluorki typu kwasów Lewis'a są katalizatorami reakcji, natomiast Martin i Kagan^{103,108/} stwierdzili, że w niektórych przypadkach niezbędne są znacznie większe niż katalityczne ilości fluorowodoru (p. 4.3).

W celu sprawdzenia czy stechiometryczna ilość HF wydzielana w pierwszym etapie reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi (równ. 4.38) jest wystarczająca dla dalszego jej biegu, powtórzyłem doświadczenia z niektórymi kwasami, dodając 1,5 krotny molowo nadmiar bezwodnego HF ponad ilość powstającą w reakcji. Uzyskane wyniki przedstawione są w tabelicy 5.9. Efekt zwiększonego stężenia HF obrazuje ostatnia kolumna, w której podano wzrost sumarycznych wydajności produktów III i IV, w stosunku do wydajności otrzymanych uprzednio w zbliżonych warunkach, bez dodatku fluorowodoru (tabl. 5.2, 5.4, 5.6). Analiza otrzymanych wyników prowadzi do następujących spostrzeżeń:

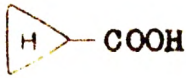
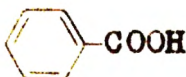
- dodatek nadmiaru HF powoduje wzrost wydajności całkowitej produktów, przy czym wielkość tego wzrostu zależy od budowy substratów;
- wpływ nadmiaru HF jest szczególnie duży dla reakcji SF_4 z kwasami cyklopropanokarboksylowym i benzooesowym - wysokie wydajności produktów (56%) powstają w warunkach, w których bez dodatku HF reakcja nie przebiega;
- w obecności nadmiaru HF obserwuje się także znaczny wzrost wydajności produktów (o 16 - 30%) z kwasów alkanokarboksylowych $n-C_4$, C_5 , C_6 w temperaturze reakcji około $20^\circ C$. Efekt ten jest mało widoczny w warunkach i dla kwasów, z których otrzymuje się bardzo wysokie wydajności produktów.

Tablica 5.9. Reakcje kwasów karboksylowych z SF₄ w obecności nadmiaru HF (1,5 mola HF na 1 mol kwasu)

Kwas	Warunki reakcji ^a		Wydajność całkowita produktów III + IV ^b % mol	Wzrost wydajności całkowitej ^d % mol
	Temp. ^c °C	Czas godz.		
1	2	3	4	5
CH ₃ COOH	5	20	89	11
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	17	20	89	29
	60	3	90	5
(CH ₃) ₂ CHCOOH	20	20	83	0
	60	3	80	0
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	23	20	72	16
	60	3	74	4
(CH ₃) ₃ CCOOH	120	3	7	0
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	20	20	86	30
	70	3	83	8
CH ₃ OCH ₂ COOH	20	40	35	26
 -COOH	60	3	82	8
CH ₂ BrCOOH	20	20	46	11
CHCl ₂ COOH	18	20	31	0
	60	3	69	0
CCl ₃ COOH	180	6	12	12
	250	6	33	33
CH ₃ CHClCOOH	18	20	56	8
CH ₂ ClCH ₂ COOH	18	20	73	10

dalszy ciąg na następnej stronie

Tablica 5.9, dalszy ciąg

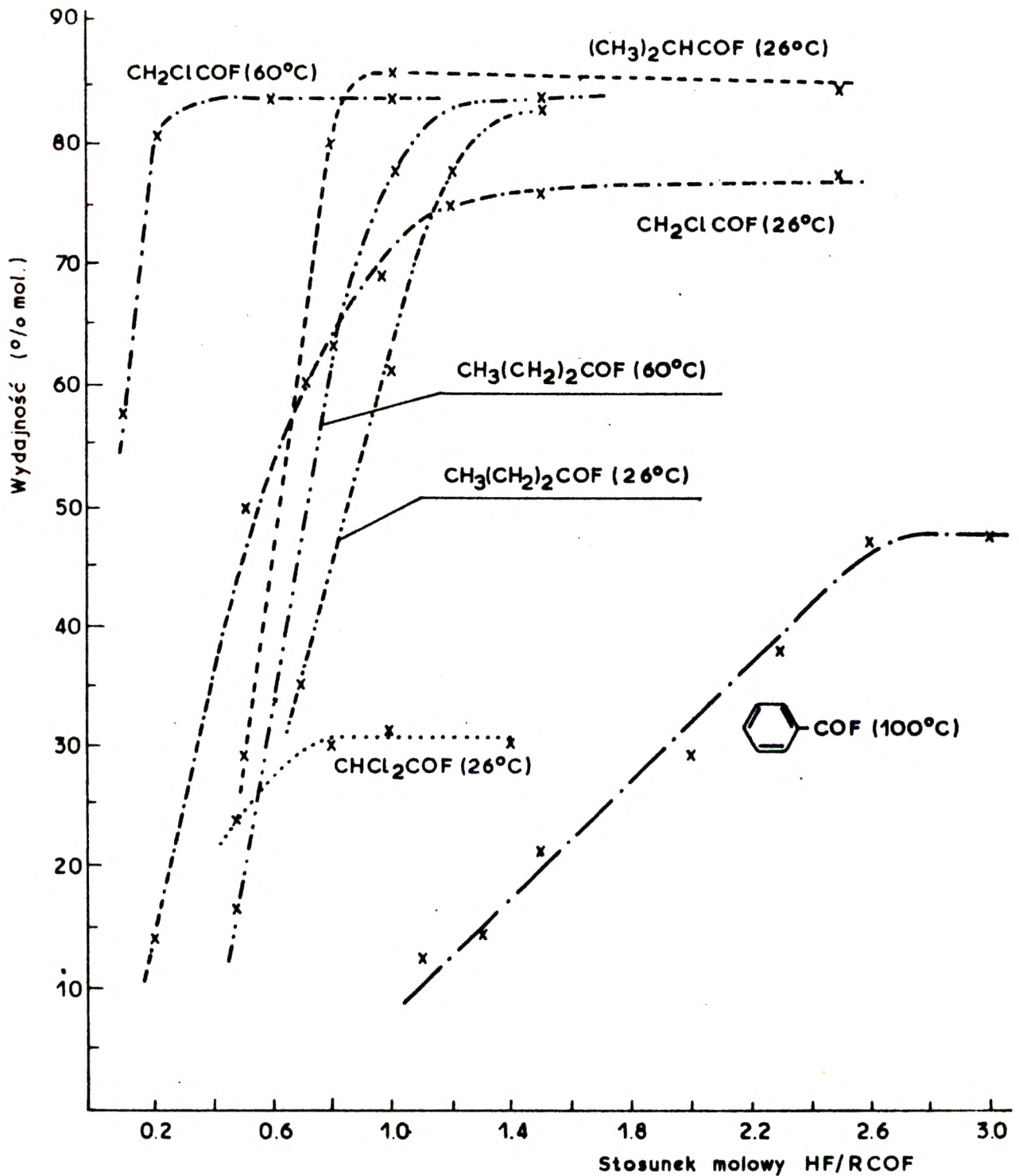
1	2	3	4	5
	100	3	56	56
	75 100	3 3	44 56	44 56

- a - stosowano 2,2 mola SF_4 na 1 mol kwasu,
 b - wydajności w odniesieniu do kwasu,
 c - temperatura $\pm 1^\circ$ w zakresie do 25° , oraz $\pm 5^\circ$ w wyższych temperaturach,
 d - w stosunku do wydajności bez nadmiaru HF, podanych w tablicach 5.2, 5.4, 5.6.

- w zakresie najczęściej stosowanych warunków reakcji, obecność nadmiaru HF wywiera niewielki wpływ (8 - 10%) na wydajność produktów z kwasów halogeno-alkanokarboksylowych. Jednak tylko wobec nadmiaru HF, udaje się przeprowadzić reakcję z niereaktywnym kwasem trójchlorooctowym,
- nadmiar HF pozostaje bez wpływu na wydajność produktu reakcji SF_4 z kwasem trójmetylooctowym, nawet w stosunkowo wysokiej temperaturze.

Wobec stwierdzenia omówionych wyżej faktów, celowe było przeprowadzenie bardziej szczegółowych badań wpływu stężenia fluorowodoru na przebieg drugiego stadium reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi, to jest z ich fluorkami. Badania takie wykonałem dla pięciu fluorków kwasowych reprezentujących różne typy budowy. Wyniki przedstawione są na rysunku 5.8, w postaci wykresów zależności wydajności sumarycznych produktów od stosunku molowego HF do RCOF.

Z wykresów tych wynika, że dla większości kwasów dla uzyskania maksymalnego postępu reakcji w określonych warunkach, niezbędne jest




Rysunek 5.8. Wpływ stężenia HF na wydajność całkowitą produktów reakcji SF_4 z fluorkami kwasowymi. W nawiasach podano temperaturę reakcji. Czas reakcji: 20 godz. w temp. 26° i 3 godz. w wyższych temperaturach.

molowe a nie katalityczne stężenie fluorowodoru, zgodnie ze spostrzeżeniami Martin'a i Kagan'a. Fluorowódor nie jest więc katalizatorem w ścisłym znaczeniu tego terminu. Stężenie fluorowodoru, poniżej którego następuje gwałtowny spadek wydajności produktów (szybkości reakcji), waha się w szerokich granicach i zależy od budowy substratów oraz warunków reakcji. Dla przebiegu reakcji SF_4 z fluorkami kwasów halogenooctowych wystarczają stosunkowo niskie stężenia HF (0,2 - 1,1 mola/mol), większe stężenia (0,9 - 1,5 mola/mol) konieczne są dla reakcji z niepodstawionymi fluorkami acylowymi, oraz bardzo duże (2,6 mola/mol) dla reakcji z fluorkiem benzoilu.

Ponieważ zasadowość atomu tlenu grupy fluorokarbonylowej wzrasta w wyżej podanej kolejności fluorków^{171/} nasuwa się myśl, że zwiększone ilości HF, wymagane dla przebiegu reakcji, wiążą się z rosnącymi równolegle oddziaływaniami pomiędzy HF a fluorkami kwasowymi. Dla potwierdzenia istnienia tych oddziaływań wykonałem przybliżone pomiary prężności pary roztworów bezwodnego HF w równomolowych ilościach fluorków kwasowych (tablica 5.10). Roztwór HF w $CHCl_2COF$ wykazuje podwyższenie prężności pary p w stosunku do wartości p_0 obliczonej dla roztworu idealnego (prawo Raoult'a), co świadczy o bardzo słabych lub braku oddziaływań pomiędzy składnikami a także o częściowej depolimeryzacji fluorowodoru, który w stanie ciekłym i gazowym występuje jako heksamer $(HF)_6$ ^{172/}. Dla pozostałych roztworów fluorków kwasowych obserwuje się obniżenie prężności pary. Z porównania wartości względnego obniżenia prężności pary (Δp) układów HF - fluorek kwasowy oraz HF - eter dwuetylowy, dla którego stwierdzono istnienie silnych wiązań wodorowych^{165,173/} wynika, że oddziaływania tego typu są znaczne w przypadku fluorku benzoilu, natomiast dość słabe w przypadku fluorków izo- i n-butyrylu.

Wyniki doświadczeń przedstawionych w tablicy 5.11, stanowią dalsze potwierdzenie, że fluorek benzoilu posiada silne własności akcep-

Tablica 5.10. Prężność pary roztworów fluorowodoru w równomolowych ilościach fluorków kwasowych oraz w eterze dwuetylowym w temperaturze 21°C

	p atm.	P ₀ atm.	$\Delta p = \frac{P_0 - p}{P_0}$
Fluorowódor	1,05	1,04 ^x	
CHCl ₂ COF, HF	0,96	0,59	
CH ₃ (CH ₂) ₂ COF, HF	0,52	0,60	0,13
(CH ₃) ₂ CHCOF, HF	0,49	0,64	0,23
 -COF, HF	0,28	0,50	0,44
(C ₂ H ₅) ₂ O, HF	0,32	0,80	0,60

p - prężność pary zmierzona,

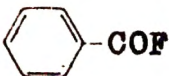
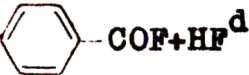

p₀ - prężność pary obliczona dla roztworu idealnego (zmierzona prężność pary czystych fluorków kwasowych wynosi kolejno: 0,14; 0,15; 0,24; 0,0 atm, oraz 0,5 atm dla eteru etylowego),

Δp - względne obniżenie prężności pary w stosunku do wartości p₀,

x - według wzoru podanego w odnośniku 174.

torowe w stosunku do fluorowodoru. Dodatek obojętnego rozpuszczalnika (CCl₄) w niewielkim stopniu wpływa na wydajność produktu reakcji SF₄ z kwasem propionowym, natomiast w obecności równomolowej ilości fluorku benzoylu, reakcja ulega prawie całkowitemu zahamowaniu. Wydajność 1,1,1-trójfluoropropanu powraca do pierwotnego poziomu po dodaniu dostatecznej ilości fluorowodoru. Świadczy to, że przyczyną zahamowania reakcji jest związanie fluorowodoru przez fluorek benzoylu, który wywiera podobny skutek jak eter dwuetylowy oraz inne rozpuszczalniki tworzące kompleksy donorowo-akceptorowe z HF (tabl. 5.11 oraz p. 4.3, str. 43). W piśmiennictwie brak jest danych o połączeniach fluorowodoru z fluorkami kwasowymi, natomiast znane są ich addukty z silniejszymi kwasami Lewis'a, np.: BF₃, SbF₅, AsF₅,

Tablica 5.11. Wpływ rozpuszczalników oraz fluorku benzoilu na wydajność reakcji SF₄ z kwasem propionowym

Rozpuszczalnik ^a	Warunki reakcji ^b		Wydajność ^c CF ₃ CH ₂ CH ₃ % mol.
	Temp. °C	Czas godz.	
-	20	20	96
CCl ₄	20	18	78
(C ₂ H ₅) ₂ O	18	20	0
 -COF	18	20	22
 -COF+HF ^d	18	20	64
 -COF+2HF ^e	18	20	93

a - 1 mol rozpuszczalnika na 1 mol kwasu propionowego,

b - 2,3 + 2,5 mola SF₄ na 1 mol kwasu,

c - wydajność określona z sumy produktu skroplonego w odbieralniku oraz produktu pozostałego w rozpuszczalniku oznaczonego chromatograficznie,

d - dodano 1 mol HF na 1 mol fluorku benzoilu

e - dodano 2 mole HF na 1 mol fluorku benzoilu

PF₅ posiadające budowę bądź spolaryzowanych kompleksów donorowo-akceptorowych $R-\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}\dots MF_n$ (n = 3,5), bądź soli oksokarboniowych

$R-\overset{+}{C}=\overset{-}{O}MF_{n+1}$ 171,175/. Niezależnie od tego jaką budowę mają addukty

fluorków kwasowych z HF, powstawanie tych adduktów w mieszaninie reakcyjnej zmniejsza efektywne stężenie fluorowodoru.

Podsumowując wyniki doświadczeń omówionych w tym rozdziale, dochodzi się do następującego wniosku:

- koordynacja fluorowodoru przez fluorek kwasowy utrudnia reakcję.

Nie jest to spowodowane dezaktywacją fluorku przez utworzenie kom-

pleksu, gdyż wobec nadmiaru HF reakcja przebiega normalnie.

Wniosek ten jest sprzeczny z mechanizmem proponowanym dla reakcji SF_4 z grupami karbonylowymi przez Haska i współautorów^{17/}, natomiast potwierdza hipotezę Martin'a i Kagan'a^{103/}, według której rola fluorowodoru (i innych kwasów Lewis'a) polega na polaryzacji lub nawet jonizacji czterofluorku siarki (p. 4.5).

Wpływ stężenia fluorowodoru na szybkość reakcji SF_4 z fluorkami kwasowymi, w zależności od ich własności zasadowych należy interpretować w następujący sposób:

w układzie zawierającym równomolowe ilości fluorku kwasowego, SF_4 i HF istnieje konkurencja pomiędzy odwracalnymi reakcjami 5.21 i 5.22, posiadającymi stałe równowagi K_1 i K_2 .



Stężenie kompleksu $SF_4.HF$ lub kationu SF_3^+ jest jednym z czynników decydujących o szybkości dalszej reakcji z RCOF według schematu 4.109 (p. 4.5). Stężenie $SF_4.HF$ zależy od stosunku stałych równowagi K_1 i K_2 , które z kolei są proporcjonalne do własności elektronodonorowych (zasadowych) SF_4 i RCOF. Jeżeli fluorek kwasowy wykazuje brak własności zasadowych lub są one bardzo słabe (fluorki 2-halogenoacylowe) to $K_1 > K_2$ i równowaga reakcji 5.21 jest bardziej przesunięta w prawo niż równowaga reakcji 5.22. W tym przypadku nawet mniejsze niż równomolowe stężenie HF jest wystarczające dla zapewnienia dostatecznego stężenia spolaryzowanego kompleksu $SF_4.HF$.

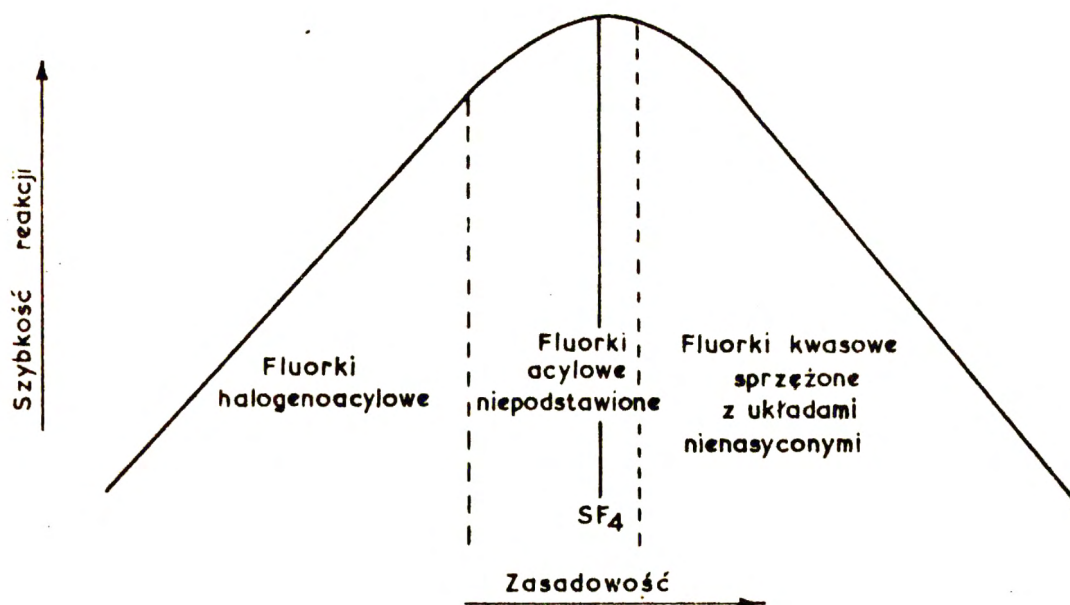
O ile natomiast fluorek kwasowy jest silniejszą zasadą Lewis'a niż SF_4 to $K_1 < K_2$ i przeważa kompleksowanie HF przez RCOF, co powoduje cofnięcie równowagi reakcji 5.21. Kompleks $SF_4.HF$ może tworzyć się dopiero wtedy, gdy układ zawiera więcej fluorowodoru niż jest zużywane w reakcji 5.22. Należy przypuszczać, że dla fluorków, benzoilu

i cyklopropanoilu $K_1 \ll K_2$ oraz, że kompleksy RCOF.HF są solwatowane, co powoduje związanie większej ilości HF niż równomolowa i tłumaczy fakt, że reakcja SF_4 z tymi fluorkami przebiega szybko dopiero wobec 2,5-krotnego nadmiaru fluorowodoru.

Przeprowadzone wyżej rozumowanie częściowo tłumaczy stwierdzoną uprzednio niską reaktywność kwasów, benzooesowego, cyklopropanokarboksylowego oraz innych związków, których grupy karbonylowe sprzężone są z układami nienasyconymi (p. 5.3.4). Reaktywność tych związków jest tylko pozornie niska, gdyż przyczyną małej szybkości reakcji jest niskie stężenie drugiego reagenta, to jest kompleksu $SF_4.HF$ (kationu SF_3^+). We wszystkich przypadkach, gdy zasadowość grupy karbonylowej przewyższa zasadowość SF_4 , czynnik ten jest dominujący i maskuje reaktywność grupy karbonylowej. W tej sytuacji staje się zrozumiałym, że elektroujemne podstawniki w pierścieniu, obniżając zasadowość grupy karbonylowej, przyczyniają się do wzrostu reaktywności kwasów benzenokarboksylowych (p. 5.3.4). Należy jednak zwrócić uwagę, że jakkolwiek w obecności nadmiaru HF reaktywność kwasu benzooesowego i cyklopropanokarboksylowego (tabl. 5.9) staje się porównywalna z reaktywnościami kwasów alkanokarboksylowych, jest ona nadal niższa, co wskazuje na występowanie jeszcze innej przyczyny utrudniającej przebieg reakcji (p. 5.6, str.133).

W reakcji SF_4 z fluorkami acylowymi (kwasami alkanokarboksylowymi), zasadowość tlenu karbonylowego na ogół nie przewyższa zasadowości czterofluorku siarki ($K_1 \leq K_2$) i obserwuje się w miarę rosnącej zasadowości wzrost szybkości reakcji, który przeważa nad efektem spadku stężenia czynnika fluorującego. Wpływ zasadowości grup fluorkarbonylowych na szybkość reakcji fluorków kwasowych z SF_4 można przedstawić w postaci ideowego wykresu, jak na rysunku 5.9.

Przebieg krzywych wydajności produktów reakcji fluorku chloroacetylu i n-butyrylu w temperaturze 26° i $60^\circ C$ (rys. 5.9.) jak również wyniki podane w tabelicy 5.9.dla reakcji w temperaturze 20°



Rysunek 5.9. Ilustracja wpływu zasadowości grup karbonylowych fluorków kwasowych na szybkość ich reakcji z SF₄

i 60°C wskazują, że wpływ stężenia fluorowodoru na szybkość reakcji SF₄ z fluorkami kwasowymi zależy nie tylko od ich zasadowości lecz także od temperatury reakcji. W wyższej temperaturze, graniczne efektywne stężenie HF posiada niższą wartość. Wiadomo, że aromatyczne aldehydy i ketony reagują z SF₄ w wyższych temperaturach nawet w nieobecności fluorowodoru lub innych katalizatorów (p. 4.2, tabl. 4.2). Prawdopodobnym wytłumaczeniem tego faktu jest zwiększenie dysocjacji kompleksu SF₄.HF na jony. Można także przypuszczać, że w wysokich temperaturach reakcja przebiega według innego mechanizmu, który dla bardziej reaktywnych związków może mieć udział także w niższych temperaturach. Połączone działanie temperatury i zwiększonego stężenia fluorowodoru umożliwia przeprowadzenie reakcji, nawet z tak mało reaktywnymi związkami jak kwas trójchlorooctowy (tabl. 5.9).

Wysokie stężenie fluorowodoru przyczynia się do wzrostu szybkości reakcji SF₄ ze związkami karbonylowymi, także niezależnie od wyżej omawianych zależności, gdyż solwatacja anionu HF₂⁻ przesuwą równowagę reakcji dysocjacji kompleksu SF₄.HF (schemat 5.21) w prawo,

zwiększając stężenie bardziej reaktywnego kationu trójfluorosulfurylowego SF_3^+ .

Zarówno stężenie HF jak i temperatura reakcji nie wpływają w widoczny sposób na wydajność reakcji SF_4 z kwasem trójmetylooctowym, co potwierdza, że przyczyną małej reaktywności tego kwasu (fluorku) są przeszkody steryczne.

5.6. Dyskusja mechanizmu reakcji SF_4 ze związkami karbonyłowymi. Mechanizm powstawania eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych

Udowodnienie mechanizmu reakcji jest jednym z trudniejszych zadań chemicznych, dlatego w piśmiennictwie jest wiele mechanizmów podanych bez dowodów eksperymentalnych, tylko na podstawie analogii do udowodnionych mechanizmów innych reakcji. Podobnie proponowane dotychczas mechanizmy reakcji SF_4 z grupami: hydroksylową i karbonylową (p. 4.5) oparte były na nielicznych spostrzeżeniach i analogiach.

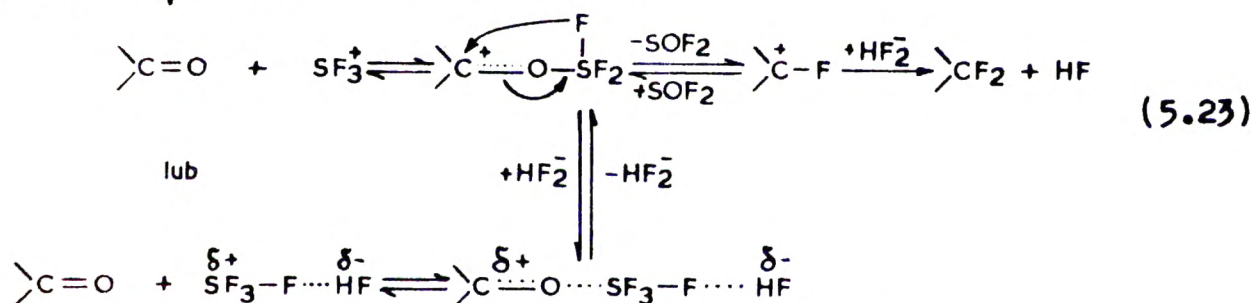
Także wykonana przeze mnie praca nie dostarczyła rozstrzygających dowodów, tym niemniej zaobserwowane zależności pozwalają na zaproponowanie kolejnej wersji mechanizmu, opartej na większej ilości faktów doświadczalnych niż dotychczasowe propozycje.

Mechanizm reakcji SF_4 ze związkami karbonyłowymi powinien uwzględniać wnioski z niniejszej pracy (p. 5.3.6, str. 99, p. 5.4.4, str. 118, p. 5.5, str. 120, 126), z których najważniejszymi są:

1. reakcja SF_4 z kwasami karboksylowymi prowadzi do powstawania obok trójfluoroalkanów, eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, poprzez wspólny dla obu produktów związek pośredni,
2. podstawniki elektronoakceptorowe i sprzężenie działają dezaktywująco na grupy fluorokarbonylowe,
3. rola fluorowodoru w reakcji, polega na aktywacji czterofluorku siarki.

Rola fluorowodoru w reakcji była wyczerpująco dyskutowana w rozdziale 5.5, gdzie wykazałem, że polega ona na aktywacji SF₄, zgodnie z koncepcją Martin'a i Kagan'a. Potwierdzają to także wyniki badań spektralnych i konduktometrycznych roztworów SF₄ i kompleksów SF₄.MF_n (M = B, Sb, As, P; n = 3,5) w bezwodnym fluorowodorze (p.3.3, str.21-27). Dyskusyjne są natomiast dalsze stadia reakcji, gdzie zarówno Hasek i współautorzy jak i Martin i Kagan, postulują powstawanie produktu pośredniego - alkoksytrójfluorku siarki, R-O-SF₃. Wydaje się to mało prawdopodobne zarówno w świetle wyników Bauma (p.4.5, str.61,62) jak i niepowodzenia moich prób stwierdzenia obecności tych związków w mieszaninach reakcyjnych, metodą chromatografii gazowej.

Wobec powyższego proponuję następujący zmodyfikowany mechanizm reakcji SF₄ ze związkami karbonyłowymi:

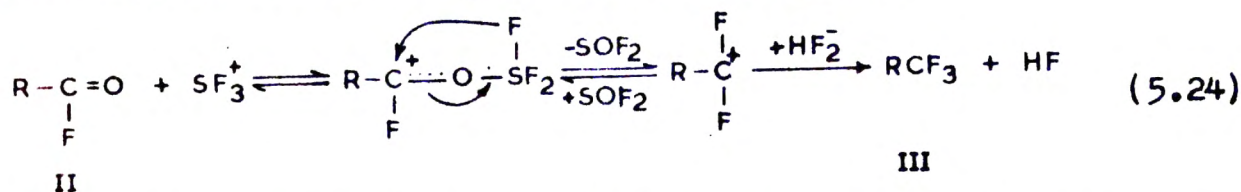


W mechanizmie tym pominąłem etap tworzenia i rozpadu alkoksytrójfluorku siarki, przyjmując że podstawienie atomu tlenu grupy karbonylowej atomami fluorku następuje poprzez wewnątrzcząsteczkowe przegrupowanie kationu >C⁺---O-SF₃ z eliminacją obojętnej cząsteczki SOF₂ i zobojętnienie kolejnego kationu F-C⁺, anionem HF₂⁻.

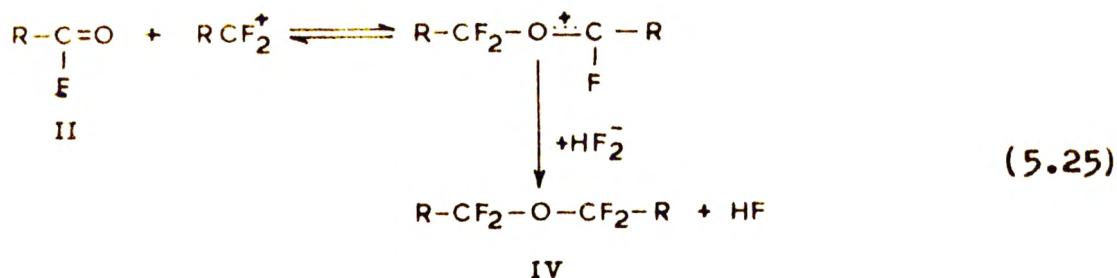
Proponowany mechanizm jest logicznie uzasadniony, gdyż należy oczekiwać, że przynajmniej jedno z wiązań S-F kationu >C⁺---O-SF₃, podobnie jak w cząsteczce SF₄ (p.3.2) jest silnie spolaryzowane, co sprzyja przegrupowaniu atomu fluoru do dodatnio naładowanego atomu węgla grupy karbonylowej. Mniej prawdopodobna natomiast jest reakcja tego, stabilizowanego mezoimerią kationu z solwatowanym, słabo nukle-

ofilowym anionem HF_2^- , prowadząca do alkoksytrójfluorku siarki (schemat 4.109, str. 64). Kation $\text{F}-\overset{\text{I}}{\text{C}}^+$ posiadający ładunek silnie skupiony na atomie węgla jest niewątpliwie bardziej reaktywny niż kation $\text{>C}^{\text{I}}-\text{O}-\text{SF}_3$ i zdolny jest do szybkiej reakcji z anionem HF_2^- z wytworzeniem produktu końcowego. Istnienie kationów $\text{F}-\overset{\text{I}}{\text{C}}^+$ i $-\text{CF}_2^+$ w silnie kwaśnych środowiskach zostało stwierdzone przez Olah'a^{176/} przy pomocy widm n.m.r., co stanowi przesłankę do przyjęcia ich powstawania w reakcji SF_4 ze związkami karbonylowymi w obecności fluorowodoru. Tak więc, siłą motoryczną postępu reakcji jest nieodwracalna, szybka reakcja zobojętnienia karbokationu $\text{F}-\overset{\text{I}}{\text{C}}^+$, natomiast stadium decydującym o szybkości całej reakcji w zależności od własności substratu, może być bądź tworzenie kationu $\text{>C}^{\text{I}}-\text{O}-\text{SF}_3$, bądź jego przegrupowanie do kationu $\text{F}-\overset{\text{I}}{\text{C}}^+$. Szybkość tworzenia kationu $\text{>C}^{\text{I}}-\text{O}-\text{SF}_3$ zależy od zasadowości atomu tlenu grupy karbonylowej i gdy zasadowość ta jest zredukowana wskutek obecności elektroakceptorowych podstawników, to stadium reakcji staje się najwolniejsze. W przypadku natomiast sprzężenia grupy karbonylowej z układami nienasyconymi, najwolniejszym stadium jest przegrupowanie kationu $\text{>C}^{\text{I}}-\text{O}-\text{SF}_3$, co będzie omówione niżej.

Stosownie do proponowanego wyżej ogólnego mechanizmu reakcji SF_4 ze związkami karbonylowymi, przemiana fluorków kwasowych w związki trójfluorometylowe przebiega następująco:



Występujący w powyższej reakcji kation RCF_2^+ należy uznać za wspólny produkt pośredni, postulowany uprzednio dla tej reakcji i dla reakcji prowadzącej do eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych (p. 5.2, schemat 5.3). Etery te powstają prawdopodobnie przez elektrofilową reakcję kationu RCF_2^+ z cząsteczką fluorku kwasowego, według schematu:



Podobny mechanizm proponowany był przez Freeman'a dla reakcji kationu α -dwufluoroamino-karboniowego z aldehydami, prowadzącej do powstawania α, α' -bis(dwufluoroamino)eterów, $\text{RCH}(\text{NF}_2)-\text{O}-\text{CH}(\text{NF}_2)\text{R}$ 177/.

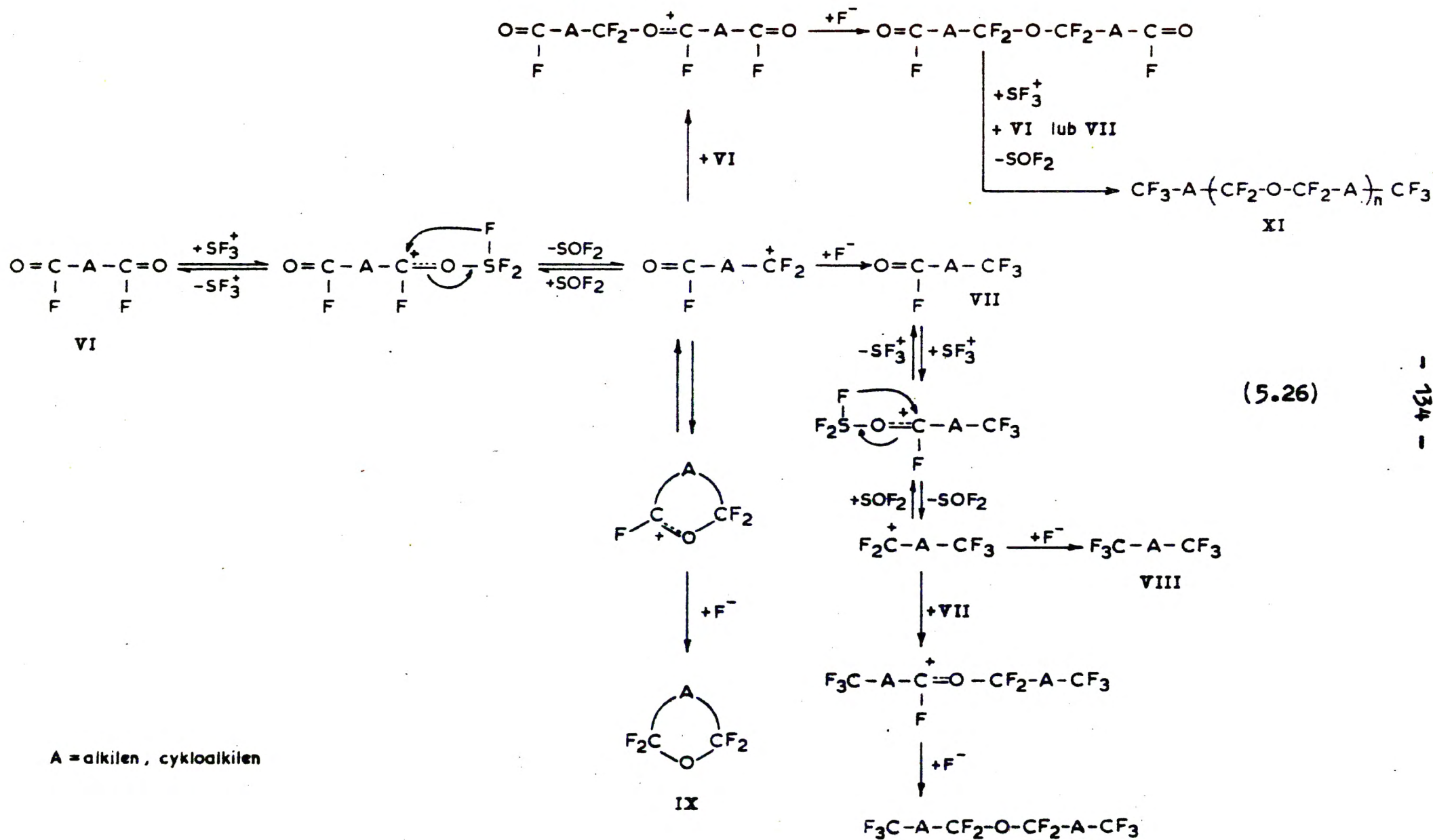
Także stwierdzone przeze mnie powstawanie mieszanego eteru $\text{CH}_2\text{ClCF}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{F}$ (obok innych produktów) z kwasu chlorooctowego, paraformaldehydu i SF_4 świadczy o reakcji kationu powstającego z jednego związku karbonylowego (np. paraformaldehydu) z drugim związkiem karbonylowym (np. fluorkiem acylowym)^{x/}.

Proponowany mechanizm (schemat 5.25) wyjaśnia fakt, że etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe powstają z mniejszą wydajnością niż odpowiednie trójfluoroalkany; reakcja kationu RCF_2^+ z obojętną cząsteczką RCOF jest wolniejsza niż konkurencyjna reakcja z anionem HF_2^- , a dalej anion ten reaguje wolniej ze stabilizowanym mezomerią kationem $\text{RCF}_2-\text{O}=\overset{+}{\text{C}}\text{FR}$ niż z kationem RCF_2^+ . Bardzo wysokie wydajności niektórych eterów cyklicznych należy zawdzięczać dogodnej budowie przestrzennej substratów, co zostało szczegółowo omówione w rozdziale 5.4.2.

Powstawanie produktów VIII, IX, X i XI w reakcji SF_4 z kwasami alkanodwukarboksylowymi ilustruje schemat 5.26 (str. 134).

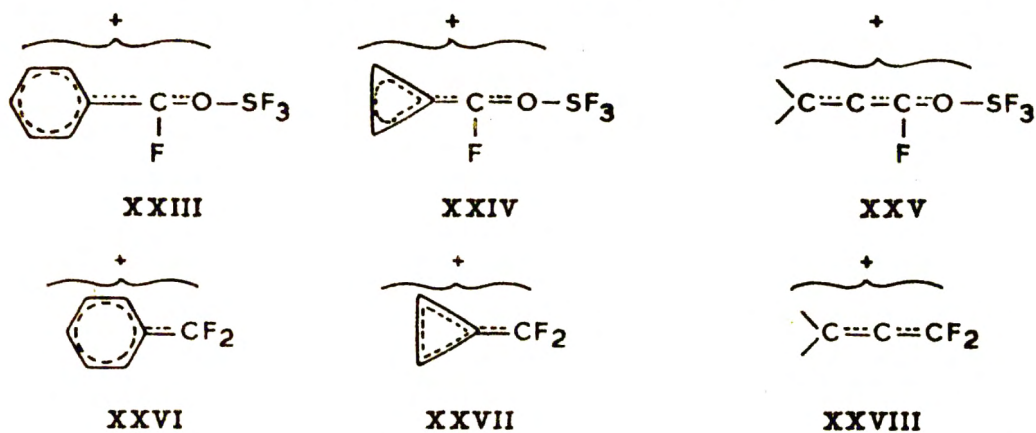
Koncepcja przebiegu reakcji poprzez kationy $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}(\text{F})-\text{O}-\text{SF}_3$ i RCF_2^+ pozwala podać dalsze wyjaśnienie niskiej reaktywności fluorku benzoilu i cyklopropanoilu a także innych związków posiadających

^{x/} praca nie zakończona, własności związku nie podano w tablicach.



A = alkilen , cykloalkilen

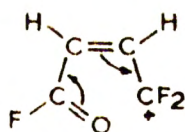
sprężone grupy karbonylowe, niezależnie od efektu wiązania fluorowodoru, omówionego w rozdziale 5.5 (str.127). Efekt mezomeryczny pierścienia aromatycznego, cyklopropanowego lub wiązania wielokrotnego, powiększając własności elektronodonorowe tlenu karbonylowego ułatwia wprowadzić reakcję z kationem SF_3^+ , lecz jednocześnie utrudnia dalsze etapy reakcji, stabilizując przejściowe kationy:



Podstawniki elektronoujemne zmniejszając efekt sprzężenia destabilizują omawiane kationy, co ułatwia przegrupowanie kationów XXIII, XXIV, XXV i zobojętnienie kationów XXVI, XXVII, XXVIII, według schematu 5.24.

Z energetycznego punktu widzenia, energia aktywacji reakcji układu sprzężonego, prowadzącej do stanu przejściowego lub produktów, w których sprzężenie zanika jest zawsze większa od energii aktywacji analogicznej reakcji układu niesprężonego o wielkość energii rezonansu. Dla reakcji układów o wysokiej energii rezonansu, energia aktywacji jest bardzo duża. Tłumaczy to, że reakcja SF_4 z grupami karbonyłowymi sprzężonymi wymaga stosunkowo wysokiej temperatury.

Proponowany mechanizm pozwala wytłumaczyć brak cyklicznego eteru w produktach reakcji SF_4 z kwasem maleinowym, pomimo, że eter ten jest trwały w warunkach reakcji (p. 5.4.2, str.110). Sprzężenie w kationie XXIX zmniejsza ładunek dodatni na atomie węgla, jednocześnie silnie zmniejszając gęstość elektronów na atomie tlenu grupy karbonylowej.



XXIX

W tej sytuacji dodatni ładunek na atomie węgla jest jeszcze dostateczny dla reakcji z jonem HF_2^- , prowadzącej do powstania grupy $-\text{CF}_3$, natomiast nie występuje cyklizacja z dezaktywowaną grupą karbonylową.

5.7. Własności fizyczne, widmowe i chemiczne otrzymanych związków oraz ich identyfikacja

Pomiary podstawowych własności fizycznych (temperatura wrzenia, gęstość, współczynnik załamania światła, refrakcja molowa), widm w podczerwieni, widm rezonansu magnetycznego jąder ^1H i ^{19}F oraz widm masowych zostały wykonane dla większości produktów reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi, oraz produktów pokrewnych, otrzymanych w toku niniejszej pracy. Uzyskane dane wraz z wynikami analiz elementarnych, posłużyły do identyfikacji tych produktów. Identyfikacja produktów niskowrzących (poniżej 20°C) oraz produktów, których nie udało się wyodrębnić z mieszaniny poreakcyjnej, dokonana została wyłącznie na podstawie analizy widm masowych. W celu pełniejszej identyfikacji liniowych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, oznaczono ich ciężary cząsteczkowe. Ciężarów cząsteczkowych nie oznaczono dla pozostałych związków, gdyż w widmach masowych tych związków, występują na ogół sygnały jonów molekularnych.

Budowę eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, liniowych i cyklicznych, udowodniłem także w drodze przemian chemicznych, przeprowadzając je w znany związek - sól dwuanilinową kwasu perfluorodwuglikolowego.

5.7.1. Właściwości fizyczne

Oznaczone właściwości fizyczne oraz wyniki analiz elementarnych otrzymanych związków trójfluorometylowych III i dwu(trójfluorometylowych) VIII, podane są w tabeli 5.12.

Jakkolwiek trójfluorometyloalkany, trójfluorometylocykloalkany, trójfluorometylobenzeny a także etery trójfluorometyloalkilowe, są znanymi grupami połączeń fluoroorganicznych, spośród 46-ciu związków zamieszczonych w tabeli 5.12, 34 zostało otrzymanych po raz pierwszy w drodze reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi. Właściwości fizyczne tych związków, wykazują zgodność z danymi cytowanymi w piśmiennictwie. Nie znalazłem danych literaturowych dla 8 związków, co pozwala przypuszczać, że nie były one dotychczas otrzymane.

Wszystkie otrzymane trójfluorometyloalkany, nawet o wysokim ciężarze cząsteczkowym i stosunkowo wysokiej temperaturze wrzenia, charakteryzują się dużą lotnością i muszą być przechowywane w szczelnie zamkniętych naczyniach.

Liniowe etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe IV i X, z wyjątkiem eterów perfluorowanych stanowią nową klasę związków fluoroorganicznych. Są to bezbarwne ciecze o delikatnym zapachu, dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, nie mieszają się natomiast z wodą. Etery zawierające w łańcuchu alkilowym atomy jodu, oraz niektóre polietery XI, w temperaturze pokojowej występują w postaci krystalicznej.

Właściwości fizyczne, wyniki pomiarów ciężarów cząsteczkowych i wyniki analiz elementarnych liniowych eterów IV i X oraz polietarów XI, podane są w tabeli 5.13. Temperatury wrzenia liniowych niepodstawionych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, oraz eterów zawierających atomy fluoru, także na dalszych pozycjach różnią się nieznacznie od temperatur wrzenia ich niefluorowanych analogów^{178/}. Wyjątek stanowią etery etylowe $(CH_3CF_2)_2O$ i $(CH_2FCF_2)_2O$, których tem-

peratury wrzenia wyższe są od temperatury wrzenia eteru dwuetylowego, odpowiednio o 15° i $57,5^{\circ}\text{C}$. Efekt ten nie jest spowodowany wyższym ciężarem cząsteczkowym, gdyż całkowicie fluorowany eter $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{O}$, wrze w temperaturze $+1^{\circ}$ ^{179/}, pozwala natomiast przypuszczać, że częściowo fluorowane etery etylowe są w pewnym stopniu zasocjowane, podobnie jak częściowo fluorowane metany ^{180/}. Temperatury wrzenia eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoro-chloroalkilowych, wykazują obniżenie w stosunku do temperatury wrzenia ich odpowiedników, posiadających na węglu α i α' , atomy wodoru ^{181/} - różnica ta dla szeregu eterów etylowych wynosi ok. 50° , a dla szeregu eterów propylowych około 25°C . Gęstości eterów fluorowanych są wyższe od gęstości normalnych eterów alkilowych. Etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe, zawierające do 6-ciu atomów węgla w łańcuchu, są cięższe od wody.

Własności fizyczne cyklicznych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych IX, zbliżone są do własności eterów liniowych. Własności te wraz z wynikami analiz elementarnych podane są w tabeli 5.14. Temperatury wrzenia cyklicznych eterów IX, są pośrednie pomiędzy temperaturami wrzenia odpowiednich dwu(trójfluorometylo)alkanów VIII a eterów liniowych X, powstających z tych samych kwasów dwukarboxylowych.

Cykliczne etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe i -alkenylowe, otrzymane w wyniku przeprowadzonych syntez, podobnie jak etery liniowe, są nowymi związkami. Wyjątek stanowi 2,2,6,6-czterofluorodioksan (tabl. 5.14, poz. 93), otrzymany wcześniej przez Haska ^{17/} tym samym sposobem, oraz 2,2,5,5-czterofluoro-dwuhydrofuran (tabl. 5.14, poz. 86), otrzymany przez fluorowanie tetrahydrofuranu, fluorkiem kobaltowo-potasowym ^{182/}. Jakkolwiek Hasek ^{17/} otrzymał także cykliczne etery (tabl. 5.14, poz. 90) w reakcji SF_4 z kwasem trójkarbonylowym, nie określił ich rzeczywistej budowy.

Refrakcje molowe wszystkich otrzymanych związków III, IV, VIII, IX, X, uzyskane z pomiarów gęstości i współczynnika załamania światła, wykazują zgodność z odpowiednimi wartościami obliczonymi z udziałów refrakcji atomowych^{x/} i refrakcji wiązań, co jest jednym z dowodów ich budowy.

5.7.2. Widma w podczerwieni (i.r.)

Widma w podczerwieni trójfluoroalkanów III i VIII oraz eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych IV, IX, X są mało charakterystyczne i nie były stosowane do identyfikacji tych produktów. Związki te absorbują w obszarze $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ i $1000-1400\text{ cm}^{-1}$, charakterystycznym dla drgań walencyjnych i deformacyjnych wiązań C-H węglowodorów alifatycznych. Drgania walencyjne wiązań C-F oraz C-O-C, występujące w zakresie $1100-1350\text{ cm}^{-1}$ ^{137,184a/}, są trudne do odróżnienia.

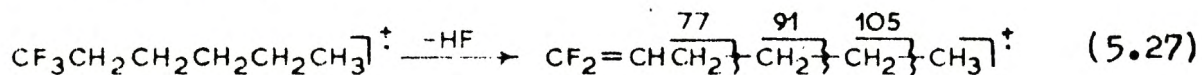
5.7.3. Widma masowe (m.s.)

Dane z widm masowych trójfluoroalkanów III i VIII, eterów liniowych IV i X oraz eterów cyklicznych IX, zestawiono w tablicach 5.15, 5.16 i 5.17.

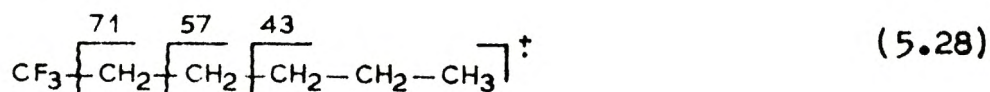
Widma masowe 1,1,1-trójfluoroalkanów nie zawierających elektroujemnych podstawników na dalszych atomach węgla, wykazują bardzo słabe sygnały jonów molekularnych (intensywność względna $< 1 + 4\%$). Fragmentacja 1,1,1-trójfluoroetanu i 1,1,1-trójfluoropropanu prowadzi głównie do powstawania jonów CF_3^+ oraz jonów $\text{M}^+ - \text{F}$. Dla trójfluoroalkanów o dłuższych łańcuchach alifatycznych ($\text{C}_4 - \text{C}_9$) obserwuje się dwa kierunki fragmentacji:

^{x/} Wartość refrakcji atomowej fluoru przyjęto równą $1,230^{183/}$.

- eliminacja cząsteczki HF i dalszy rozpad allilowy utworzonego alkenu, na przykład:



- rozpad typowy dla węglowodorów alifatycznych prowadzący do serii jonów $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^+$, na przykład:



Udział rozpadu węglowodorowego wzrasta ze wzrostem długości łańcucha i począwszy od 1,1,1-trójfluoropentanu, stanowi główny kierunek degradacji. Rozpad allilowy charakterystyczny jest także dla bis(trójfluorometyloalkanów).

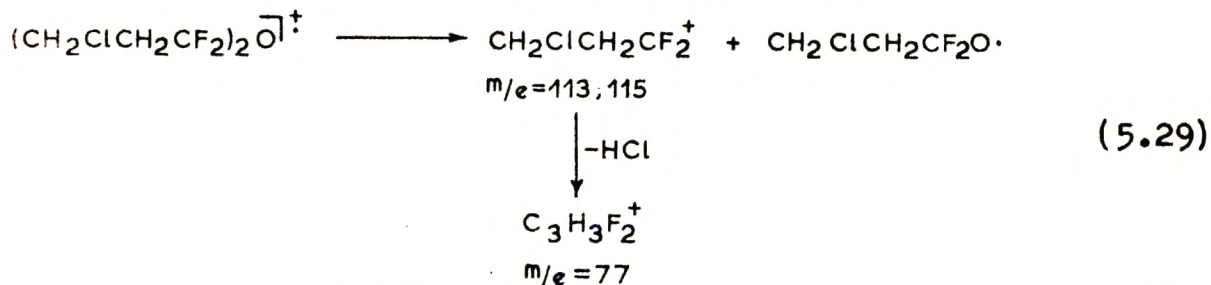
Widma masowe 2- i 3-halogenopodstawionych 1,1,1-trójfluorometyloalkanów charakteryzują się intensywnymi sygnałami jonów molekularnych oraz jonów powstających przez oderwanie chlorowca lub cząsteczki HF od jonu molekularnego. W widmach 1,1,1-trójfluoro-halogenopropanów intensywne są także sygnały jonów $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$ o m/e 77.

Fragmentacja trójfluorometylo-cykloalkanów przebiega poprzez rozerwanie wiązania C-C pomiędzy grupą CF_3 a pierścieniem. W wyniku tego rozpadu powstają jony, z lokalizacją ładunku dodatniego zarówno w pierścieniu (jony M^+-CF_3) jak i na grupie trójfluorometylowej (jon CF_3^+).

Jony CF_3^+ występują w widmach wszystkich związków posiadających grupy trójfluorometylowe.

Widma masowe liniowych eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych na ogół nie zawierają sygnałów jonów molekularnych lub są one bardzo słabe. Wyjątek stanowi eter bis(1,1-dwufluoro-2-jodoetylowy) w widmie, którego występuje dość intensywny jon M^+ oraz M^+-J (tabl.5.16, poz.51). Charakterystycznym dla liniowych eterów IV i X jest heterolityczny rozpad wiązania węgiel-tlen z lokalizacją ładunku na reszcie alkilowej, której dalsza fragmentacja następuje w spo-

sób analogiczny jak dla odpowiednich trójfluoroalkanów. Sygnały jonów $\text{CH}_2\text{XCF}_2^+$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{CF}_3$) stanowią główne piki w widmach odpowiednich eterów, natomiast w widmach eterów 2- i 3-halogenopropylowych, główny pik daje jon m/e 77, powstający w wyniku eliminacji cząsteczki HCl lub HBr , jak na poniższym przykładzie:



Sygnały m/e 77 o średniej intensywności występują także w widmach niepodstawionych eterów o dłuższych łańcuchach ($\text{C}_4 - \text{C}_6$); powstają one prawdopodobnie w wyniku rozpadów złożonych.

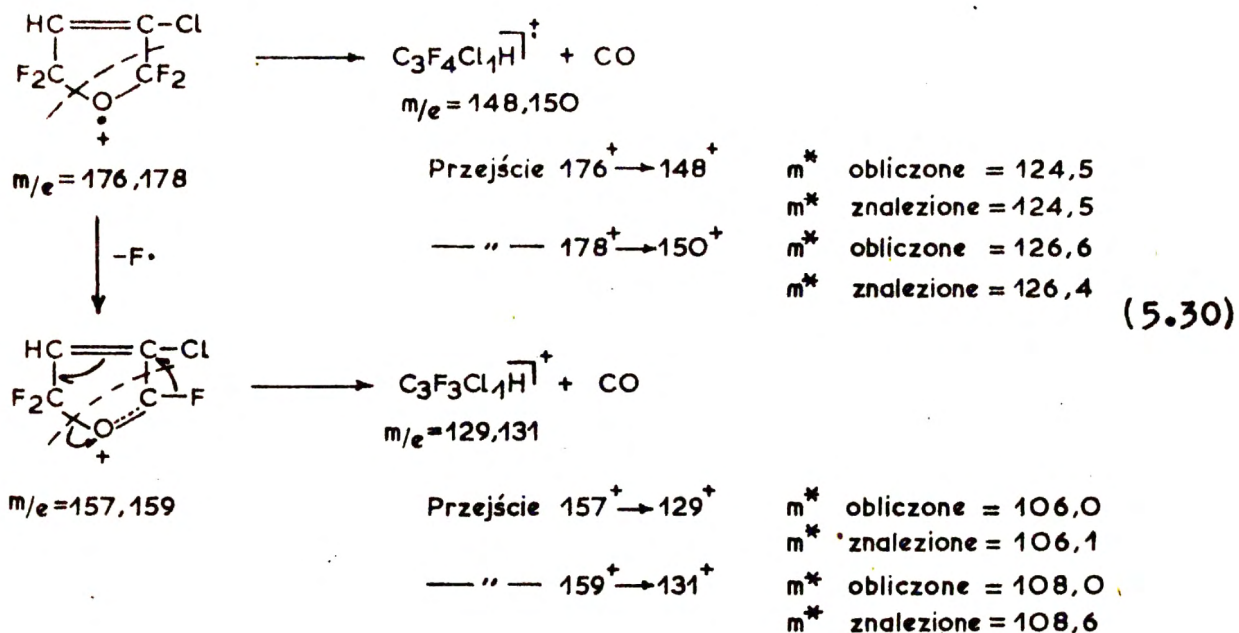
Dla eterów IV o długich łańcuchach alifatycznych charakterystyczna jest także fragmentacja węglowodorowa. W widmach niepodstawionych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych intensywne są także sygnały jonów powstających przez eliminację cząsteczki HF z jonu RCF_2^+ .

Charakterystyczny dla normalnych eterów alkilowych rozpad prowadzący do powstawania jonów oksoniowych^{184b/} jest nieuprzywilejowany dla eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych i występuje tylko w nielicznych przypadkach (tabl. 5.16, poz. 49).

Widma masowe cyklicznych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych IX, zawierają sygnały jonów molekularnych - bardzo słabe dla eterów nasyconych oraz o średniej intensywności dla eterów nienasyconych. Widma 3,4- i 3,3-dwuhalogenopodstawionych eterów pięciocłonowych, wskutek łatwości z jaką związki te odszczepiają cząsteczkę HCl lub HBr , są praktycznie identyczne z widmami eterów 3,4-nienasyconych z jednym atomem chlorowca.

Charakterystyczny rozpad eterów cyklicznych polega na eliminacji cząsteczki CO , bądź bezpośrednio z jonu molekularnego z przegr-

powaniem dwóch atomów fluoru, bądź z jonu utworzonego przez uprzednią eliminację jednego atomu fluoru, jak na przykładzie:



Przebieg fragmentacji jest potwierdzony obecnością odpowiednich jonów metastabilnych.

W widmach cyklicznych eterów IX występują także sygnały jonów $M^+ - 66$, jednak brak jest dowodów czy jony te powstają w wyniku bezpośredniej eliminacji cząsteczki COF_2 , czy poprzez kolejną eliminację $F\cdot$, CO i F . Główne piki w widmach cyklicznych eterów pięcioczłonowych stanowią jony $C_3H_3F_2^+$ i $C_3F_2H^+$ o m/e 77 i 75, natomiast w widmach eterów sześcioczłonowych, najwyższą intensywność posiada jon $C_2F_2H_2^+$ (m/e 64) lub w przypadku związku nr 92 (tabl. 5.17), jon $C_2H_3Cl^+$ (m/e 62,64).

Widma cyklicznych eterów IX zawierają na ogół sygnały jonu CF_3^+ o małej lub średniej intensywności, co świadczy o występowaniu procesów przegrupowania.

W widmach masowych chlorowanych i bromowanych związków III, IV, VIII, IX i X występują sygnały izotopowe o odpowiednich intensywnościach.

5.2.4. Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (n.m.r.)

Dane widmowe rezonansu magnetycznego jąder ^1H i ^{19}F , dotyczące trójfluoroalkanów III i VIII i eterów czterofluoroalkilowych, liniowych IV i X oraz cyklicznych IX, zebrano w tablicach 5.18, 5.19 i 5.20.

Widma trójfluoroalkanów potwierdzają budowę tych związków, gdyż w przeważającej ilości przypadków występują typowe sygnały, z których odczytano bezpośrednio przesunięcia chemiczne δ i \varnothing oraz stałe sprzężenia J . W niektórych przypadkach (tabl. 5.18, związki 17, 18 i 36) parametry spektralne dla jąder wodoru obliczono traktując je jako układ spinowy ABX rozszczepiony dodatkowo przez jądra fluoru grupy trójfluorometylowej.

Fakt, że obserwowane widma 1,1,1-trójfluoroetanów (związki 3, 4, 5, 7, 9, 10) i 1,1,1-trójfluoropropanów (związki 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18) są widmami pierwszego rzędu, świadczy że związki te w temperaturze pokojowej posiadają wolny obrót wokół wiązań C-C. W przeciwnym razie obserwowano by znacznie bardziej skomplikowane widma, pochodzące od układów spinowych z nierównocennymi magnetycznie jądrami H i F, bądź z nałożenia widm różnych konformerów^{185/}.

Obserwowane przesunięcia chemiczne δ i \varnothing oraz wielkości stałych sprzężenia J , nie odbiegają od wartości cytowanych w piśmiennictwie, jak na przykład dla związków 3 i 4^{186/} oraz 34 i 42^{187/} (tabl. 5.18).

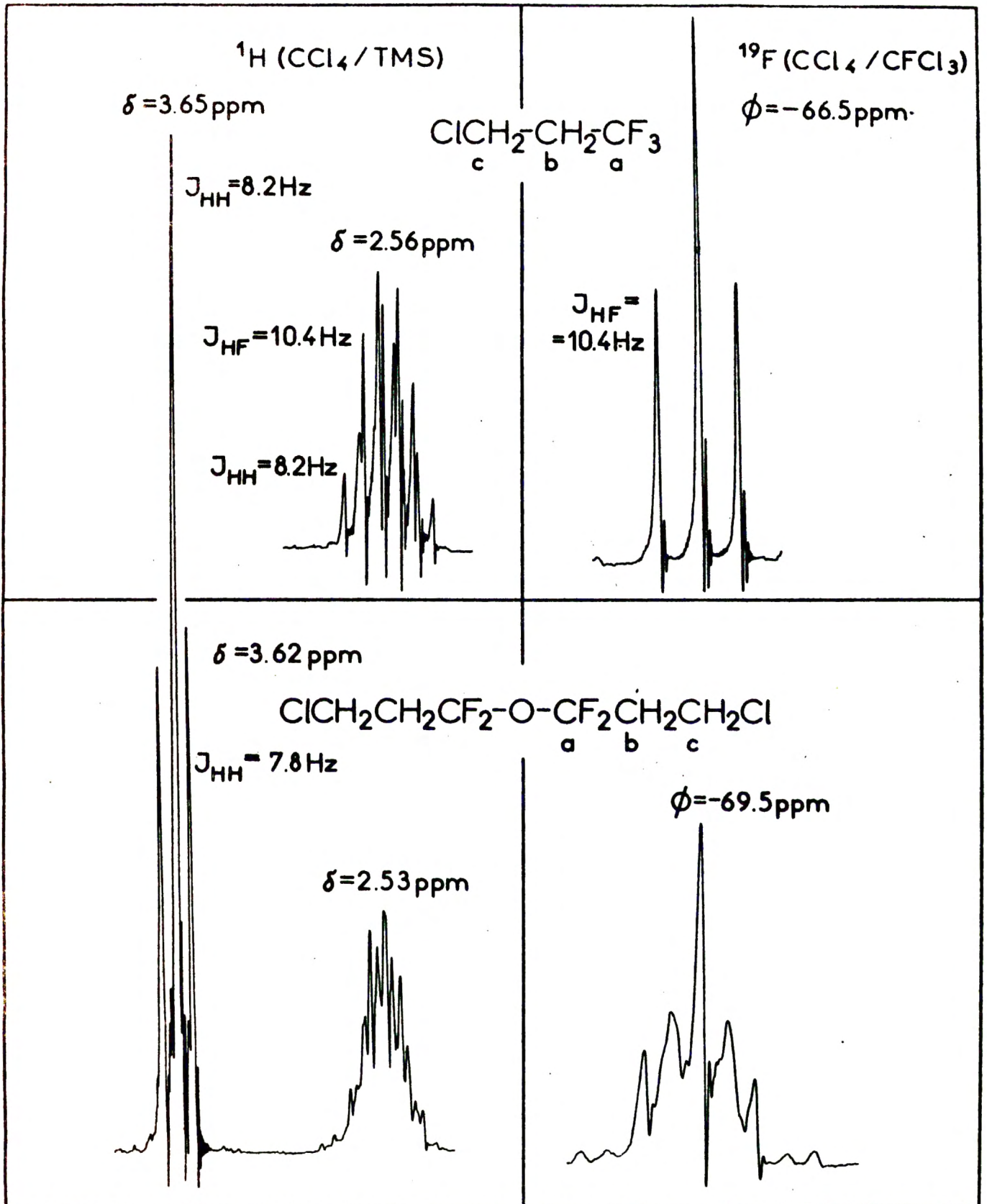
Duża ilość zbadanych przykładów potwierdza zaobserwowane przez Elleman'a^{188/} zależności przesunięć chemicznych grupy trójfluorometylowej $\varnothing_{\text{CF}_3}$ i stałych sprzężenia $^1,^3J_{\text{HF}}$ od elektroujemności podstawników wicynalnych w 1,1,1-trójfluoroetanach i 1,1,1-trójfluoropropanach. Przesunięcie chemiczne fluoru w grupie CF_3CHX rośnie ze wzrostem elektroujemności podstawnika X, odwrotnie niż przesunięcie che-

miczne wodoru, natomiast wicynalna stała sprzężenia ${}^{1,3}J_{HF}$ maleje ze wzrostem elektroujemności podstawnika.

Widma n.m.r. eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych są znacznie trudniejsze do interpretacji niż widma trójfluoroalkanów. Najprostsze estery etylowe (tabl. 5.19, związki 49, 50, 51) przy wolnym obrocie wokół wiązań C-C i C-O powinny posiadać dwa sygnały tripletowe (system spinowy A_2X_2), jeden dla wodoru i drugi dla fluoru. W rzeczywistości obserwuje się dwa symetryczne sygnały multipletowe. Ponieważ dla sygnału grupy CF_2 nie obserwuje się geminalnej stałej sprzężenia ${}^{1,2}J_{FF}$, należy przyjąć, że omawiany układ jąder stanowi system spinowy $(AA'XX')_2$. Stała sprzężenia ${}^{1,2}J_{FF}$ nie przejawia się w widmach eterów liniowych nawet w przypadku jeśli węgiel w pozycji 2 jest asymetryczny. Dla eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoropropylowych i eterów o dłuższych łańcuchach, sygnały jąder na węglu 1 i 2 są złożone, podobnie jak w widmach eterów etylowych, natomiast sygnały jąder na dalszych atomach węgla mają strukturę prostą (Rysunek 5.10).

Obserwowane przesunięcia chemiczne jąder fluoru w grupach CF_2-O-CF_2 są bardzo bliskie przesunięciom w grupach CF_3 odpowiednich trójfluoroalkanów, co świadczy że grupa $-O-CF_2$ ma zbliżone własności elektronowe (elektroujemność) do własności atomów fluoru^{189/}. Analogicznie, przesunięcia chemiczne jąder wodoru są praktycznie takie same w trójfluoroalkanach jak i eterach $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych.

Nie podejmowałem prób pełnej analizy widm n.m.r. układów $-CH_2CF_2-O-CF_2CH_2-$, ze względu na ich złożony charakter (widma zależne są od temperatury i rodzaju rozpuszczalnika). Próbowałem natomiast ustalić czy w widmach tych przejawia się stała sprzężenia ${}^{1,4}J_{FF}$, to jest sprzężenia jąder fluoru poprzez wiązanie eterowe. Dla szeregu związków (tabl. 5.19, związki 52, 66, 70, 71) obserwuje się sygnały jąder F bardziej złożone niż przewidywane dla układów $>CHCF_2-O-$,



Rysunek 5.10. Widmo n.m.r. 1,1,1-trójfluoro-3-chloropropanu i eteru bis(1,1-dwufluoro-3-chloropropylowego)

co może świadczyć o istnieniu takiego sprzężenia. Niestety wobec prawdopodobieństwa niejednorodności konformacyjnej badanych związków oraz braku możliwości wykonania doświadczeń nad podwójnym rezonansem H - F, problemu tego nie udało się rozstrzygnąć.

Widma n.m.r. symetrycznych, cyklicznych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych nie różnią się od widm podobnych eterów liniowych (np. związki 49 i 82, tabl. 5.19 i 5.20). W przypadku natomiast cyklicznych eterów niesymetrycznie podstawionych (tabl. 5.20, związki 83, 84, 89, 90), jądra fluoru grupy CF_2 sąsiadującej z asymetrycznym atomem węgla, dają widmo typu AB. Tym niemniej każda z linii kwartetu AB posiada strukturę multipletową, typową dla eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych.

Zbadane widma n.m.r. pozwoliły rozstrzygnąć niektóre problemy strukturalne. I tak w widmach związków 55, 57, 60, 61 i 84 (tabl. 5.18, 5.19) występują po dwa sygnały jąder ^{19}F , co świadczy o występowaniu diastereoizomerów. Przypuszczenie to potwierdziłem otrzymując optycznie czynny eter bis(1,1-dwufluoro-2-chloropropylowy) z kwasu D(+)-2-chloropropionowego. Z porównania widm tego związku i eteru będącego mieszaniną izomerów stwierdziłem, że sygnał ^{19}F , występujący przy niższym polu odpowiada izomerom: optycznie czynnemu i racemicznemu a sygnał przy wyższym polu pochodzi od izomeru mezo.

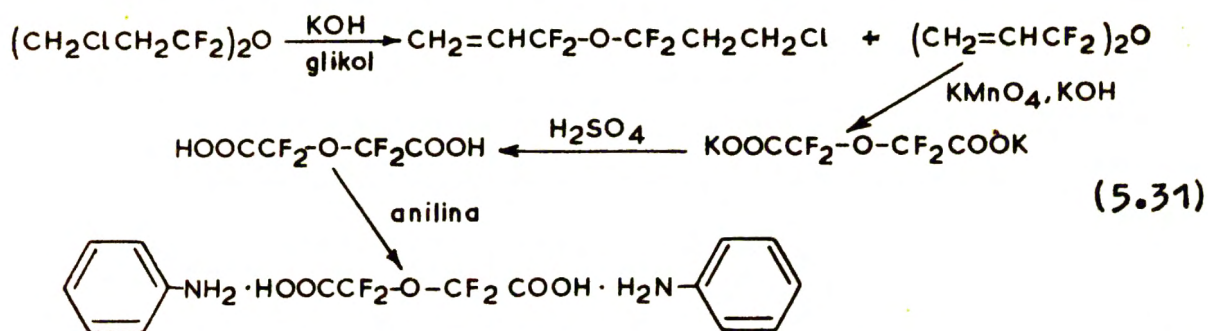
Stwierdziłem także, że związek 90 (tabl. 5.20) dla którego Hasek proponował budowę 4-trójfluorometylo-2,2,6,6-czterofluoro-tetrahydropirany (p. 4.3, str. 53) jest w rzeczywistości mieszaniną tych związków 90B i 90A w stosunku 1 do 4.

5.7.5. Własności chemiczne. Dowody budowy eterowej związków IV i IX

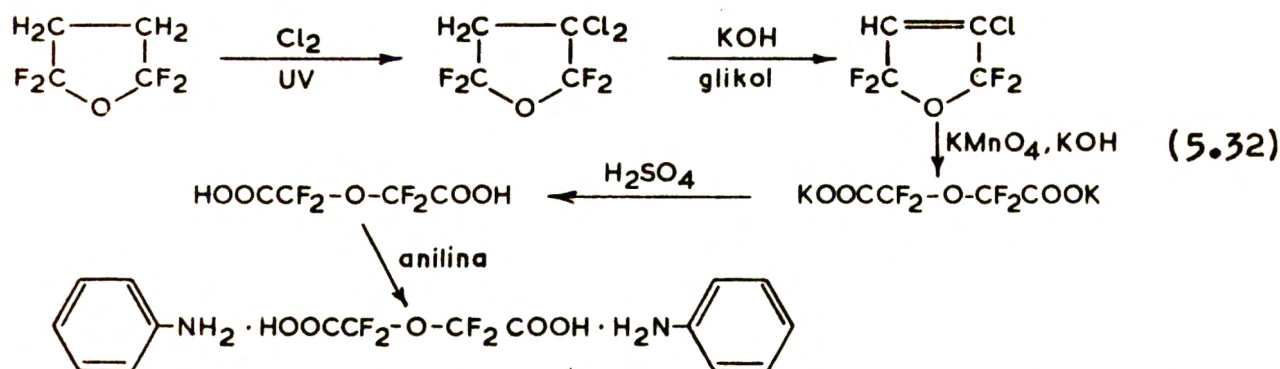
Własności chemiczne otrzymanych produktów nie były badane, z wyjątkiem rozpadu eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych pod wpływem bezwodnego fluorowodoru (p. 5.4.3) oraz reakcji niezbędnych dla

potwierdzenia ich budowy.

Budowę liniowych eterów IV udowodniłem na przykładzie eteru bis(1,1-dwufluoro-3-chloropropylowego), który pod działaniem wodorotlenku potasowego w roztworze glikolu etylenowego, odszczepia chlorowódor, dając etery nienasycone, z jednym oraz dwoma wiązaniami podwójnymi. Ten ostatni, utleniany nadmanganianem potasowym w alkalicznym środowisku, przechodzi w kwas perfluorodwuglikolowy (sól potasowa), który zidentyfikowałem w postaci soli dwuanilinowej, o znanych własnościach^{182/}.



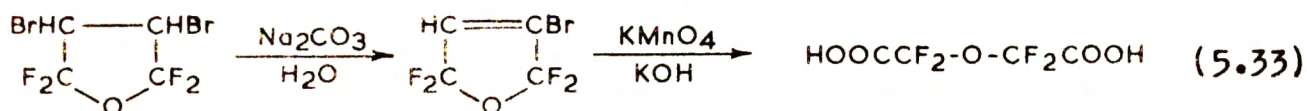
W analogiczny sposób udowodniłem budowę cyklicznych eterów IX, na przykładzie 2,2,5,5-czterofluoro-tetrahydrofuranu:



W reakcji fotochemicznego chlorowania 2,2,5,5-czterofluoro-tetrahydrofuranu, otrzymałem 3,3-dwuchloropochodną, którą zidentyfikowałem na podstawie widm n.m.r. (tabl. 5.20, związek 85). Wymianie na chlor ulegają kolejno atomy wodoru jednej grupy metylenowej; druga grupa metylenowa, w stosowanych warunkach nie ulegała chlorowaniu, nawet po wielogodzinnym naświetlaniu.

Odrywanie cząsteczki halogenowodoru od cyklicznych eterów pięciocłonowych przebiega z łatwością, szczególnie gdy chlorowce znaj-

dują się na węglach 3 i 4. Świadczy o tym fakt, że po przemyciu produktów reakcji SF₄ z kwasem 2,3-dwubromobursztynowym, wodnym roztworem Na₂CO₃, zamiast spodziewanego 2,2,5,5-czterofluoro-3,4-dwubromotetrahydrofuranu, otrzymałem wyłącznie produkt nienasycony, 2,2,5,5-czterofluoro-2,5-dwuhydro-3-bromofuran. Eter ten utleniany nadmanganianem potasowym, także dawał kwas perfluorodwuglikolowy.



Skład produktów otrzymanych w reakcji SF₄ z kwasem 2,3-dwubromo-, oraz 2,3-dwuchlorobursztynowym, świadczy że 1,1,1,4,4,4-sześciofluoro-2,3-dwuhalogenobutany wykazują skłonność do odszczepiania zarówno HBr i HCl jak i HF. W mieszaninie poreakcyjnej oprócz wyżej wymienionych produktów, zidentyfikowałem przy pomocy spektrometrii masowej niewielkie ilości związków: CF₃CH=CBrCF₃, CF₃CHBrCBr=CF₂ i CF₃CHClCCl=CF₂ (tabl. 5.15).

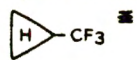
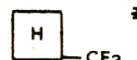
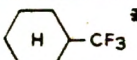
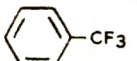
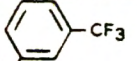
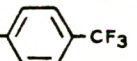
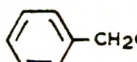
Etery α, α, α', α'-czterofluoroalkilowe są związkami o wysokiej odporności termicznej, gdyż nawet wysokowrzące etery (200°C), o ile nie zawierają kwaśnych zanieczyszczeń, destylują bez rozkładu pod ciśnieniem atmosferycznym.

Należy zwrócić uwagę na silne własności toksyczne produktów powstających w reakcji SF₄ z kwasem trójkarballilowym (tabl. 14, poz.90), - wdychanie par tych związków w ciągu zaledwie kilku sekund powoduje natychmiastową utratę przytomności.

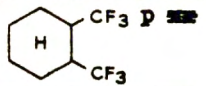
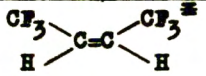
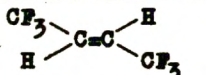
Tablica 5.12. Własności fizyczne i analizy elementarne związków trójfluorometylowych III i VIII

Nr związku	W z ó r	Ciężar cząsteczkowy ^a	Temp. wrzenia ^b °C	n ²⁰	d ₄ ²⁰	Refrakcja molowa		Analizy elementarne, %							
						obliczono	znaleziono	Obliczono				Znaleziono			
								C	H	F	X ^c	C	H	F	X ^c
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
T r ó j f l u o r o m e t y l o a l k a n y															
1	CF ₃ CH ₃	84,04	nie oznaczono		-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego								
2	CF ₃ CH ₂ F	102,04	nie oznaczono		-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego								
3	CF ₃ CH ₂ Cl [≠]	118,49	+6,0 ^d	nie oznaczono		-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego							
4	CF ₃ CH ₂ Br [≠]	162,95	26,0 ^d	1,3422 ^{d,e}	1,7897 ^{d,e}	19,591	19,198	14,74	1,24	34,98	49,04	nie oznaczono		34,89	-
5	CF ₃ CH ₂ J [≠]	209,95	55,0 ^d	1,4043 ^d	2,1499 ^d	24,626	23,896	11,44	0,96	27,15	60,45	nie oznaczono		27,10	59,84
6	CF ₃ CHF ₂ [≠]	120,03	nie oznaczono		-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego								
7	CF ₃ CHCl ₂ [≠]	152,94	27,0 ^f	1,3392 ^{f,e}	1,4885 ^{f,e}	21,560	21,491	15,71	0,66	37,27	46,37	nie oznaczono		37,29	46,05
8	CF ₃ CCl ₃ [≠]	187,39	46,0 ^d	1,3624	1,5728	26,427	26,452	12,81	-	30,42	56,76	nie oznacz.	-	30,72	56,40
9	CF ₃ CH ₂ -O-CH ₃ [≠]	114,07	32,0 ^d	<1,3 ^{d,e}	1,1576 ^{d,e}	-	-	31,59	4,42	49,97	-	nie oznaczono		49,95	-
10	CF ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃ [≠]	128,10	50,0 ^d	1,3131 ^d	1,0962 ^d	22,705	22,724	37,50	5,51	44,50	-	37,40	4,90	44,42	-
11	CF ₃ CH ₂ CH ₃	98,07	-12+-13 ^d	nie oznaczono		-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego							
12	CF ₃ CHClCH ₃ [≠]	132,52	30,0 ^d	1,3237 ^{d,e}	1,2454 ^e	21,311	21,331	27,19	3,04	43,01	26,76	nie oznaczono		43,02	26,83
13	CF ₃ CH ₂ CH ₂ Cl [≠]	135,52	46,0 ^d	1,3368 ^{d,e}	1,2959 ^{d,e}	21,311	21,252	27,19	3,04	43,01	26,76	27,85	3,03	43,51	26,56
14	CF ₃ CHBrCH ₃ [≠]	176,98	48,5 ^d	1,3562	1,6275 ^d	24,209	23,771	20,36	2,28	32,21	45,16	nie oznaczono		32,35	44,86
15	CF ₃ CH ₂ CH ₂ Br [≠]	176,98	63,5 ^d	1,3700 ^d	1,6688 ^d	24,209	23,987	20,36	2,28	32,21	45,16	20,00	2,04	32,42	44,91
16	CF ₃ CH ₂ CH ₂ J [≠]	223,97	88,5 ^d	1,4227 ^d	1,9667	29,244	28,981	16,09	1,80	25,45	56,66	nie oznaczono		25,47	56,76
17	CF ₃ CHBrCH ₂ Br [≠]	255,87	116,0 ^d	1,4347 ^d	2,1206 ^d	31,974	31,468	14,08	1,18	22,28	62,46	14,02	1,15	21,59	62,62
18	CF ₃ CHClCH ₂ Cl [≠]	166,98	77,0 ^d	1,3704 ^d	1,4595	26,178	25,925	21,58	1,81	34,14	42,47	21,46	1,94	34,28	42,53
19	CF ₃ CCl ₂ CH ₃ [≠]	166,98	50,0 ^d	1,3521 ^d	1,3882 ^d	26,178	26,022	21,58	1,81	34,14	42,47	20,96	1,83	34,15	42,93

Tablica 5.12. dalszy ciąg

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
20	<chem>CF3CH2CH2CH3</chem> ^z	112,10	17,0 ^d	nie oznaczono		-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego							
21	<chem>CF3CH2CH2CH2Cl</chem> ^z	146,54	86,0 ^d	1,3552 ^d	1,2384 ^d	25,929	25,803	32,78	4,13	38,89	24,19	32,70	4,15	38,93	24,29
22	<chem>CF3CH(CH3)2</chem>	112,10	12,0 ^{gh}	nie oznaczono		-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego							
23	<chem>CF3(CH2)3CH3</chem> ^z	126,12	47,5 ^d	1,3153	0,9701	25,680	25,445	47,61	7,19	45,19	-	nie oznaczono		45,13	-
24	<chem>CF3C(CH3)3</chem> ^z	126,12	32+34	1,3184	0,9905	25,680	25,144	47,61	7,19	45,19	-	nie oznaczono		45,09	-
25	<chem>CF3(CH2)4CH3</chem> ^z	140,15	73,5	1,3408	0,9608	30,298	30,640	51,42	7,91	40,67	-	51,13	7,21	40,67	-
26	<chem>CF3(CH2)7CH3</chem> ^z	182,23	147,0	1,3718	0,9357	44,152	44,241	59,32	9,40	31,28	-	58,94	9,32	31,25	-
Trójfluorometylo-cykloalkany i Trójfluorometylo-benzeny															
27		110,08	27,0 ⁱ	1,3110 ^o	1,1098 ^o	18,862	19,170	Identyfikacja na podstawie widma masowego							
28		124,11	49,0	1,3399 ^o	1,0961 ^o	23,480	23,717	48,39	5,68	45,93	-	nie oznaczono		45,83	-
29		152,16	106,5 ^k	1,3768 ^k	1,0778 ^k	32,716	32,456	55,25	7,29	37,46	-	55,48	7,10	37,12	-
30		146,11	102,0 ^{l,m}	1,4191 ^{l,m}	1,1854	31,315	31,133	57,54	3,45	39,00	-	57,60	3,25	38,90	-
31		180,56	136,0 ^l	1,4483 ^l	1,3395	36,182	36,106	46,56	2,23	31,59	19,64	46,70	2,26	31,58	19,64
32		225,02	156,5 ^m	1,4798 ^m	1,6347	39,080	39,089	37,36	1,79	25,33	35,51	37,00	1,48	25,01	35,53
33		160,14	131,0 ⁿ	1,4365	1,1681	35,933	35,880	60,00	4,41	35,59	-	60,20	4,54	35,58	-
Dwu(trójfluorometylo)-alkany i Dwu(trójfluorometylo)alkeny															
34	<chem>CF3CH2CF3</chem>	152,05	-0,5 ^d	nie oznaczono		-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego							
35	<chem>CF3CH=CHCF3</chem>	166,07	24,5 ^d	<1,3 ^{d,e}	1,3411 ^{d,e}	-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego							
36	<chem>CF3CHClCH2CF3</chem> ^z	200,52	52+54 ^d	1,3034 ^d	1,4606	26,319	25,939	23,96	1,51	56,85	17,68	23,93	1,46	56,83	17,74
37	<chem>CF3CHClCHClCF3</chem> ^z	234,97	82,0 ^d	1,3428	1,5899	31,186	31,209	20,45	0,86	48,52	30,18	20,25	1,00	48,47	30,09

Tablica 5.12. dalszy ciąg

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
38	$\text{CF}_3\text{CHBr-CHBrCF}_3^{\text{III}}$	323,89	118,0 ^d	1,3932	nie ozna- czono	-	-	14,82	0,62	35,20	49,35	15,22	1,04	36,11	49,07
39	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{CF}_3^{\text{III}}$	180,10	71,5	~ 1,29	1,2748	26,070	25,210	33,34	3,36	63,30	-	33,46	3,44	63,27	-
40	$\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3^{\text{III}}$	214,55	88,0	1,3277	1,4187	30,937	30,657	27,99	2,35	53,14	16,53	29,70	2,68	53,07	17,22
41	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CF}_3$	182,07	66,0 ^o	< 1,3	1,4053	-	-	26,39	2,21	62,61	-	nie oznaczono		62,45	-
42	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_4\text{CF}_3$	194,12	102,0 ^l	1,3123 ^l	1,2473	30,688	30,195	37,12	4,15	58,73	-	37,36	4,09	58,72	-
43	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{-CHCH}_2\text{CF}_3^{\text{III}}$ CF_3	248,10	82,0	< 1,3	nie ozna- czono	-	-	29,04	2,03	68,92	-	28,72	2,00	68,83	-
44		220,16	nie oznaczono			-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego							
45		164,06	38,0 ^r	< 1,3	1,3806	-	-	29,28	1,23	69,49	-	nie oznaczono		69,53	-
46		164,06	ok.6,0 ^d	nie oznaczono		-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego							

≡/ Związek otrzymany po raz pierwszy przy pomocy SF_6

≡≡/ Nowy związek; brak danych w piśmiennictwie.

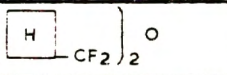
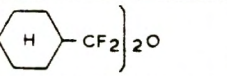
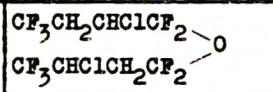
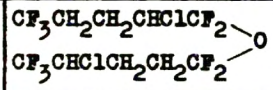
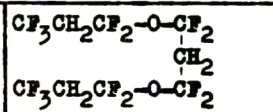
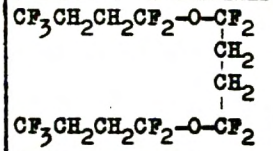
- a - ciężar cząsteczkowy obliczony,
- b - temperatury wrzenia w 760 mmHg,
- c - X = Cl, Br lub J, jak we wzorze budowy,
- d - zgodne z odnośnikiem 179,
- e - w temperaturze +10^o,
- f - zgodne z odnośnikiem 190,
- g - zgodne z odnośnikiem 191,
- h - zgodne z odnośnikiem 123,

- i - temperatura wrzenia według odnośnika 191 wynosi 20^o,
- k - zgodne z odnośnikiem 192,
- l - zgodne z odnośnikiem 17,
- m - zgodne z odnośnikiem 124,
- n - temperatura wrzenia według odnośnika 193 wynosi 115 + 120^o,
- o - " " " " 17 " 58 + 59^o,
- p - isomer cis i trans,
- r - temperatura wrzenia według odnośnika 194 wynosi 33,2^o.

Tablica 5.13. Własności fizyczne i analizy elementarne liniowych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych IV, X i XI

nr związku	W z ó r XX	Ciężar cząsteczkowy		Temp. wrzenia ^a °C	n ²⁰	d ₄ ²⁰	Refrakcja molowa		Analizy elementarne, %							
		obli- czono	znale- ziono				obli- czono	znale- ziono	obliczono				znaleziono			
									C	H	F	X ^b	C	H	F	X ^b
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
47	(CH ₃ CF ₂) ₂ O	146,09	nie oznacz.	49,5	<1,3	1,1948	22,835	22,865	32,88	4,14	52,02	-	33,01	4,08	52,12	-
48	(CH ₂ FCH ₂) ₂ O	182,07	nie oznacz.	87,0	<1,3	1,4629	23,095	23,273	26,38	2,21	62,21	-	26,24	2,28	62,67	-
49	(CH ₂ ClCF ₂) ₂ O	214,97	213	135,0	1,3730	1,5214	32,569	32,193	22,34	1,87	35,35	32,98	22,37	2,20	35,41	32,59
50	(CH ₂ BrCF ₂) ₂ O	303,90	304	164,5	1,4190	2,0515	38,365	37,409	15,81	1,33	25,01	52,59	15,79	1,34	24,98	52,13
51	(CH ₂ JCF ₂) ₂ O	397,89	400	212,0 ^c	1,4868 ^d	2,3916 ^d	48,435	47,833	12,07	1,01	19,10	63,79	11,91	1,03	19,05	63,66
52	(CHCl ₂ CF ₂) ₂ O	283,88	282	175,0	1,4043	1,6497	42,303	41,830	16,92	0,71	26,77	49,96	17,16	0,78	26,73	49,95
53	(CCl ₃ CF ₂) ₂ O ^e	352,78	355	193,0	1,4260	1,7304	52,037	52,237	13,62	-	21,55	60,29	13,84	-	21,45	60,25
54	(CH ₃ CH ₂ CF ₂) ₂ O	174,14	nie oznacz.	95,0	1,3292	1,1227	32,071	31,574	41,38	5,79	43,64	-	41,38	5,79	43,49	-
55	(CH ₃ CHClCF ₂) ₂ O	243,04	241	164,5	1,3834	1,3729	41,805	41,332	29,65	3,32	31,27	29,18	29,29	3,15	30,24	29,04
56	(CH ₂ ClCH ₂ CF ₂) ₂ O	243,04	241	190,0	1,3968	1,4242	41,805	41,076	29,65	3,32	31,27	29,18	29,41	3,32	30,98	29,27
57	(CH ₃ CHBrCF ₂) ₂ O	331,96	332	193,5	1,4229	1,8065	47,601	46,783	21,71	2,43	22,89	48,15	22,00	2,44	22,96	47,91
58	(CH ₂ BrCH ₂ CF ₂) ₂ O	331,96	332	220,0	1,4344	1,8410	47,601	46,995	21,71	2,43	22,89	48,15	21,38	2,74	22,66	47,79
59	(CH ₂ JCH ₂ CF ₂) ₂ O	425,94	429	e	1,4915 ^d	2,1744 ^d	57,671	56,783	16,92	1,89	17,84	59,59	16,91	1,84	17,72	59,88
60	(CH ₂ BrCHBrCF ₂) ₂ O	489,77	490	~ 255,0 ^f	1,4975	2,3066	63,131	63,187	14,71	1,23	15,52	65,27	15,34	1,41	15,61	65,12
61	(CH ₂ ClCHClCF ₂) ₂ O	311,94	311	225,0	1,4299	1,5858	51,539	50,807	23,10	1,94	45,47	24,36	22,82	2,24	24,23	45,46
62	$\begin{matrix} \text{CH}_2=\text{CHCF}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CF}_2 \end{matrix}$ ^h	206,57	nie oznacz.	135+137	1,3729	1,3086	36,471	35,955	34,88	3,42	36,79	17,17	34,82	2,99	36,90	17,29
63	(CH ₂ =CHCF ₂) ₂ O ^h	170,11	nie oznacz.	88,0	1,3418	1,1802	31,137	30,357	42,36	3,55	44,68	-	42,61	3,82	44,59	-
64	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CF ₂) ₂ O	202,19	202	139,0	1,3532	1,0726	41,307	40,896	47,52	6,98	37,59	-	47,48	7,13	37,54	-
65	(CH ₂ ClCH ₂ CH ₂ CF ₂) ₂ O	271,09	271	236,0	1,4110	1,3292	51,041	50,640	35,44	4,46	28,03	26,16	35,24	4,48	28,18	26,09

Tablica 5.13. dalszy ciąg

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
66	$[(CH_3)_2CHCF_2]_2O$	202,19	203	127,0	1,3522	1,0643	41,307	41,109	47,52	6,98	37,59	-	47,70	6,51	37,57	-
67	$[CH_3(CH_2)_3CF_2]_2O$	230,24	227	180,0	1,3731	1,0406	50,543	50,421	52,16	7,88	33,01	-	52,14	8,00	32,90	-
68	$[CH_3(CH_2)_4CF_2]_2O$	258,30	257	210,0	1,3951	1,0501	59,779	58,983	55,80	8,58	29,42	-	55,66	8,43	29,40	-
69	$[CH_3(CH_2)_7CF_2]_2O$	342,45	339	nie oznacz.	1,4144	0,9643	87,487	88,818	63,13	10,01	22,19	-	62,73	9,75	22,14	-
70		226,19	225	184,0	1,3998	nie oznacz.	-	-	53,10	6,24	33,60	-	53,33	6,35	33,62	-
71		282,32	280	259,0	1,4337	1,1337	64,615	64,555	59,56	7,85	26,92	-	60,13	8,10	27,15	-
72	$(CF_3CH_2CF_2)_2O$	282,09	282	102,0	< 1,3	1,5653	-	-	25,54	1,43	67,35	-	25,38	1,39	67,46	-
73	$(CF_3CH_2CH_2CF_2)_2O$	310,14	310	140,0	1,3112	1,4511	42,087	41,335	30,98	2,60	61,26	-	30,99	2,63	60,80	-
74		379,04	383	nie oznacz.	1,3502	1,5953	51,821	51,151	25,35	1,60	50,13	18,71	24,95	1,63	49,86	18,42
75	$(CF_3CH_2CH_2CH_2CF_2)_2O$	338,20	337	198,0	1,3380	1,3780	51,323	51,170	35,51	3,58	56,18	-	35,34	3,51	55,96	-
76		407,09	nie oznaczono				-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego							
77	$(CF_3CH_2-O-CH_2CF_2)_2O$	342,14	342	187,0	1,3252	1,5254	45,373	45,154	28,08	2,36	55,53	-	27,98	2,14	55,56	-
78	$[CF_3(CH_2)_4CF_2]_2O$	366,25	367	232,0	1,3489	1,3153	60,559	59,746	39,35	4,40	51,88	-	40,19	4,60	51,90	-
P o l i e t e r y X I																
79		412,14	410	183,0	1,3119	nie oznacz.	-	-	26,23	1,48	64,54	-	26,57	1,59	64,37	-
80		454,22	454	218,0	1,3301	nie oznacz.	-	-	31,73	2,66	58,57	-	31,69	2,40	58,64	-

Tablica 5.13. dalszy ciąg

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
81	$\text{CF}_3\text{CH}_2(\text{CHClCF}_2\text{-O-}\text{-CF}_2\text{CH}_2)_3\text{-CHClCF}_3$	736,06	732	nie oznacz.	1,3792	nie oznacz.	-	-	26,11	1,64	46,46	19,27	26,68	1,65	43,91	18,90

III/ Nowe związki

a - temperatura wrzenia w 760 mmHg,

b - X = Cl, Br lub J, jak we wzorze budowy,

c - temperatura topnienia +26°C,

d - w temperaturze +40°C,

e - temperatura topnienia +31,5°C,

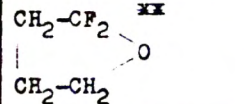
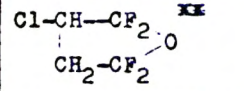
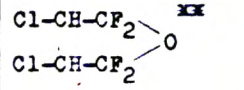
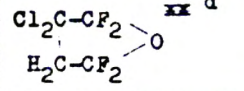
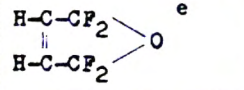
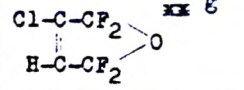
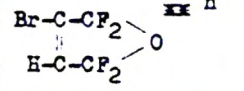
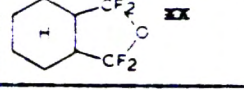
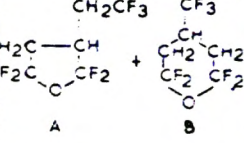
f - z rozkładem,

g - związek otrzymany przez chlorowanie związku 49,

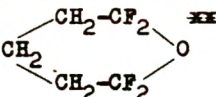
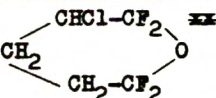
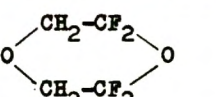
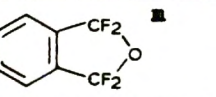
h - związek otrzymany przez dehydrochlorowanie związku 56,

i - nie oznaczono z powodu silnego pienienia.

Tablica 5.14. Własności fizyczne i analizy elementarne cyklicznych $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroesterów IX

Nr związku	W z ó r	Ciężar cząsteczkowy ^a	Temp. wrzenia ^b °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Refrakcja molowa		Analizy elementarne, %							
						obliczono	znaleziono	Obliczono				Znaleziono			
								C	H	F	X ^c	C	H	F	X ^c
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
82		144,07	85	1,3122	1,3834	20,635	20,199	33,34	2,80	52,75	-	33,29	3,18	52,76	-
83		178,52	94+95	1,3480	1,5156	25,502	25,214	26,91	1,69	42,57	19,86	26,97	1,91	42,89	19,67
84		212,97	115	1,3763	1,6419	30,369	29,820	22,55	0,95	35,68	33,29	22,24	1,24	35,72	33,57
85		212,97	95	1,3679	1,5876	30,369	30,188	22,55	0,95	35,68	33,29	nie oznaczono		36,20	33,30
86		142,06	64 ^f	1,3092	1,3963	20,168	19,559	33,82	1,42	53,50	-	32,96	1,49	53,50	-
87		176,50	65+66	1,3585	1,5004	25,035	25,865	27,22	0,57	43,06	20,09	nie oznaczono		43,06	20,20
88		220,96	83	1,3711	nie oznaczono	-	-	21,74	0,46	34,39	36,17	21,54	0,44	35,11	36,57
89		198,16	169	1,3820	1,2944	36,907	35,627	48,49	5,09	38,35	-	48,39	5,12	38,43	-
90		226,10	106 ^k	nie oznaczono		-	-	31,87	2,23	58,82	-	31,80	2,17	58,83	-

Tablica 5.14. dalszy ciąg

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
91		158,10	136	1,3412	1,3622	25,253	24,405	37,98	3,82	48,07	-	36,76	3,67	48,09	-	
92		182,55	nie oznaczono			-	-	Identyfikacja na podstawie widma masowego								
93		160,07	98 ^l	1,3307	1,4873	22,278	22,000	30,01	2,52	47,48	-	30,08	2,51	47,31	-	
94		192,11	152÷154 ⁿ	1,4190	1,3745	35,506	35,296	50,02	2,09	39,56	-	49,79	1,89	39,48	-	

^{xxx}/ Nowy związek.

a - ciężar cząsteczkowy obliczony,

b - temperatury wrzenia w 760 mmHg,

c - X = Cl lub Br, jak we wzorze budowy,

d - związek otrzymany przez fotochemiczne chlorowanie związku 82,

e - związek otrzymany przez odszczepienie Cl₂ od związku 84,

f - temperatura wrzenia według odnośnika 4 wynosi 62°C,

g - związek otrzymany przez oderwanie HCl od związku 85,

h - powstaje w czasie przemywania roztworem Na₂CO₃, produktów reakcji SF₆ z kwasem 2,3-dwubromobursztynowym,

i - produkt zawiera ok. 80% związku A i ok. 20% związku B,

k - zgodne z odnośnikiem 17,

l - temperatura wrzenia według odnośnika 17 wynosi 91°C,

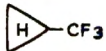
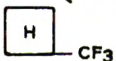
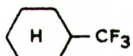
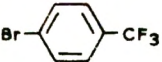
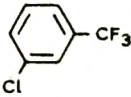
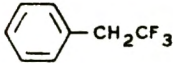
m - związek otrzymany sposobem według odnośnika 195,

n - zgodne z odnośnikiem 195,

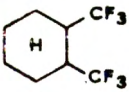
Tablica 5.15. Dane z widm masowych związków trójfluorometylowych III i VIII

Nr związku ^a	Wzór	m/e (względna intensywność, %) jon
1	CF ₃ OH ₃	84(<1)M ⁺ , 65(84)M ⁺ -F, 64(14)M ⁺ -HF, 69(100)CF ₃ ⁺ , 51(4)CF ₂ H ⁺ , 50(10)CF ₂ ⁺ , 44(45)C ₂ F ₂ H ₂ ⁺
2	CF ₃ OH ₂ F	102(1)M ⁺ , 83(100)M ⁺ -F, 82(6)M ⁺ -HF, 69(97)CF ₃ ⁺ , 63(12)C ₂ F ₂ H ⁺ , 51(34)CF ₂ H ⁺ , 50(29)CF ₂ ⁺
3	CF ₃ CH ₂ Cl	120,118(33,100)M ⁺ , 101,99(8,25)M ⁺ -F, 83(69)M ⁺ -Cl
4	CF ₃ CH ₂ Br	164,162(97,95)M ⁺ , 145,143(39,40)M ⁺ -F, 125,123(18,16)M ⁺ -HF-F, 95,93(50,65)CH ₂ Br ⁺ , 83(100)M ⁺ -Br, 81,79(79,78)Br ⁺ , 69(88)CF ₃ ⁺ , 64(94)C ₂ F ₂ H ₂ ⁺ , 63(72)C ₂ F ₂ H ⁺ , 51(26)CF ₂ H ⁺ , 50(26)CF ₂ ⁺
5	CF ₃ CH ₂ J	190(15)M ⁺ -HF, 141(50)CH ₂ J ⁺ , 127(53)J ⁺ , 83(66)M ⁺ -J, 69(4)CF ₃ ⁺ , 64(100)C ₂ F ₂ H ₂ ⁺
6	CF ₃ CF ₂ H	120(1)M ⁺ , 100(44)M ⁺ -HF, 69(28)CF ₃ ⁺ , 51(100)CF ₂ H ⁺
7	CF ₃ OHCl ₂	156,154,152(1,3,6)M ⁺ , 137,135,133(2,10,18)M ⁺ -F, 119,117(1,3)M ⁺ -Cl, 100,98(3,9)C ₂ F ₂ ClH ⁺ , 85,83(99,100)OHCl ₂ ⁺ , 69,(53)CF ₃ ⁺
9	CF ₃ CH ₂ -O-CH ₃	114(5)M ⁺ , 95(4)M ⁺ -F, 83(10)CF ₃ CH ₂ ⁺ , 69(22)CF ₃ ⁺ , 64(15)C ₂ F ₂ H ₂ ⁺ , 51(12)CF ₂ H ⁺ , 45(100)M ⁺ -CF ₃
10	CF ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	128(<1)M ⁺ , 113(28)M ⁺ -CH ₃ , 83(53)CF ₃ CH ₂ ⁺ , 69(16)CF ₃ ⁺ , 64(27)C ₂ F ₂ H ₂ ⁺ , 59(100)M ⁺ -CF ₃
11	CF ₃ CH ₂ OH ₃	79(67)M ⁺ -F, 78(16)C ₃ H ₄ F ₂ ⁺ , 69(100)CF ₃ ⁺ , 64(22)C ₂ F ₂ H ₂ ⁺ , 59(58), 51(91)CF ₂ H ⁺
12	CF ₃ CHClCH ₃	134,132(10,35)M ⁺ , 119,117(1,3)M ⁺ -CH ₃ , 115,113(1,3)M ⁺ -F, 97(7)M ⁺ -Cl, 95(17)C ₃ F ₃ H ₂ ⁺ , 77(25)C ₃ F ₂ H ₃ ⁺ , 69(19)CF ₃ ⁺ , 65,63(35,100)M ⁺ -CF ₃ , 51(11)CF ₂ H ⁺
14	CF ₃ CHBrCH ₃	178,176(87,100)M ⁺ , 97(57)M ⁺ -Br, 77(70)C ₃ F ₂ H ₃ ⁺ , 69(36)CF ₃ ⁺ , 51(26)CF ₂ H ⁺
13	CF ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	134,132(11,32)M ⁺ , 115,113(18,56)M ⁺ -F, 97(11)M ⁺ -Cl, 96(6)M ⁺ -HCl, 95(22)C ₃ F ₃ H ₂ ⁺ , 77(100)C ₃ F ₂ H ₃ ⁺ , 69(40)CF ₃ ⁺ , 51,49(41,56)CH ₂ Cl ⁺ , CF ₂ H ⁺
15	CF ₃ CH ₂ CH ₂ Br	178,176(86,100)M ⁺ , 97(40)M ⁺ -Br, 77(53)C ₃ F ₂ H ₃ ⁺ , 69(28)CF ₃ ⁺ , 51(21)CF ₂ H ⁺
16	CF ₃ CH ₂ CH ₂ J	224(94)M ⁺ , 127(87)J ⁺ , 97(47)M ⁺ -J, 77(100)C ₃ F ₂ H ₃ ⁺ , 69(81)CF ₃ ⁺ , 51(64)CF ₂ H ⁺

Tablica 5.15. ciąg dalszy

20	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	112(<1) M^+ , 92(100) M^+-HF , 77(65) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_3^+$, 69(18) CF_3^+ , 64(56) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$, 51(11) CF_2H^+
21	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	128,126(8,31) M^+-HF , 110(8) M^+-HCl , 91(42) $\text{C}_4\text{F}_2\text{H}_5^+$, 77(39) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_3^+$, 69(86) CF_3^+ , 64(44) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$, 62(32) C_2F_2^+ , 51,49(32,53) CH_2Cl^+ , CF_2H^+ , 41(100) C_3H_5^+
23	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	125(1) M^+-H , 106(23) M^+-HF , 91(18) $\text{C}_4\text{F}_2\text{H}_5^+$, 78(37) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_4^+$, 77(16) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_3^+$, 69(8) CF_3^+ , 51(6) CF_2H^+ , 43(34) C_3H_7^+ , 42(100) C_3H_6^+
24	$(\text{CH}_3)_3\text{COCF}_3$	112(2) M^+ , 111(4) M^+-H , 91(30) $\text{C}_4\text{F}_2\text{H}_5^+$, 77(8) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_3^+$, 69(43) CF_3^+ , 64(56) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$, 57(98) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, 51(20) CF_2H^+ , 47(60), 41(100) C_3H_5^+
25	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	139(3) M^+-H , 120(22) M^+-HF , 110(4) $\text{C}_4\text{F}_3\text{H}_5^+$, 105(3) $\text{C}_5\text{F}_2\text{H}_7^+$, 91(14) $\text{C}_4\text{F}_2\text{H}_5^+$, 77(9) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_3^+$, 69(4) CF_3^+ , 56(13) C_4H_8^+ , 43(100) C_3H_7^+
26	$\text{CF}_3(\text{OH})_7\text{CH}_3$	182(4) M^+ , 167(2) $\text{C}_8\text{F}_3\text{H}_{14}^+$, 162(2) M^+-HF , 153(12) $\text{C}_7\text{F}_3\text{H}_{12}^+$, 139(5) $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_{10}^+$, 113(2) $\text{C}_8\text{H}_{17}^+$, 99(5) $\text{C}_7\text{H}_{15}^+$, 91(8) $\text{C}_4\text{F}_2\text{H}_5^+$, 85(9) $\text{C}_6\text{H}_{13}^+$, 78(31) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_4^+$, 77(11) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_3^+$, 71(41) $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$, 57(53) C_4H_9^+ , 43(100) C_3H_7^+
27		110(10) M^+ , 91(35) $\text{C}_4\text{F}_2\text{H}_5^+$, 77(26) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_3^+$, 69(40) CF_3^+ , 64(35) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$, 51(25) CF_2H^+ , 41(100) C_3H_5^+
28		124(<1) M^+ , 104(12) M^+-HF , 95(7), 85(10) $\text{M}^+-\text{HF}-\text{F}$, 77(52) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_3^+$, 69(81) CF_3^+ , 55(100) C_4H_7^+ , 41(68) C_3H_5^+
29		152(2) M^+ , 132(8) M^+-HF , 113(12) $\text{M}^+-\text{HF}-\text{F}$, 91(25) $\text{C}_4\text{F}_2\text{H}_5^+$, 83(88) M^+-CF_3 , 69(69) CF_3^+ , C_5H_9^+ , 55(90) C_4H_7^+ , 41(100) C_3H_5^+
31		226,224(80,82) M^+ , 207,205(18,17) M^+-F , 145(97) M^+-Br , 125(40) $\text{M}^+-\text{HF}-\text{Br}$, 99(18) $\text{C}_5\text{F}_2\text{H}^+$, 95(57) $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$, 96(42) C_6H_4^+ , 75(92) C_6H_3^+ , 74(83) C_6H_2^+ , 69(70) CF_3^+ , 51(40) CF_2H^+ , 50(100) CF_2^+
32		182,180(15,40) M^+ , 162,160(5,15) M^+-HF , 144(42) M^+-HCl , 125(6) $\text{M}^+-\text{HCl}-\text{F}$, 99(10) $\text{C}_5\text{F}_2\text{H}^+$, 95(8) $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$, 76(8) C_6H_4^+ , 75(78) C_6H_3^+ , 74(28) C_6H_2^+ , 69(67) CF_3^+ , 51(22) CF_2H^+ , 50(100) CF_2^+
33		160(31) M^+ , 141(5) M^+-F , 109(7) $\text{M}^+-\text{CF}_2\text{H}$, 91(100) M^+-CF_3 , 69(50) CF_3^+ , 65(50) C_5H_5^+ , 63(25) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}^+$, 51(31) CF_2H^+ , 50(21) CF_2^+
34	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$	133(15) M^+-F , 113(2) $\text{M}^+-\text{HF}-\text{F}$, 69(100) CF_3^+ , 69(50) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$, 50(10) CF_2^+
35	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	166(<1) M^+ , 147(30) M^+-F , 127(70) $\text{C}_4\text{F}_4\text{H}_3^+$, 97(41) M^+-CF_3 , 77(100) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}_3^+$

Tablica 5.15. ciąg dalszy

37	$CF_3CH_2OCH_2OCF_3$	238,236,234(1,4,6) M^+ , 200,198(28,85) M^+-HCl , 169,167,165(7,35,54) M^+-CF_3 , 131,129(11,34) $C_3F_5H_1O_1^+$, 119,117(60,20) $CF_3CH_2O_1^+$, 100,98(10,30) $C_2F_2O_1_2H^+$, 95(23) $C_3F_5H_2^+$, 87,85(14,44) $CF_2O_1^+$, 69(100) CF_3^+
38	$CF_3CH=CHCF_3$	326,324,322(3,6,3) M^+ , 307,305,303(1,2,1) M^+-F , 245,243(100,98) M^+-Br , 175,173(10,10), 163,161(17,15), 131,129(32,32) CF_2Br^+ , 113,111(22,15), 95(32) $C_3F_5H_2^+$, 75(20) $C_3F_5H^+$, 69(70) CF_3^+
39	$CF_3(CH_2)_3CF_3$	179(<1) M^+-H , 160(18) M^+-HF , 141(14) M^+-HF-F , 111(10) M^+-CF_3 , 91(44) $C_4F_9H_5^+$, 77(100) $C_3F_7H_5^+$, 69(20) CF_3^+ , 64(50) $C_2H_2F_2^+$, 51(17) CF_2H^+
40	$CF_3CH_2(OCH_2)_2CF_3$	196,194(32,87) M^+-HF , 199(59) M^+-HF-O_1 , 147,145(31,38) M^+-CF_3 , 127,125(25,70) $C_4F_8O_1H_4^+$, 109(100) $C_4F_8H_4^+$, 95(45) $C_3F_5H_2^+$, 89(53), 77(82) $C_3F_7H_5^+$, 64(91) $C_2F_2H_2^+$, 51(35) CF_2^+
41	$(CF_3CH_2)_2O$	182(2) M^+ , 163(10) M^+-F , 143(4) M^+-HF-F , 113(100) M^+-CF_3 , 83(100) $CF_3CH_2^+$, 69(25) CF_3^+ , 64(28) $C_2F_2H_2^+$, 63(22) $C_2F_2H^+$, 44(28) $C_2H_4O^+$
42	$CF_3(CH_2)_4CF_3$	194(<1) M^+ , 174(27) M^+-HF , 159(13) M^+-HF-F , 146(22), 135(17), 110(90) $C_4F_9H_5^+$, 91(80) $C_4F_9H_5^+$, 77(100) $C_3F_7H_5^+$, 64(47) $C_2F_2H_2^+$
44		220(2) M^+ , 200(41) M^+-HF , 181(32) M^+-HF-F , 161(6) $M^+-2HF-F$, 131(20) M^+-CF_3 , 136(120), 131(59) $M^+-HF-CF_3$, 90(36) $C_4F_8H_5^+$, 69(12) CF_3^+ , 53(38) $C_4H_7^+$, 41(48) $C_3H_5^+$
45 46	$CF_3CH=CHCF_3$	164(4) M^+ , 143(46) M^+-F , 113(3) M^+-CF_2H , 95(100) M^+-CF_3 , 73(49) $C_3F_5H^+$, 69(97) CF_3^+
	$CF_3CH=CH_2$	96(77) M^+ , 95(89) M^+-H , 77(100) $C_3F_5H_5^+$, 75(30) $C_3F_5H^+$, 69(86) CF_3^+ , 51(34) CF_2H^+
	$CF_3CH_2OOCOCF_3$	200,198(12,35) M^+ , 181,178(6,18) M^+-F , 163(13) M^+-O_1 , 130,148(3,10) $C_3F_4O_1H^+$, 131,129(35,100) M^+-CF_3 , 113(22) $C_3F_4H^+$, 75(30) $C_3F_5H^+$, 69(78) CF_3^+
	$CF_3CH_2OOCOCF_2$	218,216,214(6,27,40) M^+ , 199,197,195(1,3,6) M^+-F , 181,179(34,100) M^+-O_1 , 149,147,145(11,48,71) M^+-CF_3 , 131,129(24,66) $C_3F_5O_1H^+$, 113(16) $C_3F_4H^+$, 87,85(13,35) $CF_2O_1^+$, 75(42) $C_3F_5H^+$, 69(37) CF_3^+
	$CF_3CH=CHCF_3$	244,242(65,70) M^+ , 225,223(25,25) M^+-F , 175,173(22,20) M^+-CF_3 , 163(8) M^+-Br , 144(8) M^+-BrF , 113(15) $C_3F_4H^+$, 75(72) $C_3F_5H^+$, 69(100) CF_3^+

Tablica 5.15. ciąg dalszy

	$\text{CF}_3\text{CHBr}-\text{CBr}=\text{CF}_2$	306,304,302(14,28,14) M^+ ; 287,285,283(23,46,23) $\text{M}^+-\text{F}^{\cdot}$, 237,235,233(5,10,5) $\text{M}^+-\text{CF}_3^{\cdot}$; 225,223(100,100) $\text{M}^+-\text{Br}^{\cdot}$, 206,204(9,9) M^+-BrF ; 175,173(26,27) $\text{C}_3\text{F}_3\text{BrH}^+$; 144(28) M^+-Br_2 , 113(7) $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}^+$; 93(5) C_3F_3^+ ; 75(30) $\text{C}_3\text{F}_2\text{H}^+$; 69(14) CF_3^+
--	---	--

a - numeracja wiązków według tablicy 5.12.

Tablica 5.16. Dane z widm masowych liniowych esterów $\alpha, \alpha', \alpha, \alpha'$ -eterofluoroalkilowych IV i X

Nr wiązku ^a	Wzór	m/e (względna intensywność, %) jon
48	$(\text{CH}_2\text{FCF}_2)_2\text{O}$	83(100) $\text{CH}_2\text{FCF}_2^+$; 63(19) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}^+$; 51(14) CF_2H^+ ; 43(11) C_2F^+
49	$(\text{CH}_2\text{ClCF}_2)_2\text{O}$	244(<1) M^+ ; 167,165(7,21) $\text{M}^+-\text{CH}_2\text{Cl}^{\cdot}$; 130(5) $\text{C}_3\text{F}_4\text{H}_2\text{O}^+$; 101,99(33,100) $\text{CH}_2\text{ClCF}_2^+$; 81,79(5,15) C_2FOClH^+ ; 64(8) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$; 51,49(5,15) CH_2Cl^+
51	$(\text{CH}_2\text{JCF}_2)_2\text{O}$	398(20) M^+ ; 271(10) $\text{M}^+-\text{J}^{\cdot}$; 191(36) $\text{CH}_2\text{JCF}_2^+$; 141(11) CH_2J^+ ; 127(18) J^+ ; 64(100) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$
54	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$	79(100) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2^+$; 59(60) $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}^+$; 51(74) CF_2H^+
55	$(\text{CH}_3\text{CHClCF}_2)_2\text{O}$	242(<1) M^+ ; 181,179(<1,2) $\text{M}^+-\text{CH}_3\text{CHCl}^{\cdot}$; 115,113(7,23) $\text{CH}_3\text{CHClCF}_2^+$; 87,85(3,8) CF_2Cl^+ ; 78(26) $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2^+$; 77(100) $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$; 65,63(7,21) CH_3CHCl^+ ; 51(18) CF_2H^+
56	$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$	115,113(11,33) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CF}_2^+$; 78(7) $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2^+$; 77(100) $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$; 63,64(6,7) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$; 51,49(17,18) CH_2Cl^+ ; CF_2H^+
57	$(\text{CH}_3\text{CHBrCF}_2)_2\text{O}$	334,332,330(<1) M^+ ; 159,157(4,4) $\text{CH}_3\text{CHBrCF}_2^+$; 131,129(2,2) CF_2Br^+ ; 109,107(3,3) CH_3CHBr^+ ; 78(11) $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2^+$; 77(100) $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$; 51(14) CF_2H^+
58	$(\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$	334,332,330(5,7,5) M^+ ; 252,250(5,5) M^+-HBr ; 159,157(70,70) $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CF}_2^+$; 109,107(17,20) $\text{CH}_2\text{BrCH}_2^+$; 95,93(50,50) CH_2Br^+ ; 78(32) $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2^+$; 77(100) $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$; 51(90) CF_2H^+
65	$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$	129,127(20,80) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2^+$; 91(100) $\text{C}_4\text{H}_5\text{F}_2^+$; 77(80) $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$; $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2^+$; 64,63(58,62) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$; 51,49(70,64) $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2^+$; $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^+$; 41(85) C_3H_5^+
67	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CF}_2]_2\text{O}$	270(1) M^+-HF ; 107(48) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CF}_2^+$; 87(100) $\text{C}_5\text{H}_8\text{F}^+$; 77(24) $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$; 57(22) C_4H_9^+ ; 43(73) C_3H_7^+
68	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CF}_2]_2\text{O}$	121(73) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CF}_2^+$; 71(36) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4^+$; 77(24) $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$; 57(10) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3^+$; 43(73) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$
70	$(\text{H} \text{---} \text{CF}_2)_2\text{O}$	105(14) $\text{C}_5\text{H}_7\text{F}_2^+$; 104(19) $\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_2^+$; 93(57) ; 85(83) $\text{C}_5\text{H}_6\text{F}^+$; 77(100) $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_2^+$; 65(60) ; 55(100) C_4H_7^+ ; 51(70) CF_2H^+ ; 43(76) ; 41(98) C_3H_5^+

Tablica 5.16. ciąg dalszy

72	$(CF_3CH_2CF_2)_2O$	$133(100)CF_3CH_2CF_2^+$, $113(8)C_3F_4H^+$, $69(47)CF_3^+$, $64(9)C_2F_2H_2^+$
75	$(CF_3CH_2CH_2CH_2CF_2)_2O$	$161(70)CF_3CH_2CH_2CH_2CF_2^+$, $141(25)C_5F_4H_5^+$, $91(7)C_4F_2H_5^+$, $77(100)C_3H_3F_2^+$, $64(10)C_2F_2H_2^+$, $51(10)CF_2H^+$
76	$CF_3CH_2CH_2CH(O)CF_2$ O $CF_3CHClCH_2CH_2CF_2$	$197,195(25,80)C_5H_5F_5O^+$, $159(100)C_5H_4F_5^+$, $147,145(3,8)C_4H_5F_3O^+$, $132,130(10,25)C_3H_2F_3O^+$, $127,125(3,9)C_4H_4F_2O^+$, $109(10)C_4H_4F_3^+$, $95(18)C_3H_2F_3^+$, $77(18)C_3H_3F_2^+$, $64(9)C_2H_2F_2^+$, $51(8)CF_2H^+$
78	$[CF_3(CH_2)_4CF_2]_2O$	$175(100)CF_3(CH_2)_4CF_2^+$, $155(26)C_6H_7F_4^+$, $135(34)C_6H_6F_3^+$, $91(48)C_4H_5F_2^+$, $77(36)C_3H_3F_2^+$

a - numeracja związków według tablicy 5.13.

Tablica 5.17. Dane z widm masowych cyklicznych eterów $\delta, \delta, \delta, \delta'$ -osterofluoroalkilowych IX

Nr związku ^a	Wzór	m/e (względna intensywność, %) jon
82		$144(<1)M^+$, $125(6)M^+-F$, $97(14)M^+-F-O$, $78(80)M^+-OOF_2$, $77(100)C_3H_3F_2^+$, $69(5)CF_3^+$, $51(17)CF_2H^+$
83		$161,159(<1)M^+-F$, $133,131(3,9)M^+-F-O$, $114,112(7,20)M^+-OOF_2$, $98(2)C_2F_2O^+H$, $77(100)C_3H_3F_2^+$, $75(7)C_3F_2H^+$, $69(4)CF_3^+$, $51(11)CF_2H^+$
84		$216,214,212(1,3,5)M^+$, $178,176(10,30)M^+-HCl$, $159,157(4,12)M^+-HCl-F$, $150,148(6,18)M^+-HCl-O$, $131,129(16,50)M^+-HCl-F-O$, $112,110(10,30)C_3F_2O^+H$, $75(100)C_3F_2H^+$, $69(25)CF_3^+$, $62,60(3,9)C_2O^+H$
85		$197,195,193(<1)M^+-F$, $179,171(<1)M^+-Cl$, $159,157(1,3)M^+-HCl$, $150,148(25,40)M^+-HCl-O$, $112,110(33,100)C_3F_2O^+H$, $75(12)C_3F_2H^+$, $69(7)CF_3^+$
87		$178,176(10,30)M^+$, $159,157(4,12)M^+-F$, $150,148(10,30)M^+-O$, $131,129(22,70)M^+-F-O$, $112,110(10,30)M^+-OOF_2$, $75(100)C_3F_2H^+$, $69(23)CF_3^+$
88		$222,220(17,20)M^+$, $203,201(3,3)M^+-F$, $194,192(17,17)M^+-O$, $175,173(28,28)M^+-F-O$, $156,154(6,6)M^+-OOF_2$, $113(5)M^+-Br-O$, $106,104(3,3)C_2BrH^+$, $75(100)C_3F_2H^+$
89		$198(1)M^+$, $178(32)M^+-HF$, $158(13)M^+-2HF$, $150(10)M^+-HF-O$, $130(16)M^+-2HF-O$, $90(80)C_4H_4F_2^+$, $77(40)C_3H_3F_2^+$, $68(100)C_3H_8^+$, $55(45)C_4H_7^+$, $41(40)C_3H_5^+$
91		$158(<1)M^+$, $139(<1)M^+-F$, $111(2)M^+-F-O$, $92(30)M^+-OOF_2$, $77(31)C_3H_3F_2^+$, $64(100)C_2F_2H_2^+$, $51(9)CF_2H^+$, $47(11)COF^+$

Tablica 5.17. ciąg dalszy

92		194, 192(1)M ⁺ . 175, 173(1,2)M ⁺ -F. 147, 145(2,4)M ⁺ -F.-OO 128, 126(18,48)M ⁺ .-COF ₂ 111, 109(2,6)C ₄ F ₃ H ₄ ⁺ 100, 98(7,21)C ₂ F ₂ ClH ⁺ 90(8)C ₄ F ₂ H ₄ ⁺ 77(8)C ₃ H ₃ F ₂ ⁺ 64, 62(52, 100)C ₂ F ₂ H ₂ ⁺ . C ₂ H ₃ Cl ⁺
93		160(7)M ⁺ . 113(15)M ⁺ -F.-OO 94(4)M ⁺ .-COF ₂ 83(6)C ₂ F ₃ H ₂ ⁺ 64(100)C ₂ F ₂ H ₂ ⁺

a - numeracja związków według tablicy 5.14.

Tablica 5.18. Dane z widm n.m.r. trójfluoroalkanów III i VIII

Numer związku ^a	Wzór	Grupa jąder	δ, ppm ^b	Grupa jąder	φ, ppm ^b	J _{HF} , Hz
3	CF ₃ CH ₂ Cl	H	3,78 q	F	-73,7 t	J _{HF} = 8,7
4	CF ₃ CH ₂ Br	H	3,66 q	F	-69,3 t	J _{HF} = 9,4
5	CF ₃ CH ₂ J	H	3,56 q	F	-66,1 t	J _{HF} = 9,8
7	CF ₃ CHCl ₂	H	5,83 q	F	-79,2 d	J _{HF} = 4,5
9	CF ₃ CH ₂ -O-CH ₃ a b c	H _b H _c	3,78 q 3,55 s	F	-74,6 t	J _{HF} = 9,0
10	CF ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃ a b c d	H _b H _c H _d	3,72 q 3,62 q 1,22 t	F	-74,5 t	J _{HF} = 9,2 J _{HH} = 6,9
12	CF ₃ CHClCH ₃ a b c	H _b H _c	4,22 sp 1,70 d	F	-77,6 d	J _{HF} = 6,9 J _{HH} = 6,9
13	CF ₃ CH ₂ CH ₂ Cl a b c	H _b H _c	2,56 qt 3,65 t	F	-66,4 t	J _{HF} = 10,4 J _{HH} = 8,2
14	CF ₃ CHBrCH ₃ a b c	H _b H _c	4,22 sp 1,86 d	F	-75,2 d	J _{HF} = 7,3 J _{HH} = 7,3
15	CF ₃ CH ₂ CH ₂ Br a b c	H _b H _c	2,72 qt 3,45 t	F	-66,8 t	J _{HF} = 10,0 J _{HH} = 8,0
16	CF ₃ CH ₂ CH ₂ J a b c	H _b H _c	2,72 sp(m) 3,20 t(m)	F	-67,8 t	J _{HF} = 9,9 J _{HH} = 8,6
17	CF ₃ CHBrCH ₂ Br a b c c'	H _b H _c H _{c'}	4,32 sx 3,60 q 3,88 q	F	-71,1 d	J _{HF} = 6,5 J _{H_bH_c} = 5,2 J _{H_bH_{c'}} = 9,3 J _{H_cH_{c'}} = 12,3
18	CF ₃ CHClCH ₂ Cl a b c c'	H _b H _c H _{c'}	4,34 m 3,8 q 4,0 q	F	-73,7 d	J _{HF} = 6,4 J _{H_bH_c} = 4,5 J _{H_bH_{c'}} = 8,3 J _{H_cH_{c'}} = 12,5

Tablica 5.18. ciąg dalszy

Numer związku ^a	Wzór	Grupa jąder	δ , ppm ^b	Grupa jąder	δ , ppm ^b	J_{HF} , Hz
21	$CF_3CH_2CH_2CH_2Cl$ a b c d	H_{bc} H_d	ok. 2,3 m 3,64 t	F	-66,6 t	$J_{HF} = 9,5$ $J_{H_cH_d} = 6,6$
23	$CF_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ a b c d e	H_b H_{od} H_e	ok. 2,1 m ok. 1,51 m 0,98 t	F	-67,3 t	$J_{HF} = 9,2$ $J_{H_dH_e} = 6,8$
24	$CF_3-C(CH_3)_3$	H	1,15 s	F	-78,6 s	
25	$CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ a b c d e f	H_b H_{ode} H_f	2,05 m 1,44 m 0,95 t	F	-67,2 t	$J_{HF} = 11,8$ $J_{H_eH_f} = 6,3$
27		H_b H_c H_d	1,52 sp(m) 0,82 m	F	-68,8 d	$J_{HF} = 7,0$
28		H_b H_c H_d	2,93 sp 2,13 m	F	-74,9 d	$J_{HF} = 8,8$
29		H	1,86 m 1,27 m	F	-75,2 d	$J_{HF} = 8,1$
33		H_b H_c	3,26 q 7,26 s	F	-66,1 t	$J_{HF} = 10,6$
34	$CF_3CH_2CF_3$	H	3,02 sp	F	-64,2 t	$J_{HF} = 9,3$
35	$CF_3CH_2CH_2CF_3$	H	2,37 m	F	-67,4 t(m)	$J_{HF} = 9,0$
36	$CF_3CH_2CHClCF_3$ a b c d	H_c	4,39 qq	F_a F_d	-65,0 t -76,8 dm	$J_{H_bF_a} = 9,5$ $J_{H_cF_d} = 6,3$
37	$CF_3CHClCHClCF_3$	H	4,43 m	F	-69,9 dd	
38	$CF_3CHBrCHBrCF_3$	H	4,54 m	F	-67,3 dd	
39	$CF_3CH_2CH_2CH_2CF_3$	H	2,15 m	F	-67,3 t	$J_{HF} = 10,5$
40	$CF_3CH_2CH_2CHClCF_3$ a b c d e	H_{bc} H_d	2,23 m 4,08 m	F_a F_e	-67,4 t -75,0 d	$J_{H_bF_a} = 9,6$ $J_{H_dF_e} = 6,9$
41	$CF_3CH_2-O-CH_2CF_3$	H	4,00 q	F	-75,5 t	$J_{HF} = 8,5$
42	$CF_3CH_2CH_2CH_2CH_2CF_3$ a b c d e f	H_{be} H_{cd}	2,07 m 1,65 m	F	-67,6 t	$J_{HF} = 10,0$

Tablica 5.18. ciąg dalszy

Numer związku ^a	Wzór	Grupa jąder	δ , ppm ^b	Grupa jąder	ρ , ppm ^b	$J_{\text{kr. Hs}}$
43	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \text{ d} \\ \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CF}_3 \\ \text{a} \quad \text{b} \quad \text{c} \end{array}$	H _{bc}	ok. 2,7 m	F _a F _d	-65,4 m -74,5 m	
46	$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3 \\ \text{a} \quad \text{b} \quad \text{c} \\ \text{trans} \end{array}$	H _{bc}	6,40 m	F	-67,0 dd	$J_{\text{H}_b\text{F}_a} = 2,6$ $J_{\text{H}_c\text{F}_a} = 1,9$

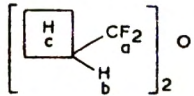
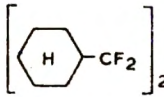
a - numeracja związków według tablicy 5.12,

b - objaśnienie skrótów krotności sygnałów, podane na końcu tabeli 5.20.

Tablica 5.19. Dane o widm n.m.r. liniowych esterów α , α' , α'' , α''' -eterofluorocalkilowych IV i X

Numer związku ^a	Wzór	Grupa jąder	δ , ppm ^b	Grupa jąder	ρ , ppm ^b	$J_{\text{kr. Hs}}$
47	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{CF}_2)_2\text{O} \\ \text{b} \quad \text{a} \quad \text{a}' \end{array}$	H	1,82 m(t)	F	-63,7 m(d)	$J_{\text{HF}_a} + J_{\text{HF}_{a'}} = 29,0$
48	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O} \\ \text{o} \quad \text{b} \quad \text{a} \quad \text{a}' \end{array}$	H	4,54 dm(t)	F _a F _b	-81,2 m -155,5 tm(t)	$J_{\text{HF}_a} + J_{\text{HF}_{a'}} = 17,8$ $J_{\text{H}_c\text{F}_b} = 46,3$ $J_{\text{F}_a\text{F}_b} = 14,5$
49	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{ClCF}_2)_2\text{O} \\ \text{b} \quad \text{a} \quad \text{a}' \end{array}$	H	3,85 m(t)	F	-75,1 m(qn)	$J_{\text{HF}_a} + J_{\text{HF}_{a'}} = 19,0$
50	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{BrCF}_2)_2\text{O} \\ \text{b} \quad \text{a} \quad \text{a}' \end{array}$	H	3,65 m(qn)	F	-73,1 m	$J_{\text{HF}_a} + J_{\text{HF}_{a'}} = 20,0$
51	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{JCF}_2)_2\text{O} \\ \text{b} \quad \text{a} \quad \text{a}' \end{array}$	H	3,57 m(qn)	F	-68,7 m(qn)	$J_{\text{HF}_a} + J_{\text{HF}_{a'}} = 21,3$
52	$(\text{CHCl}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$	H	5,88 qn	F	-80,8 t	
53	$(\text{OCl}_3\text{CF}_2)_2\text{O}$	-		F	-73,7 s	
54	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O} \\ \text{o} \quad \text{b} \quad \text{a} \end{array}$	H _b H _c	2,02 m 1,13 t	F	-72,7 m(n)	$J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 7,5$
55	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{CHClCF}_2)_2\text{O} \\ \text{o} \quad \text{b} \quad \text{a} \\ \text{diastereoisomery} \end{array}$	H _b H _c	4,26 m 1,67 d	F	-79,7 m(rac.) -79,8 m(meso)	$J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 6,8$
56	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CF}_2)_2\text{O} \\ \text{c} \quad \text{b} \quad \text{a} \end{array}$	H _b H _c	2,53 m(tt) 3,62 t	F	-69,5 m(qn)	$J_{\text{H}_b\text{F}} = 9,3$ $J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 7,5$
57	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3\text{CHBrCF}_2)_2\text{O} \\ \text{c} \quad \text{b} \quad \text{a} \\ \text{diastereoisomery} \end{array}$	H _b H _c	4,13 m 1,80 d	F	-77,5 t -77,8 m	$J_{\text{H}_a\text{H}_b} = 7,0$
58	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{CF}_2)_2\text{O} \\ \text{c} \quad \text{b} \quad \text{a} \end{array}$	H _b H _c	2,62 m 3,42 t	F	-70,4 m(qn)	$J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 7,8$

Tablica 5.19. ciąg dalszy

Numer związku ^a	Wzór	Grupa jąder	δ , ppm ^b	Grupa jąder	δ , ppm ^b	J_{kr} , Hz
59	$(\text{CH}_2\text{JCH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$ c b a	H _b H _c	2,67 m 3,16 t(m)	F	-71,2 m(qn)	$J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 8,3$
60	$(\text{CH}_2\text{BrCHBrCF}_2)_2\text{O}$ cc' b a diastereoizomery	H _b H _c H _{c'}	4,30 m 3,89 q 3,54 q	F	-73,9 -74,1	$J_{\text{H}_c\text{H}_c'} = 11,5$
61	$(\text{CH}_2\text{ClCHClCF}_2)_2\text{O}$ cc' b a diastereoizomery	H _b H _c H _{c'}	4,34 m 4,04 q 3,74 q	F	-76,4 q(m) -76,7 q(m)	$J_{\text{H}_c\text{H}_c'} = 12,8$
62	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CF}_2$ a c b o $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CF}_2$ f e d	H _{bc} H _e H _f	5,45+6,2 m 2,52 m 3,59 t	F _{ad}	ok. -69,5	$J_{\text{H}_e\text{H}_f} = 8,3$
63	$(\text{CH}_2=\text{CHCF}_2)_2\text{O}$ c b a	H	5,45+6,2 m	F	-69,2 m	
64	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$ d c b a	H _b H _c H _d	2,02 m 1,60 m 1,01 t	F	-70,9 m(qn)	$J_{\text{H}_c\text{H}_d} = 7,8$
65	$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$ d c b a	H _{bc} H _d	2,18 m 3,63 t	F	-70,2 m(qn)	$J_{\text{H}_c\text{H}_d} = 6,3$
66	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHCF}_2]_2\text{O}$ c b a	H _b H _c	2,24 m 1,10 d	F	-80,0 (t)	$J_{\text{H}_b\text{H}_c} = 7,0$
67	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$ e d c b a	H _b H _{cd} H _e	2,04 m 1,51 m 0,98 t	F	-67,6 m(qn)	$J_{\text{H}_d\text{H}_e} = 7,8$
70		H _b H _c	2,95 m 2,07 m	F	-80,6 (t)	
71		H	1,21 m 1,83 m	F	-78,5 (t)	
72	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$ c b a	H	2,94 m(ax)	F _a F _c	-63,8 m(sp) -67,8 m(t)	
73	$(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$ d c b a	H _{bc}	2,35 m	F _a F _d	-71,5 m -67,1 m(t)	

Tablica 5.19. ciąg dalszy

Numer związku ^a	Wzór	Grupa jąder	δ , ppm ^b	Grupa jąder	ϑ , ppm ^b	$J_{\text{kr.}}$ Hz
74	$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHClCF}_2 \\ \text{d} \quad \text{c} \quad \text{b} \quad \text{O} \quad \text{a} \\ \\ \text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_2 \\ \text{h} \quad \text{g} \quad \text{f} \quad \text{e} \end{array}$	H _{bg} H _{cf}	4,41 m 2,80 m	F _a F _d F _e F _h	-78,9 m -64,7 t -68,3 m -76,0 d	$J_{\text{H}_b\text{F}_d} = 9,5$ $J_{\text{H}_g\text{F}_h} = 6,3$
75	$\begin{array}{c} (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{O} \\ \text{e} \quad \text{d} \quad \text{c} \quad \text{b} \quad \text{a} \end{array}$	H _{bd} H _c	2,10 m 1,87 m	F _a F _e	-67,5 m(qn) -71,5 t	$J_{\text{H}_d\text{F}_e} = 6,7$
77	$\begin{array}{c} (\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2)_2\text{O} \\ \text{d} \quad \text{e} \quad \text{b} \quad \text{a} \end{array}$	H _b H _e	3,97 t 4,00 q	F _a F _d	-78,4 m(qn) -75,5 t	$J_{\text{H}_b\text{F}_a} = 8,5$ $J_{\text{H}_e\text{F}_d} = 8,5$
80	$\begin{array}{c} \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}_2 \\ \text{c} \quad \quad \quad \text{b} \quad \quad \quad \text{a} \end{array}$	H	4,37 m	F _{ab} F _c	-71,0 m(s) -67,5 t(m)	

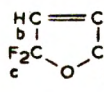
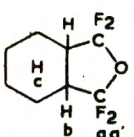
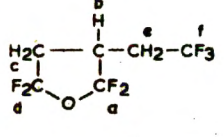
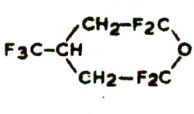
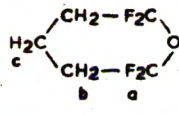
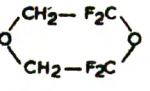
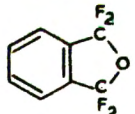
a - numeracja związków według tabeli 5.13,

b - objaśnienia skrótów krotności sygnałów, podano na końcu tabeli 5.20.

Tablica 5.20. Dane z widm n.m.r. cyklicznych eterów $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -eterofluoroalkilowych IX

Numer związku ^a	Wzór	Grupa jąder	δ , ppm ^b	Grupa jąder	ϑ , ppm ^b	$J_{\text{kr.}}$ Hz
82	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{F}_2\text{C} - \text{O} - \text{CF}_2 \\ \text{d} \quad \quad \quad \text{a} \end{array}$	H	2,58 m(qn)	F	-68,1 m(qn)	
83	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CHCl} \\ \quad \\ \text{F}_2\text{C} - \text{O} - \text{CF}_2 \\ \text{d} \quad \quad \quad \text{aa}' \end{array}$	H _b H _c	3,02 m 4,60 m	F _a F _{a'} F _d	-75,4 dm -80,3 dm -66,1 (sp)	$J_{\text{F}_a\text{F}_a'} = 140,0$
84	$\begin{array}{c} \text{ClHC} - \text{CHCl} \\ \quad \\ \text{F}_2\text{C} - \text{O} - \text{CF}_2 \\ \quad \quad \quad \text{aa}' \end{array}$	H	4,68 m	F _a F _{a'}	-70,6 m -76,2 m	$J_{\text{F}_a\text{F}_a'} = 141,0$
85	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CCl}_2 \\ \quad \\ \text{F}_2\text{C} - \text{O} - \text{CF}_2 \\ \text{c} \quad \quad \quad \text{a} \end{array}$	H	3,51 t	F _a F _c	-82,7 m(t) -65,5 m(sp)	$J_{\text{H}_b\text{F}_c} = 8,3$
86	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{F}_2\text{C} - \text{O} - \text{CF}_2 \end{array}$			F	-73,8 s	
87	$\begin{array}{c} \text{C} = \text{CCl} \\ \quad \\ \text{F}_2\text{C} - \text{O} - \text{CF}_2 \\ \text{c} \quad \quad \quad \text{a} \end{array}$	H	6,50 (q)	F _a F _c	-78,5 t -70,7 t	

Tablica 5.20. ciąg dalszy

Numer związku ^a	Wzór	Grupa jąder	δ , ppm ^b	Grupa jąder	ρ , ppm ^b	J_{kr} , Hz
88		H	6,53 qnd	F _a F _c	-76,9 td -71,2 td	
89		H _b H _c	2,69 m 1,74; 1,44 m	F _a F _{a'}	-70,2 t -79,0 t	$J_{F_a F_{a'}} = 145,0$
90A		H 1,7 + 3,4 m		F _a F _{a'} F _d F _f	-66,6 dm -70,3 dd -77,5 m(td) -66,4 t	$J_{H_b F_f} = 9,3$ $J_{F_a F_{a'}} = 144,0$
90B				F _d F _a F _{a'}	-74,9 dt -65,6 dm -69,0 dd	$J_{H_c F_d} = 6,9$ $J_{F_a F_{a'}} = 158,0$
91		H _{bc}	2,00 m	F	-66,8 m	
93		H	3,96 m(t)	F	-76,6 m(t)	
94		H	7,65 m	F	-69,9 s	

a - numeracja związków według tablicy 5.14,

b - dla oznaczenia krotności sygnałów przyjęto następujące skróty:

- s - singlet
- d - dublet
- t - triplet
- q - kwartet
- qn - kwintet
- sx - sekstet
- sp - septet
- n - nonet
- m - multiplet

Uwaga 1: literami w nawiasach określono przybliżony kształt sygnałów,

Uwaga 2: warunki pomiaru podano w p. 6.1.

6. CZĘŚĆ DOSWIADCZALNA

6.1. Metody analityczne i pomiarowe

Temperatury wrzenia podane są bez poprawek; oznaczano je przez destylację, bądź metodą Siwołobowa w kapilarze. Gęstości oznaczano metodą piknometryczną, piknometrem o pojemności 1 ml. Współczynniki załamania światła oznaczano przy pomocy refraktometru typu Abbe'go. Refrakcje molowe (a także skład pierwiastkowy) otrzymanych związków, obliczono na elektronicznej maszynie cyfrowej K-202. Ciężary cząsteczkowe eterów IV, X, XI oznaczano porównawczą metodą ebulliometryczną w acetonie lub w eterze dwuetylowym. Nie oznaczono ciężarów cząsteczkowych związków o temperaturze wrzenia poniżej 100°C.

Widma w podczerwieni (i.r.) wykonano na aparacie Unicam SP-200. Widma i.r. trójfluoroalkanów i eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych wykonane były z czystych substancji, pomiędzy płytkami z chlorku sodowego. Widma i.r. fluorków kwasowych oraz układów RCOF.HF, wykonano przy użyciu płytek z chlorku srebrowego; próbki przygotowywano w pomieszczeniu o wilgotności względnej 10% ("dry box").

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego (n.m.r.) ^1H i ^{19}F , wykonano na aparacie JEOL model JNM-4H-100, w roztworze czterochlorku węgla (częstotliwość rezonansowa, odpowiednio 100 i 94,07 MHz). Jako wzorzec wewnętrzny dla widm rezonansu protonowego stosowano czterometylosilan (TMS), oraz trójchlorofluorometan (CCl_3F) dla widm rezonansu fluorowego ^{19}F . Dla widm rezonansu ^{19}F , przesunięcia chemiczne w kierunku wyższych pól przyjęto jako ujemne.

Widma masowe wykonano na aparacie LKB-9000A z wprowadzeniem próbek przez chromatograf gazowy.

Czystość otrzymanych związków oraz skład mieszanin po reakcji określano metodą chromatografii gazowej, początkowo na aparacie ICSO-5 z detekcją katarometryczną (gaz nośny - wodór), a następnie

na aparacie GCHF18.3-4 firmy Giede, z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (gaz nośny - azot). Do analizy produktów gazowych i nisko wrzących (poniżej 20°), używano kolumny o długości 4 m ($\varnothing = 4$ mm) z wypełnieniem: Chromosorb P + 20% ftalanu dwunonylu. Produkty wyżej wrzące analizowano na kolumnie długości 2 m z wypełnieniem: Chromosorb P + 3% oleju silikonowego "Silikon-Elastomer E-301". Pozostałe warunki analizy chromatograficznej: szybkość przepływu gazu nośnego - ok. 50 ml/min., temperatura termostatu - 30 + 200°C, szybkość przesuwu taśmy - 1200 mm/godz., wielkość próbki - 1 + 5 μ l przy detekcji katarometrycznej, 0,1 + 0,4 μ l przy detekcji płomieniowo-jonizacyjnej. Analizy chromatograficzne wykonywano przy czułości aparatu, pozwalającej na określenie składu badanych produktów z dokładnością do 1%.

Analizy elementarne wykonano w Pracowni Zakładu I IChO. Chlorki oznaczano po spaleniu próbki w tlenie metodą Schöniger'a^{196/}. Do oznaczania chloru, bromu i jodu stosowano metodę argentometryczną (miareczkowanie potencjometryczne), fluor oznaczano metodą Rowley'a i Churchill'a^{197/}, polegającą na miareczkowaniu azotanem toru wobec alizaryny S i błękitu metylenowego. Oznaczenia węgla i wodoru wykonano w skali półmikro, typowym sposobem; w celu wiązania fluoru w rurze do spalań umieszczono wypełnienie składające się z wolframianu srebra i tlenku cyrkonu.

6.2. Materiały wyjściowe

6.2.1. Czterofluorek siarki

Czterofluorek siarki otrzymywano metodą Tullock'a^{29/} (p. 3.1) z siarki, fluorku sodowego i chloru. Używano fluorek sodowy produkcji angielskiej (BDH) lub POCh-Gliwice.

Aparatura do syntezy składała się z następujących elementów:

- wysokociśnieniowy (próba 715 atn.) autoklaw firmy "Lampart" (Węgry), o pojemności 2 dm^3 ,
- mufa ogrzewana elektrycznie o mocy 2 kW,
- dozownik chloru, to jest ciśnieniowa butla stalowa o pojemności $0,3 \text{ dm}^3$ z dwoma zaworami, z których jeden stanowi zakończenie wewnętrznej rurki sięgającej do $1/3$ głębokości butli,
- stalowy zbiornik ciśnieniowy o pojemności 1 dm^3 , służący do przechowywania skroplonego czterofluorku siarki. Zbiornik posiada pokrywę z dwoma zaworami, po zdjęciu której można zbiornik oczyścić i wsypać siarkę, absorbującą chlor rozpuszczony w SF_4 ,
- rurki metalowe z końcówkami umożliwiającymi łączenie dozownika chloru oraz zbiornika SF_4 z autoklawem,
- gilza blaszana o średnicy o 2 -+ 3 mm mniejszej od średnicy wewnętrznej autoklawu. Gilza stanowi właściwe naczynie reakcyjne, w którym umieszcza się siarkę i fluorek sodowy i następnie wstawia do autoklawu. Zastosowanie gilzy ułatwia usuwanie z autoklawu spieczonej masy poreakcyjnej, która silnie przywiera do ścianek.

Cała aparatura wykonana została ze stali chromowo-niklowej. Złącza uszczelniano przy pomocy uszczelek miedzianych lub teflonowych. Autoklaw posiada zamknięcie stożkowe, dociskane pokrywą.

Wykonanie syntezy:

Do gilzy wsypywano kolejno 1000 g (24 mole) fluorku sodowego (uprzednio suszonego w temp. 120°) i 130 g (ok. 4 mole) siarki, gilzę umieszczano w autoklawie, który następnie zamykano i ewakuowano przy pomocy olejowej pompy próżniowej, do ciśnienia ok. 2 mmHg. Butlę - dozownik chłodzono w mieszaninie acetonu z suchym lodem i skraplano w nim 530 g (7,5 mola) chloru. Gazowy chlor pobierano z butli poprzez płuczkę z kwasem siarkowym i wpuszczano do dozownika przez

końcówkę z wewnętrzną rurką, drugi wylot dozownika był przy tym otwarty i zabezpieczony przed dostępem wilgoci rurką z bezwodnym olejem krzemowym. Skraplanie chloru wykonywano pod ciśnieniem atmosferycznym, aparaturę łączono węzłem z polichlorku winylu. Po wykropleniu odpowiedniej ilości chloru (kontrola wagowa), zamykano obydwie zawory dozownika i łączono go z autoklawem przy pomocy metalowej rurki w ten sposób, aby zawór wylotowy znajdował się na dole, jak pokazano na rysunku 6.1 (lewa strona). Po otwarciu zaworu dozownika oraz autoklawu, ciekły chlor spływa do autoklawu, wytłaczany własnym ciśnieniem. Po kilku minutach, w celu usunięcia resztek chloru z dozownika, ogrzewano go lekko palnikiem, a następnie zamykano zawory. Autoklaw umieszczano w mufie grzejnej w pozycji pionowej i ogrzewano w temperaturze 300 - 400°C w ciągu 12-stu godzin, poczym pozostawiano na 24 godziny do ostygnięcia. Autoklaw łączono ze zbiornikiem do przechowywania SF₄, w którym uprzednio umieszczono około 100 g siarki, zbiornik zanurzano w łaźni chłodzącej (aceton, suchy lód) i ewakuowano wraz z rurką łączącą do ciśnienia ok. 2 mmHg. Po odcięciu próżni i otwarciu zaworów łączących zbiornik z autoklawem, w zbiorniku wykrapla się cała ilość otrzymanego SF₄. Sposób skraplania SF₄ pokazano na rysunku 6.1 (prawa strona). W powyższy sposób otrzymywano każdorazowo 350 do 400 g czterochlorku siarki, co stanowi 81 do 93% wydajności molowej w stosunku do siarki.

Opisana wyżej technika wytwarzania SF₄ jest wynikiem doświadczeń zdobytych w ciągu trzech lat pracy i jest ona znacznie sprawniejsza od techniki stosowanej w początkowym etapie.

Czterofluorku siarki nie analizowano. Czystość SF₄ sprawdzano okresowo w sposób wizualny, skraplając około 20 + 30 ml w szklanym naczyniu. Skroplony czterofluorek siarki, o czystości wystarczającej do celów syntetycznych jest klarowną cieczą o lekkim żółtawym zabarwieniu. Kolor żółto-brunatny świadczy o obecności chloru lub chlor-



Rysunek 6.1. Sposób dozowania chloru do autoklawu oraz sposób odbioru wytworzonego SF₄

ków siarki, a w przypadku bardzo dużego zanieczyszczenia tymi substancjami pojawia się górna brunatna warstwa oraz biały osad.

Czterofluorek siarki otrzymywany opisanym sposobem, przechowywany w zbiorniku ciśnieniowym nad siarką, był dostatecznie czysty do prac syntetycznych. W celu osiągnięcia wymaganej czystości SF₄, stosowano niewielki niedomiar chloru (6% molowych) oraz 50-ci^o procentowy nadmiar fluorku sodowego w stosunku do siarki. Jak wykazały próby, zmniejszenie nadmiaru NaF do 20%, powoduje spadek wydajności SF₄ do 50% i zwiększa jego zanieczyszczenie.

6.2.2. Kwasy karboksylowe

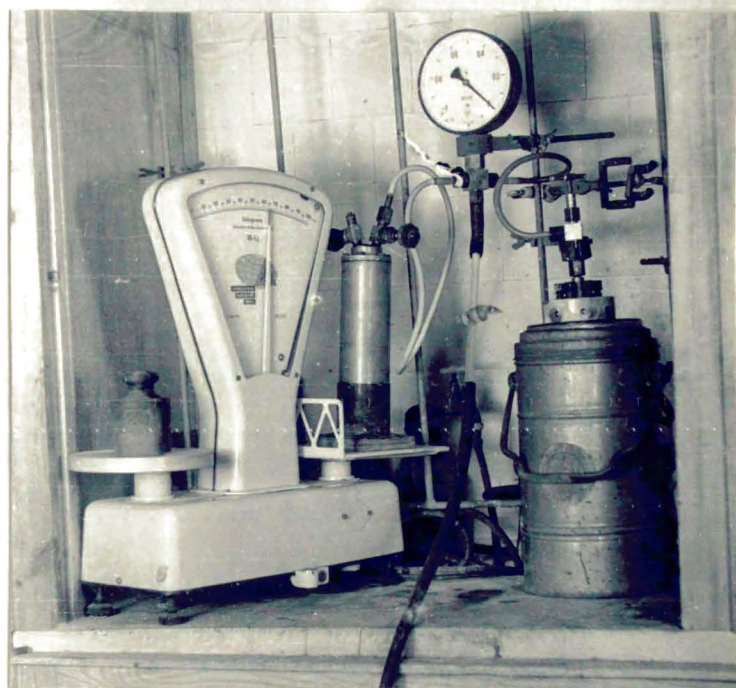
Większość wyjściowych kwasów karboksylowych stanowiły handlowe odczynniki. Niżej wymienione kwasy otrzymano według przepisów podanych w piśmiennictwie.

Kwas dwuchlorooctowy używano, bądź handlowy, bądź otrzymany

przez działanie węglanem sodowym na wodzian chloralu^{198/}. Kwas 3-chloropropionowy otrzymano przez nasycenie czystego kwasu akrylowego gazowym chlorowodorem w temperaturze 30 - 40°C do całkowitego zestalenia (t.topn. > 39°C) masy reakcyjnej, a następnie destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Sposób ten jest modyfikacją patentu Opfermann'a^{199/}. Kwas 3-jodopropionowy otrzymano z kwasu 3-chloropropionowego przez wymianę chloru na jod, działaniem wodnego roztworu jodku sodowego^{200/}. Kwas 4,4,4-trójfluoromasłowy otrzymano przez reakcję dwutlenku węgla ze związkami Grignard'a otrzymanym z 1,1,1-trójfluoro-3-chloropropanu^{201/}. W analogiczny sposób otrzymano kwas cykloheksanokarboksylowy z bromku cykloheksylu. Kwas etoksyoctowy otrzymano z kwasu chlorooctowego, działaniem etoksyalanu sodowego^{202/}. Kwas cyklopropanokarboksylowy otrzymano przez utlenianie cyklopropylo-metyloketonu podbrominem sodowym^{203/}, a kwas cyklobutanokarboksylowy, przez dekarboksylację handlowego kwasu cyklobutano-1,1-dwukarboksylowego^{204/}. Kwas 2-chloroglutarowy otrzymano przez działanie mieszaniny stężonego kwasu solnego i azotowego na kwas glutaminowy^{205/}.

6.3. Sposób wykonania reakcji SF₄ z kwasami karboksylowymi i fluorkami kwasowymi oraz sposoby wydzielania produktów

Reakcje SF₄ z kwasami karboksylowymi oraz ich fluorkami wykonywano w autoklawach ze stali chromowo-niklowej, pojemności 0,1 dm³, 0,25 dm³ i 0,5 dm³ zamykanych pokrywą z uszczelnieniem stożkowym. W autoklawie umieszczano 0,2 + 0,5 mola kwasu, autoklaw zamykano i chłodzono w mieszaninie acetonu z suchym lodem. Autoklaw łączyło się z polichloroku winylu z manometrem próżniowym oraz ze zbiornikiem z SF₄, w sposób przedstawiony na rysunku 6.2. Zbiornik umieszczano na wadze technicznej, autoklaw wraz z przewodami łączącymi ewakuowano do ciśnienia ok. 2 mmHg, a następnie po odcięciu próżni otwierano



Rysunek 6.2. Sposób dozowania SF_4 do autoklawu

stopniowo zawór na zbiorniku, powodując skroplenie w autoklawie pożądaną ilość SF_4 (z 10 + 20%-wym nadmiarem molowym). Szybkość skraplania SF_4 kontrolowano w ten sposób, aby ciśnienie w układzie nie przekraczało 1 atm. (ciśnienie atmosferyczne). Załadowany autoklaw ogrzewano w wahlowej mufie grzejnej, w określonej temperaturze, bądź wytrząsano w temperaturze otoczenia, przy wyłączonym zasilaniu ogrzewania. W przypadku prowadzenia reakcji w temperaturze poniżej pokojowej, autoklaw umieszczano w chłodziarce, wstrząsając okresowo. Czas reakcji liczono od chwili osiągnięcia żądanej temperatury. Po zakończeniu reakcji, autoklaw pozostawiano do ostygnięcia i redukowano ciśnienie, przepuszczając gazy poreakcyjne przez płuczki z 20%-wym wodnym roztworem wodorotlenku potasowego, celem pochłonięcia wytworzonego SOF_2 , HF oraz nieprzereagowanego SF_4 . Dla zmniejszenia strat lotnych produktów przez porywanie z gazami, autoklaw chłodzono w wodzie z lodem. Pozostałość wylewano z autoklawu na lód, przemywano kolejno wodą, wodnym roztworem Na_2CO_3 lub NaOH (produkty otrzymane z wyższych kwasów alifatycznych), ponownie wodą i suszono

bezwodnym siarczanem magnezowym. Zobojętnioną mieszaninę poreakcyjną ważono i analizowano na chromatografie gazowym, a następnie rozdystylowywano na poszczególne składniki. W razie potrzeby składniki te oczyszczano przez ponowną destylację. W przypadku otrzymania gazowych lub niskowrzących ($< 30^{\circ}\text{C}$) trójfluoroalkanów, produkty te wydestylowywano z autoklawu razem z pozostałymi produktami gazowymi (SOF_2 , HF , SF_4) i po przejściu przez płuczki alkaliczne, skraplano w odbieralniku chłodzonym mieszaniną acetonu z suchym lodem i ważono. Jeśli powstające jednocześnie etery $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe były dostatecznie wysokowrzące oraz odporne na destrukcyjne działania kwaśnego środowiska, w celu całkowitego wydestylowania lotnych trójfluoroalkanów, autoklaw ogrzewano w łaźni wodnej do temperatury $40 + 50^{\circ}\text{C}$.

Wydajności produktów reakcji obliczano według wzorów 5.8 i 5.9 (p. 5.3.1), na podstawie ich zawartości w zobojętnionej mieszaninie poreakcyjnej oraz ilości produktów skroplonych z gazów poreakcyjnych.

Pomiary ciśnienia panującego w czasie reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi (p. 5.1, str. 66), wykonano w autoklawie pojemności $0,5 \text{ dm}^3$ zaopatrzonym w manometr z rurką Burdon'a, o zakresie pomiarowym 0 - 100 atn. Autoklaw załadowano jak wyżej i po dojściu temperatury do 0°C , autoklaw powoli ogrzewano do temperatury 130°C , notując ciśnienie co 10° . Pomiary wykonano dwukrotnie, uzyskując dobrą powtarzalność wyników.

Reakcje SF_4 z kwasami karboksylowymi, wobec nadmiaru fluorowodoru (p. 5.5.1), wykonano wyżej opisanym sposobem z tą różnicą, że po umieszczeniu kwasu w autoklawie, autoklaw lekko ochładzano (do ok. 0°C) i dodawano ciekły, bezwodny fluorowodór, odmierzając odpowiednią ilość przy pomocy polietylenowego cylindra miarowego.

Badania wpływu stężenia fluorowodoru na wydajność reakcji SF_4 z fluorkami kwasowymi (p. 5.5.2), wykonano w autoklawie o pojemność

0,1 dm³, biorąc do reakcji 0,2 mola fluorku kwasowego. W celu zwiększenia dokładności tych badań, fluorowódor wytwarzano "in situ", według reakcji 3.11 (p. 3.3), wkraplając do autoklawu dokładnie odmierzoną ilość wody oraz odpowiednio więcej czterofluorku siarki. Dla zachowania stałości warunków reakcji, autoklaw ogrzewano w wahlowej mufie z termostatowanym płaszczem wodnym. Wydajności produktów określano w analogiczny sposób, jak dla reakcji z kwasami. Sposób otrzymywania wyjściowych fluorków kwasowych podano w p. 6.5.

6.4. Sposób rozkładu eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych bezwodnym fluorowodorem

Reakcje rozkładu eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych przeprowadzono w mikroautoklawach ze stali chromowo-niklowej o pojemności 0,03 dm³.

6.4.1. Rozkład liniowych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych IV

W mikroautoklawie umieszczano około 0,005 mola badanego eteru, 5 ml n-pentanu, ochładzano do temperatury około 0°C i dodawano przy pomocy polietylenowej strzykawki 0,5 ml ciekłego, bezwodnego fluorowodoru. Autoklaw zamykano, umieszczano w ramieniu wytrząsarki "Unipan" w ten sposób, aby był on zanurzony w ultratermostacie lub łaźni chłodzącej o stałej temperaturze (+10°, dioksal-suchy lód; 0°, woda-lód; -10°, woda-aceton-suchy lód). Po trzech godzinach wytrząsania, doprowadzano autoklaw do temperatury poniżej 0°C, zawartość wylewano do około 10 ml wody z lodem i alkalizowano wodnym roztworem NaOH. Warstwę organiczną analizowano na chromatografii gazowej. Stopień rozkładu badanego eteru określano ze składu procentowego mieszaniny poreakcyjnej, jako ułamek molowy powstającego trójfluoroalkanu:

$$X_{\text{RCF}_3} = \frac{n_{\text{RCF}_3}}{n_{\text{RCF}_3} + n_{\text{E}}} = \frac{P_{\text{RCF}_3} \cdot M_{\text{E}}}{P_{\text{RCF}_3} \cdot M_{\text{E}} + P_{\text{E}} \cdot M_{\text{RCF}_3}} \quad (6.1)$$

gdzie: n_{RCF_3} i n_{E} - względne ilości moli trójfluoroalkanu i nieprze-
reagowanego eteru,

P_{RCF_3} i P_{E} - zawartość w % wagowych trójfluoroalkanu i eteru,
przyjmując $P_{\text{RCF}_3} + P_{\text{E}} = 100\%$,

M_{RCF_3} i M_{E} - ciężary cząsteczkowe trójfluoroalkanu i eteru.

Wykonane uprzednio analizy chromatograficzne mieszanin wzorcowych RCF_3 - eter wykazały, że dokładność określania składu procentowego wynosi nie mniej, niż 2%.

Powstające w wyniku rozpadu liniowych eterów IV, trójfluoroalka-
ny III zidentyfikowałem przez porównanie ich czasów retencji z czasa-
mi retencji substancji wzorcowych oraz na podstawie widm masowych.

W celu identyfikacji fluorków acylowych II, spodziewanych jako
drugi produkt rozkładu eterów IV, reakcje rozkładu wykonano powtór-
nie w optymalnych warunkach (p. 5.4.3, rys. 5.7), wychodząc z 0,01
mola eteru. Produkty rozkładu wylewano do 15 - 20 ml suchego eteru
etylowego i nasycano gazowym amoniakiem. Wytrącony osad fluorku amo-
nowego odsączało, eterowy przesącz odparowywano do sucha, a pozosta-
łość krystalizowano z benzenu. Temperatury topnienia oraz wyniki ana-
lizy elementarnej, podane w tablicy 6.1 wskazują, że otrzymane kry-
staliczne pochodne są oczekiwanymi amidami kwasów alkanokarboksylo-
wych.

6.4.2. Rozkład cyklicznych eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoro- alkilowych IX

Rozkład eterów cyklicznych wykonano w sposób zbliżony do opisanego
dla eterów liniowych. Ponieważ jedynymi produktami rozpadu eterów IX

są fluorki kwasów ω, ω, ω -trójfluoroalkilowych CF_3ACOF (A = alki-
len, cykloalkilen), stopień rozkładu tych eterów określano ze składu
procentowego niealkalizowanej mieszaniny poreakcyjnej, jako ułamek
molowy tych fluorków:

$$X_{\text{CF}_3\text{ACOF}} = \frac{P_{\text{CF}_3\text{ACOF}} \cdot M_E}{P_{\text{CF}_3\text{ACOF}} \cdot M_E + P_E \cdot M_{\text{CF}_3\text{ACOF}}} \quad (6.2)$$

gdzie: $P_{\text{CF}_3\text{ACOF}}$ i P_E - zawartość w % wagowych produktu rozpadu
i eteru,

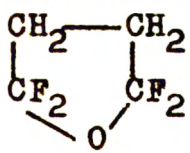
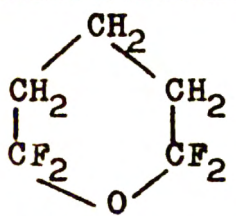
$M_{\text{CF}_3\text{ACOF}}$ i M_E - ciężary cząsteczkowe produktu rozpadu i eteru.

Rozpuszczalniki dobierano w ten sposób, aby ich czasy retencji
na chromatogramach gazowych, różniły się od czasów retencji substra-
tów i produktów rozkładu. Rozkład 2,2,5,5-czterofluoro-tetrahydrofu-
ranu wykonano w roztworze n-heksanu a rozkład 2,2,5,5-czterofluoro-
-2,5-dwuhydrofuranu, w roztworze n-oktanu. Pozostałe etery cykliczne
rozkładano w roztworze n-pentanu. Produkty rozkładu rozpuszczano w
eterze etylowym lub butylowym, dodawano fluorku sodowego dla związa-
nia fluorowodoru i analizowano na chromatografii gazowej.

Ze względu na niedobry rozdział chromatograficzny mieszaniny po
rozkładzie 2,2,5,5-czterofluoro-tetrahydrofuranu, stopień rozkładu
tego eteru oznaczano wagowo, na podstawie wydajności amidu (przed
krystalizacją) kwasu 4,4,4-trójfluoromasłowego, otrzymywanego w spo-
sób opisany dla eterów liniowych. Amid ten, jak również amid otrzy-
many z rozkładu 2,2,6,6-czterofluoro-tetrahydropiranu, zidentyfikowa-
no na podstawie wyników analizy elementarnej (tabl. 6.1).

W wyniku rozpadu 2,2,5,5-czterofluoro-cykloheksanotetrahydrofu-
ranu (tabl. 5.14, poz. 89) powstają produkty, które na chromatogra-
mie gazowym (kolumna 1 m, Chromosob P + 3% QV 17) występowały w po-
staci dwóch częściowo nakładających się pików o czasach retencji

Tablica 6.1. Identyfikacja produktów rozpadu eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -
-czterofluoroalkilowych pod wpływem bezwodnego HF

Eter	Produkt rozpadu po amonolizie		
	Wzór	Temp. topn. (°C)	Analiza elementarna
$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CF}_2]_2\text{O}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CONH}_2$	105- -106 ^a	obliczono: 59,37% C, 10,96% H, 13,84% N, znaleziono: 60,09% C, 10,88% H, 13,93% N
$[\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2]_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$	94,0- -94,5 ^b	obliczono: 39,52% C, 6,63% H, 29,17% Cl, znaleziono: 39,65% C, 6,60% H, 29,12% Cl
$(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CF}_2)_2\text{O}$	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CONH}_2$	100- -101 ^c	obliczono: 33,51% C, 5,62% H, 32,97% Cl znaleziono: 33,68% C, 5,71% H, 32,85% Cl
$(\text{CH}_2=\text{CHCF}_2)_2\text{O}$	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	83- -84 ^d	obliczono: 50,69% C, 7,09% H, 19,70% N, znaleziono: 50,63% C, 6,90% H, 19,78% N
	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$	137	obliczono: 34,05% C, 4,28% H, 40,40% F, znaleziono: 33,99% C, 4,23% H, 40,30% F
	$\text{CF}_2(\text{CH}_2)_3\text{CONH}_2$	89- -90	obliczono: 38,73% C, 5,19% H, 36,76% F, znaleziono: 38,99% C, 5,11% H, 36,57% F

a - zgodna z odnośnikiem 206a

b - według odnośnika 206b, t.t. = 90,4 + 90,7° lub 99 + 100°

c - zgodna z odnośnikiem 206c

d - zgodna z odnośnikiem 207

dłuższych od czasu retencji wyjściowego eteru. Piki te zanikały po przemyciu mieszaniny wodnym roztworem NaOH, co świadczy o charakterze kwasowym substancji. Widma masowe obydwu produktów zawierają, zarówno jon molekularny fluorku kwasu 2-trójfluorometylo-cykloheksanokarboksyłowego (m/e 198) jak i jon m/e 176, pochodzący prawdopodobnie z kwasu 2-trójfluorometylo-cykloheksanokarboksyłowego ($M^+ - HF$). Dalsze jony (m/e = 151, 141, 136, 131, 128, 122, 108, 90, 81, 68, 55, 41), mogą pochodzić zarówno od kwasu jak i jego fluorku. Obliczając stopień rozkładu omawianego eteru, na podstawie analizy chromatograficznej, uwzględniono sumaryczną ilość powstających produktów.

Nie stwierdziłem powstawania produktów rozkładu w przypadku pozostałych badanych eterów cyklicznych (p. 5.4.3, tabl. 5.8).

6.4.3. Synteza i rozkład 1,1,3,3-czterofluoroftalanu

1,1,3,3-Czterofluoroftalan (1,1,3,3-czterofluoro-1,3-dwuhydro-izobenzofuran), (tabl.5.14, poz.94) otrzymano przez chlorowanie ftalidu pięciochlorkiem fosforu i wymianę atomów chloru na fluor, metodą opisaną przez Jagupolskiego^{195/}. Własności otrzymanego produktu podano w tabelicy

Rozkład 1,1,3,3-czterofluoroftalanu (p. 5.4.3, schemat 5.18):

2,85 g (0,015 mola) 1,1,3,3-czterofluoroftalanu i 0,5 ml (0,025 mola) bezwodnego fluorowodoru, ogrzewano 3 godziny w temperaturze 90-95°C, w sposób opisany dla rozkładu eterów liniowych IV. Produkt wylano do wodnego roztworu KOH i gotowano w ciągu 1 godziny pod chłodnicą zwrotną. Roztwór przesączono i zakwaszono stężonym kwasem solnym. Wytrącony osad odsączono, przemyto zimną wodą i suszono w temperaturze 80°C. Temp.topn.: 106 - 109°, zgodna z cytowaną dla kwasu o-trójfluorometylo-benzoowego^{208/}.

Analiza elementarna:

obliczono dla $C_8H_5F_3O_2$: 50,54% C; 2,65% H; 29,98% F

znaleziono: 50,47% C; 2,42% H; 29,69% F.

6.5. Sposób otrzymywania fluorków kwasowych

Dla otrzymania fluorków kwasowych wykorzystałem fakt, że powstają one z łatwością z odpowiednich kwasów przez działanie równomolową ilością SF_4 (p. 5.1, str. 65). W celu zapobieżenia dalszej reakcji do trójfluoroalkanów i eterów, reakcję prowadzono w roztworze eteru dwumetylowego glikolu dwuetylenowego (diglim), wiążącego fluorowódor, wydzielany w reakcji SF_4 z grupami hydroksylowymi kwasów (p. 4.3, str. 43).

6.5.1. Fluorek kwasu n-masłowego (fluorek butyrylu)

88 g (1,0 mol) kwasu n-masłowego, 60 ml diglimu i 130 g (1,2 mola) SF_4 wytrząsano w autoklawie, w temperaturze pokojowej w ciągu 12 godzin. Zredukowano ciśnienie, zawartość autoklawu przelano do szklanej kolby, dodano fluorku sodowego i destylowano zbierając produkt destylujący w granicach 40 - 80°C. Otrzymano 67 g. Z drugiej porcji, wykonanej w analogiczny sposób otrzymano 78 g produktu. Połączone produkty destylowano ponownie z nad fluorku sodowego, przez kolumnę Vigreux, długości 25 cm. Otrzymano 112 g fluorku butyrylu destylującego w temperaturze 68°C. (wg danych literaturowych^{130/}, t.wrz. = 69°). Wydajność - 62% molowych w stosunku do kwasu.

6.5.2. Fluorek kwasu izo-masłowego (fluorek izo-butyrylu)

Wychodząc z ilości substratów jak wyżej, otrzymano z dwóch porcji 122 g produktu surowego, z czego po ponownej destylacji uzyskano 84 g fluorku kwasu izo-masłowego o temperaturze wrzenia 58°C (t.wrz. podana w literaturze^{130/}, 61°C). Wydajność - 47% molowych.

6.5.3. Fluorek kwasu chlorooctowego (fluorek chloroacetylu)

Postępując w sposób opisany dla fluorku kwasu n-masłowego, z 94 g (1 mol) kwasu chlorooctowego otrzymano po pierwszej destylacji 74 g produktu destylującego w granicach 70 - 80°C. Po powtórnej destylacji przez kolumnę, produktów z dwóch porcji otrzymano 130 g fluorku kwasu chlorooctowego o temp. wrz. 78 - 79°C (wg danych literaturowych^{130/}, t.wrz. = 77°C). Wydajność 69% molowych.

6.5.4. Fluorek kwasu dwuchlorooctowego (fluorek dwuchloroacetylu)

Do reakcji wzięto 194 g (1,5 mola) kwasu dwuchlorooctowego, 90 ml diglimu i 180 g (1,75 mola) SF₄. Postępując jak uprzednio, otrzymano po drugiej destylacji 105 g fluorku kwasu dwuchlorooctowego o temp. wrz. 68°C. Wydajność 53% molowych. W piśmiennictwie^{130/} podano omyłkowo, że temp. wrzenia wynosi 85°C. Dla sprawdzenia czy otrzymany produkt jest fluorkiem kwasu dwuchlorooctowego, przeprowadzono go w ester etylowy. T.wrz.: 155 + 156°C, n²⁰ = 1,4380 (zgodne z danymi cytowanymi w piśmiennictwie^{206d/}).

6.5.5. Fluorek kwasu benzooesowego (fluorek benzoilu)

W autoklawie umieszczono 122 g (1 mol) kwasu benzooesowego i skroplono 130 g (1,2 mola) SF₄. Wytrząsano w temperaturze pokojowej przez 12 godzin, produkt przeniesiono do kolby, dodano fluorku sodowego i destylowano przez krótką kolumnę. Otrzymano 90 g fluorku benzoilu, destylującego w temperaturze 155 - 157°C (wg danych literaturowych^{130/}, t. wrz. = 157°C). Wydajność 73%.

6.6. Pomiary prężności pary układów RCOF.HF

Fluorki kwasowe otrzymane sposobem według p. 6.5, przed użyciem do pomiarów prężności par, destylowano ponownie znad fluorku sodowe-

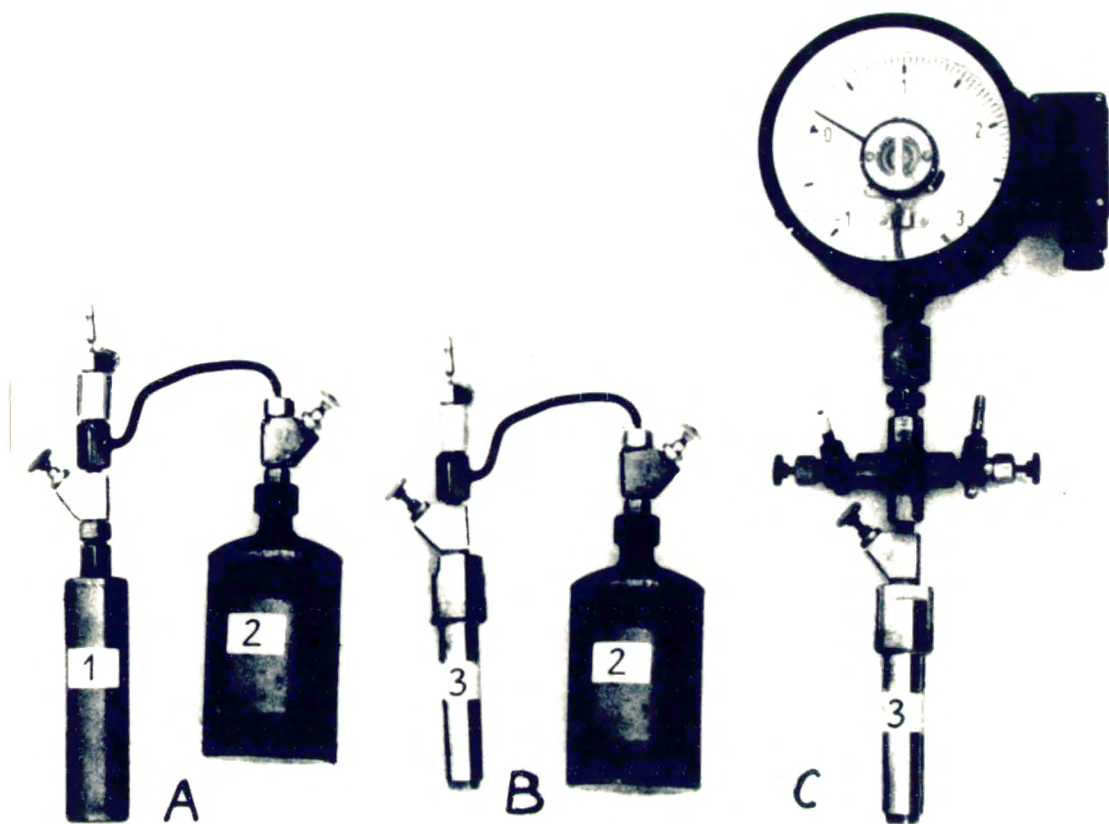
go, w dobrze wysuszonej szklanej aparaturze i przechowywano w naczyniach z polietylenu. Wszystkie operacje związane z ważeniem fluorków i umieszczaniem ich w aparaturze pomiarowej, wykonywano w atmosferze o wilgotności względnej 10% ("dry box").

Fluorowódór oczyszczono przez destylację z nad pięciofluorku antymonu (SbF_5), w układzie składającym się z dwóch, połączonych ze sobą metalowych naczyń. Naczynie zawierające HF i SbF_5 oziębiano w ciekłym azocie, układ ewakuowano do ciśnienia 0,2 mmHg, a następnie oziębiano drugie naczynie, do którego przedestylowano HF z pierwszego naczynia przez stopniowe ogrzanie do temperatury pokojowej.

Aparaturę do dozowania HF i pomiaru prężności par, przedstawiono na rysunku 6.3. Składała się ona z następujących elementów: pojemnik z osuszonym fluorowodorem 1, zbiornik cienkościenny 2 o pojemności około $0,63 \text{ dm}^3$, służący do odważania gazowego fluorowodoru, naczynie pomiarowe 3 o pojemności $0,03 \text{ dm}^3$ (mikroautoklaw), manometr z mosiężną rurką Burdon'a, umożliwiający pomiar ciśnienia w zakresie 0-4 atm. (-1 + 3 atm.) z dokładnością do 0,02 atm (ok. 15 mmHg), rurka łącząca, zawory iglicowe. Wszystkie elementy wykonano ze stali chromowo-niklowej, uszczelki z miedzi.

Sposób wykonania pomiarów:

- zbiornik 2 ewakuowano do ciśnienia 0,2 mmHg, ważono z dokładnością do 0,05 g i łączono z pojemnikiem z fluorowodorem 1, jak na rys. 6.3A. Zbiornik 1 oziębiano w ciekłym azocie i także ewakuowano wraz z rurką łączącą a następnie odłączano próżnię i cały układ umieszczano w termostacie powietrznym, w temperaturze 21°C . Po wyrównaniu temperatury (ok. 1 godz.), zbiornik 2 wypełniony parami HF, odłączano i ponownie ważono. Odejmując masę pustego zbiornika, określano ilość fluorowodoru zawartego w zbiorniku 2 (ok. 2 g, tj. 0,1 mola HF);
- w naczyniu pomiarowym 3 umieszczano fluorek acylowy, w ilości rów-



Rysunek 6.3. Aparatura do pomiaru prężności pary układów RCOF.HF

- nomolowej w stosunku do fluorowodoru wypełniającego zbiornik 2 i naczynie 3 łączono ze zbiornikiem 2, jak na rysunku 6.3.B. Naczynie 3 ochładzano w ciekłym azocie i ewakuowano, a następnie skraplano w nim pary HF ze zbiornika 2. Układ rozłączano i zbiornik 2 ważono ponownie dla sprawdzenia czy cała ilość fluorowodoru została skroplona w naczyniu 3;
- naczynie pomiarowe 3 zawierające równomolowe ilości fluorku acylowego i fluorowodoru łączono z manometrem, ponownie ochładzano w ciekłym azocie, cały układ ewakuowano i wstawiano do termostatu powietrznego. Po ustaleniu się temperatury (21°C), odczekiwano 1 godzinę i odczytywano ciśnienie.

Przed przystąpieniem do właściwych pomiarów, w analogiczny sposób wykonano pomiary prężności par fluorowodoru oraz fluorków kwas-

wych. Prawidłowość wskazań manometru sprawdzono przez porównanie z manometrem rtęciowym, w zakresie 0 - 2 atm (1520 mmHg). Powtarzalność wyników pomiarów prężności par wynosiła około 10%.

6.7. Przemiany chemiczne eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych

6.7.1. Dehydrochlorowanie eteru bis(1,1-dwufluoro-3-chloropropylowego)

W kolbie trój szyjnej wyposażonej w termometr, wkraplacz oraz krótki deflegmator z chłodnicą do oddestylowywania produktu, umieszczono 59 g (1,05 mola) KOH w 75 ml glikolu etylenowego, ogrzano do temperatury 155°C i wkroplono w ciągu około 2,5 godzin, 41 g (0,175 mola) eteru bis(1,1-dwufluoro-3-chloropropylowego). Szybkość wkraplania regulowano w ten sposób, aby równomiernie oddestylowywał produkt o temperaturze wrzenia 85 - 100°C. W odbieralniku otrzymano 23 g produktu zawierającego 28% eteru 1,1-dwufluoro-3-chloropropylowo-1,1-dwufluoro-allylowego (tabl. 5.13, poz. 62) oraz 72% eteru bis(1,1-dwufluoro-allylowego), (tabl. 5.13, poz. 63). Wydajność sumaryczna 77% molowych. Produkty rozdzielono przez destylację. Właściwości i analizy elementarne podano w tabeli 5.13.

6.7.2. Utlenianie eteru bis(1,1-dwufluoro-allylowego)

Do roztworu 6,4 g (0,04 mola) KMnO_4 i 5 g (0,09 mola) KOH w 20 ml wody, dodano 1,7 g (0,01 mola) eteru bis(1,1-dwufluoro-allylowego) i wytrząsano mechanicznie przez 5 godzin w temperaturze pokojowej a następnie przez 5 godzin w temperaturze 45°C. Zakwaszono 75%-wym kwasem siarkowym i przepuszczano gazowy SO_2 do odbarwienia. Ekstrahowano pięciokrotnie eterem etylowym (po 50 ml), wytrząsając każdorazowo w ciągu 1 godziny. Połączone ekstrakty suszono nad MgSO_4 i po przesączeniu dodano około 2 - 3 ml destylowanej aniliny. Wytrącony biały osad odsączono, przemyto eterem i suszono na powietrzu. Otrzymano

sól dwuanilinową kwasu perfluorodwuglikolowego. Wydajność 1,3 g, tj. 33% molowych. Po krystalizacji z mieszaniny acetonu z chloroformem (1 : 1), temp.topn. 183 - 184°C z rozkładem (wg literatury^{182/}, t.topn. = 178°).

Analiza elementarna

Obliczono dla $C_{16}H_{16}F_4N_2O_5$: 48,96% C; 4,12% H; 19,37% F
znaleziono: 49,06% C; 3,99% H; 19,58% F.

6.7.3. Chlorowanie 2,2,5,5-czterofluorotetrahydrofuranu

W kolbie "Pyrex" z chłodnicą zwrotną, umieszczono 70 g 2,2,5,5-czterofluorotetrahydrofuranu i przepuszczano powolny strumień chloru, naswietlając z zewnątrz lampą UV. Początkowo reakcja idzie dość szybko i wydziela się obficie chlorowodór (temp. reakcji 30 - 40°). Po trzech dniach naswietlania, mieszanina reakcyjna zawierała 50% produktu monochlorowanego, wyjściowy eter oraz niewielkie ilości produktu z dwoma chlorami (analiza chromatograficzna). Po dalszych pięciu dniach chlorowania w temperaturze 60 - 70°C, produkt zawierał 90% 2,2,5,5-czterofluoro-3,3-dwuchlorotetrahydrofuranu, który oczyszczono przez destylację. Budowę obydwu związków ustalono na podstawie widm n.m.r. (tabl.5.20). Własności podano w tabelicy 5.14,(poz. 85). Wydajności nie oznaczono, wskutek znacznych strat przez porywanie substratu z wydzielanym chlorowodorem.

6.7.4. Dehydrochlorowanie 2,2,5,5-czterofluoro-3,3-dwuchlorotetrahydrofuranu

Aparatura jak w p. 6.7.1. Do roztworu 18,5 g (0,33 mola) KOH w 50 ml alkoholu n-butyłowego, wkroplono w temperaturze 80 - 100°C, 22 g (0,1 mola) 2,2,5,5-czterofluoro-3,3-dwuchlorotetrahydrofuranu. Ogrzewano przez godzinę - produkt nie wydestylowuje. Ochłodzono, wylano do wody, warstwę organiczną oddzielono, suszono i destylowano

zbierając frakcję 60 - 80°C (ok. 5 g). Analiza chromatograficzna: 71% produktu nienasyconego, 21% nieprzereagowanego substratu, 8% inne. Po ponownej destylacji otrzymano 2,2,5,5-czterofluoro-3-chloro-2,5-dwuhydrofuran o czystości ok. 98%. Własności i analizy elementarne podano w tablicy 5.14 (poz. 87).

6.7.5. Utlenianie 2,2,5,5-czterofluoro-3-chloro-2,5-dwuhydrofuranu

Do roztworu 3,2 g (0,02 mola) KMnO_4 i 2,5 g (0,045 mola) KOH w 10 ml wody, dodano 0,6 g (0,0034 mola) 2,2,5,5-czterofluoro-3-chloro-2,5-dwuhydrofuranu i postępowano jak w p. 6.7.2. Otrzymano 1,2 g soli dwuanilinowej kwasu perfluorodwuglikolowego. Wydajność 90% molowych. Po krystalizacji z acetonu z chloroformem, temp.topn. 183 - 183,5°C (z rozkładem).

Analiza elementarna

Obliczono: 48,96% C; 4,12% H; 19,37% F

znaleziono: 49,44% C; 4,24% H; 21,36% F.

6.7.6. Utlenianie 2,2,5,5-czterofluoro-3-bromo-2,5-dwuhydrofuranu

Do roztworu 4 g (0,025 mola) KMnO_4 i 3 g (0,053 mola) KOH w 15 ml wody, dodano 2,3 g (0,011 mola) 2,2,5,5-czterofluoro-3-bromo-2,5-dwuhydrofuranu (tabl. 5.14, poz.88) i postępowano jak w p.6.7.2. Otrzymano 3,1 g soli dwuanilinowej kwasu perfluorodwuglikolowego o t.topn. 181 - 183°. Wydajność 72% molowych. Po krystalizacji z acetonu z chloroformem, temp.topn. 184 - 184,5°C (z rozkładem).

Analiza elementarna

Obliczono: 48,98% C; 4,12% H; 19,37% F,

znaleziono: 48,81% C; 4,10% H; 19,25% F.

6.7.7. Chlorowanie eteru bis(1,1-dwufluoro-2-chloroetylowego)

W kolbie "Pyrex" z chłodnicą zwrotną umieszczono 18 g (0,085 mola) eteru i przepuszczano powolny strumień chloru, naświetlając zewnątrz lampą UV. Po 20-stu godzinach uzyskano przybytek masy 9,5 g (teoretyczny 11,5 g). Produkt przemyto roztworem Na_2CO_3 , suszono i destylowano. Otrzymano 20 g eteru bis(1,1-dwufluoro-2,2,2-trójchloroetylowego) o czystości 99%, destylującego w temperaturze 53° (3 mmHg). Własności i wyniki analizy elementarnej podano w tabelicy 5.13 (poz. 53).

7. PODSUMOWANIE WYNIKÓW WŁASNYCH

Przedmiotem przedstawionej pracy były badania reakcji cztero-
fluorku siarki z kwasami, głównie alifatycznymi, mono- i dwukarboksy-
lowymi.

W początkowym okresie pracy stwierdziłem nieznanym dotychczas
fakt powstawania w reakcji SF_4 z kwasami alkanomonokarboksyłowymi,
obok 1,1,1-trójfluoroalkanów, symetrycznych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czte-
rofluoroalkilowych. Spowodowało to, że pierwotny cel pracy określony
w p. 2 (str. 10) został rozszerzony o badania tego nowego kierunku
reakcji. Dalsze badania dowiodły, że powstawanie $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czte-
rofluoroeterów ma charakter ogólny i stanowi drugi kierunek reakcji
 SF_4 z kwasami karboksyłowymi. W reakcji z kwasami alkanodwukarboksy-
lowymi powstają związki bis(trójfluorometylowe) oraz cykliczne i li-
niowe $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroetery. Eterów nie otrzymałem tylko z
kwasów o bardzo małej reaktywności, z których nie powstawały też po-
chodne trójfluorometylowe oraz w tych przypadkach, kiedy powstające
etery ulegały rozkładowi w warunkach reakcji.

We wstępnych doświadczeniach stwierdziłem także, że pierwszy
etap reakcji SF_4 z kwasami karboksyłowymi, to jest wymiana na fluor
grupy hydroksylowej, przebiega szybko i ilościowo już w niskiej tem-
peraturze, niezależnie od budowy kwasów, wobec czego uzyskane wyniki
i wnioski odnoszą się właściwie do reakcji SF_4 z grupami karboksylo-
wymi fluorków kwasowych.

Na podstawie wyników reakcji z 48-ma kwasami karboksyłowymi
ustaliłem zależności pomiędzy budową kwasów a ich reaktywnością w
stosunku do SF_4 , określiłem zakres stosowalności reakcji do syntezy
 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroeterów oraz wpływ budowy substratów (kwasów
lub ich fluorków) i warunków reakcji na wydajność tych eterów.

Przyjmując jako miarę reaktywności kwasów (fluorków kwasowych),
sumaryczne wydajności powstających produktów stwierdziłem, że naj-

wyższą reaktywność wykazują kwasy: octowy, propionowy i izo-masłowy. Kwasy te reagują z SF_4 już w temperaturze poniżej $0^\circ C$, podczas gdy dla uzyskania dobrych wydajności produktów z pozostałych kwasów, niezbędne było stosowanie wyższej temperatury reakcji. Wykazałem, że zarówno efekt indukcyjny elektronoakceptorowych podstawników (-I) jak i efekt sprzężenia grupy karboksylowej (fluorokarbonylowej) z układami nienasyconymi (+M) oraz przeszkody steryczne, powodują spadek reaktywności kwasów karboksylowych i ich fluorków. Desaktywujący wpływ indukcyjny podstawników widoczny jest w szeregu kwasów halogeno-alkanokarboksylowych, dla których stwierdziłem prostoliniową zależność pomiędzy reaktywnością a wartością pK_a oraz wartością stałej polarności σ^* grup halogenoalkilowych. Wzajemny wpływ indukcyjny grup karboksylowych jest przyczyną spadku reaktywności kwasów alkanodwukarboksylowych, w miarę malejącej odległości pomiędzy tymi grupami. Efekt sprzężenia powoduje niską reaktywność kwasu cyklopropanokarboksylowego i kwasów benzenokarboksylowych, co zgodne jest z obserwacją Jagupolskiego, że elektroujemne podstawniki w pierścieniu aromatycznym powodują wzrost reaktywności kwasów benzenokarboksylowych i było przedmiotem szczegółowych rozważań w p. 5.5 i 5.6. Zmniejszona reaktywność kwasów alkanokarboksylowych o dłuższym łańcuchu, w porównaniu z kwasem octowym i propionowym, związana jest z występowaniem przeszkód sterycznych spowodowanych budową swoją tych kwasów. Reakcja jest także silnie utrudniana obecnością objętościowych podstawników na węglu sąsiednim do grupy karboksylowej, jak na przykład w przypadku kwasu trójmetylooctowego.

Wydajność eterów $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, podobnie jak trójfluoroalkanów, zależy od reaktywności wyjściowych kwasów oraz warunków reakcji. Istotnym czynnikiem ograniczającym wydajność eterów jest ich trwałość w środowisku reakcji. Dobre wydajności eterów z niepodstawionych kwasów alkanomonokarboksylowych otrzymywałem

tylko w niskich temperaturach reakcji. Obecność elektroujemnych podstawników w łańcuchu alkilowym wywiera dwojaki wpływ: z jednej strony podstawniki te stabilizują powstające etery, dzięki czemu mogą one być otrzymywane w wyższych temperaturach, z drugiej strony ograniczają wydajność, zmniejszając reaktywność wyjściowych kwasów. Mała trwałość eterów allilowych, alkoksyetylowych i fenylowych, uniemożliwia ich otrzymanie z odpowiednich kwasów.

Skład produktów reakcji SF_4 z kwasami alkanodwukarboksylowymi zależy głównie od budowy przestrzennej tych kwasów. Głównymi produktami reakcji kwasów alkanodwukarboksylowych, niezależnie od warunków reakcji są pięcioczłonowe, cykliczne $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroetery. Szczególnie wysokie wydajności cyklicznych eterów uzyskuje się z kwasów o utrwalonym położeniu cis grup karboksylowych. Cykliczne etery sześcioczłonowe powstają z kwasów 1,3-dwukarboksylowych z niewielkimi wydajnościami. W większości przypadków z kwasów alkanodwukarboksylowych powstawały także etery liniowe oraz nieznaczne ilości polieterów.

W celu udokumentowania związku pomiędzy wydajnością eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych a ich trwałością w warunkach reakcji, wykonałem badania rozkładu otrzymanych eterów pod wpływem bezwodnego fluorowodoru. Stwierdziłem, że etery liniowe ulegają rozpadowi do 1,1,1-trójfluoroalkanów i fluorków acylowych, podczas gdy rozpad eterów cyklicznych prowadzi do powstawania fluorków ω, ω, ω -trójfluoroacylowych. Zgodnie z przewidywaniem stwierdziłem, że najłatwiej ulegają rozpadowi niepodstawione etery liniowe i etery allilowe, natomiast obecność elektroujemnych podstawników w cząsteczce, utrudnia reakcję rozpadu. Prowadzi to do wniosku, że szybkość rozpadu eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych w kwaśnym środowisku jest proporcjonalna do ich własności zasadowych i że rozpad ten przebiega poprzez protonowanie atomu tlenu a dalej według mechanizmu S_N1 .

Cykliczne etery pięcioczłonowe okazały się bardziej odporne na działanie fluorowodoru niż etery sześcioczłonowe oraz niepodstawione etery liniowe i tylko w niewielkim stopniu ulegały rozpadowi, nawet w stosunkowo wysokiej temperaturze. Małą odporność na działanie fluorowodoru posiada także cykliczny eter aromatyczny 1,1,3,3-czterofluoroftalan, co tłumaczy brak eterów w produktach reakcji kwasów benzenokarboksylowych.

W dalszym toku pracy wykonałem badania wpływu stężenia fluorowodoru na przebieg reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi oraz ich fluorkami. Badania te wykazały, że stężenie HF niezbędne dla uzyskania maksymalnego postępu reakcji w określonych warunkach, jest znacznie wyższe niż katalityczne i zależy od budowy substratów a dokładniej od własności zasadowych grupy fluorokarbonylowej fluorków kwasowych. Wykazałem, że przyczyną niskiej reaktywności fluorków kwasowych posiadających silnie zasadowe, sprzężone z układami nienasyconymi, grupy fluorokarbonylowe, jest zahamowanie katalicznego działania fluorowodoru wskutek tworzenia adduktów $RCOF.HF$. Wniosek ten jest jednoznaczny ze stwierdzeniem, że rola HF jako katalizatora polega na aktywacji cząsteczki czterofluorku siarki. Powstawanie adduktów potwierdziłem, wykonując przybliżone pomiary prężności pary układów $RCOF.HF$.

W oparciu o zaobserwowane w toku niniejszej pracy fakty doświadczalne oraz wynikające z nich wnioski, przeprowadziłem analizę proponowanych dotychczas mechanizmów reakcji SF_4 ze związkami karbonylowymi i zaproponowałem kolejną wersję tego mechanizmu, uwzględniającą powstawanie eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych. Proponowany przeze mnie mechanizm oparty jest na większej ilości faktów doświadczalnych niż dotychczasowe i pozwala na objaśnienie niektórych faktów, trudnych do zrozumienia w oparciu o poprzednio sugerowane mechanizmy.

W wyniku przeprowadzonych reakcji otrzymałem łącznie 93 związki, spośród których 53 są związkami nowymi. Są to wszystkie liniowe etery $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowe (35), przeważająca ilość eterów cyklicznych (10) a także 8 związków trójfluorometylowych. Spośród 46-ciu związków trójfluorometylowych, 34 zostały otrzymane po raz pierwszy w reakcji SF_4 z kwasami karboksylowymi. Dla większości otrzymanych związków wykonane zostały pełne analizy elementarne, pomiary podstawowych własności fizycznych oraz widma masowe i widma magnetycznego rezonansu jądrowego 1H i ^{19}F . Budowę eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterofluoroalkilowych, liniowych i cyklicznych, udowodniłem także w drodze przemian chemicznych, przeprowadzając niektóre z nich w sól dwuanilinową kwasu perfluorodwuglikolowego o znanych własnościach.

8. PIŚMIENNICTWO

1. W.A.Sheppard, C.M.Sharts, *Organiczeskaja Chimija Ftora*, tłum. z ang., Izdat.Mir, Moskwa 1972, str. 17 - 20.
2. W.M.Latimer, *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*, New York, 1952.
3. *Kalendarz Chemiczny*, P.W.T., Warszawa, 1954, tom 1, str. 492.
4. J.Hine, *Fizyczna chemia organiczna*, tłum. z ang. PWN, Warszawa, 1962, str. 51.
5. G.G.Jakobson, red. A.Ostaszyński, *Chemia fluoru i jego związki organiczne*, Ossolineum, Wrocław, 1971, str. 46.
6. L.A.Bigelow, *Fluorine Chemistry*, red. J.H.Simons, Acad. Press, New York, 1950, tom 1, str. 373 - 390.
7. J.M.Tedder, *Advances in Fluorine Chemistry*, red. M.Stacey, J.C.Tatlow, A.G.Sharpe, Butterworths, London, 1961, t.2, str.104-136.
8. T.J.Brice, *odnośnik 6*, str. 423-431.
9. M.Stacey, J.C.Tatlow, *Advances in Fluorine Chemistry*, red. M.Stacey, J.C.Tatlow, A.G.Sharpe, Butterworths, London, 1960, t. 1, str. 166-198.
10. J.Burdon, J.C.Tatlow, *Advances in Fluorine Chemistry*, red. M.Stacey, J.C.Tatlow, A.G.Sharpe, Butterworths, London, 1960, tom 1, str. 129-163.
11. *Odnośnik 1*, str. 54-56, 88-92, 112-115, 150-151.
12. *Odnośnik 1*, str. 50-81.
13. A.K.Barbour, L.J.Belf, M.W.Burton, *Advances in Fluorine Chemistry*, red. M.Stacey, J.C.Tatlow, A.G.Sharpe, Butterworths, London, 1963, tom 3, str. 181-253.
14. *Odnośnik 1*, str. 76, 96-100, 108-112, 115-125.
15. N.S.Marans, L.H.Sommer, F.C.Whitmore, *J.Am.Chem.Soc.* 73, 5127 (1951).

16. W.C.Smith, U.S.Patent 2,859,245 (1958); C.A.53, 12236 (1959).
17. W.R.Hasek, W.C.Smith, V.A.Engelhardt, J.Am.Chem.Soc.82, 543(1960).
18. R.J.Harder, W.C.Smith, J.Am.Chem.Soc. 83, 3422(1961).
19. W.C.Smith, J.Am.Chem.Soc. 82, 6176(1960).
20. W.C.Smith, US Patent 2.950.306.
21. L.M.Jagupolskij, W.W.Lialin, W.W.Orda, L.A.Aleksiejewa, Z.Org.Chim. 6, 1420(1970).
22. R.Müller, D.Mross, Z.Anorg.Allg.Chem., 324, 78(1963).
23. A.Dornow, M.Siebrecht, Chem.Ber., 95, 763(1962).
24. W.C.Smith, C.W.Tullock, R.D.Smith, V.A.Engelhardt, J.Am.Chem.Soc., 82, 551(1960).
25. B.Cohen, A.G.MacDiarmid, J.Chem.Soc., A, 1966, 1780.
26. E.R.Bissell, D.B.Fields, J.Org.Chem., 29, 1591(1964).
27. R.M.Rosenberg, E.L.Muetterties, Inorg.Chem., 1, 756(1962)
28. C.W.Tullock, R.A.Carboni, R.J.Harder, W.C.Smith, D.D.Coffman, J.Am.Chem.Soc., 82, 5107(1960).
29. C.W.Tullock, F.S.Fawcett, W.C.Smith, D.D.Coffman, J.Am.Chem.Soc., 82, 539(1960).
30. W.A.Sheppard, J.Am.Chem.Soc., 84, 3058(1962).
31. P.W.Kent, K.R.Wood, Brit.Patent, 1.136.075(1968).
- 32a. F.S.Fawcett, C.W.Tullock, D.D.Coffman, J.Am.Chem.Soc.,84, 4275 (1962).
- 32b. Odnosnik 1, str. 150.
33. T.E.Stevens, J.Org.Chem.26, 1627(1961).
34. F.Mathey, J.Bensoam, Tetrahedron., 27, 3965(1971).
35. R.D.Bagnall, P.L.Coe, T.C.Tatlow, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 1, 2277(1972).
36. R.Schmutzler - informacja prywatna. ✓
37. J.Fischer, W.Jaenckner, Z.Angew.Chem., 42, 810(1929).
- 38a. Luchsinger, dysertacja, Wrocław, 1936.

- 38b. Rukowodstwo po Preparatiwnej Nieorganicznej Chimi, red.G.Brauer, Izdatinlit, Moskwa, 1956, str. 106.
39. G.A.Silvey, G.H.Cady, J.Am.Chem.Soc., 74, 5792 (1952)
40. W.Schmidt, Monatsh., 85, 452(1954).
41. G.A.Silvey, G.H.Cady, J.Am.Chem.Soc., 72, 3624(1950).
42. F.Brown, P.L.Robinson, J.Chem.Soc. 1955, 3147.
43. W.C.Tulloch, U.S.Patent 2992073; C.A. 55, 27813(1961).
44. F.S.Fawcett, W.C.Tulloch, Inorg.Synth., 7, 119(1963).
45. R.Müller, D.Mross, Z.Anorg.Allg.Chem., 324, 86(1963).
46. G.Arth, J.Fried, U.S.Patent 3046094; C.A., 57, 9460(1962).
47. R.K.Balczenko, G.W.Ignatiewa, S.Z.Iwin, awt.swid.181631; RZchim 1967,2L109P.
48. J.W.Robson, W.B.Askew, J.Chromatogr.7, 409(1962).
49. A.Engelbrecht, E.Nachbaur, E.Mayer, J.Chromatogr.15, 288(1964).
50. N.Bartlett, P.L.Robinson, J.Chem.Soc.A, 1961, 3417.
51. E.L.Muetterties, W.C.Smith, W.D.Phillips, U.S.Patent 2897055 (1959).
52. R.E.Dodd, L.A.Woodward, H.L.Roberts, Trans.Faraday Soc.52, 1052 (1956).
53. F.Seel, R.Budenz, Chem.Ber., 98, 251(1965).
54. F.A.Cotton, J.W.George, J.S.Waugh, J.Chem.Phys. 28, 994(1958).
55. S.Kleinberg, J.F.Tompkins, U.S.Patent 3399063; C.A., 69, 78864 (1968).
56. The Matheson Gas Data Book, Fourth Edition, 1966, 459.
57. R.J.Gillespie, J.Chem.Phys. 37, 2498(1962).
58. R.D.Brown, J.B.Peel, Aust.J.Chem.21, 2605(1968).
59. M.G.Krishna Pillai, K.Ramaswamy, R.Pichai, Can.J.Chem., 43, 463 (1965).
60. E.L.Muetterties, W.D.Phillips, J.Am.Chem.Soc.81, 1084(1959).
61. J.Bacon, R.Gillespie, J.Quail, Can.J.Chem., 41, 1016(1963).

62. K.Kimura, S.H.Bauer, J.Chem.Phys., 39, 3171(1963).
63. V.C.Ewing, L.E.Sutton, Trans.Faraday Soc., 59, 1241(1963).
64. W.M.Tolles, W.D.Gwinn, J.Chem.Phys.,36, 1119(1962).
65. E.L.Muetterties, W.D.Phillips, J.Chem.Phys., 46, 2861(1967).
66. R.L.Redington, J.Chem.Phys., 46, 2862(1967).
67. W.Braker, A.L.Mossman, Matheson Gas Data Book, Fifth Edition, 1971,525.
68. W.C.Smith, V.A.Engelhardt, J.Am.Chem.Soc.,82, 3838(1960).
69. A.L.Oppegard, W.C.Smith, E.L.Muetterties, V.A.Engelhardt, J.Am.Chem.Soc.,82, 3835(1960).
70. J.Supniewski, Preparatyka Nieorganiczna, P.W.N.,Warszawa, 1958, str. 195.
71. N.Bartlett, P.L.Robinson, Chem.Ind.1956, 1351.
72. P.L.Robinson, G.J.Westland, J.Chem.Soc. 1956, 4481
73. W.C.Smith, E.L.Muetterties, U.S.Pat.3.000.694/1957/; O.A.56, 3123b (1962).
74. F.Seel, D.Detmer, Z.Anorg.Allg.Chemie, 301, 113(1957).
75. N.Bartlett, P.L.Robinson, Proc.Chem.Soc. 1957,230.
76. F.A.Cotton, J.W.George, J.Inorg.Nucl.Chem. 2, 397(1958).
77. N.N.Greenwood, R.L.Martin,Quart.Rev. 8, 1 (1954).
78. M.Azeem, M.Brownstein, R.J.Gillespie, Can.J.Chem., 47, 4159 (1969).
79. D.D.Gibler, C.J.Adams, M.Fischer, A.Zalkin, N.Bartlett, Inorg.Chem. 11, 2325 (1972).
80. E.L.Muetterties, J.Am.Chem.Soc., 82, 1082(1960).
81. R.Tunder, B.Siegel, J.Inorg. Nucl.Chem., 25, 1097 (1963).
82. C.W.Tulloch, D.D.Coffman, E.L.Muetterties, J.Am.Chem.Soc., 86, 357 (1964).
83. L.M.Jagupolskij, A.I.Burmakow, L.A.Aleksiejewa, Reakcji i Metody Issledowanija Organiczeskich Sojedinienii, Izdat. "Chimija", Moskwa, 1971, str. 40-165.

84. G.A.Boswell - informacja prywatna. Autor dziękuje dr G.H.Boswellowi za udostępnienie rękopisu.
85. W.R.Hasek, A.C.Haven, U.S.Patent 2980740 (1961); C.A., 55, 23342(1961).
86. B.G.Oksienienko, W.A.Sokolenko, W.M.Własow, G.G.Jakobson, Izw. Sib.Otd.Akad.Nauk S.S.R., Ser.Chim.Nauk, 1970, '102; C.A. 73, 3538(1970).
87. K.Baum, J.Org.Chem., 33, 1293(1968).
88. L.A.Wall, J.P.Antonucci, U.S.Pat.3.513.206(1970);C.A.73, 26056 (1970).
89. W.A.Sheppard, J.Am.Chem.Soc., 87, 2410(1965).
90. R.E.A.Dear, E.E.Gilbert, J.J.Murray, Tetrahedron, 27, 3345(1971).
91. R.E.A.Dear, E.E.Gilbert, J.Org.Chem. 33, 819 (1968).
92. E.S.Gould, Mechanism and Structure in Organic Chemistry, Holt, Rinehardt, Winston, New York, 1959, str. 294-296.
93. D.R.Strobach, G.A.Boswell, J.Org.Chem., 36, 818 (1971).
94. F.Asinger, B.Fell, J.M.J.Tetteroo, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, nr.1562 (1966).
95. H.J.Ache, D.R.Christman, A.P.Wolf, Radiochim.Acta,12, 121(1969).
96. S.L.Spasov, D.L.Griffith, E.S.Glazer, K.Nagarajan, J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc., 89, 88(1967).
97. J.D.Roberts, J.B.Grutzner, M.Jautelat, J.B.Dence, R.A.Smith, J.Am.Chem.Soc. 92, 7101(1970).
98. J.E.Andersen, E.S.Glazer, D.L.Griffith, R.Knorr, J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc.91, 1386 (1969).
99. J.T.Gerig, J.D.Roberts, J.Am.Chem.Soc., 88, 2791 (1966)
100. H.E.Gilch, J.Org.Chem., 30, 4392 (1965).
101. E.L.Zajcewa, A.Ja.Jakubowicz, Ż.Obzcz.Chim., 36, 359(1966).
102. J.Tadanier, W.Cole, J.Org.Chem., 26, 2436(1961).
103. D.G.Martin, F.Kagan, J.Org.Chem., 27, 3164(1962).

104. D.G.Martin, J.E.Pike, *J.Org.Chem.*, 27, 4086 (1962).
105. G.A.Boswell, Jr., *J.Org.Chem.*, 31, 991 (1966).
106. J.S.Tadanier, J.W.Cole, U.S.Patent 3.257.424 (1966); *C.A.* 65, 12267 (1966).
107. J.S.Tadanier, J.W.Cole, U.S.Patent 3.281.436 (1966); *C.A.* 66, 55657 (1967).
108. F.Kagan, D.G.Martin, U.S.Patent 3.297.728 (1967); *C.A.* 67, 117107 (1967).
109. G.A.Boswell, Jr., A.L.Johnson, J.P.McDevitt, *Angew.Chem.*, 83, 116 (1971).
110. G.A.Boswell, Jr., A.L.Johnson, J.P.McDevitt, *J.Org.Chem.*, 36, 575 (1971).
111. J.A.Edwards, P.G.Holten, J.C.Orr i inni, *J.Med.Chem.*, 6, 174 (1963).
112. E.Jones, I.M.Moodie, *J.Chem.Soc. (C.)*, 1969, 2051.
113. P.B.Sargeant, *J.Org.Chem.*, 35, 678 (1970).
114. D.E.Applequist, R.Searle, *J.Org.Chem.*, 29, 987 (1964).
115. L.N.Nikolenko, A.W.Potapowa, *Ž.Obszcz.Chim.*, 36, 1815 (1966).
116. W.C.Hasek, *Org.Synth.* 41, 104 (1961).
117. E.W.Della, *J.Am.Chem.Soc.*, 89, 5221 (1967).
118. D.J.Cram, A.S.Wingrove, *J.Am.Chem.Soc.*, 86, 5490 (1964).
119. E.R.Bissell, D.B.Fields, *Tetrahedron*, 26, 5737 (1970).
120. M.S.Raasch, *J.Org.Chem.*, 27, 1406 (1962).
121. M.P.Mertes, S.E.Sahab, *J.Heterocycl.Chem.*, 2, 491 (1965).
122. R.M.Babb, F.W.Bollinger, *J.Org.Chem.*, 35, 1438 (1970).
123. E.B.Dawidson, C.G.Overberger, *J.Org.Chem.* 27, 2267 (1962).
124. A.I.Burmakow, L.A.Aleksiejewa, L.M.Jagupolskij, *Ž.Org.Chim.* 8, (1), 153 (1972).
125. B.W.Kunzenko, L.A.Aleksiejewa, L.M.Jagupolskij, *J.Org.Chim.*, 8, (4), 830 (1972).

126. L.M.Jagupolskij, A.I.Burmakow, L.A.Aleksiejewa, *Ż.Obszcz.Chim.*, 39, 2053 (1969).
127. A.I.Burmakow, L.A.Aleksiejewa, L.M.Jagupolskij, *J.Org.Chim.*, 5, 1896 (1969).
128. A.I.Burmakow, L.A.Aleksiejewa, L.M.Jagupolskij, *Ż.Org.Chim.*, 6, 144 (1970).
129. A.I.Burmakow, L.A.Aleksiejewa, L.M.Jagupolskij, *J.Org.Chim.*, 6, 2498 (1970).
130. G.A.Olah, S.J.Kuhn, *J.Org.Chem.*, 26, 237 (1961)
131. P.Barnaba, D.Cordischi, M.Lenzi, A.Mele, *Chimica e Industria*, 47, 1060 (1965).
132. D.E.Rice, *J.Polymer Sci., Part B.Polymer Letters*, 6, 335 (1968).
133. E.S.Blake, *J.L.Schaar, Ind.Eng.Chem. (Product Res.and Development)*, 8, 212 (1969).
134. W.J.Feast, W.K.R.Musgrave, N.Reeves, *J.Chem.Soc.(C)*, 1970, 2429.
135. M.S.Raash, U.S.Patent 3.275.609 (1966); *C.A.* 66, 3168 (1967).
136. W.A.Sheppard, *J.Org.Chem.*, 29, 1 (1964).
137. P.E.Aldrich, W.A.Sheppard, *J.Org.Chem.*, 29, 11 (1964).
138. W.M.Biełous, L.A.Aleksiejewa, L.M.Jagupolskij, *Ż.Org.Chim.*, 7, 1469 (1971).
139. G.A.Boswell, Jr., W.C.Ripka, U.S.Patent 3.546.259 (1970);
140. W.C.Smith, *Angew.Chem.*, 74, 747 (1962), *C.A.*, 74, 100297 (1971)
141. *Oдноśnik 1*, str. 140.
142. K.Baum, *J.Am.Chem.Soc.*, 91, 4594 (1969).
143. L.P.Hammet, *Osnovy Fizycznej Organiczeskiej Chimi*, tłum. z ang., Moskwa 1972, str. 116.
144. G.Kortüm, W.Vogel, K.Andrussow, *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions*, London 1961.
145. R.W.Taft, in M.S.Newman, ed., *Steric Effects in Organic Chemistry*, New York 1958, str. 619.

146. J.F. Sebastian, *J.Chem.Educ.*, 48, 97 (1971).
147. M.S. Newman, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 4783 (1950).
148. H.A. Smith, J.P. McReynolds, *J.Am.Chem.Soc.*, 61, 1963 (1938).
149. B. Tchoubar, *Mechanizmy Reakcji w Chemii Organicznej*, tłum. z franc., PWN, Warszawa 1971, str. 85.
150. A. Albert, E.P. Serjeant, *The Determination of Ionisation Constants*, London 1971, str. 84.
151. W.A. Palm, *Osnovy Koliczestwiennej Teorii Organiczeskich Sojedinienii*, Leningrad 1967, str. 115, 117.
152. Odnośnik 151, str. 164.
153. Odnośnik 151, str. 134.
154. H.A. Staab, *Wstęp do Teoretycznej Chemii Organicznej*, Warszawa 1966, str. 297.
155. P.H. Gore, *The Chemistry of Acyl Halides*, red. S. Patai, London 1972, str. 140.
156. Odnośnik 154, str. 263.
157. W.A. Bennett, *J.Chem.Educ.*, 44, 17 (1967).
158. J.P. Friend, B.P. Dailey, *J.Chem.Phys.*, 29, 577 (1958).
159. Odnośnik 151, str. 231.
160. R.E. Kagarise, *J.Chem.Phys.*, 23, 207 (1955).
161. R.E. Kagarise, *J.Chem.Phys.*, 24, 300 (1956).
162. Odnośnik 154, str. 517.
163. E. Stande, F. Patat, *The Chemistry of the Ether Linkage*, red. S. Patai, London 1967, str. 22-25.
164. E.R. Alexander, *Podstawy Jonowych Reakcji Organicznych*, PWN, Warszawa 1959, str. 210.
165. M. Kilpatrick, J.G. Jones, *The Chemistry of Non Aqueous Solvent*, red. J.J. Lagowski, New York 1967, tom II, str. 55, 59, 70, 76-86.
166. A.L. Henne, C.J. Fox, *J.Am.Chem.Soc.*, 76, 479 (1954).
167. W.T. Miller, E.W. Fager, P.H. Griswold, *J.Am.Chem.Soc.*, 70, 431 (1948).

168. H.Meerwein, Methoden der Organische Chemie, red.Houben-Weyl, Stuttgart, 1965, tom 6, cz.3, str.7.
169. W.Searles, Jr., odnośnik 163, str. 261.
170. R.J.Gritter, odnośnik 163, str. 374, 378.
171. D.P.N.Satchell, odnośnik 155, str. 103.
172. Odnośnik 165, str. 51-54.
173. R.M.Adams, J.J.Katz, J.Mol.Spectroscopy, 1, 306 (1957).
174. R.L.Jarry, W.Davis, J.Phys.Chem., 57, 600 (1953).
175. G.A.Olah, S.J.Kuhn, W.S.Tolgyesi, E.B.Baker, J.Am.Chem.Soc., 84, 2733 (1962).
176. G.A.Olah, Y.K.Mo, Advances in Fluorine Chemistry, red. J.C. Tatlow i inni, Butterworths, London, 1973, tom 7, str.69-112.
177. J.P.Freeman, Advances in Fluorine Chemistry, red.J.C.Tatlow i inni, Butterworths, London, 1970, tom 6, str. 302.
178. Odnośnik 3, str. 944, 958, 968, 1016.
179. A.M.Lovelace, D.A.Rausch, W.Postelnek, Aliphatic Fluorine Compounds, New York, 1957.
180. Odnośnik 1, str. 11.
181. Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, Berlin 1941, 1 E2, str. 335, 370, 371, Berlin 1958, 1 E3, str. 1361, 1364.
182. J.Burdon, G.E.Chivers, J.C.Tatlow, J.Chem.Soc.(C), 1969, 2585
183. A.V.Grosse, G.H.Cady, Ind.Eng.Chem., 39, 367 (1947).
184. R.M.Silverstein, G.C.Bessler, Spektroskopowe Metody Identyfikacji Związków Organicznych, tłum. z ang., Warszawa, 1970, a/ str. 110, b/ str. 26.
185. J.Lee, L.M.Sutcliffe, Trans.Farad.Soc., 55, 880 (1959).
186. D.D.Elleman, L.C.Brown, D.Williams, J.Mol.Spectr., 7, 307(1961).
187. D.D.Elleman, L.C.Brown, D.Williams, J.Mol.Spectr., 7, 322(1961).
188. D.D.Elleman, L.C.Brown, D.Williams, J.Mol.Spectr., 7, 393(1961).
189. F.Ciampelli, M.Tacchi Venturi, D.Sianesi, Org.Magn.Res., 1, 281 (1969).

190. E.T.McBee, H.B.Hass, *Ind.Eng.Chem.*, 39, 409 (1947).
191. W.Th.van Wijnen, H.Steinberg, *Tetrahedron*, 28, 5423 (1972).
192. J.D.Roberts, R.L.Webb, E.A.McElhill, *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 408 (1950).
193. V.C.McLoughlin, J.Thrower, U.S.pat.3.408.411 (1968).
194. A.L.Henne, W.G.Finnegan, *J.Am.Chem.Soc.*, 71, 298 (1949).
195. Ju.A.Fijałkow, L.M.Jagupolskij, *Sintezy Ftororganicznych Sojedinienii*, red.I.L.Knunianc, G.C.Jakobson, Moskwa, 1973, str. 250.
196. W.Schöniger, *Microchim. Acta*, 1955, 123.
197. R.J.Rowley, H.V.Churchill, *Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.*, 9, 551 (1937).
198. A.I.Vogel, *Preparatyka Organiczna*, tłum.z ang., Warszawa, 1964, str. 438.
199. A.C.J.Opfermann, U.S.pat.2.759.018.
200. M.H.Palomaa, *Suomen Kem.*, 19B, 54 (1946; Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, Berlin 1960, 2 E3, str. 573.
201. E.T.McBee, A.Truchan, *J.Am.Chem.Soc.*, 70, 2910 (1948).
202. R.C.Fuson, B.H.Wojcik, *Org.Synth.*, red.A.H.Blatt, New York, 1943, Coll, Vol.2, str. 260.
203. G.H.Jeffery, A.J.Vogel, *J.Chem.Soc.*, 1948, 1805.
204. G.B.Heisig, F.H.Stodola, *Org.Synth.*, red. L.I.Smith, New York, 1943, tom 23, str.16; red.E.C.Horning, New York, 1955, Coll. Vol. 3, str. 215.
205. P.Karrer, H.Reschofsky, W.Kaase, *Helv. Chim.Acta*, 30, 274 (1947).
206. Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, Berlin, 1960, 2 E3; a/ str. 674, b/ str. 627, c/ str. 560, d/ str. 458.
207. Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, Berlin, 1920, 2 H, str. 400.
208. Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, Berlin, 1970, 2 E3, str. 2308.



Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.85/74



80000000109396