

**Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
w Szczecinie**

**WYDZIAŁ TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
INSTYTUT TECHNOLOGII CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ**



mgr inż. Waldemar Stefaniak

**Otrzymywanie pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-
Aldera w środowisku pirolidyniowych cieczy jonowych**

Praca wykonana pod kierunkiem
prof. dr. hab. inż. **Eugeniusza Milcherta**
i przedłożona Radzie Wydziału
Technologii i Inżynierii Chemicznej
w postępowaniu o nadanie
stopnia naukowego doktora.
Praca finansowana przez
MNiSW-grant promotorski
Nr N N209 146336

Szczecin 2011

Składam serdeczne podziękowania
Panu prof. dr. hab. inż. **Eugeniuszowi Milchertowi**
za wszelką pomoc, opiekę, cenne uwagi oraz dyskusje,
które pozwoliły na pomyślne zakończenie pracy.

Spis treści

Spis skrótów i oznaczeń.....	6
I. WSTĘP.....	7
II. STRESZCZENIE.....	9
III. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	11
1.Reakcja Dielsa-Aldera.....	11
1.1.Stereochemia reakcji Dielsa-Aldera.....	13
2.Ciecze jonowe.....	16
2.1.Właściwości cieczy jonowych.....	20
2.2.Otrzymywanie cieczy jonowych.....	25
2.3.Zastosowania cieczy jonowych.....	27
3.Rozpuszczalniki w reakcjach Dielsa-Aldera.....	31
3.1.Ciecze jonowe w niekatalizowanych reakcjach Dielsa-Aldera.....	32
3.2.Ciecze jonowe w katalizowanych reakcjach Dielsa-Aldera.....	47
4. Zastosowania związków norbornenowych.....	54
4.1.Norbornen.....	54
4.2.Zastosowanie układów norbornenowych i ich pochodnych.....	55
IV. CEL I ZAKRES PRACY.....	61
V. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	63
5.Surowce.....	63
6.Stosowane metody analityczne.....	66
6.1.Oznaczanie zawartości wody metodą Karla-Fischera.....	66
6.2.Oznaczanie odczynu pH cieczy jonowych.....	66
6.3.Chromatografia gazowa (GC) w badaniu postępu reakcji Dielsa-Aldera i stereoselektywności.....	67
6.4.Magnetyczny rezonans jądrowy ^1H NMR i ^{13}C NMR	69
7.Sposób prowadzenia reakcji Dielsa-Aldera w cieczach jonowych.....	71
7.1.Reakcje w cieczach jonowych bez dodawania kwasu Lewisa.....	71
7.2.Reakcje w cieczach jonowych w obecności kwasów Lewisa.....	75
8.Sposób wyznaczania parametrów kinetycznych reakcji.....	76
9.Sposób recyklingu cieczy jonowej i roztworów ciecz jonowa/kwas Lewisa.....	81
9.1.Sposób prowadzenia i monitorowania postępu reakcji.....	81
9.2.1.Ekstrakcja rozpuszczalnikiem.....	82
9.2.2.Destylacja produktu z roztworu poreakcyjnego.....	82
10.Dielsa-Aldera reakcje cyklopentadienu z dienofilami z grupą karbonylową w pirolidyniowych cieczach jonowych bez katalizatora.....	83
10.1.Próby wstępne reakcji Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowej - Pyrr _{1.4} NTf ₂	83
10.2.Kinetyka wybranych reakcji cyklopentadienu z dienofilami w pirolidyniowych cieczach jonowych: Pyrr _{1.4} NTf ₂ , Pyrr _{1.4} OTf, Pyrr _{1.4} FAP, Pyrr _{1.4} DCI.....	86

10.2.1. Kinetyka reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w pirolidyniowych cieczach jonowych.....	87
10.2.2. Kinetyka reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu w pirolidyniowych cieczach jonowych.....	90
10.2.3. Kinetyka reakcji cyklopentadienu z metakroleiną w pirolidyniowych cieczach jonowych.....	92
10.2.4. Kinetyka reakcji cyklopentadienu z ketonem etylowo-winylowym w pirolidyniowych cieczach jonowych.....	94
10.2.5. Wpływ budowy dienofila z grupy estrów akrylowych na reakcję Dielsa-Aldera z cyklopentadienem w pirolidyniowych cieczach jonowych.....	97
10.2.6. Omówienie wyników badań kinetycznych cyklopentadienu z wybranymi dienofilami w pirolidyniowych cieczach jonowych.....	102
11. Dielsa-Aldera reakcje cyklopentadienu z dienofilami w pirolidyniowych cieczach jonowych, w obecności kwasów Lewisa.....	104
11.1. Reakcje Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowej $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ i w obecności kwasu Lewisa $\text{Y}(\text{OTf})_3$	104
11.2. Reakcje Dielsa-Aldera pomiędzy CP i maleinianu dimetylu w środowisku $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ w obecności kwasów Lewisa.....	106
11.2.1. Wpływ stężenia katalizatora i stężeń reagentów na reakcję CP z maleinianem dimetylu.....	109
11.2.2. Wpływ anionu pirolidyniowej cieczy jonowej: $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{OTf}]^-$, $[\text{DCI}]^-$, $[\text{FAP}]^-$ na reakcję CP z maleinianem dimetylu obecności wybranych katalizatorów.....	112
11.3. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora na reakcję cyklopentadienu z akrylanami metylu, etylu, butylu, 2-hydroksypropylu w pirolidyniowych cieczach jonowych.....	114
11.3.1. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora na reakcję cyklopentadienu z akrylanem metylu w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	114
11.3.2. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora na reakcję cyklopentadienu z akrylanem metylu oraz 2-hydroksypropylu w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	120
11.3.3. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora na reakcję cyklopentadienu z akrylanem butylu w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{FAP}$	124
11.3.4. Omówienie badań wpływu katalizatora na reakcję cyklopentadienem z akrylanami w pirolidyniowych cieczach jonowych.....	127
11.4. Dielsa-Aldera reakcje cyklopentadienu z wybranymi ketonami, w obecności kwasów Lewisa w środowisku $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	129
11.4.1. Aktywność katalizatorów w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i ketonem metylowo-winylowym i etylowo-winylowym w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	130
11.4.2. Aktywność katalizatorów w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i 4-heksen-3-onem w środowisku w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	132

11.4.3. Dielsa-Aldera reakcje cyklopentadienu z wybranymi ketonami w środowisku w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	135
12. Recykling układu ciecz jonowa/katalizator.....	137
12.1. Wybór rozpuszczalnika do ekstrakcji produktu reakcji.....	137
12.1.1 Ekstrakcja produktu reakcji CP z MalDi prowadzonej w obecności układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	139
12.2. Recykling układów katalitycznych: ciecz jonowa - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ / kwasy Lewisa, stosowanych w reakcji CP z MalDi.....	141
12.2.1. Wydzielenie produktu reakcji przez ekstrakcję toluenem.....	141
12.2.2. Wydzielanie produktu reakcji metodą destylacji mieszaniny poreakcyjnej.....	145
12.2.3. Podsumowanie wyników badań recyklingu układów katalitycznych ciecz jonowa/katalizator.....	149
V. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI.....	151
VI. LITERATURA.....	155
Aneks.....	160
Zestawienie publikacji.....	161
Summary.....	167

Spis skrótów i oznaczeń

- VOC – lotne rozpuszczalniki organiczne
 COC – cykliczne kopolimery olefinowe
 ROMP – (ang. ring opening metathesis polymerization) - metatetyczna polimeryzacja cykloolefin z otwarciem pierścieni
 HOMO - najwyższy zajęty orbital molekularny
 LUMO - najniższy niezajęty orbital molekularny
 EWG – grupa elektronoakceptorowa
 EDG – grupa elektronodonorowa
 $[(CF_3SO_2)_2N]^- = [NTf_2]^-$ - anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy (triflimidkowy)
 $[CF_3SO_3]^- = [OTf]^-$ - anion trifluorometanosulfonianowy (triflanowy)
 $[(C_2F_5)_3PF_3]^- = [FAP]^-$ - anion tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowy
 $[N(CN)_2]^- = [DCI]^-$ - anion dicyjanoimidkowy
 $[OTs]^-$ anion p-toluenosulfonowy
 $[TFA]^-$ - anion trifluorooctowy
 $[bmim]$ – kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy
 $[emim]$ – kation 1-etylo-3-metyloimidazoliowy
 $[bmim]$ – kation 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy
 $[hbim]$ – kation 1-heksylo-3-butyloimidazoliowy
 $[hmim]$ – kation 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy
 HOTf - kwas trifluorometanosulfonianowy (triflanowy)
 HNTf₂ - kwas bis(trifluorometanosulfonylo)imidkowy (trifimidkowy)
 BASIL – (ang. Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids), dwufazowy system usuwania zanieczyszczeń kwaśnych z użyciem cieczy jonowych
 $[EtNH_3]^+$ – kation etyloamoniowy
 Die – dienofil
 MalDi - maleinian dimetylu
 DiMeKB - ester dimetylowy kwasu butynodiowego
 AkEt - akrylan etylu
 AkMe - akrylan metylu
 AkBu - akrylan butylu
 AkHP – akrylan 2-hydroksypropylu
 KMW- keton metylowo-winyłowy
 KEW – keton etylowo-winyłowy
 AkCN - akrylonitryl
 CP – cyklopentadien
 DCP- dicyklopentadien
 Pyrr_{1.4}NTf₂ - bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy
 Pyrr_{1.4}FAP - tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-butylo-1- metylopirolidyniowy
 Pyrr_{1.4}OTf - trifluorometanosulfonian 1-butylo-1-metylopirolidyniowym
 Pyrr_{1.4}DCI - dicyjanoimidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowym
 TOF – (ang. turnover frequency - częstotliwość cykli katalitycznych) – liczba moli substratu reagujących w jednostce czasu w przeliczeniu na mol katalizatora [$mol \cdot s^{-1} \cdot mol^{-1}$]
 TON – (ang. turnover number - ilość cykli katalitycznych) – liczba moli substratu ulegającego reakcji w przeliczeniu na mol katalizatora [$mol \cdot mol^{-1}$]
 RE – metal ziem rzadkich

I. WSTĘP

Reakcja Dielsa-Aldera jest jedną z ważniejszych reakcji organicznych, pozwalających otrzymać sześciocłonowe pierścienie karbo- lub heterocykliczne. Powszechnie jest szerokie wykorzystanie tej reakcji w produkcji związków aktywnych w różnych gałęziach przemysłu. W reakcji Dielsa-Aldera otrzymywane są między innymi półprodukty do syntezy farmaceutyków oraz materiałów o specyficznych właściwościach, jak np. materiały luminescencyjne, materiały optyczne, ciekłe kryształy. Za pośrednictwem tej reakcji otrzymano układy cykliczne, jak też bicykliczne, zawierające wiązania węgiel-węgiel, węgiel-heteroatom oraz heteroatom-heteroatom. Reakcja ta jest wszechstronnym narzędziem do tworzenia prostych i złożonych związków. Najczęściej środowisko tej reakcji stanowią małowiskotowe, lotne rozpuszczalniki organiczne (VOC). Jednak obserwuje się tendencje zmierzające do ich wyeliminowania z procesów ze względu na ogromną emisję do środowiska naturalnego. Poszukiwane są też alternatywne media reakcyjne. Należą do nich płyny w stanie nad- i podkrytycznym, związki perfluorowane a także ciecze jonowe.

Ciecze jonowe charakteryzują się szczególnymi właściwościami i znalazły już szereg zastosowań w przemyśle. Wzrost ich popularność przypada na lata 90. XX wieku i trwa do dziś. Są to związki o budowie jonowej, składające się z organicznego kationu i organicznego lub nieorganicznego anionu. Cechą najbardziej charakterystyczną i zarazem odróżniającą je od zwykłych soli jest fakt, że ich temperatura topnienia leży znacząco poniżej 100°C, a często są one cieczami już w temperaturze pokojowej. Ich podstawowymi zaletami w porównaniu do rozpuszczalników cząsteczkowych jest brak prężności par, wynikający z budowy jonowej. Stanowią, więc doskonałe zamienniki powszechnie stosowanych lotnych rozpuszczalników organicznych.

Szczególnie atrakcyjne staje się jednak zastosowanie cieczy jonowych w procesach katalizowanych związkami metali ziem rzadkich, często bardzo drogich. Ciecze jonowe posiadają bowiem szczególną zdolność ich rozpuszczania. Ponadto przyczyniają się do zwiększenia trwałości katalizatora i nie konkurują o centrum koordynacyjne z substratem. Zaletą stosowania cieczy jonowych w katalizie jest przede wszystkim możliwość wielokrotnego recyklingu katalizatora. Ciecze jonowe można tak zaprojektować, by

uzyskać homogeniczny układ reakcyjny podczas wprowadzania surowców, ale dwufazowy już na etapie prowadzenia procesu albo po jego zakończeniu. W wielu wypadkach konieczne jest dodanie odpowiedniego rozpuszczalnika. Katalizator rozpuszczony jest wówczas w cieczy jonowej zaś produkt (z ewentualnym rozpuszczalnikiem) tworzy odrębną fazę i może być łatwo oddzielony od katalizatora.

II. STRESZCZENIE

W niniejszej pracy zostały przedstawione wyniki badań wpływu pirolidyniowych cieczy jonowych na wydajność i stereoselektywność reakcji Dielsa-Aldera (D-A) pomiędzy cyklopentadienem i szeregiem dienofili. Jako dienofile zastosowano nienasycone związki karbonyłowe, co doprowadziło do otrzymania szeregu pochodnych norbornenu. Dla czterech wybranych dienofili: akrylan metylu, maleinian dimetylu i keton etylowo – winylowy oraz dla metakroleiny zbadano wpływ anionu cieczy jonowej na wydajność i stereoselektywność reakcji w trzech różnych temperaturach 25°C, 35°C i 45°C. Określono parametry kinetyczne dla wybranych układów reakcyjnych. W badaniach tej reakcji użyto następujących cieczy jonowych:

- tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-butylo-1-metylopirolidyniowy,
- bis(trifluorometanosulfonylo)imidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy,
- trifluorometanosulfonian 1-butylo-1-metylopirolidyniowy.
- dicyjanoimidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy.

W następnym etapie zbadano wpływ dodania katalizatora typu kwasu Lewisa z grupy chlorków, trifluorometanosulfonianów i bis(trifluorometanosulfonylo)imidków różnych metali: K, Na, Li, Ca, Mg, Sc, Y, La, Nd, Ce, Yb, Zn, Sn, Al, Bi, In, Cu, Ag na przebieg reakcji. W przedstawionej pracy określono także reaktywność różnych dienofili w badanych reakcjach. Reakcje te przeprowadzono w obecności trifluorometanosulfonianu itru. Szczegółowe badania wpływu dodatku katalizatora na reakcję cyklopentadienu z maleinianem dimetylu pozwoliły ustalić wpływ budowy katalizatora (rodzaju metalu) i jego związku (razem z anionem) na aktywność w reakcji cyklopentadienu z różnymi dienofilami, w różnych cieczach jonowych. Istotnym elementem badań było wytypowanie najaktywniejszych katalizatorów, oraz ustalenie optymalnego stężenia kwasu Lewisa, zapewniającego wysokie wydajności i stereoselektywności przemiany do pochodnych norbornenu.

Seria badań reakcji cyklopentadienu z wybranymi estrami akrylowymi w obecności kwasów Lewisa w pirolidyniowych cieczach jonowych pozwoliła ustalić zależności pomiędzy budową katalizatora – rodzajem metalu lub jego związkiem a aktywnością katalizatora w cieczy jonowej. Na podstawie tych badań ustalono

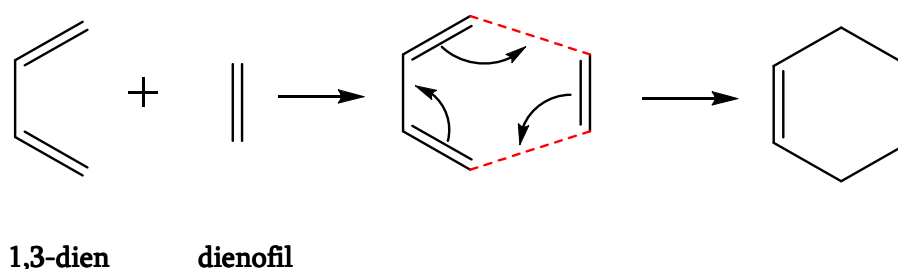
najbardziej aktywne układy ciecz jonowa/katalizator, powodujące znaczące przyspieszenie reakcji i zwiększenie stereoselektywności izomeru *endo*.

W trzecim etapie przeprowadzono reakcję D-A z udziałem wybranych katalizatorów w temperaturze 25°C, połączoną z recyklingiem wybranej cieczy jonowej na drodze ekstrakcji oraz bezpośredniej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Udowodniono, że wybraną ciecz jonową można zawrócić kilkakrotnie bez większych strat wydajności, przy zachowaniu stereoselektywności przemiany. Ekstrakcję wykonywano toluenem a także prowadzono wyodrębnienie produktu metodą destylacji. Badany układ katalityczny składał się z cieczy jonowej – bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego oraz katalizatorów metalicznych w postaci chlorków oraz trifluorometanosulfonianów. Stosowano go do otrzymywania estru dimetylowego kwasu 5-norborneno-2,3-dikarboksylowego w reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu. Z szerokiej grupy katalizatorów wytypowano chlorki metali (YbCl_3 , YCl_3) i trifluorometanosulfoniany metali ($\text{Y}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{OTf})_3$). Opracowanie warunków recyklingu układu ciecz jonowa/katalizator stanowiło bardzo ważny element pracy w aspekcie technologicznym. Ustalenie korelacji pomiędzy budową katalizatora, jego aktywnością, stabilnością w warunkach recyklingu może mieć charakter uniwersalny. Zależności te mogą być stosowane w innych układach reakcyjnych katalizowanych przez kwasy Lewisa.

III. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Reakcja Dielsa-Aldera

Od czasu odkrycia reakcji cykloaddycji [4+2] pomiędzy cyklopentadienem a p-benzochinonem przez Dielsa i Aldera w 1928 roku, (nagrodzonej w 1950 roku nagrodą Nobla) nabiera ona coraz większego znaczenia w syntezie organicznej. Wynika to głównie z możliwości tworzenia sześcioczłonowych pierścieni karbo- i heterocyklicznych z różnych 1,3-dienów i dienofili. Najprostszym przykładem jest tu reakcja 1,3-butadienu z etenem, prowadząca do cykloheksenu [1-4]:



Rys. 1. Schemat reakcji cykloaddycji Dielsa – Aldera

W reakcji Dielsa-Aldera sprzężony dien reaguje z dienofilem, posiadającym podwójne lub potrójne wiązanie. Powstaje sześcioczłonowy pierścień, zawierający dwa nowo utworzone silne wiązania σ , kosztem wiązań π substratów.

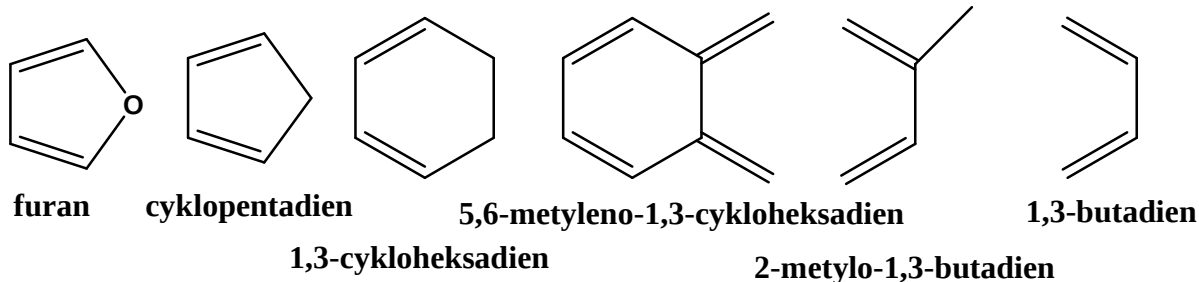
Mechanizm reakcji Dielsa-Aldera nie jest mechanizmem ani rodnikowym, ani też jonowym (Rys. 1). Reakcja Dielsa-Aldera należy do grupy reakcji pericyklicznych, czyli takich, w których tworzenie i rozpad wiązań odbywa się jednocześnie w obrębie cyklicznego stanu przejściowego. Dwa substraty łączą się, tworzą stan przejściowy, w którym dokładnie w tym samym czasie następuje zerwanie i tworzenie nowych wiązań pomiędzy atomami. Mechanizm reakcji można sobie wyobrazić, zakładając w początkowym etapie czołowe nałożenie się dwóch orbitali p alkenu z dwoma orbitalami p dienu w pozycji 1 i 4, co prowadzi do utworzenia stanu przejściowego [5]. W stanie przejściowym dwa atomy węgla alkenu i dienu zmieniają hybrydyzację z sp^2 na sp^3 , tworząc dwa wiązania pojedyncze. Atomy węgla C_2 i C_3 w dienie tworzą wiązanie podwójne zachowując hybrydyzację sp^2 . Aby zaszła reakcja cykloaddycji, końcowe

orbitale π reagujących cząsteczek muszą mieć odpowiednią symetrię, ażeby wytworzyły się oddziaływania wiążące, które doprowadzą do utworzenia wiązań.

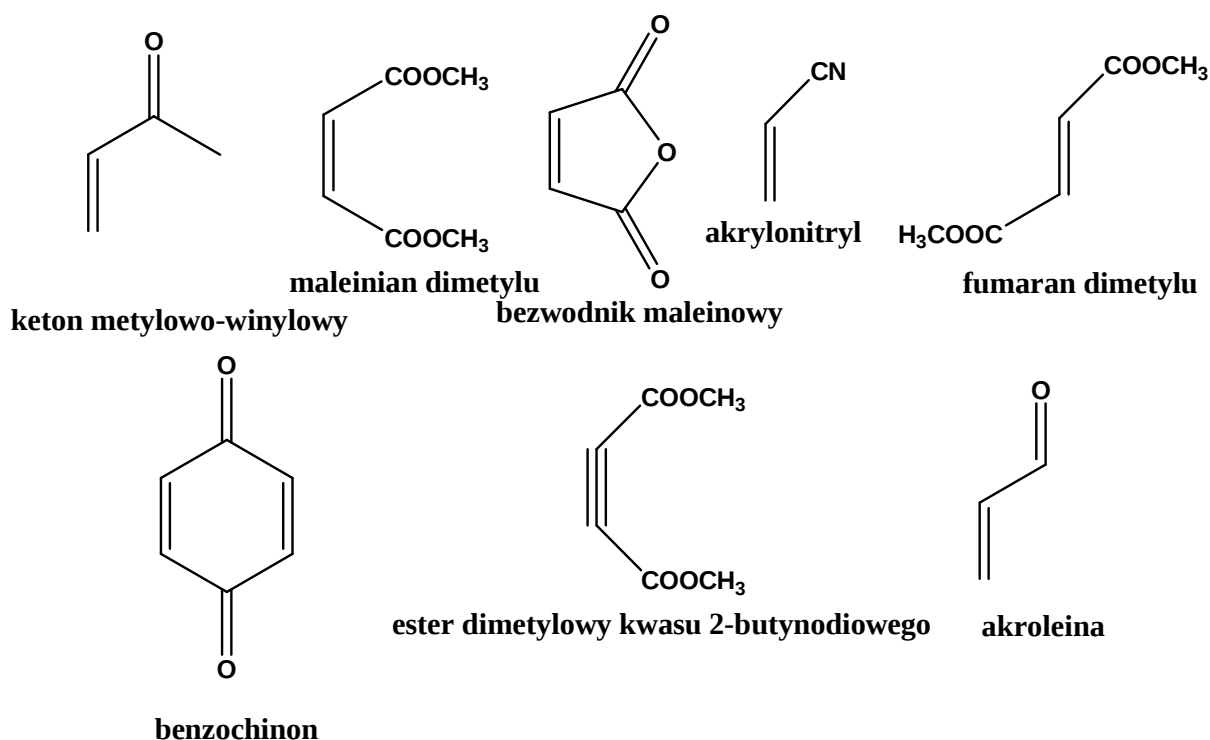
Reakcja Dielsa-Aldera może zachodzić jako cykloadycja między- lub wewnątrzcząsteczkowa. W wielu przypadkach reakcja biegnie łatwo już w temperaturze pokojowej lub lekko podwyższonej. Reakcje, które biegną wolno lub, w których biorą udział termicznie niestabilne reagenty można przyspieszać poprzez zastosowanie katalizatora lub zwiększonego ciśnienia.

W większości, w reakcji Dielsa-Aldera biorą udział bogate w elektrony dieny, zawierające grupy elektronodonorowe (np. alkilowe, alkoksyłowe) i ubogie w elektrony dienofile, zawierające grupy elektronoakceptorowe takie jak np.: cyjanową czy karbonylową. Wiele innych rodzajów dienofili może brać udział w reakcji Dielsa-Aldera. Są to pochodne etylenu, acetylenu i związki, w których jeden lub dwa atomy związane wiązaniem podwójnym są heteroatomami. Nie wszystkie dienofile reagują jednakowo łatwo. Reaktywność zależy przede wszystkim od ich struktury. Z reguły dienofil jest tym bardziej reaktywny im większa jest liczba podstawników elektronoakceptorowych przy podwójnym lub potrójnym wiązaniu. Reakcja może także zachodzić w odwróconym układzie elektronowym reagentów, tzn. pomiędzy dienofilem z nadmiarem elektronów i dienem z deficytem elektronów. Najczęściej stosowane dieny i dienofile przedstawiono poniżej. Wysoka użyteczność reakcji wynika z jej uniwersalności oraz wysokiej regio- i stereoselektywności.

Przykłady dienów:

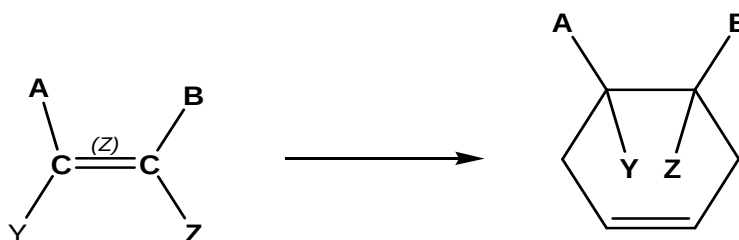


Przykłady dienofili:



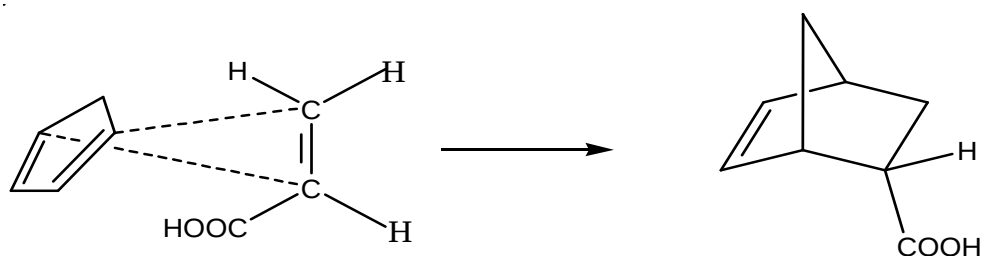
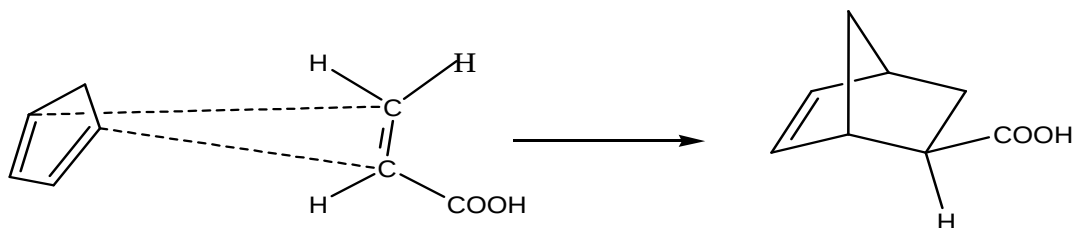
1.1. Stereochemia reakcji Dielsa-Aldera

W odniesieniu do dienofila przyłączenie następuje zawsze jako cis [2,4]. Żadne wyjątki nie są znane. Oznacza to, że grupy podstawników w alkenie w położeniu cis (Z) pozostają w nim w tworzącym się pierścieniu sześciocząłowym.

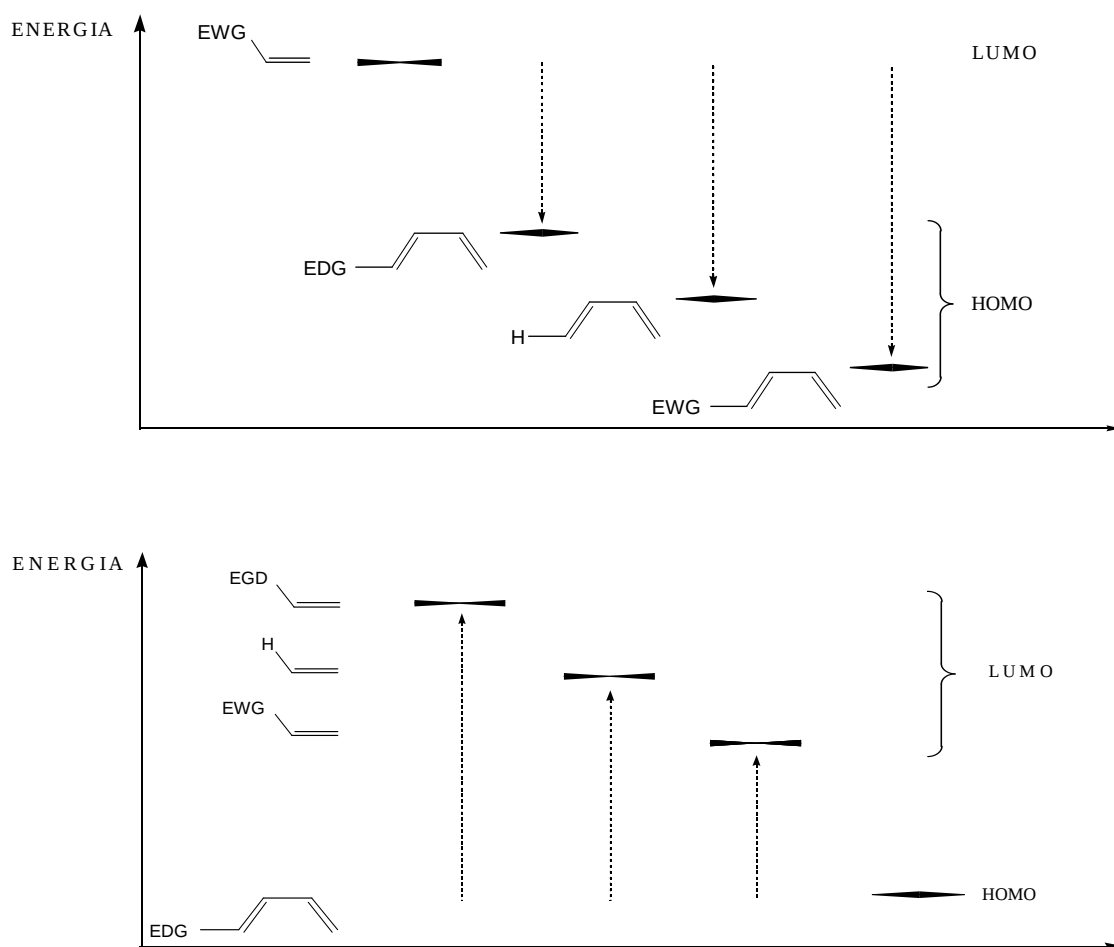


Rys. 2. Stereoselektywność reakcji Dielsa-Aldera

Dien musi posiadać konformację cisoidalną. Jeżeli jest on w konformacji transoidalnej to taki związek nie ulega reakcji. Jeżeli dien jest cykliczny, to istnieją dwa możliwe sposoby przyłączenia dienofila asymetrycznego. Przyłączenie może nastąpić w ten sposób, że większy podstawnik dienofila znajdzie się pod pierścieniem (przyłączenie endo), albo w ten sposób, że mniejszy podstawnik znajdzie się pod pierścieniem (przyłączenie egzo).

Rys. 3. Schemat powstawania produktu *endo* w reakcji Dielsa-AlderaRys. 4. Schemat powstawania produktu *exo* w reakcji Dielsa-Aldera

W większości przypadków w przewadze występują połączenia *endo* tzn. w produkcie reakcji bardziej obszerny objętościowo podstawnik alkeny znajduje się pod pierścieniem. W wielu przypadkach obserwuje się powstawanie mieszanin produktów *endo* i *exo*. Reakcja dienów z dienofilami przebiega zwykle szybko i z dużą wydajnością już po zmieszaniu odczynników w stosunku równomolowym. Dieny cykliczne o budowie odpowiadającej konformacji *cisoidalnej* reagują zwykle szybciej niż odpowiednie dieny o łańcuchu liniowym, które muszą uzyskać konformację *cisoidalną* w wyniku rotacji. Szybkość reakcji Dielsa-Aldera jest w większości wyznaczona przez stopień oddziaływania między najwyższym, zajęтым orbitalem molekularnym (HOMO) jednego reagenta i najniższym niezajętym orbitalem (LUMO) drugiego. Im różnica energii tych orbitali jest mniejsza, tym łatwiej przebiega proces (Rys. 5).



gdzie: EWG – grupa elektronoakceptorowa, EDG – grupa elektronodonorowa

Rys. 5. Wpływ rodzaju podstawnika na energię orbitali HOMO dienu i LUMO dienofila oraz różnicę energii między nimi [5]

W reakcji Dielsa-Aldera, zachodzącej między ubogim w elektrony dienofilem i bogatym w elektrony dienem, oddziałują ze sobą orbitale HOMO dienu i LUMO dienofila. Podstawniki elektronoakceptorowe będą więc obniżały energię LUMO, a tym samym różnicę między LUMO dienofila i HOMO danego dienu. Im bardziej elektronoakceptorowe grupy, występujące w dienofilu będą obniżały energię, tym łatwiej będzie zachodziła reakcja. Najpowszechniej występującymi podstawnikami aktywującymi dienofile w reakcji Dielsa-Aldera są grupy: karbonylowa, estrowa, cyjanowa i nitrowa. Dienofile, które zawierają jedną lub więcej tych grup przy atomie związanym wiązaniem podwójnym lub potrójnym łatwo reagują z dienami.

W ten sam sposób grupy elektronodonorowe, np.: metylowa, amidowa, metoksyłowa w dienie przyspieszają reakcję przez podwyższanie energii HOMO. W reakcji Dielsa-Aldera

z odwrotnym układem elektronowym, reakcję kontrolują oddziaływania HOMO dienofila i LUMO dienu.

Dienofile takie jak, np.: estry akrylowe, nityle, estry acetylenowe, α,β -nienasycone ketony i chinony, zawierające jedną lub więcej grup aktywujących przy podwójnym lub potrójnym wiązaniu łatwo reagują z dienami. Takie związki nienasycone jak alkohole allilowe i ich estry oraz halogenki allilowe w roli dienofili są mało reaktywne, chociaż czasami można indukować ich reakcje z dienami przez zastosowanie odpowiednich warunków, np.: podwyższonej temperatury, katalizatora, podwyższonego ciśnienia lub ultradźwięków [6-8].

Reakcja Dielsa-Aldera była badana w różnego rodzaju rozpuszczalnikach tj. w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych. W polarnych rozpuszczalnikach zaobserwowano wyższe szybkości reakcji i otrzymano wyższe stereoselektywności w kierunku izomeru endo [9]. Podwyższenie szybkości oraz stereoselektywności reakcji zaobserwowano również w przypadku prowadzenia reakcji w niskotopiących się mieszaninach produktów naturalnych, takich jak proste węglowodany, kwas cytrynowy z mocznikiem i sole nieorganiczne [10].

Jednym z popularniejszych środowisk reakcji Dielsa-Aldera jest woda [11]. Dowiedziono, że za wzrost szybkości reakcji w środowisku wodnym odpowiedzialna jest stabilizacja stanu przejściowego, dzięki wiązaniu wodorowemu pomiędzy wodą a dienofilem. Wpływ wody tłumaczy się także efektem hydrofobowym, czyli redukcją powierzchni hydrofobowej substratów i tym samym ich aktywacją [10, 11].

Welton i inni badali wpływ imidazoliowych cieczy jonowych jako rozpuszczalników w reakcji Dielsa-Aldera. Stwierdzili oni, że podwyższenie stereoselektywności reakcji obserwuje się w cieczach jonowych z najsilniejszym wiązaniem wodorowym [10, 12].

2. Ciecze jonowe

Pierwszą ciecz jonową zsyntezował w 1914 roku, P. Walden. Wykonując reakcję protonowania etyloaminy przy pomocy kwasu azotowego(V) przypadkowo otrzymał azotan etyloamoniowy o temperaturze topnienia 12°C [13]. Pierwszą badaną reakcją z

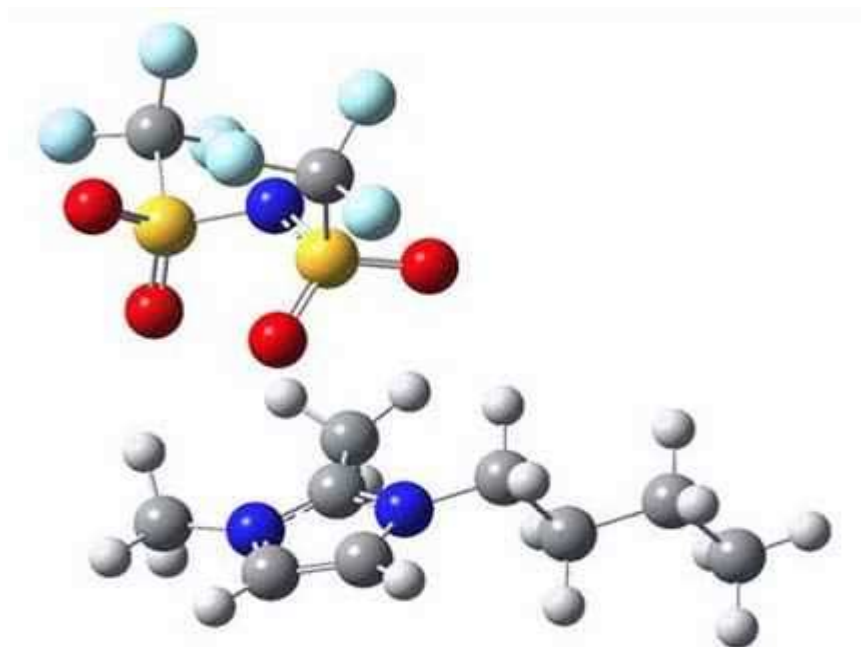
użyciem owej cieczy jonowej $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, pełniącej zamiast wody rolę rozpuszczalnika, była reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i akrylanem metylu a kolejną z ketonem metylowo-winylowym [14]. Selektywności reakcji, jak i szybkości okazały się zbliżone w obydwu środowiskach. W późnych latach 40. XX wieku F. Hurley i T. Weir z Rice University odkryli możliwość otrzymania cieczy jonowej przez zmieszanie i ogrzanie chlorku etylopirydyniowego z chlorkiem glinu. Wtedy też rozpoczęto rozległe badania nad wykorzystywaniem cieczy jonowych jako elektrolitów do elektropokrywania aluminium. Były one kontynuowane w latach 70. XX wieku przez R. A. Osteryounga z North Carolina State University, Ch. L. Husseya z University of Mississippi i J.S. Wilkesa z Chemistry Research Center z U.S. Air Force Academy [15].

Pod koniec lat 70. ubiegłego stulecia zauważono i zaczęto wykorzystywać właściwości fizyczne ciekłych związków jonowych jako elektrolitów w bateriach [16-19]. W 1987 roku pojawiły się pierwsze doniesienia o wykorzystaniu ciekłych soli organicznych w reakcjach katalizowanych metalami przejściowymi [20, 21]. Nazwa tej grupy związków - ciecze jonowe (*ionic liquids*) po raz pierwszy pojawiła się w literaturze w 1974 roku [22], jednak do powszechnego użycia weszła w połowie lat 90., zastępując wcześniejsze określenie stopione sole (*molet salts*) [23, 24].

Ciecz jonowa to związek chemiczny złożony z kationu i anionu. Są to sole o temperaturze topnienia poniżej 100°C , w wyniku czego występują w postaci ciekłej w niskich temperaturach, często nawet już w temperaturze otoczenia [25, 26, 36]. Dodatkowym warunkiem uznania takiej soli za ciecz jonową jest ich relatywnie niska lepkość. Te ciekłe związki o charakterze jonowym, podobnie jak chlorek sodu mają niemierzalną lub bardzo niską prężność pary, co w praktyce oznacza, iż w temperaturze pokojowej są nielotne i tym różnią się od klasycznych powszechnie dotychczas stosowanych rozpuszczalników [34]. Do niedawna związki te były uznawane za całkowicie nielotne. W lutym 2006 roku ukazała się w *Nature* praca [35], obalająca mit całkowitej nielotności cieczy jonowych.

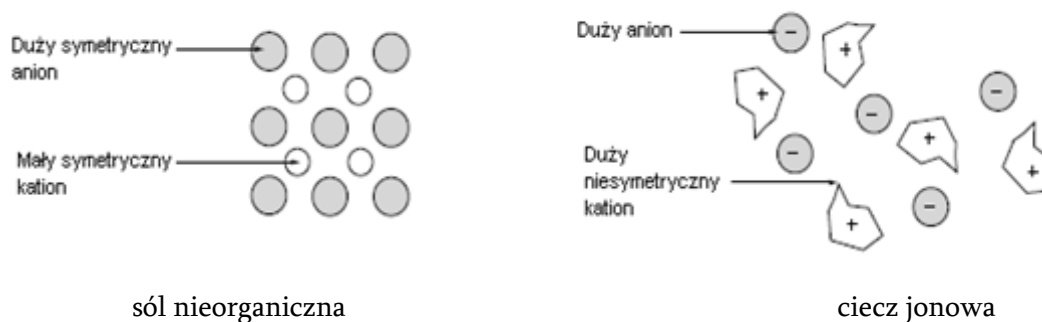
Ciecze jonowe powstają wskutek połączenia dużych kationów organicznych z anionami nieorganicznymi lub organicznymi. W wyniku takiej kombinacji jonów

powstają substancje o właściwościach odmiennych od większości soli, choćby zwykłej soli kuchennej (NaCl). W cieczach jonowych kationy mają nieregularne kształty i stosunkowo duże rozmiary, a ładunek jest rozproszony na wiele atomów, co utrudnia krystalizację i sól pozostaje w stanie ciekłym.



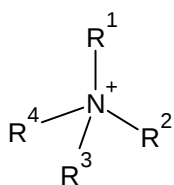
Rys. 6. Struktura cieczy jonowej - bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowego

Ciecze jonowe posiadają stosunkowo niską energię wiązań z wysokim stopniem asymetrii tworzących je jonów [34].

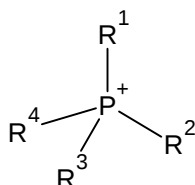


Rys. 7. Porównanie budowy typowej soli nieorganicznej i cieczy jonowej [28]

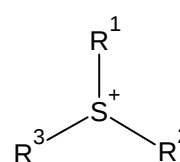
Kationy w cieczach jonowych są dużymi organicznymi grupami jak np.: imidazoliowy, pirydyniowy, pirolidyniowy, fosfoniowy.



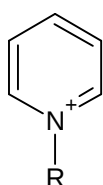
Kation amoniowy



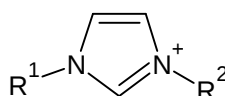
Kation fosfoniowy



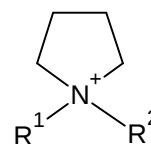
Kation sulfoniowy



Kation pirydyniowy



Kation imidazoliowy



Kation pirolidyniowy

Aniony tworzące cieczy jonowe to najczęściej: heksafluorofosforanowy $[\text{PF}_6]^-$, tetrafluoroboranowy $[\text{BF}_4]^-$, heksafluoroantymonianowy $[\text{SbF}_6]^-$, halogenkowy $[\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$, trifluorometanosulfonianowy $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, trifluorooctanowy $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$, octanowy $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, metylosiarczanowy $[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$, azotanowy (V) $[\text{NO}_3]^-$, dicyjanoimidkowy $[(\text{CN})_2\text{N}]^-$.

Typowe struktury cieczy jonowych zazwyczaj łączą organiczne kationy z nieorganicznymi lub organicznymi anionami [29]. Kation cieczy jonowej ma duży wpływ na jej własności i często decyduje o ich stabilności. Właściwości chemiczne i zastosowanie są wyznaczane przez anion jak również kation [30, 33]. Na przykład aniony $[\text{Cl}]^-$ i $[\text{Br}]^-$ wchodzi w skład hydrofilowych cieczy jonowych, a więc mieszalnych z wodą, natomiast anion heksafluorofosforanowy pozwala otrzymać cieczy hydrofobowe. Hydrofobowość w cieczach jonowych zawierających anion $[\text{BF}_4]^-$, zależy od budowy kationu. Duże znaczenie ma również wielkość podstawników w kationie.

Ostatnio anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy $[\text{NTf}_2]^-$ (lub $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$) często stosowano do otrzymywania hydrofobowych cieczy jonowych, które są chemicznie i termicznie bardziej stabilne niż cieczy jonowe z tym samym kationem a innym anionem np.: z anionami $[\text{BF}_4]^-$ i $[\text{PF}_6]^-$ [29]. Anion ten ze względu na wysoką stabilność i dużą ruchliwość jonów w polu elektrycznym wchodzi w skład ciekłych elektrolitów do wysoko sprawnych ogniw elektrycznych. Ruchliwość ta spowodowana jest delokalizacją ładunku anionu, co powoduje słabsze wiązanie pary jonowej [31, 32].

Z roku na rok rośnie liczba publikacji i patentów dotyczących syntezy i zastosowań cieczy jonowych. Coraz więcej firm zajmuje się także ich produkcją. Wśród wiodących należy wymienić Cytec (Kanada), Solvent Innovation (Niemcy), IoLiTec (Niemcy), BASF (Niemcy).

2.1. Właściwości cieczy jonowych

Ciecze jonowe posiadają szereg charakterystycznych właściwości: są praktycznie nielotne, stabilne termicznie, chemicznie i elektrochemicznie. Cechą charakterystyczną cieczy jonowych jest to, że nie wykazują dającego się zmierzyć ciśnienia par, dają się łatwo oddzielić od substancji lotnych. Poza tym w większości są niepalne, a z powodu dużej polarności (np. polarność heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego w znornailzowanej skali Reichardta wynosi 0,6 podczas gdy dla wody – 1, a trimetylosilanu – 0) nie mieszają się z niepolarnymi rozpuszczalnikami organicznymi i niepolarnymi produktami reakcji [37, 38].

Rozpuszczają zarówno związki nieorganiczne, włącznie z niektórymi skałami, minerałami i węglem, jak i organiczne, od prostych związków po polimery. Mają zdolność rozpuszczania związków metali, w tym różnych katalizatorów metalicznych z zachowaniem właściwości katalitycznych, a także wykazują dobrą rozpuszczalność gazów jak: H_2 , CO i O_2 , dzięki czemu są dobrymi rozpuszczalnikami dla reakcji uwodornienia katalitycznego, karbonylowania, hydroformylowania i utleniania.

Znane są ciecze jonowe nie mieszające się z wodą, jak i takie, które słabo lub dobrze rozpuszczają się w niej. Rozpuszczalność cieczy silnie zależy od rodzaju anionu i długości podstawników w kationie. Na przykład, tetrafluoroboran 3-etylo-1-metyloimidazoliowy jest rozpuszczalny w wodzie, a tetrafluoroboran 1-metylo-3-oktyloimidazoliowy nie miesza się z nią. Zamiana podstawnika w pozycji 3 pierścienia imidazolu z etylowego na oktylowy silnie wpływa na rozpuszczalność cieczy jonowej.

Długość podstawnika alkilowego znacząco wpływa również na gęstość cieczy. Największą gęstość w szeregu homologicznym danej cieczy jonowej ma pierwszy związek o najmniejszej masie molowej. Każda następna grupa metylenowa powoduje zmniejszenie gęstości. Wydłużając łańcuch można zbliżyć się do gęstości wody a nawet otrzymać ciecz

lżejszą od niej. Wydłużanie łańcucha, powodujące znaczny wzrost masy molowej, w wielu przypadkach może doprowadzić do powstania krystalicznych soli. Zamiast cieczy jonowej lżejszej od wody powstaje sól krystaliczna o temperaturze topnienia powyżej 50°C.

Lepkość cieczy jonowych jest ponad dwukrotnie większa od lepkości tradycyjnych rozpuszczalników organicznych (od 10 mPa·s do około 500 mPa·s w temperaturze pokojowej) i jest bardziej zbliżona do typowych olejów. W szeregach homologicznych lepkość rośnie wraz ze wzrostem długości podstawnika w kationie. Istotny wpływ na tę własność ma również zmiana anionu w szeregu $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- \approx \text{NO}_3^- > [(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}]^-$ [44]. Cieczami niutonowskimi są homologi zawierające do 8 atomów węgla w alkilu. Ciecze jonowe z podstawnikami alkilowymi zawierającym powyżej 12 atomów węgla są cieczami nieniuonowskimi [25]. Mieszaniny cieczy jonowych z rozpuszczalnikami organicznymi mają niższą lepkość niż czyste ciecze jonowe.

Pierwsze ciecze jonowe, oparte na N-metyloimidazolu, miały charakter neutralny. Jednak dalsze prace pozwoliły na otrzymanie cieczy jonowych, początkowo o właściwościach kwasowych, a później zasadowych. Kwasowe ciecze jonowe, zawierające protonowane aminy (np. metyloimidazol, pirolidyna) można otrzymać przez wprowadzenie do cząsteczki anionu wodorosiarczanowego, metylosiarczanowego czy fosforanowego. Ciecze zawierające jony chloroglinianowe są silnymi kwasami Lewisa i Brønsteda. O tej własności cieczy jonowej decyduje rodzaj anionu, oraz także kation. W porównaniu do kwasowych i neutralnych cieczy jonowych, szeroko cytowanych, zasadowe ciecze są znacznie rzadsze [27]. W roku 2003 została opatentowana stabilna, zasadowa ciecz jonowa: wodorotlenek 2,3-dimetyloimidazoliniowy [41].

Kolejną ważną cechą cieczy jonowych jest zdolność tworzenia układów dwufazowych, dzięki czemu można je wydzielić z masy reakcyjnej przez ekstrakcję lub dekantację. Cecha ta stwarza możliwość recyklingu cieczy jonowej wraz z katalizatorem przy obniżonym zużyciu energii.

Przewodność elektryczna cieczy jonowych nie jest prostą funkcją. Na ogół przewodność elektryczna dla danego anionu maleje ze wzrostem długości podstawnika w

pozycji 1 w pierścieniu imidazolu. Można to wytłumaczyć wzrostem lepkości i spadkiem stężenia molowego soli ze wzrostem masy cząsteczkowej. Wśród tetrachloroglinianów najwyższą przewodność właściwą ($80 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 100°C) wykazuje sól 1,3-dimetyloimidazoliowa. Wzrost długości podstawnika od C_1 do C_4 w pozycji 1 w pierścieniu imidazolu, powoduje monotoniczny spadek przewodności. Dla danego kationu, maksymalną przewodność właściwą obserwuje się przy stosunku molowym około 1:1 AlCl_3 do chlorku 1,3-dialkiloimidazoliowego. Nadmiar AlCl_3 powoduje nieznaczny spadek przewodności, natomiast przy nadmiarze chlorku 1,3-dialkiloimidazolu spadek ten jest bardzo wyraźny.

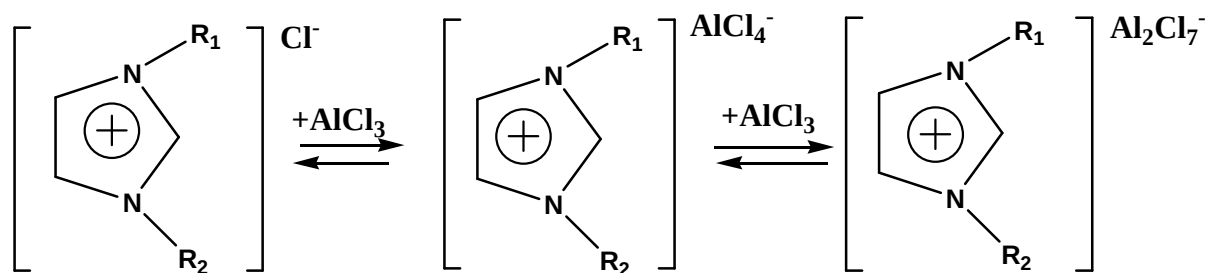
Niemonotoniczną zależność przewodności właściwej od długości podstawnika w pozycji 1 w pierścieniu imidazolu wykazano na przykładzie bis(trifluorometylosulfonylo)imidków 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych. W temperaturze 20°C sole z podstawnikiem metylowym, etylowym lub butylowym wykazują przewodność właściwą odpowiednio 8,4; 8,8 i $3,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ [39].

Przewodność elektryczna tych mieszanin jest wypadkową dwóch przeciwstawnych tendencji: w miarę rozcieńczania cieczy jonowych maleje wprawdzie lepkość, ale maleje też stężenie molowe soli. Dlatego też przewodność początkowo rośnie, osiąga maksimum i dalsze rozcieńczanie prowadzi do obniżenia przewodnictwa. Dodatek acetonitrylu, dichloroetanu lub benzenu (do 30% wag.) powoduje obniżenie lepkości i wzrost przewodności elektrycznej cieczy jonowych o charakterze zasadowym, utworzonych z chlorku glinu i chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego. Analogicznie kwasy Lewisa też wykazują obniżenie lepkości w miarę rozcieńczania benzenem, natomiast przewodność elektryczna właściwa wzrasta do stężenia benzenu około 35% wag. Dalszy wzrost zawartości benzenu powoduje spadek przewodności. Mieszając powyższe ciecze jonowe z benzenem uzyskano maksymalny wzrost przewodności (o około 50%) w stosunku do czystych cieczy jonowych. Ponad dwukrotny wzrost przewodności uzyskano po ich zniesaniu z dichloroetanem, a ponad sześciokrotny w mieszaninach z acetonitrylem. Acetonitryl zwiększa też przewodność elektryczną cieczy jonowych nie reagujących z wodą.

Ciecze jonowe można stosować jako rozpuszczalniki, ale mogą też służyć do immobilizowania katalizatorów oraz służyć jako substancje pomocnicze w procesach rozdzielania. Także enzymy zachowują w nich swoją aktywność.

Ciekawą własnością cieczy jonowych jest możliwość odpowiedniego ich projektowania w zależności od tego, jaką rolę mają pełnić w reakcji lub jaką substancję mają rozpuszczać. Można sterować takimi własnościami omawianych związków jak: temperatura topnienia, lepkość, gęstość czy mieszalność z innymi rozpuszczalnikami organicznymi lub wodą poprzez zmianę długości łańcuchów w kationach oraz zmianę rodzaju anionu. Zatem proste aniony halogenkowe, a w szczególności chlorkowy, gwarantują, że ciecz będzie topić się w stosunkowo wysokich temperaturach. W celu obniżenia temperatury topnienia należy zadbać o jak największą asymetryczność kationu oraz wybrać anion zawierający dużą liczbę atomów fluoru (np. tetrafluoroboranowy, heksafluorofosforanowy) lub bardziej skomplikowany jon organiczny (np. bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy, trifluorometanosulfonianowy). Z tego powodu ciecze jonowe są również nazywane „projektowanymi rozpuszczalnikami” [40, 26, 42, 43].

Ważną cechą cieczy jonowych jest ich kwasowość i właściwości koordynacyjne, które głównie zależą od rodzaju anionu. Te właściwości zostały dobrze poznane na przykładzie chlorku imidazolu, gdzie kwasowość kontrolowano poprzez zmianę stosunku molowego chlorku imidazolu do chlorku glinu [33, 40]. Ta zmienna cecha cieczy jonowych może być wykorzystana w procesie produkcyjnym, gdzie jest wymagana wysoka kwasowość aby uzyskać wysoką konwersję substratu, ale rozdzielenie produktu od cieczy jonowej jest ułatwione w warunkach niskiej kwasowości. Czystość cieczy jonowej jest obecnie jednym z głównych zagadnień chemii cieczy jonowych. Zanieczyszczenia cieczy jonowych mogą powodować zmianę ich właściwości fizycznych i chemicznych. Zanieczyszczenia powodują zmiany takich właściwości jak: napięcie powierzchniowe, punkt topnienia, lepkość itp.



Rys. 8. Zmiana kwasowości cieczy jonowej poprzez zmianę stosunku ilościowego cieczy jonowej do chlorku glinu

Temperatura topnienia dla chlorku 1,2-dimetylo-3-propyloimidazoliowego wg danych literaturowych zmienia się od 58-66°C [46] do 138°C [47]. Zanieczyszczenia mogą też wpływać na formę występowania cieczy jonowej. Czasami jest wskazane aby ciecz jonowa posiadała zanieczyszczenia, gdyż w wielu przypadkach zanieczyszczenie wpływa pozytywnie na zachowanie się cieczy jonowej w procesie syntezy określonego związku. Woda, a także pozostałości surowców po wymianie jonowej w etapie syntezy cieczy jonowej są najczęściej występującymi zanieczyszczeniami.

Większość cieczy jonowych należy do grupy substancji higroskopijnych, pochłaniających wodę z powietrza. Ilość wody pochłoniętej w głównej mierze zależy od rodzaju anionu. Anion chlorkowy w połączeniu z kationem butylometyloimidazoliowym powoduje, że związek ten miesza się z wodą, a w przypadku anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego ($[\text{NTf}_2]^-$) połączonego z tym samym kationem powstaje ciecz niemieszalna z wodą. Także hydrofobowość kationu oddziałuje na absorpcję wody. Dłuższe łańcuchy alkilowe w kationie obniżają absorpcję wody. Szybkość absorpcji wody przez ciecz jonową zależy również od jej lepkości [48]. Woda wchłonięta zwykle występuje w postaci, wolnych niezacjonowanych cząsteczek [49]. Na przykład $[\text{bmim}]\text{NTf}_2$ absorbuje 1,4% wag. wody [50], a $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ 1,8% wag. [53].

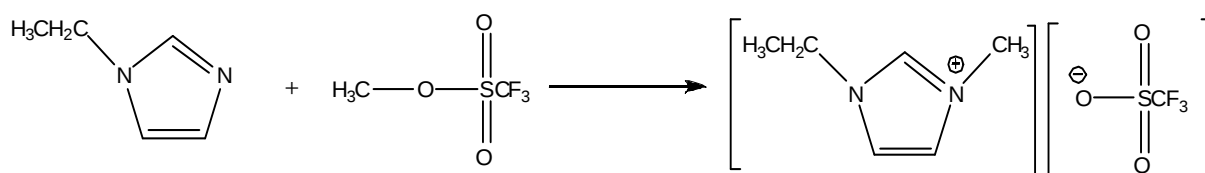
Większość cieczy jonowych jest otrzymywana poprzez alkilowanie za pomocą czynników alkilujących, a następnie poprzez wymianę anionu otrzymywane są pożądane ciecz jonowe.

Zanieczyszczenia cieczy jonowej głównie są pozostałością po alkilowaniu za pomocą chlorku alkilu i występują na bardzo niskim poziomie, lecz są bardzo trudne do

całkowitego usunięcia. Najbardziej skuteczną metodą detekcji jonów chlorkowych cieczy jonowej jest chromatografia jonowa a także metoda ICP-MS [51], ESI-MS [52]. Zanieczyszczenia jonami chlorkowymi oddziałują zwłaszcza na lepkość i gęstość i mogą powodować obniżoną aktywność katalizatora. Kationy sodu jak również srebra mogą stanowić zanieczyszczenie cieczy jonowych, bowiem pozostają podczas wymiany anionu. Nie obniża to wartości użytkowych odpowiednich soli. W literaturze nie ma więcej danych na temat zanieczyszczeń typu kationowego, jednakże trzeba zachować świadomość, iż takie zanieczyszczenia mogą występować [53]. Wszystkie ciecze niemieszalne z wodą najwygodniej jest oczyszczać poprzez kilkakrotne przemywanie wodą. W przypadku cieczy mieszalnych z wodą sprawa oczyszczania jest bardziej skomplikowana i pracochłonna. Zwykle w takich przypadkach stosuje się metodę strącania zanieczyszczeń do odpowiedniego organicznego rozpuszczalnika, jednakże jest to metoda mniej efektywna niż w przypadku przemywania wodą. Wynika to z faktu, że ciecze jonowe posiadają właściwości katalizatorów przeniesienia fazowego.

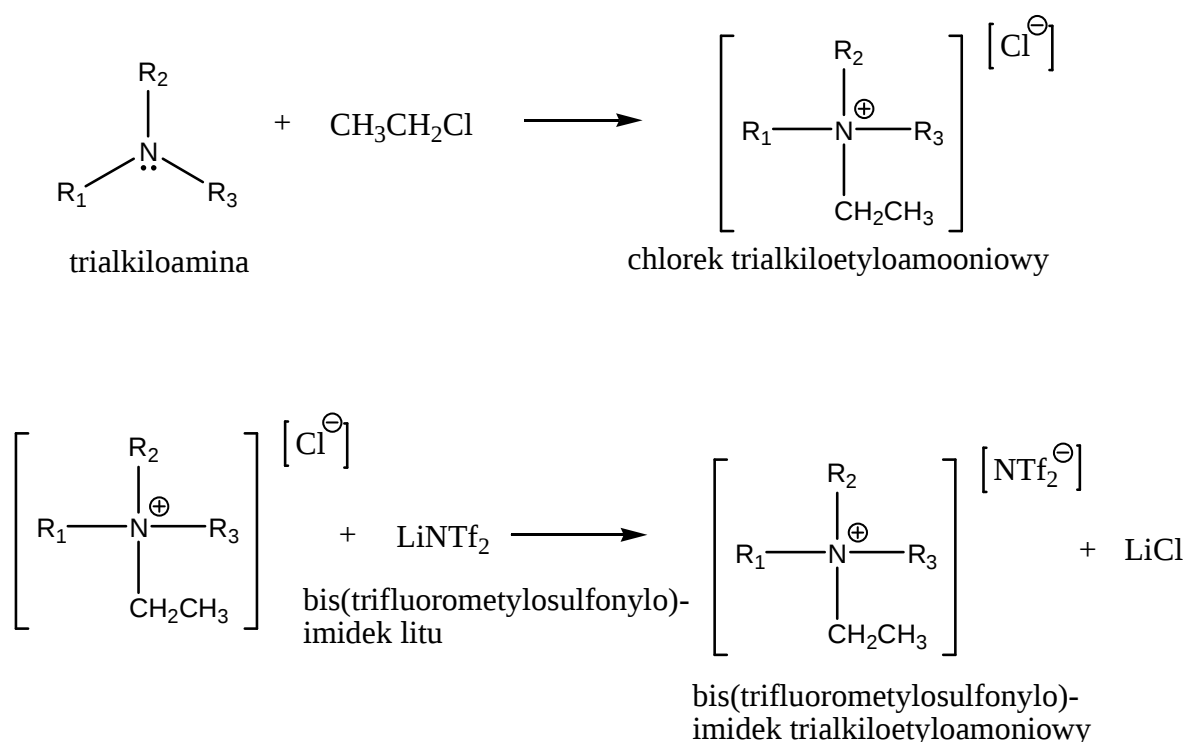
2.2. Otrzymywanie cieczy jonowych

Od kiedy nastąpił wzrost zainteresowania cieczami jonowymi, jako nowymi mediami reakcyjnymi, nastąpił także rozwój metod ich otrzymywania i oczyszczania. Ciecze jonowe można łatwo otrzymać w reakcji jedno- lub dwuetapowej. Synteza jednoetapowa polega na reakcji aminy z czynnikiem czwartorzędowym, takim jak trifluorometanosulfonian metylu, lub siarczan dialkilowy, np. otrzymywanie trifluorometanosulfonianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego z 1-etyloimidazolu i trifluorometanosulfonianu metylu.



Rys. 9. Przykład jednoetapowej syntezy cieczy jonowej z anionem trifluorometanosulfonianowym

Siarczany alkilowe reagują analogicznie, jak trifluorometanosulfonian metylu. W jednoetapowej syntezie w wyniku reakcji aminy trzeciorzędowej z kwasem otrzymuje się protonowe cieczy jonowe. Częściej stosowana jest jednak metoda syntezy dwuetapowej (Rys. 10). W pierwszym etapie amina reaguje z czynnikiem czwartorzędującym. W wyniku otrzymuje się czwartorzędowe chlorki lub bromki amoniowe. Otrzymana sól jest prekursorem cieczy jonowej, która powstaje w reakcji wymiany halogenku na inny anion w roztworze lub na wymieniaczu jonowym, a także w reakcji z kwasem Lewisa lub Brönsteda. Reakcja podwójnej wymiany wymaga obecności prekursora cieczy jonowej, oraz odpowiedniej soli, zawierającej pożądany anion. Reakcję podwójnej wymiany można prowadzić w wodzie. Jest to korzystne, gdy powstająca nowa ciecz tworzy układ nie mieszający się z wodą. Jednakże w niektórych przypadkach powstająca ciecz ulega rozpuszczeniu w wodzie, dlatego też reakcję podwójnej wymiany prowadzi się w obecności drugiego rozpuszczalnika w tym przypadku organicznego. Wszystko zależy od tego czy powstająca ciecz będzie miała właściwości hydrofilowe czy hydrofobowe, a to z kolei zależy od struktury cieczy, czyli rodzaju kationów i anionów. Do reakcji można stosować zarówno sole jak i kwasy.



Rys. 10. Schemat dwuetapowej syntezy cieczy jonowej

2.3. Zastosowania cieczy jonowych

Podjęte w ostatnich latach intensywne badania nad cieczami jonowymi pokazały, że są to media o wielorakich zastosowaniach. Niewątpliwie najważniejszym obecnie zastosowaniem cieczy jonowych jest użycie ich jako rozpuszczalników oraz katalizatorów i rozpuszczalników jednocześnie. Ciecze jonowe jako rozpuszczalniki dzieli się nieraz na ciecze złożone i proste. Ciecze złożone zawierają co najmniej dwuskładnikowy anion, np. AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- . Ciecze zawierające taki anion mogą być katalizatorem i rozpuszczalnikiem w reakcjach Friedla-Craftsa [25, 54]. Typowa konwencjonalna reakcja Friedla-Craftsa trwa 6-7 h w temp. 70-90°C i jej wydajność wynosi 80%, przy użyciu cieczy jonowej reakcja ta może trwać 30 sec, zachodzi w temperaturze pokojowej, a jej wydajność jest bliska 100% [40]. W obecności cieczy jonowych przeprowadzano również w skali laboratoryjnej reakcje alkilowania, izomeryzacji, arylowania, estryfikacji i krakingu. Istotnym ograniczeniem w stosowaniu cieczy z anionami chloroglinianowymi jest konieczność zachowania warunków bezwodnych, gdyż woda rozkłada anion z wydzieleniem chlorowodoru.

Ciecze jonowe okazały się skutecznymi rozpuszczalnikami wielu reakcji, m. in. Hecka [59, 60], Wittiga, Knoevenagela oraz reakcji polimeryzacji. Dzięki temu można prowadzić w nich reakcje hydroformylowania [64, 65], dimeryzacji [68-71] i hydrogenacji [72,73], utleniania [66, 67], polimeryzacji [61-63] i wiele innych. Znalazły również zastosowanie w syntezie organicznej, w reakcjach alkilowania i acylowania, cykloaddycji, w katalitycznym karbonylowaniu, w biokatalizie enzymatycznej. Dodatkowymi zaletami stosowania cieczy jonowych w syntezie i technologii jest tworzenie układów kompleksowych z metalami przejściowymi i możliwość recyklingu przy jednoczesnym zachowaniu trwałości i aktywności katalizatora. Reakcje te najczęściej przebiegają w łagodnych warunkach (obniżenie temperatury reakcji nawet do pokojowej) z większą wydajnością i selektywnością. Katalizator rozpuszczony w cieczy jonowej jest zawracany a produkt wydzielany przez dekantację albo poprzez destylację lub ekstrakcję lotnym rozpuszczalnikiem. Poza wykorzystaniem cieczy jonowych w prowadzeniu typowych reakcjach organicznych, można je także wykorzystać w różnego typu biotransformacjach.

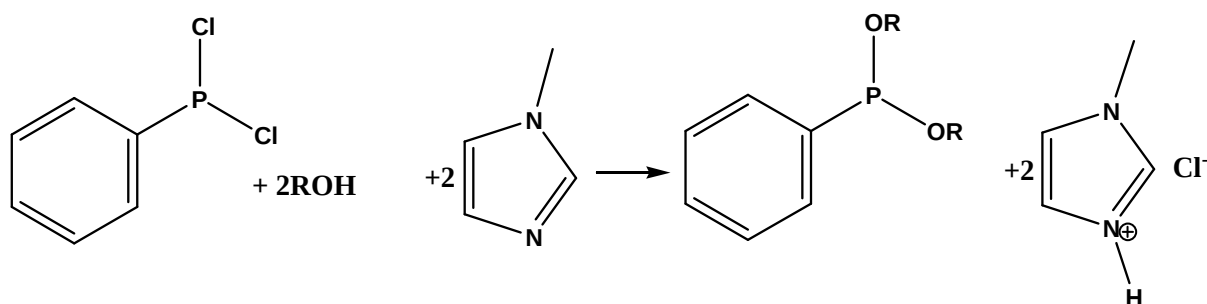
Już w 1984 roku po raz pierwszy wykorzystano ciecz jonową: azotan etyloamoniowy w roztworze wodnym do badania aktywności i stabilności fosfatazy zasadowej (enzym w błonie wielu komórek) [74]. Jednak dopiero od końca lat 90. ubiegłego stulecia nastąpił gwałtowny rozwój procesów i reakcji biotransformacji, prowadzonych w obecności cieczy jonowych. Ciecze jonowe stosuje się również w roztworach z klasycznymi rozpuszczalnikami jak np. wodą jako korozpuszczalnikiem (dla cieczy jonowych rozpuszczalnych w wodzie) lub wielofazowo (dla cieczy nie mieszających się) a także w czystej postaci. Enzymy immobilizowane w cieczach jonowych wykazują większą stabilność w porównaniu do roztworów w rozpuszczalnikach tradycyjnych jak woda i klasyczne rozpuszczalniki organiczne [75]. Proste ciecze zostały z powodzeniem zastosowane w reakcjach enzymatycznych. Enzymy tworzą zawiesinę w cieczy jonowej i pełnią funkcję biokatalizatora. W układach tych uzyskuje się większą enancjoselektywność. Okazało się również że układ enzym-ciecz jonowa może być zawracany kilka razy bez istotnego zmniejszenia aktywności lipazy [55, 56].

Innym zastosowaniem cieczy jonowych są procesy ekstrakcji. Ze względu na ograniczoną mieszalność z wodą można przy ich użyciu ekstrahować z roztworów wodnych zarówno związki organiczne (np. kwasy karboksylowe, chlorowcopochodne, rozpuszczalniki organiczne lub fenol) jak i jony metali (m. in. Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}) oraz ich kompleksy.

W USA ciecze jonowe były badane jako elektrolity w chemicznych źródłach prądu (bateriach) już w latach siedemdziesiątych. Efektem tych utajnionych wówczas prac były baterie słoneczne, zawierające ciecz jonową. Z powodzeniem zastosowano je również w kąpielach do elektrolitycznego nanoszenia metali i ich stopów. Ze względu na stabilność elektrochemiczną i termiczną oraz wysoką przewodność elektryczną ciecze jonowe stosowano jako elektrolity, w galwanotechnice, układach fotowoltaicznych i nadprzewodzących a także w ogniwach paliwowych. Najszersze zastosowanie znalazły jednak jako elektrolity w akumulatorach litowych [57]. Inne możliwości komercyjnego wykorzystania cieczy jonowych to: płyny do kompresorów, matryce do otrzymywania dyspersji nanocząstek.

W latach 90. ubiegłego stulecia rozpoczęto badania nad wykorzystaniem cieczy jonowych w procesach przemysłowych. Zastosowanie cieczy jonowych jako rozpuszczalników do procesów chemicznych, zwłaszcza katalitycznych i przebiegających w dużej skali jest obecnie przedmiotem zainteresowania. W wielu przypadkach ciecze jonowe powodują wzrost wydajności syntezy oraz poprawę selektywności i regioselektywności procesu przy jednoczesnym obniżeniu temperatury prowadzenia procesu.

W latach 80. XX wieku grupa Seddona opracowała proces ekstrakcji kerogenu z łupków bitumicznych. Z powodzeniem jest on stosowany przez firmę BP Chemicals [58]. Koncern BASF zastosował w skali przemysłowej [45] ciecz jonową w tzw. procesie BASIL, w którym ciecz jonowa służy jako czynnik absorpcyjny powstającego w reakcji chlorowodoru.

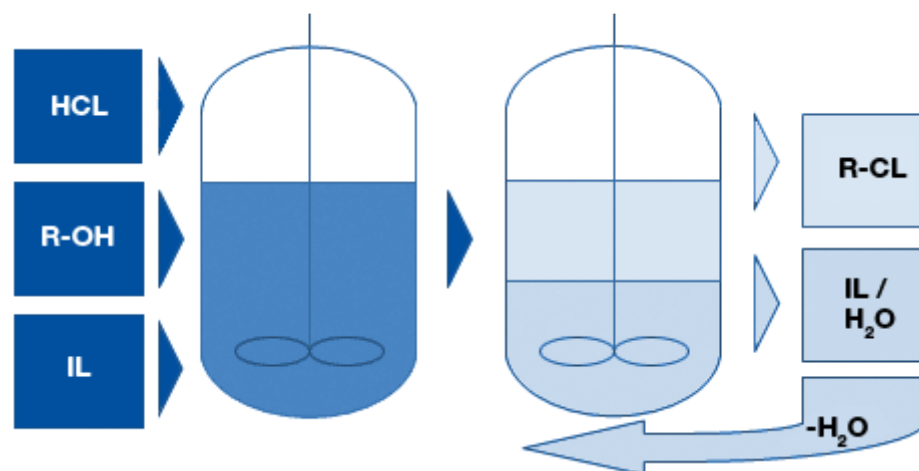


Schemat 1. 1-metyloimidazol jako substrat w procesie BASIL, w produkcji dialkoksyfenylofosfin

Proces został wprowadzony w roku 2004 jako część nowej metody produkcyjnej wytwarzania prekursorów fotoinicjatorów, które są wykorzystywane w powłokach utwardzanych pod wpływem promieniowania UV.

Ciecz jonowa łatwo oddziela się, a następnie jest przemywana wodorotlenkiem sodowym w celu odzyskania imidazolu, służącego do jej produkcji. BASF wykorzystuje ten proces także w innych syntezach i licencjonuje go dla innych przedsiębiorstw. Na przykład, niemiecki koncern Schering zaczął na początku 2008 roku stosować proces BASIL do syntezy leków w jednym ze swoich ośrodków. BASF poszukuje teraz innych zastosowań, gdzie mogą okazać się pomocne ciecze jonowe. Co najmniej dwa procesy są już w stadium pilotażowym. Jednym z nich jest metoda chlorowania alkoholi, która zastępuje metodę opartą na fosgenie. Ten nowy proces wykorzystuje kwas solny oraz ciecz

jonową, został wprowadzony do produkcji w skali komercyjnej w połowie 2006 roku [110].



Schemat 2. Zasada chlorowania alkoholi do chlorków w obecności cieczy jonowej (IL-ciecz jonowa) [109].

Od roku 2006 BASF prowadzi także w skali pilotażowej destylację ekstrakcyjną z wykorzystaniem cieczy jonowej jako czynnika azeotropującego lub czynnika wspomagającego separację [109].

Z kolei, w opracowanym przez Instytut Francais de Pétrol (IFP) procesie Difasol ciecz jonową stosuje się jako rozpuszczalnik. Proces polega na dimeryzacji alkenów. Z jednej strony ciecz jonowa jest tu dobrym rozpuszczalnikiem katalizatora niklowego typu Ziegera-Natty, z drugiej zaś nie miesza się z produktem reakcji. Dzięki temu produkt wydziela się za pomocą zwykłej dekantacji. Kataliza przeniesienia fazowego (PTC) jest ważną dziedziną zastosowania cieczy jonowych. Rozwiązanie takie ułatwia bowiem rozdzielanie produktów reakcji, obniża koszty energetyczne procesu, umożliwia recykling rozpuszczonego w cieczy jonowej katalizatora i w wielu wypadkach przyczynia się do wzrostu wydajności i selektywności przemiany [26].

Ciecze jonowe stosuje się także w procesach przetwarzania surowców celulozowych. Celuloza tworzy stabilne roztwory w szeregu cieczy jonowych. Nie rozpuszczają się przy tym pozostałe składniki drewna. Dzięki temu można ją łatwo wydzielić poprzez wytrącenie wodą, metanolem lub alkoholem propylowym. Tę technologię można, wykorzystać do otrzymywania włókien celulozowych w procesie przyjaznym dla środowiska, zastępując obecnie stosowany proces wiskozowy, który polega na

zastosowaniu disiarczku węgla jako rozpuszczalnika celulozy. Daje to możliwość ograniczenia emisji lotnych rozpuszczalników, zmniejszenia zapotrzebowania energii i rozszerzenia potencjalnego zastosowania tego tworzywa. Ciecze jonowe stosowane są również jako dodatki poprawiające dyspergowalność składników farb i tuszy. Innymi ciekawymi zastosowaniami są smary oparte na cieczach jonowych, a także zastosowanie ich w przeciwgrzybiczej ochronie drewna [164].

Potencjalne zastosowanie cieczy jonowych polega na ich wykorzystaniu do magazynowania i przesyłania wysoce toksycznych, palnych i reaktywnych gazów. Podjęto również próby zastosowania cieczy jonowych do odzyskiwania paliwa jądrowego. Proces ten polega na ekstrakcji azotanem 1-butylopirydyniowym z równoczesnym utlenianiem tlenków(IV) do rozpuszczalnych tlenków(VI) uranu i plutonu. Jako czynnik utleniający zastosowano kwas siarkowy(VI) oraz kwas azotowy(V) [76, 77]. Podobne próby dotyczą selektywnego usuwania związków siarki z oleju napędowego. Wyniki wskazują na możliwość wielokrotnego zawracania użytej cieczy jonowej do procesu [78]. Wiele cieczy jonowych jest badanych w zastosowaniu do takich procesów lub produktów jak: elektroliza, kataliza przeniesienia międzyfazowego, produkcja surfaktantów, środków grzybobójczych i bakteriobójczych [78-82].

Zastosowanie cieczy jonowych w świetle olbrzymiej liczby kombinacji kation - anion jest jedynie limitowane przez wyobraźnię człowieka.

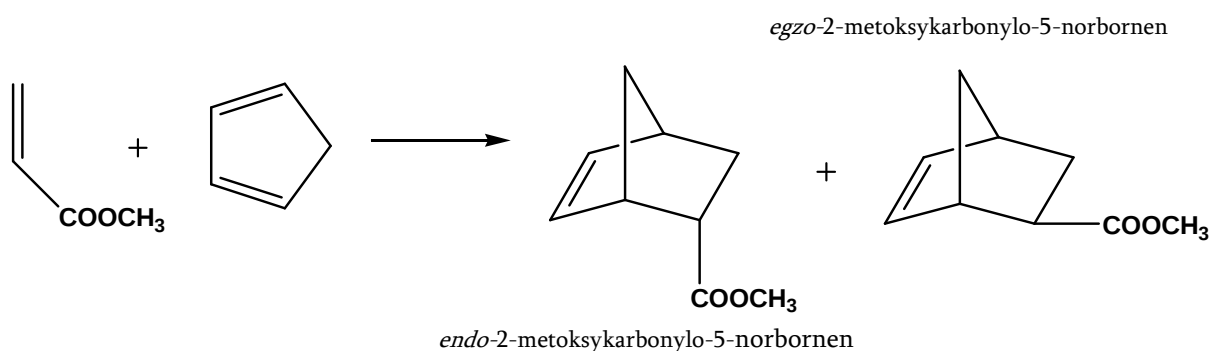
3. Rozpuszczalniki w reakcjach Dielsa-Aldera

Reakcja Dielsa-Aldera była jedną z pierwszych, które przeprowadzono w cieczach jonowych, reprezentujących nową klasę rozpuszczalników. Znalazły one szerokie zastosowanie ze względu na właściwości, które przedstawiono w punkcie 2.1. Początkowo zwrócono uwagę przede wszystkim na polarność cieczy jonowych i badano zależność pomiędzy budową cieczy jonowych, ich polarnością a selektywnością i wydajnością reakcji. Z wcześniejszych doniesień literaturowych wiadomo bowiem było, że polarność rozpuszczalnika wpływa na szybkość i stereoselektywność reakcji Dielsa-Aldera. Do cieczy jonowych próbowano zastosować różne wielkości fizykochemiczne, na podstawie których ustalano skale polarności rozpuszczalników cząsteczkowych. Były to

stała dielektryczna, moment dipolowy i inne parametry empiryczne oparte na przejściach elektronowych w cząsteczkach barwników dipolarnych lub zdolnościach protonodonorowych lub protonoakceptorowych rozpuszczalników. Również stosunek izomeru *endo* do *egzo* jako produktu cykloaddycji cyklopentadienu i akrylanu metylu był jednym z parametrów polarności różnych rozpuszczalników, który próbowano wykorzystać do określenia polarności cieczy jonowych. Okazało się jednak, że niektórych właściwości cieczy jonowych nie można zmierzyć a polarności cieczy jonowych ustalane na podstawie różnych wielkości fizykochemicznych są zupełnie odmienne. Dlatego poszukuje się bardziej doskonałych metod oznaczania polarności. Wpływ cieczy jonowych na przebieg reakcji Dielsa-Aldera okazał się także bardziej złożony niż wpływ tradycyjnych rozpuszczalników cząsteczkowych. Dlatego badania reakcji Dielsa-Aldera w cieczach jonowych są kontynuowane. Obiecujące i perspektywiczne okazało się zastosowanie cieczy jonowych w reakcjach przebiegających obecności katalizatorów, między innymi w reakcjach Dielsa-Aldera katalizowanych kwasami Lewisa.

3.1. Ciecze jonowe w niekatalizowanych reakcjach Dielsa-Aldera

Najwcześniejsze badania reakcji Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowych zostały opisane w 1989 roku [83], na przykładzie reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu (Rys. 11). Jako rozpuszczalnika użyto cieczy jonowej – azotanu etyloamoniowego $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$.



Rys. 11. Reakcja cyklopentadienu z akrylanem metylu

W reakcji prowadzonej w temperaturze 25°C przez 72 godziny, przy stężeniu obu substratów 0,2 mol/dm³, produkt w postaci dwóch izomerów (*endo* i *egzo*) otrzymano z wydajnością 98%, przy stosunku ilościowym stereoisomerów *endo/egzo* 6,7.

Tabela 1. Wpływ rozpuszczalnika na selektywność i szybkość reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i akrylanem metylu

Rozpuszczalnik	Temp. [°C]	Stężenie substratów [mol/dm ³]		<i>endo/egzo</i>	k·10 ⁴ [dm ³ /mol·s]
		cyklopentadien	akrylan metylu		
[EtNH ₃]NO ₃ [83]	25	0,20	0,20	6,7	-
[EtNH ₃]NO ₃ [83]	20	0,010	0,20	6,7	1,7
Woda [84]	21	0,00040	0,012		30
Woda [84]	25	0,15 (0,30)	0,15 (0,30)	9,3 (5,9)	-
Woda [85]	20	0,15 (0,30)	0,15 (0,30)	7,4 (5,3)	-
1-chlorobutan [86]	35	-	-	-	0,53
Benzen [86]	35	1,25	1,25	2,8	-
Etanol [87]	30	-	-	5,2	-
Metanol [87]	26	-	-	7,0	-
Formamid [85]	20	0,15 (0,30)	0,15 (0,30)	6,7 (6,7)	-

Z przeprowadzonego przez autorów [83-87] porównania przebiegu reakcji w różnych rozpuszczalnikach (Tab. 1) wynika, że selektywności reakcji w azotanie etyloamoniowym są zbliżone do uzyskanych w wodzie, metanolu i formamidzie, a wyższe niż w benzenie i etanolu. Poza tym reakcja w [EtNH₃]NO₃ zachodziła ponad trzykrotnie szybciej niż w słabo polarnym 1-chlorobutanie.

Większą szybkość i selektywność reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu w azotanie etyloamoniowym niż w niepolarnych rozpuszczalnikach organicznych można wyjaśnić oddziaływaniami solwofobowymi. Oddziaływania te są charakterystyczne dla substancji o charakterze niepolarnym, rozpuszczonych w wysoko uporządkowanych, polarnych rozpuszczalnikach, zdolnych do tworzenia wiązania wodorowego. Cząsteczki substratów niepolarnych asocjują, tworząc kompleks aktywny i przez to zmniejszają powierzchnię swojego kontaktu z polarnym rozpuszczalnikiem.

Zgodnie z efektem solwofobowym wiązania wodorowe istniejące w azotanie etyloamoniowym, muszą zostać zerwane by w strukturę tej cieczy mogły wejść cząsteczki reagentów. Wytwarzają się, więc tzw. „wnęki” wolne od rozpuszczalnika, w których reagenty ulegają asocjacji. Tak samo jest wyjaśniane przyspieszenie reakcji i zwiększenie selektywności reakcji Dielsa-Aldera w wodzie [88].

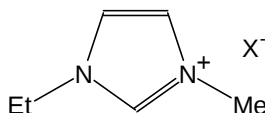
Autorzy uznali azotan etyloamoniowy, jako dogodne środowisko reakcji Dielsa-Aldera, podkreślając przede wszystkim jego zalety w porównaniu z wodą. Lepsza niż w wodzie rozpuszczalność obojętnych związków organicznych daje możliwość pracy w warunkach homogenicznych przy wyższym stężeniu reagentów. Poza tym w $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ mogą być prowadzone reakcje związków wrażliwych na wodę.

Po około dziesięciu latach od publikacji Jaegera i Tuckera [83], tj. pod koniec lat 90., w znacznym stopniu została rozwinięta synteza cieczy jonowych, co zapoczątkowało intensywne badania reakcji Dielsa-Aldera w różnych cieczach jonowych. Trwają one do dziś i skupiają się przede wszystkim na poszukiwaniu odpowiednich soli, głównie imidazoliowych, pirydyniowych i amoniowych jako środowiska reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy różnymi dienami i dienofilami. Trudno jest jednak porównać między sobą wyniki przedstawiane przez poszczególnych autorów z uwagi na fakt, że warunki prowadzenia reakcji Dielsa-Aldera, tj. stężenia reagentów, temperatury reakcji, mające znaczący wpływ na selektywność i wydajność reakcji były różne w poszczególnych pracach lub nie zostały podane.

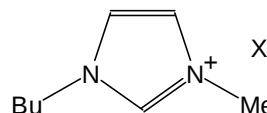
Fischer ze współpracownikami [89] zastosował w reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu cieczy jonowe oparte na pochodnych imidazolu:

a) sole 1-etylo-3-metyloimidazoliowe

b) sole 1-butylo-3-metyloimidazoliowe



X⁻: PF₆⁻ [emim]PF₆
 NO₃⁻ [emim]NO₃
 CF₃SO₃⁻ [emim][CF₃SO₃]



X⁻: BF₄⁻ [bmim]BF₄
 ClO₄⁻ [bmim]ClO₄

Badając reakcję w jednej z wytypowanych cieczy, tj. [bmim][BF₄] zaobserwowano, że wraz z wydłużeniem czasu reakcji, wydajność produktu rośnie, podczas gdy stosunek izomerów *endo/egzo* maleje. Podwyższenie temperatury od 20°C do 60°C i stężenia reagentów powodowało także obniżanie się stereoselektywności. Tendencje tych zmian były zgodne z tendencjami obserwowanymi w cząsteczkowych rozpuszczalnikach.

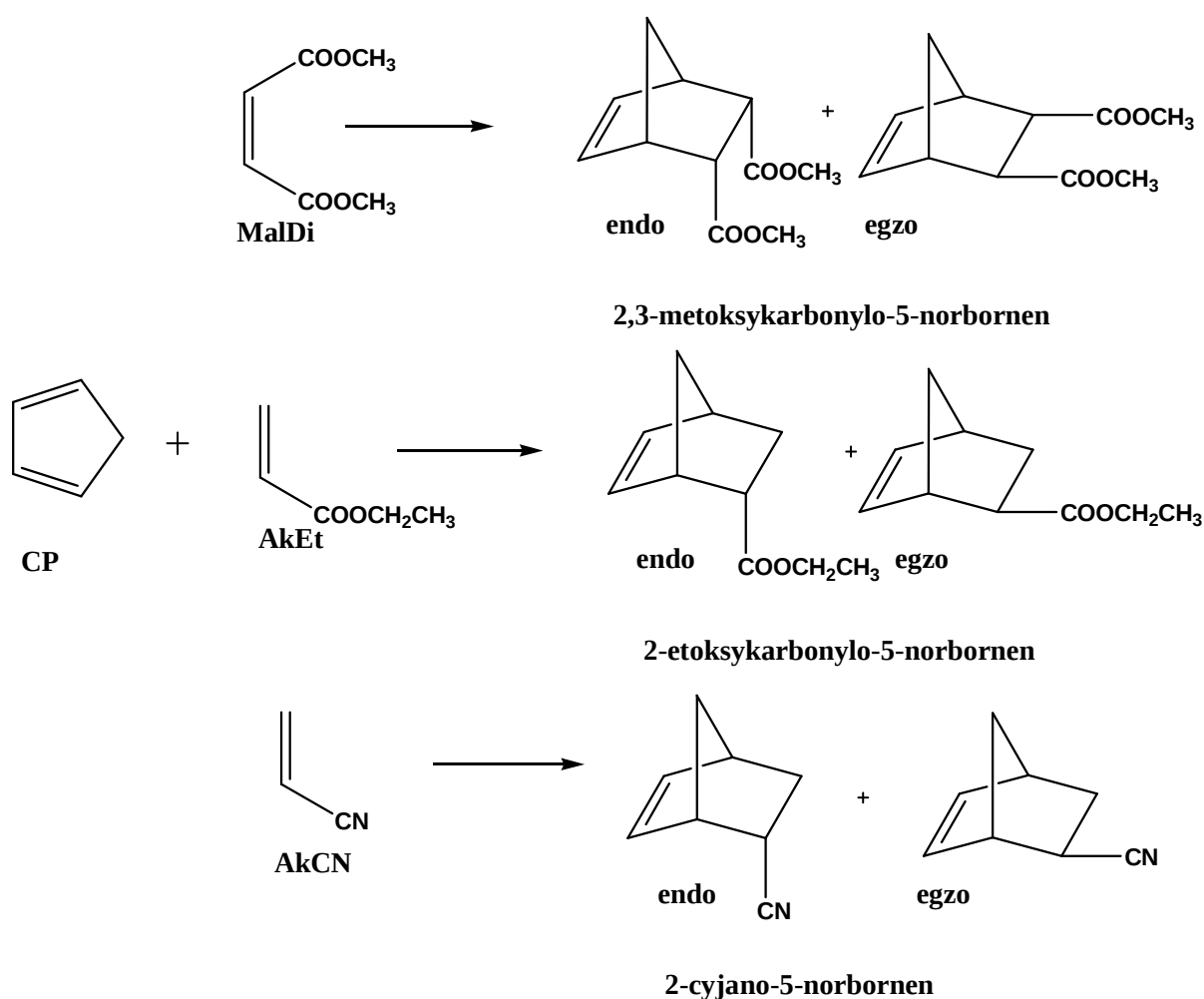
Tabela 2. Wydajność i selektywność reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i akrylanem metylu w różnych solach imidazoliowych

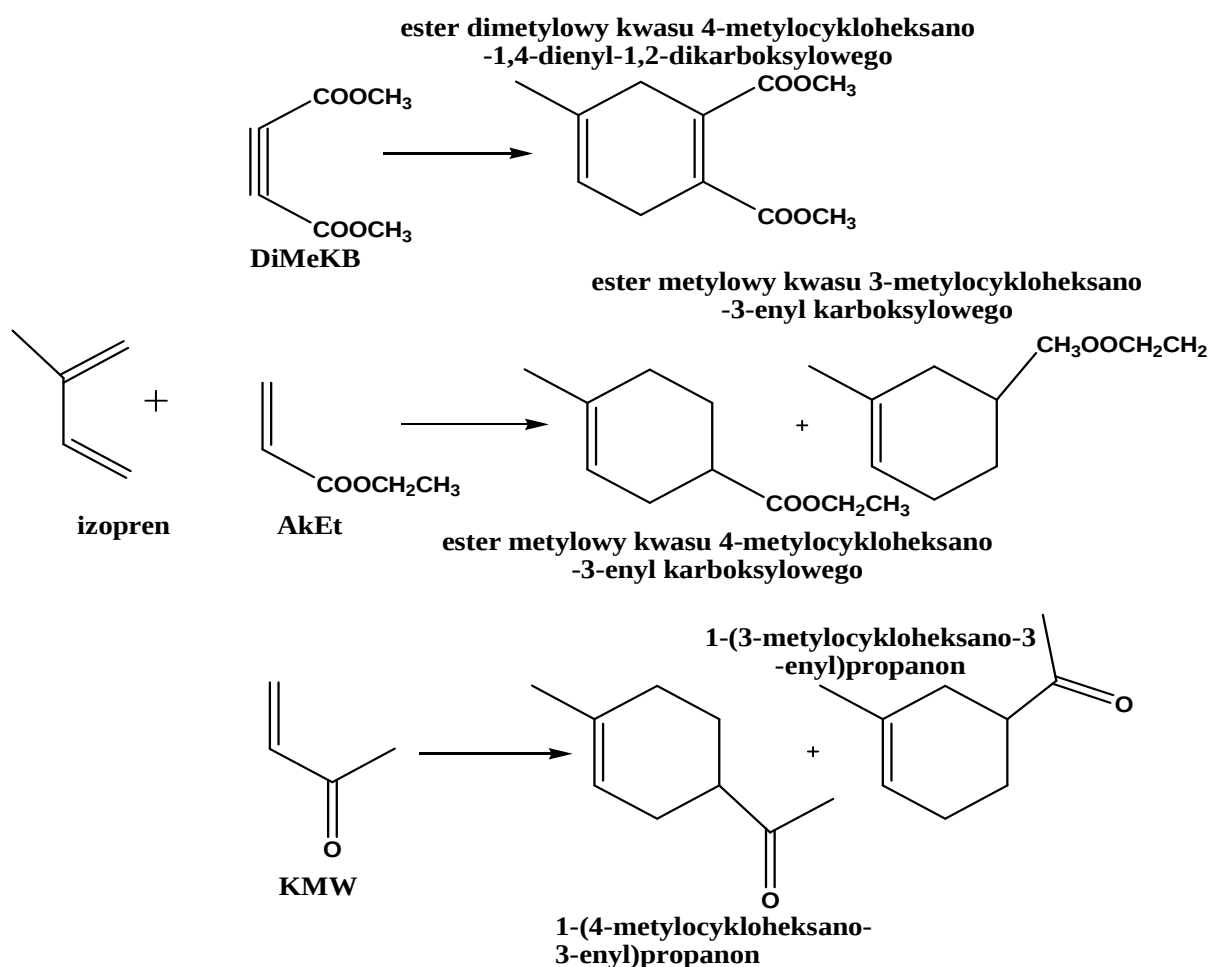
Ciecz jonowa ^[89]	Temperatura reakcji [°C]	Wydajność [%]	endo:egzo	Stosunek produkt : DCP*
[bmim]ClO ₄	25°C	75	5,3	97:3
[emim][CF ₃ SO ₃]	25°C	56	4,9	93:7
[bmim]BF ₄	25°C	91	4,3	98:2
[emim]NO ₃	45°C	57	3,3	89:11
[emim]PF ₆	70°C	34	3,2	88:12
[EtNH ₃][NO ₃] ^[83]	25°C	98	6,7	-

Czas reakcji 72 h; stężenie substratów: 0,3 mol/dm³; *DCP- dicyklopentadien

Z porównania wydajności reakcji oraz selektywności (Tab. 2) wyrażonej stosunkiem izomerów *endo/egzo*, uzyskanych w różnych cieczach jonowych wynika, że budowa cieczy jonowej ma znaczący wpływ na obydwa wskaźniki opisujące proces. Najlepszą okazała się ciecz tetrafluoroboranowa - [bmim]BF₄, w której uzyskano najwyższą wydajność produktu addycji. Również w [bmim]ClO₄ wydajność była wysoka, a otrzymana selektywność najwyższa i podobna do - [bmim][BF₄] wśród wszystkich zastosowanych przez autorów cieczy jonowych. Znacznie gorsze wyniki uzyskano w [emim][CF₃SO₃], [emim]NO₃ i [emim]PF₆. W dwóch ostatnich cieczach niższe wydajności i selektywności autorzy tłumaczyli wyższą temperaturą reakcji, która sprzyjała reakcji ubocznej – dimeryzacji cyklopentadienu. Konieczność zastosowania wyższych temperatur reakcji wynikała z wyższych temperatur topnienia tych cieczy .

W solach imidazoliowych wydajności i selektywności reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i akrylanem metylu okazały się niższe niż w azotanie etyloamoniowym (Tab. 2). Earle i Seddon ze współpracownikami [90] zbadali szereg reakcji Dielsa-Aldera (Rys. 12) pomiędzy różnymi dienami i dienofilami w solach 3-butylo-1-metyloimidazoliowych ([bmim]⁺[X]⁻), gdzie X⁻: CF₃SO₃⁻; CH₃CH(OH)COO⁻; BF₄⁻; PF₆⁻.





Rys. 12. Reakcje Dielsa-Aldera pomiędzy różnymi dienami i dienofilami

Wszystkie reakcje prowadzono przy stosunku molowym dien:dienofil:ciecz jonowa = 1,5:1:1. W [bmim][CF₃SO₃] reakcje cyklopentadienu z trzema dienofilami - maleinianem dimetylu (MalDi), akrylanem etylu (AkrEt), akrylonitrylem (AkCN), przebiegały łatwo w temperaturze pokojowej, dając po 24 godzinach prawie ilościowe wydajności produktów Dielsa-Aldera, przy czym z różnymi selektywnościami, zależnymi od budowy dienofila (Tab. 3, lp. 1, 2 i 3).

Wykazano, że wraz z obniżeniem temperatury reakcji (Tab. 3, Lp. 3 i 4) lub skróceniem czasu reakcji (Tab. 3, Lp. 6 i 7) następuje wzrost selektywności reakcji w kierunku izomeru *endo* a zachowana zostaje wysoka wydajność.

Ustalono, że szybkość reakcji zależy od rodzaju anionu cieczy jonowej. W ciągu 2 godzin reakcji prowadzonej w 20°C w mleczanie 1-butylo-3-metyloimidazoliowym uzyskano większą wydajność (87%) niż w trifluorometanosulfonianie (67%). Jednak

selektywność w kierunku izomeru *endo* w pierwszej z tych soli (4,4) była niższa niż w drugiej (6,0) (Tab. 3, Lp. 5 i 6).

Tabela 3. Wydajność i selektywność reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i dienofilami: MalDi, AkrEt i AkCN, w różnych rozpuszczalnikach [90]

Lp.	Rozpuszczalnik	Dienofil	Temp. (°C)	Czas (h)	Wydajność (%)	<i>endo/egzo</i>
1	[bmim][CF ₃ SO ₃]	MalDi	20	18	98	4,2
2	[bmim][CF ₃ SO ₃]	AkrEt	20	18	96	6,0
3	[bmim][CF ₃ SO ₃]	AkCN	20	24	98	1,6
4	[bmim][CF ₃ SO ₃]	AkCN	- 15	24	96	2,4
5	[bmim][CF ₃ SO ₃]	AkrEt	20	2	67	6,0
6	[bmim][mleczan]	AkrEt	20	2	87	4,4
7	[bmim][mleczan]	AkrEt	20	24	99	3,7
8	woda	AkrEt	20	1	30	3,5
9	5mol. LiClO ₄ ·Et ₂ O	AkrEt	20	1	61	8,0
10	[bmim][PF ₆]	AkrEt	20	1	36	8,0

MalDi – maleinianu dimetylu, AkrEt – akrylan etylu, AkCN - akrylonitryl

Autorzy porównali wydajność i selektywność reakcji cyklopentadienu z akrylanem etylu w wodzie i LiClO₄ – Et₂O z przebiegiem reakcji w [bmim]PF₆ (Tab. 3, Lp. 8, 9, 10). Wydajność produktów addycji w [bmim]PF₆ osiągnęła wartość pośrednią między uzyskaną w LiClO₄ – Et₂O a uzyskaną w wodzie. Natomiast selektywności w kierunku izomeru *endo* w cieczy jonowej i w LiClO₄ – Et₂O były identyczne i znacznie wyższe niż w wodzie.

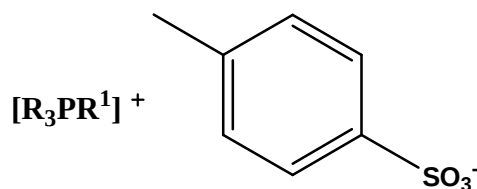
Tabela 4. Wydajność i selektywność reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy izoprenem i dienofilami: DiMeKB, AkrEt i AkCN, w różnych solach imidazoliowych [90]

Lp.	Rozpuszczalnik	Dienofil	Temp. (°C)	Czas (h)	Wydajność (%)	Stosunek izomeru 1,4 do 1,3
1	[bmim]PF ₆	DiMeKB	20	15	45	
2	[bmim]PF ₆	DiMeKB	80	2	98	
3	[bmim][OTf]	AkrEt	70	24	97	2,5
4	[bmim]PF ₆	KMW	20	18	11	4,0
5	[bmim]PF ₆ *	KMW	20	6	98	20,0
6	[bmim]BF ₄ **	KMW	20	2	90	40,0

*dodano 5% mol ZnI₂, **dodano 10% mol BF₃·OEt₂, DiMeKB – ester dimetylowy kwasu butynodiowego

Przy zastosowaniu cieczy jonowych jako środowiska reakcji, także produkty addycji izoprenu z trzema dienofilami: estrem dimetylowym kwasu butynodiowego (DiMeKB), akrylanem etylu (AkrEt) lub ketonem metyloowo-winylowym (KMW) tworzyły się z ilościowymi wydajnościami (Tab. 4)[90]. Jednak z uwagi na mniejszą reaktywność izoprenu niż cyklopentadienu reakcje addycji z udziałem izoprenu musiały być prowadzone w wyższej temperaturze, tj. 70-80°C (Tab. 4, Lp. 2, 3) lub w obecności katalizatora – kwasu Lewisa (Tab. 4, Lp. 5, 6). Ciecze jonowe dzięki swojej niskiej prężności par i stabilności termicznej pozwalały na zastosowanie podwyższonej temperatury. Poza tym w tych cieczach jonowych zastosowane kwasy Lewisa – ZnI₂ oraz BF₃·OEt₂ wykazywały znaczną aktywność katalityczną, prowadzącą do bardzo wysokiej selektywności jednego izomeru. Zastosowanie katalizatora ZnI₂ w cieczy jonowej pozwoliło także na jego recykling. Po wyekstrahowaniu produktów cykloaddycji, katalizator pozostawał w cieczy jonowej i zachowywał swoją aktywność.

Inni autorzy [91, 92], w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy izoprenem lub cyklopentadienem a akrylanem metylu (AkrMe) lub ketonem metyloowo-winylowym (KMW), zastosowali tosylany (p-toluenosulfoniany) fosfoniowe jako ciecze jonowe:



R	Ph	Ph	Ph	<i>n</i> -Bu	Oct	<i>n</i> -Bu
R ¹	Et	<i>n</i> -Bu	Oct	Et	Et	<i>n</i> -Bu

Tosylany fosfoniowe w temperaturze pokojowej są cieczami o niskiej prężności par, charakteryzującymi się stabilnością termiczną i trwałością w obecności wilgoci oraz powietrza. W tosyłanach fosfoniowych izopren poddawano reakcji z dwoma dienofilami (AkrMe i KMW), otrzymując produkty addycji w postaci prawie wyłącznie jednego izomeru – 1,4. Selektywność w kierunku tego izomeru przekraczała 99%. W przypadku ketonu metyloowo-winyłowego jako substratu, selektywność reakcji w tosyłanach była wyższa niż w soli imidazoliowej - [bmim]PF₆ (80%) [90]. W tosyłanach fosfoniowych produkt addycji osiągał wydajność 90%, po czasie reakcji 24 h, w temperaturze 80°C, gdy dienofilem był akrylan metylu (AkrMe) lub 110-120°C dla ketonu metyloowo-winyłowego (KMW). Z kolei reakcja izoprenu z akrylonitrylem (AkCN) w tosyłanach zachodziła ze znacznie niższą wydajnością (13-38%) i regioselektywnością (69-76%) niż w przypadku AkrMe i KMW, nawet po podwyższeniu temperatury reakcji.

Tabela 5. Wydajność i selektywność reakcji cyklopentadienu z KMW w różnych tosyłanach fosfoniowych [92]

Ciecz jonowa	Czas (h)	Temperatura (°C)	Wydajność (%)	Stosunek <i>endo/egzo</i>
[Ph ₃ PEt][OTs]	2	80	78	3,0
[Ph ₃ PEt][OTs]	24	80	84	1,0
[Ph ₃ PEt][OTs]	2	90	99	1,8
[Ph ₃ PBu][OTs]	2	90	99	1,0
[Ph ₃ POct][OTs]	2	80	87	1,8
[Bu ₃ PEt][OTs]	2	0	19	9,0
[Bu ₃ PEt][OTs]	24	0	70	5,7
[Bu ₃ PEt][OTs]	2	25	74	5,7
[Bu ₃ PEt][OTs]	24	25	99	5,7
[Bu ₃ PEt][OTs]	2	80	85	1,2
[Bu ₃ PEt][OTs]	24	80	89	1,0
[Oct ₃ PEt][OTs]	2	0	33	7,3
[Oct ₃ PEt][OTs]	24	0	79	5,7
[Oct ₃ PEt][OTs]	24	25	91	4,1
[Oct ₃ PEt][OTs]	2	80	91	1,8
[Oct ₃ PEt][OTs]	24	80	92	1,0

Zdaniem autorów różnice w wydajnościach i stereoselektywnościach wynikają z tego, że w dienofilach, zawierających grupę karbonylową (AkrMe, KMW), tlen tej grupy tworzy wiązanie z fosforem soli fosfoniowych, natomiast azot w akrylonitrylu takiego wiązania nie tworzy. Utworzenie połączenia między tlenem i fosforem zwiększa reaktywność dienofila i z uwagi na powstałe „zatłoczenie” w obrębie cząsteczki dienofila daje produkt z wysoką stereoselektywnością [91].

Zastosowanie z kolei tosyłanów fosfoniowych, jako środowiska reakcji cyklopentadienu z ketonem metyloowo-winylowym (KMW) (Tab. 5) prowadziło [92] do

dość wysokich wydajności (70-79%) i selektywności (stosunek endo/egzo wynosił 5,7) już w temperaturze 0°C, w czasie 24 godzin. Podwyższenie temperatury reakcji do 80°C znacznie przyspieszało proces (produkt cykloaddycji po 2h osiągał wydajność 78-91%), ale obniżała się selektywność tworzenia izomeru endo. Wydłużenie czasu w tej temperaturze nie powodowało już większych zmian wydajności a jedynie obniżało stereoselektywność przemiany. Ponadto, zwłaszcza dla reakcji prowadzonych w zakresie niskich temperatur (0°C ÷ 25°C) obserwowano, nieznaczny wzrost wydajności i obniżenie stereoselektywności wraz z wydłużeniem długości łańcucha podstawnika alkilowego w soli fosfoniowej (Tab. 5).

Tabela 6. Wydajność i selektywność reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu w fosfoniowych cieczach jonowych [92]

Rozpuszczalnik	Czas (h)	Temperatura (°C)	Wydajność (%)	Stosunek <i>endo/egzo</i>
[Ph ₃ P ⁺ Et][OTs ⁻]	24	80	86	3,0
[Ph ₃ P ⁺ Et][OTs ⁻]	24	120	99	2,3
[Ph ₃ P ⁺ Bu][OTs ⁻]	24	80	43	3,0
[Bu ₃ P ⁺ Et][OTs ⁻]	24	0	44	4,0
[Bu ₃ P ⁺ Et][OTs ⁻]	24	25	58	4,0
[Bu ₃ P ⁺ Et][OTs ⁻]	24	80	96	3,0
[Oct ₃ P ⁺ Et][OTs ⁻]	24	0	55	4,0
[Oct ₃ P ⁺ Et][OTs ⁻]	24	25	67	4,0
[Oct ₃ P ⁺ Et][OTs ⁻]	24	80	78	3,0

W reakcji akrylanu metylu z cyklopentadienem (Tab. 6) zaobserwowano znaczący wpływ budowy soli fosfoniowej na wydajność produktu cykloaddycji. Na przykład dla reakcji prowadzonej przez 24 godziny, w temperaturze 80°C, wydajność wzrastała od 43% do 96% w następującym szeregu cieczy: Ph₃PBu < Oct₃P⁺Et < Ph₃P⁺Et < Bu₃P⁺Et. Stosunek izomerów endo/egzo był natomiast dla każdej z cieczy jednakowy i wynosił 3,0.

W niższych temperaturach (0 i 25°C) stosunek izomerów *endo/egzo* osiągał wyższą wartość 4,0 i był porównywalny do uzyskiwanego w solach imidazoliowych (4,6 dla [emim]BF₄) [88] a niższy niż w [EtNH₃]NO₃ (6,7) [83].

Tosylany fosfoniowe okazały się użytecznymi rozpuszczalnikami reakcji Dielsa-Aldera. Reakcje te, szczególnie z ketonem metylowo – winylowym wykazywały wzrost *endo* selektywności w porównaniu do reakcji prowadzonych w niepolarnych rozpuszczalnikach, jak również dobrą wydajność. Ponadto wyższymi wydajnościami reakcji addycji Dielsa-Aldera, prowadzonej w tosyłanach fosfoniowych sprzyjały krótsze podstawniki przy fosforze, co związane było z większym „uporządkowaniem” tych cieczy. Zastosowanie soli fosfoniowych pozwalało na modyfikowanie warunków reakcji i na recykling rozpuszczalnika.

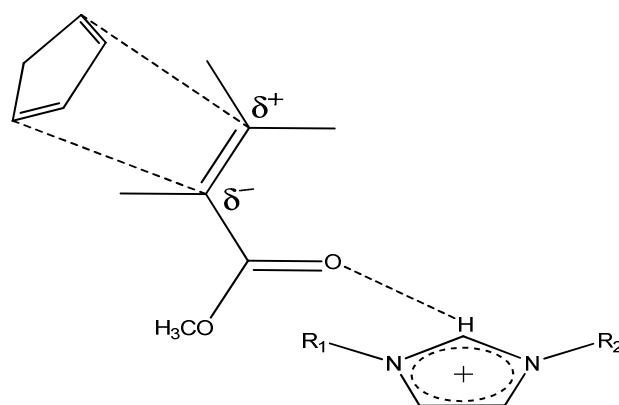
Pomimo wielu przeprowadzonych badań nie udało się do dziś określić w sposób jednoznaczny mechanizmu przebiegu reakcji Dielsa-Aldera w obecności cieczy jonowych.

Reakcję pomiędzy cyklopentadienem i akrylanem metylu prowadzono w różnych cieczach imidazoliowych. Ciecz jonowa składała się z kationu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [bmim] i różnych anionów: [BF₄]⁻, [OTf]⁻, [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻ i [NTf₂]⁻. W reakcji z akrylanem metylu w cieczach jonowych, zawierających aniony [NTf₂]⁻, [BF₄]⁻ lub [PF₆]⁻ osiągnięto wysokie wydajności 99% i 97% a stosunek izomerów *endo/egzo* wynosił od 3,5 do 4,3. Zauważono, że reakcje w cieczach hydrofobowych przebiegały szybciej oraz z większą stereoselektywnością niż w cieczach hydrofilowych. Reakcje w hydrofilowych cieczach jonowych takich jak: [bmim]BF₄ i [bmim]OTf w temperaturze 20°C dały umiarkowane wydajności 76% i 72%, natomiast stereoselektywność izomeru *endo/egzo* produktu była wyższa niż w cieczach hydrofobowych i wynosiła 8,1. Najlepsze wyniki osiągnięto w przypadku cieczy jonowej [bmim]SbF₆, gdzie wydajność osiągnęła 90% po 1 godzinie a stereoselektywność, wyrażona stosunkiem izomerów *endo/egzo* wyniosła 32,3 [93, 94].

W tej samej reakcji cyklopentadienu z akrylanu metylu zbadano wpływ cieczy jonowych zbudowanych z różnych kationów i anionu [NTf₂]⁻ [93]. Zaobserwowano znaczące obniżenie stosunku izomerów *endo/egzo* z 5,2 do 3,8 przy zmianie kationu

z 1-dimetyloimidazoliowego na 1-oktylo-3-metyloimidazoliowy. Obniżenie stereoselektywności wraz ze zwiększeniem długości podstawnika alkilowego w kationie cieczy jonowej obserwowano również w przypadku reakcji prowadzonych w cieczach jonowych posiadających kationy N-alkilopirydyniowy oraz N-alkilo-(2-hydroksyetylo)-N,N-dimetyloaminowy. Dodatkowo obecność grup funkcyjnych (hydroksylowej, karboksylowej, nitrylowej, benzylowej) w łańcuchu alkilowym kationu powodowała wzrost stereoselektywności reakcji, dzięki oddziaływaniu sterycznemu między kompleksem aktywnym a kationem cieczy jonowej.

W cieczach zawierających ten sam anion - tetrafluoroboranowy, a różny kation – 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [bmim], lub 1-butylo-2,3-dimetyloimidazoliowy [bm₂im], w reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu, uzyskano takie same wydajności, po czasie 72h - 85 %. Znacząco różne osiągnięto natomiast w stereoselektywności. Stosunek *endo/egzo* w [bmim]BF₄ wynosił 4,6, a 3,3 w [bm₂im]BF₄. Zasadniczą różnicą w budowie tych dwóch cieczy był podstawnik przy węglu 2 pierścienia imidazoliowego. W cieczy jonowej [bmim]BF₄, znajdujący się w tej pozycji wodór, został w cieczy [bm₂im]BF₄, zastąpiony grupą metylową. To skłoniło autorów do wyciągnięcia wniosku, że proton, w pozycji 2 jest odpowiedzialny za tworzenie wiązania wodorowego z dienofilem i aktywowanie go, podobnie jak to ma miejsce w środowisku cząsteczkowych rozpuszczalników protonowych (Rys. 13).



Rys.13. Aktywowanie dienofila (akrylanu metylu) poprzez wiązanie wodorowe z kationem imidazoliowym cieczy

Tworzenie wiązania wodorowego pomiędzy kationem cieczy jonowej a dienofilem można porównać z oddziaływaniem kwas Lewisa - zasada. Selektyność reakcji jest

wyższa w środowisku, gdzie występuje donor protonu. Wyniki pokazały, że możliwość zachowania się kationu jako donora wiązania wodorowego, jest ważna w kontrolowaniu stereoselektywności.

Interesujący okazał się również wpływ anionu. W cieczach jonowych zbudowanych z tego samego kationu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego, lecz różnych anionów wystąpiła zmiana selektywności. Tworzenie wiązania wodorowego przez kation jest również uzależnione od zdolności anionu do przyciągania tego protonu. Można więc powiedzieć, że selektywność i przyspieszenie reakcji Dielsa-Aldera w cieczach jonowych jest uzależnione od dwóch współzawodniczących równowag. Można je przedstawić następująco:

$$[\text{bmim}]^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{BMIM}]^+ \cdots \text{X}^-$$
, wiązanie może się utworzyć pomiędzy kationem a anionem cieczy jonowej,

$$[\text{bmim}]^+ + \text{Die} \rightleftharpoons [\text{BMIM}]^+ \cdots \text{Die}$$
, wiązanie tworzy się pomiędzy kationem a dienofilem, np. akrylanem metylu

Najwyższe selektywności obserwuje się w cieczach o najsilniejszym oddziaływaniu protonodonorowym kationu i najsłabszym charakterze protonoakceptorowym anionu. Selektywność reakcji obniża się wraz ze wzrostem siły wiązania między kationem a anionem cieczy. Oddziaływanie z dienofilem, np. z akrylanem metylu przebiega przez utworzenie wiązania wodorowego między kationem cieczy a tlenem karbonylowym grupy o charakterze elektronoakceptorowym. Jasno więc widać, że jest to współzawodnictwo o proton pomiędzy anionem a substratem (dienofilem) [95].

Istotny wpływ na reakcję Dielsa-Aldera prowadzoną w cieczach jonowych, mają zanieczyszczenia pochodzące najczęściej z etapu syntezy [93]. Dodatek nawet niewielkiej ilości jonów halogenkowych obniża stereoselektywność reakcji. Z tego względu istotne jest stosowanie odpowiednio oczyszczonych cieczy jonowych.

W badaniach reakcji pomiędzy cyklopentadienem i akroleiną, akrylanem metylu oraz akrylonitrylem w cieczach jonowych oraz klasycznych rozpuszczalnikach organicznych ustalono, że wpływ rozpuszczalnika na stereoselektywność reakcji Dielsa-Aldera jest uzależniony od rodzaju dienofila [96]. Zauważono, że selektywności reakcji

cyklopentadienu z akroleiną i akrylanem metylu, a więc zawierającymi w budowie grupę karbonylową, były znacznie wyższe niż w reakcji cyklopentadienu z akrylonitrylem, który w swojej budowie zawiera grupę nitrylową. W przypadku reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu najwyższe stereoselektywności i wydajności reakcji obserwowano w środowisku cieczy jonowych [hbim]NTf₂, [bmim]BF₄, [bmim]PF₆ oraz [bmim]OTf. W reakcjach prowadzonych w rozpuszczalnikach organicznych najwyższe stereoselektywności *endo/egzo* uzyskano w metanolu (5,7), acetonitrylu (4,0) i acetonie (3,4). Najniższą stereoselektywność uzyskano natomiast w przypadku reakcji prowadzonej w heksanie – 2,5.

Inni autorzy [97] porównali ponadto szybkości reakcji prowadzonej w wodzie i cieczach jonowych. Jako modelowe wybrano reakcje pomiędzy cyklopentadienem i akrylanem metylu, etylu i butylu. Środowiskami reakcji były ciecze [bmim]BF₄, [bmim]PF₆, [bmim]I oraz woda. Zaobserwowano, że reakcja pomiędzy cyklopentadienem a akrylanem metylu w wodzie zachodzi pięć razy szybciej niż w cieczy [bmim][BF₄], sześć razy szybciej niż w cieczy [bmim]PF₆ oraz dziesięć razy szybciej niż w [bmim]I. Reakcje pomiędzy cyklopentadienem a pozostałymi dienofilami również zachodziły szybciej w wodzie niż w cieczach jonowych.

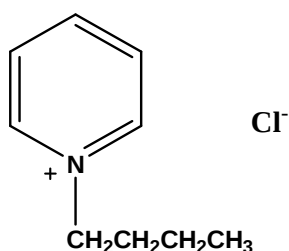
Reakcje między cyklopentadienem i dienofilami takimi jak: akrylan metylu, metakrylan metylu, krotonian metylu w cieczach jonowych badali także Sarma i Kumar [98]. Wysokie wydajności - na poziomie 75% i 89% uzyskano w reakcji z akrylanem metylu w cieczach zawierających aniony trifluorooctowy oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy ([TFA]⁻ i [NTf₂]⁻). Stereoselektywność produktów *endo/egzo* w porównaniu do innych cieczy była wysoka i wynosiła 3,6 oraz 4,0. Najniższą wydajność zaobserwowano w reakcji z krotonianem metylu w cieczy [bmim][BF₄]. Wynosiła zaledwie 13% po 24 godzinach prowadzenia reakcji. Najniższa stereoselektywność *endo/egzo* = 0,4 w tej samej cieczy jonowej wystąpiła gdy dienofilem był metakrylan metylu.

3.2. Ciecze jonowe w katalizowanych reakcjach Dielsa-Aldera

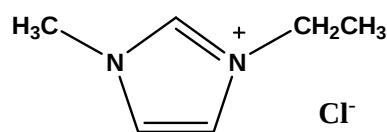
Dalsze zwiększanie szybkości oraz wydajności reakcji Dielsa-Aldera uzyskano wprowadzając obok cieczy jonowej szereg katalizatorów. Przede wszystkim prowadzono badania nad zwiększeniem szybkości reakcji Dielsa-Aldera stosując jako katalizatory kwasy Lewisa [99]. Początkowo badano kwasy Lewisa typu kompleksów AlX_3 , BX_3 , SnX_4 itp. z odpowiednimi chiralnymi ligandami a następnie przy użyciu kompleksów metali przejściowych: Co, Fe, Mo, Ni, Cu, Ru, V, W, Yb, Ti.

Kwasy typu Lewisa są bardzo wrażliwe na obecność wody. Wymiana katalizatora pomiędzy otrzymanym produktem a dienofilem zachodzi powoli w związku z silnym wiązaniem między kwasami a tlenem grupy elektronoakceptorowej w produkcie reakcji chemicznej [100].

Badaniami aktywności połączeń kwas Lewisa-ciecz jonowa zajmował się Kumar [101] ze współpracownikami. Badali oni reakcję pomiędzy cyklopentadienem a akrylanem metylu, określając jej selektywność. Zastosowano chloroglinianowe ciecze jonowe o ogólnym wzorze $AlCl_3:MCl$, gdzie MCl to chlorek N-butylopirydyniowy (**BPC**) lub chlorek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy (**[emim]Cl**). W zależności od udziału molowego chlorku glinu(III) w tej mieszaninie otrzymana sól była zasadą Lewisa (%mol $AlCl_3 < 50\%$), kwasem Lewisa (%mol $AlCl_3 > 50\%$) lub miała charakter obojętny (%mol $AlCl_3 = 50\%$).



BPC

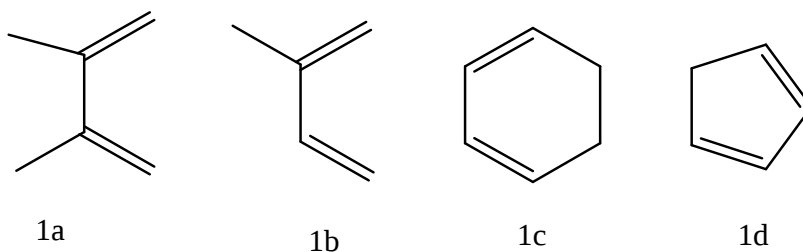


[emim]Cl

Zauważono, że selektywność reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu prowadzonej w cieczy jonowej o charakterze kwasu Lewisa była znacznie większa (*endo/egzo*=19) niż w cieczy o charakterze zasady Lewisa (*endo/egzo* = 5). Sole chloroglinianowe były nietrwałe w obecności wody i powietrza a produkty powstające w ich reakcji z wodą wykazywały wysoką korozyjność stali.

Inni autorzy [102] jako środowisko reakcji Dielsa-Aldera zastosowali układ złożony z chlorku choliny i chlorku cyny lub cynku, zmieszanych w stosunku 1:2. Okazało się, że otrzymane w ten sposób ciecze jonowe są stabilne w warunkach wilgoci i nie wywołują korozji stali. W porównaniu do cieczy imidazoliowych są ponadto stosunkowo niedrogie. Badano reakcję różnych dienów: 2,3-dimetylobutadien (1a), izopren (1b), cykloheksa-1,3-dien (1c), cyklopentadien (1d) i dienofili (akroleina (2a), keton metylowo-winyłowy (2b), metakroleina (2c), akrylan metylu (2d)). Przy użyciu chlorku choliny w połączeniu z ZnCl_2 oraz SnCl_2 uzyskiwano bardzo wysokie wydajności produktu cykloaddycji w krótkim czasie (Tabela 7).

Dieny:



Dienofile:

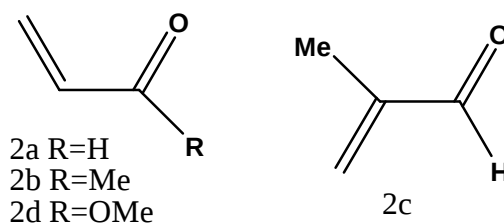


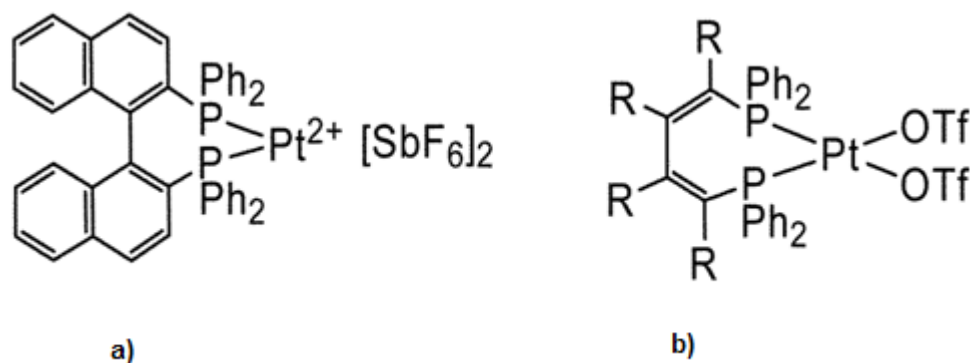
Tabela 7. Reakcja Dielsa-Aldera obecności chlorku choliny (ciecz jonowa) i katalizatorów ZnCl_2 i SnCl_2

Lp.	Dien	Dienofil	Stosunek <i>endo/egzo</i>	M	Czas	Wydajność [%]
1	1a	2a		Zn	2 h	91
2	1a	2a		Zn	2h	91
3	1a	2b		Zn	1h	89
4	1a	2c		Zn	5h	91
5	1a	2c		Zn	5h	91
6	1b	2a	95:05	Zn	55 min	90
7	1c	2a	97:03	Zn	2h	90
8	1d	2b	96:04	Zn	8 min	94
9	1d	2b	92:08	Zn	8 min	86
10	1d	2d	83:17	Zn	30 min	89
11	1a	2a		Sn	20 h	85
12	1a	2a		Sn	20 h	89
13	1b	2a	95:05	Sn	24 h	88

Chlorek cyny w porównaniu z chlorkiem cynku okazał się mniej aktywnym katalizatorem. Reakcje prowadzone przy użyciu cieczy zawierających cynk zachodziły w układzie dwufazowym, a produkty tworzyły odrębną fazę nad fazą cieczy jonowej, w związku tym łatwo można było je wydzielić z mieszaniny reakcyjnej poprzez dekantację lub wymycie małą ilością heksanu. Środowisko reakcji po usunięciu produktów można było recyrkulować co najmniej pięciokrotnie bez widocznego obniżenia wydajności. W 2003 roku opublikowano po raz pierwszy kilka asymetrycznych reakcji Dielsa-Aldera [114]. Zastosowanie tylko 1% mol ZnCl_2 w $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ spowodowało wzrost wydajności reakcji w porównaniu do wydajności uzyskanych przy zastosowaniu tego samego kwasu Lewisa, rozpuszczonego w CH_2Cl_2 , lub Et_2O .

Doherty i współpr. [115] także opisali, że w obecności cieczy jonowych następuje wzrost zarówno selektywności jak i wydajności reakcji pomiędzy oksazolidynonami a

cyklopentadienem. Jako katalizator autorzy zastosowali kompleks platynowy BINAP jak również związki difosfinowe typu $R_4 - NUPHOS$.



Schemat 1. Przykładowe kompleksy platynowe jako katalizatory w reakcji Dielsa –Aldera cyklopentadienu i podstawionymi oksazolidynonami (a-BINAP, b- R_4 -NUPHOS).

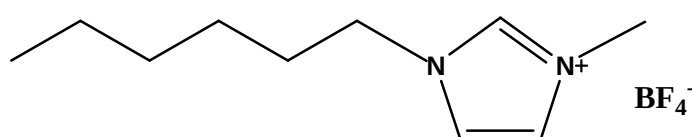
Użycie cieczy jonowej pozwoliło na otrzymanie wysokiego nadmiaru enancjomerycznego. Dodatkowo ciecz jonowa umożliwiała odzyskanie i ponowne użycie katalizatora reakcji.

Ostatnio dużym zainteresowaniem, jako katalizatory typu kwasów Lewisa cieszą się sole ziem rzadkich $RE(III)$, a szczególnie trifluorometanosulfoniany $RE(OTf)_3$, które zachowują aktywność nawet w obecności wody [103, 104]. Użycie trifluorometanosulfonianów z grupy lantanowców przyniosło wiele korzyści w syntezie organicznej. Lantanowce są łagodnymi i selektywnymi katalizatorami, które użyto w wielu reakcjach chemicznych tj.: Friedla-Craftsa, Baylisa-Hillmana, nitrowania, Dielsa-Aldera. W przeciwieństwie do klasycznych kwasów Lewisa, które często są używane w ilościach stechiometrycznych, trifluorometanosulfoniany używane są w ilościach katalitycznych. Ponadto można je odzyskać i ponownie użyć z zachowaniem działania katalitycznego.

Song ze współpracownikami [105] wykazał, że zastosowanie tylko 0,2% mol trifluorometanosulfonianu skandu $Sc(OTf)_3$ z solami 1-butylo-3-metyloimidazoliowymi: $[bmim]PF_6$, $[bmim]SbF_6$ i $[bmim][OTf]$, znacznie zwiększa szybkość reakcji cykloaddycji między naftochinonem i butadienem, w porównaniu do reakcji prowadzonej przy tym samym stężeniu katalizatora ale w dichlorometanie. Prezentowany przez autorów układ

katalityczny prowadził do wysokich selektywności i wydajności reakcji również w przypadku innych dienów i dienofili. Mieszaninę cieczy jonowej i $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ zawierano dziesięciokrotnie i w każdej z syntez nie obniżała się aktywność katalizatora. Zastosowanie trifluorometanosulfonianu skandu z wymienionymi cieczami jonowymi okazało się łatwym sposobem immobilizowania tego katalizatora.

Inni autorzy [106] opisali wpływ grupy katalizatorów Lewisa na reakcję Dielsa-Aldera, prowadzoną w środowisku tetrafluoroboranu 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego $[\text{hmim}]\text{BF}_4$.

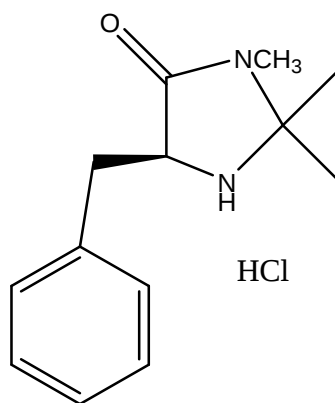


Tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy $[\text{hmim}][\text{BF}_4]$ zastosowano w reakcji cyklopentadienu z ketonem metyloowo-winylowym ale w obecności innych katalizatorów typu kwasów Lewisa. Jako katalizatory stosowano trifluorometanosulfonian litu, skandu, itru, ceru, cynku i glinu, bis(trifluorometylosulfonylo)imidki litu i skandu, kwas trifluorometanosulfonowy (HOTf) i kwas bis(trifluorometanosulfonylo)imidkowy (HNTf_2) oraz klasyczne kwasy Lewisa - AlCl_3 , BF_3 [98] oraz Al_2O_3 i SiO_2 [108]. Badane katalizatory były użyte w stężeniach 0,2%, 0,5% oraz 2% mol w stosunku do dienofila. Triflany ceru, skandu i itru okazały się najbardziej aktywne, ze względu na mały promień jonowy atomu metalu i elektronoakceptorowy wpływ grup triflanowych. Jednak rola grupy trifluorometanosulfonianowej czy bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowej w katalizowaniu reakcji była mniejsza niż kationu metalu. Katalizatory zwiększały szybkość reakcji oraz selektywność w porównaniu do reakcji prowadzonej w cieczy jonowej bez katalizatora. Jednak przyspieszenie było wyraźnie większe przy ilości katalizatora 0,5% mol i powyżej. Reakcje prowadzone w obecności odpowiednich kwasów – HOTf i HNTf_2 wymagały dłuższych czasów reakcji aby uzyskać ilościowe wydajności. Trifluorometanosulfoniany skandu, ceru i itru w cieczy jonowej $[\text{hmim}][\text{BF}_4]$ powodowały znaczące przyspieszenie i zwiększenie stereoselektywności reakcji pomiędzy cyklopentadienem a takimi dienofilami jak: akroleina, metakroleina i aldehyd krotonowy

[106]. Zauważono również, że katalizator $\text{Ce}(\text{OTf})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ jest bardziej aktywny niż $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ [98]. W przypadku reakcji cyklopentadienu z ketonem metylo-winylowym w obecności katalizatora Al_2O_3 i SiO_2 lepszą stereoselektywność produktów *endo/egzo* (9,0) i wyższe wydajności reakcji (95%) uzyskano w obecności SiO_2 [108].

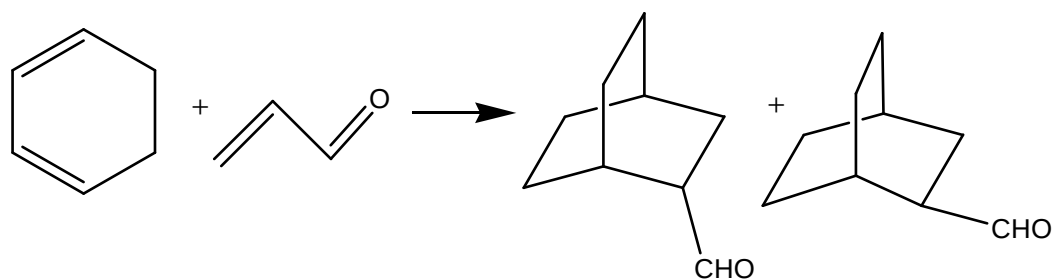
Triflan skandu lub ceru w cieczy jonowej $[\text{hmim}]\text{BF}_4$ powodował także znaczące zwiększenie szybkości reakcji i stereoselektywności podczas reakcji cyklopentadienu z takimi dienofilami jak: akroleina, metakroleina i aldehyd krotonowy. Wykazano również możliwość wielokrotnego recyklingu cieczy jonowej wraz z $\text{Ce}(\text{OTf})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, po oddzieleniu produktu przez ekstrakcję eterem naftowym [106].

Inni autorzy zbadali działanie organicznego, niemetalicznego, chiralnego katalizatora (Rys. 14) w reakcji Dielsa-Aldera cykloheksadienu z akroleiną (Rys. 15) w środowisku soli 1-butylo-3-metyloimidazoliowych z różnym anionem [107].



Rys. 14. Stosowany w badaniach chiralny katalizator (pochodna imidazoliny)

Katalizator stosowano w ilości 5% mol względem dienofila i do środowiska reakcji dodawano 5 cz. objętościowych wody (na 95 części obj. cieczy jonowej). Woda była dodawana w celu aktywacji katalizatora, na drodze hydrolizy do jonu iminiowego.



Rys. 15. Równanie reakcji cykloheksadienu z akroleiną

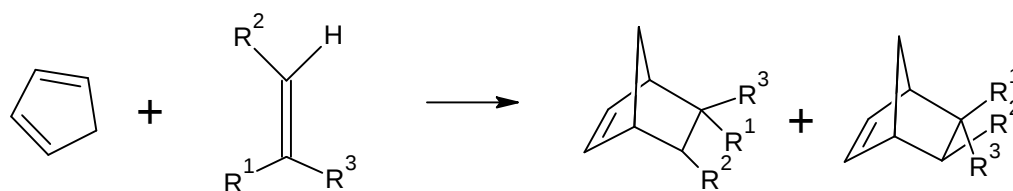
Wysokie wydajności, na poziomie ponad 70%, uzyskiwano w cieczy zawierającej hydrofobowe aniony (PF_6^- i SbF_6^-). Katalizator okazał się prawie całkowicie nieaktywny w cieczach zawierających anion hydrofilowy ($[\text{OTf}]^-$ lub BF_4^-). Było to spowodowane hydrofilowym charakterem tych cieczy, które tworzyły silne wiązanie wodorowe z wodą, uniemożliwiając tym samym hydrolizę jonu iminiowego w pierścieniu katalizatora. Stosunek izomeru endo do egzo dla wszystkich cieczy jonowych był jednakowy i wynosił 17,0. Nadmiar enancjomeryczny osiągnął dla cieczy z anionami PF_6^- i SbF_6^- wysoką wartość – ponad 90%.

Kumar [112] przeprowadził reakcje między cyklopentadienem i akrylanem metylu w obecności katalizatora toulenowo-koordynacyjnego: boranu sililu - $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{toluen})]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ w różnych cieczach jonowych tj. $[\text{bmim}]\text{BF}_4$, $[\text{bmim}]\text{PF}_6$, $[\text{bmim}]\text{SbF}_6$, $[\text{bmim}]\text{I}$, $[\text{emim}]\text{BF}_4$. Największą wydajność – 95% i stereoselektywność produktów endo/egzo – 13,3 uzyskał po 1,5 godziny w cieczy $[\text{bmim}]\text{BF}_4$. Trochę niższe wydajności, bo 90% i stereoselektywności 10,1 i 6,7 wystąpiły w obecności cieczy posiadających anion $[\text{SbF}_6]^-$ i $[\text{PF}_6]^-$. W obecności cieczy $[\text{emim}]\text{BF}_4$ wystąpiły pośrednie rezultaty syntez, wydajność 85% po 2 godzinach oraz stosunek izomerów endo/egzo = 9,0. Najwolniej - wydajność 68% po 6 godzinach i z najniższą stereoselektywnością endo/egzo = 2,1 przebiegała reakcja w cieczy $[\text{bmim}]\text{I}$.

Inni autorzy [113] otrzymali nową ciecz jonową na bazie kofeiny: bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1,3,7-trimetylo-9-etyloksantyny. Ciecz tę stosowano w połączeniu z triflanami różnych metali, $\text{M}(\text{OTf})_n$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Cu}, \text{Yb}, \text{Hf}$), jako katalizatorami w różnych reakcjach. Przeprowadzono między innymi reakcję 2,3-dimetylo-1,3-butadienu z ketonem etylowo-winyłowym. Najwyższe wydajności - 98% i 83% uzyskano w obecności $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ i $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Umiarkowane wydajności osiągnięto w układzie z $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ – 61%, natomiast najniższe z $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ – 24% i $\text{La}(\text{OTf})_3$ – 5%. Układy katalityczne ciecz jonowa/katalizator były łatwo oddzielane od produktu i ponownie stosowane w reakcji, z zachowaniem aktywności.

W Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej również badano wpływ katalizatorów na

przebieg reakcji Dielsa-Aldera. Przykładem może być zastosowanie jako środowiska reakcji bis(trifluorometylosulfonyl)imidku triheksyloctetradecylofosfoniowego w reakcji pomiędzy cyklopentadienem i maleinianem dimetylu, ketonem metylowo-winylowym lub metakroleiną (Rys.16) [111]. Zbadano aktywność kwasów Lewisa w postaci chlorków, trifluorometanosulfonianów oraz bis(trifluorometylosulfonyl)imidków różnych metali: Li, Mg, Zn, Sc, Y i Yb. Zaobserwowano, że uniwersalnymi katalizatorami w reakcji Dielsa-Aldera, których obecność prowadzi do znaczącego wzrostu szybkości reakcji i stereoselektywności są $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Y}(\text{OTf})_3$. Aktywność wymienionych związków innych metali (Zn, Li, Sc, Mg) zależała od struktury dienofila.



$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{COOCH}_3$; $\text{R}^3=\text{H}$ – maleinian dimetylu,

$\text{R}^1=\text{CHO}$; $\text{R}^2=\text{H}$; $\text{R}^3=\text{CH}_3$ – metakroleina

$\text{R}^1=\text{COCH}_3$; $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{H}$ – keton metylowo-winyłowy

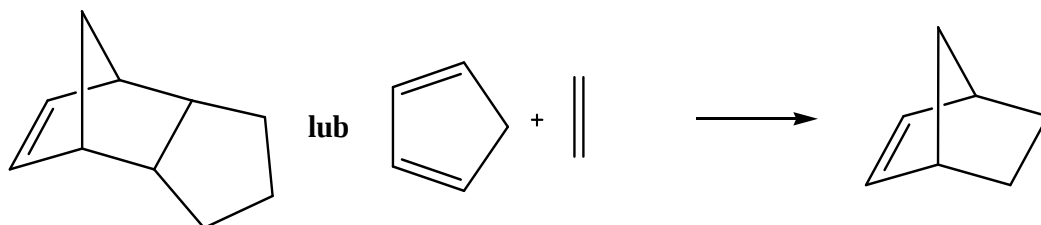
Rys. 16. Reakcja cyklopentadienu z wybranymi dienofilami

4. Zastosowania związków norbornenowych

4.1. Norbornen

Bicyklo[2.2.1]hept-2-en znany powszechnie jako 2-norbornen jest cykliczną olefiną o temperaturze topnienia $t_f = 46^\circ\text{C}$, gęstości $0,95 \text{ g/dm}^3$, występującą w postaci białego, krystalicznego ciała stałego. Wykazuje on szerokie zastosowanie w przemyśle polimerowym, w przeszłości do produkcji przede wszystkim elastomerów a obecnie cyklicznych kopolimerów olefinowych (COC), stanowiących nową klasę polimerów o unikalnych właściwościach m. in. mała gęstość, wysoka transparentność, odporność na temperaturę, wodę oraz środki chemiczne. 2-norbornen powstaje w wyniku kondensacji etylenu z cyklopentadienem lub dicyklopentadienem (Rys. 17). Ponieważ cyklopentadien dimeryzuje natychmiast w temperaturze pokojowej, handlowo istnieje w postaci dimeru-dicyklopentadienu. Dicyklopentadien ulega rozkładowi termicznemu w szerokim zakresie

temperatur, z utworzeniem cyklopentadienu. W temperaturach tych zachodzi także reakcja syntezy norbornenu. Dane literaturowe [116-118] wskazują, że norbornen i jego pochodne mogą być otrzymywane z różnymi wydajnościami i selektywnościami w szerokim zakresie temperatur i ciśnień.



Rys.17. Reakcja otrzymywania norbornenu

Norbornen znajduje zastosowanie w syntezach związków użytkowych [119-122]. Są to zwłaszcza syntezy:

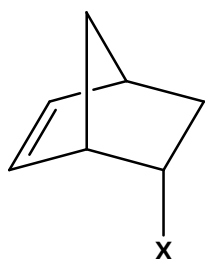
- cyklicznych kopolimerów olefinowych(COC);
- środków farmaceutycznych i kosmetyków;
- pestycydów (synteza m. in. insektycydu Endosulfan *Beta*);
- związków aromatycznych;
- w ogólnej syntezie organicznej.

4.2. Zastosowanie układów norbornenowych i ich pochodnych

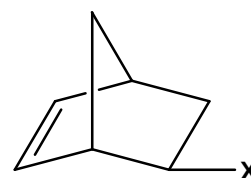
Polimeryzacja norbornenu pozwala na uzyskanie produktów o szerokim zastosowaniu. Polinorbornen jest materiałem wykazującym m. in. zdolność absorpcji węglowodorów i ich halogenowych analogów oraz niektórych utlenionych pochodnych [123]. Polimer taki posiada strukturę gąbki. Modyfikując go związkami organicznymi, tytanowymi oraz fosfatami lub oligofosfatami uzyskuje się związki o szerszym zastosowaniu. Dużą zaletą tego polimeru jest łatwość użycia oraz wysoka wydajność syntezy. Polinorbornen może być również stosowany jako środek obniżający palność [124]. Zastosowanie polinorbornenów w kosmetyce polega m.in. na włączaniu go w komponenty, które

wchodzą w skład kremów, uniemożliwiając świecenie się skóry [125, 126]. Ponadto polimer norbornenu może wchodzić w skład kompozycji żywicznych, posiadających niską stałą dielektryczną, co powoduje, że związki takie posiadają doskonałe właściwości adhezyjne oraz są stosowane jako międzywarstwowe filmy izolacyjne [127]. W połączeniu z chlorkiem winylidenu polinorbornen tworzy cienkie polimerowe filmy kryjące [128, 129].

Funkcyjne monomery norbornenowe są zwykle otrzymywane w reakcji Dielsa-Aldera. Reakcje te są przeprowadzane w różnych warunkach w zależności od reaktywności reagentów. Produkty reakcji Dielsa-Aldera istnieją w postaci dwóch izomerów konformacyjnych: *endo* (główny) i *egzo*.



endo



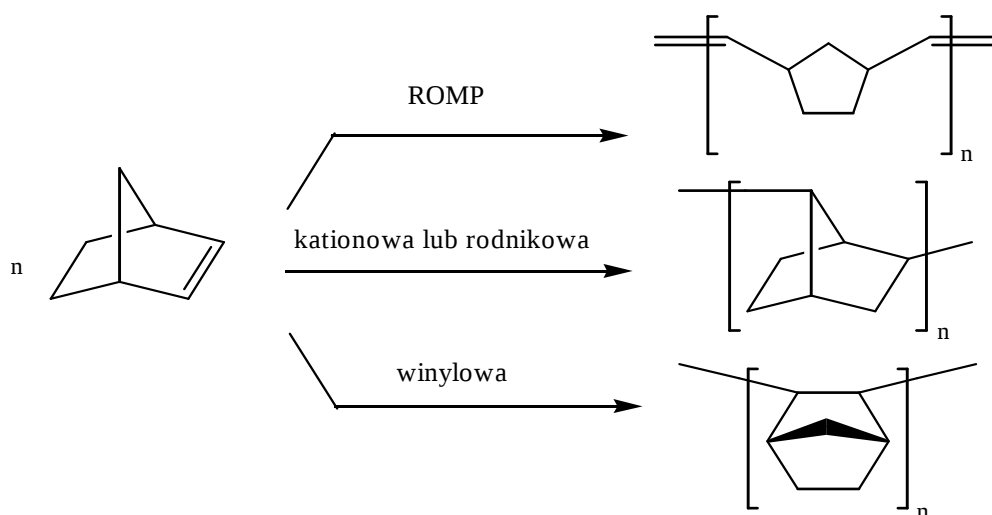
egzo

Funkcyjne norborneny mogą zawierać wiele typów grup [130-139] np.: karboksylowa (OC(O)R), hydroksylowa(OH), alkilowa (R), aldehydowa (C(O)H), bezwodnikowa (RC(O)O(CO)R), epoksydowa (CH₂C(O)CH), estrowa (COOR), eterowa (OR), ketonowa (C(O)R), nitrylowa (CN), siloksanowa(Si(OR)₃), aryłowa (Ar).

Norbornen i jego pochodne można polimeryzować na trzy różne sposoby [119]:

- polimeryzacja na drodze metatezy z otwarciem pierścienia, (ring opening metathesis polymerization- ROMP)
- polimeryzacja kationowa lub rodnikowa
- polimeryzacja winylowa.

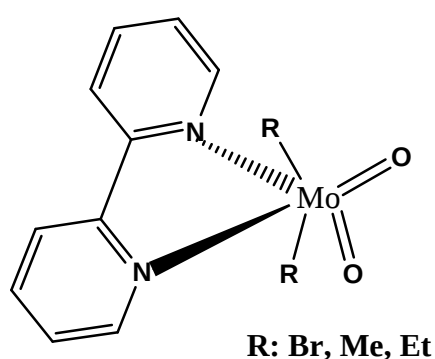
Każdy z tych sposobów prowadzi do innego typu polimeru o odmiennej strukturze i właściwościach.



Rys.18. Sposoby polimeryzacji norbornenu

Inny monomer bicyklo[2.2.1]hepta-2,5-dien - znany jako 2,5-norbornedien - ulega polimeryzacji ROMP w obecności katalizatorów koordynacyjnych [140]. Włączając w pozycje 2 lub 2 i 3 grupy CF_3 , zachodzi polimeryzacja wiązania podwójnego bardziej odległego od podstawionych pozycji [141]. Katalizatory palladowe dają polimery na drodze polimeryzacji winylowej w pozycjach 2, 3 [142]. Oba polimery o strukturze 2,3- i 3,5- mają wysokie temperatury mięknięcia, wyższe niż 300°C . Nitryle norbornenowe są stosunkowo trudne do polimeryzowania, jakkolwiek udało się przeprowadzić ich polimeryzację stosując układ katalityczny węglan metalu – kwas Lewisa. Taki układ katalityczny został zastosowany w polimeryzacji 2-norborneno-5-nitrylu. Powstały polimer posiada właściwości porównywalne z klasycznymi materiałami plastycznymi. Inne, polarne pochodne 2-norbornenu, takie jak estry podstawione w pozycji 5 lub amidy polimeryzują łatwo z katalizatorami koordynacyjnymi. Zarówno w przypadku hydroksymetylowych, karboksylowych jak i alkilowych pochodnych norbornenu oczekuje się produktów polimeryzacji izomerów *egzo* [143]. W przypadku 5-*endo*-hydroksymetylo-2-norbornenu możliwa jest polimeryzacja w łagodnych warunkach. Polimeryzacja na drodze metatezy z otwarciem pierścienia (ROMP) jest najlepiej poznaną metodą polimeryzacji norbornenu, zachodzącą z otwarciem pierścienia. Otrzymany w ten sposób polimer posiada strukturę cykliczoliniową, zawiera wiązania podwójne w łańcuchu, umożliwiające usieciowanie. Polimeryzacja norbornenu metodą ROMP może

być katalizowana przez kompleksy molibdenu (Rys. 19) w obecności związków Gringarda jako kokatalizatorów. Katalizują one polimeryzację norbornenu do nieusieciowanych, nierozpuszczalnych w chloroformie polimerów. Kompleksy te są niestabilne w warunkach kwasowych, dlatego ich stosowanie w obecności mocnych kwasów Lewisa powoduje rozpad kompleksu zanim zajdzie polimeryzacja [144]. Promotorami polimeryzacji ROMP norbornenu mogą być także tioetery, tioacetale i tioketony [145]. Inicjatorami zaś są stabilne na powietrzu i odporne na czynniki protonowe kompleksy: $M(CO)_3X_2L_2$, gdzie $M=Mo, W$; $X=Cl, Br, I$; $L=PPh_3, AsPh_3, SbPh_3$ [146].



Rys. 19. Przykłady kompleksowych katalizatorów molibdenowych polimeryzacji norbornenu metodą ROMP [147]

W wyniku polimeryzacji norbornenu metodą ROMP otrzymano na przykład elastomeryczny, zdolny do usieciowania materiał, wykorzystywany do tłumienia wibracji [148,149] i dźwięków, stosowany podczas instalowania silników [150, 155], w budownictwie na terenach zagrożonych drganiami sejsmicznymi [151], w produkcji mat pod tory tramwajowe [152]. Kompozycje posiadające właściwości absorpcji energii wykorzystuje się do produkcji podszew w przemyśle obuwniczym, rękawiczek do baseballu, materacy, rączek do młotków oraz tarcz strzelniczych [153]. W wyniku kondensacji norbornenu z cyklopentadienem powstaje 1,4:5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-oktahydronaftalen, który w wyniku polimeryzacji metodą ROMP daje produkt o temperaturze mięknięcia T_g sięgającej $200^\circ C$ i dobrych właściwościach opornościowych w temperaturze do $-200^\circ C$ [154].

5-(3-cykloheksen-1-yl)-2-norbornen przetwarzany metodą ROMP daje słabo usieciowany polimer o dobrych właściwościach termoplastycznych, którego cienki film polimerowy może ulegać znacznemu wydłużeniu oraz który można modyfikować [155].

Polimeryzacja kationowa i rodnikowa jest najmniej poznaną polimeryzacją norbornenu i jego pochodnych. Monomery norbornenu otrzymane z cyklopentadienu i akroleiny wykazują bardzo wysoką stabilność termiczną a polimery otrzymane na drodze polimeryzacji rodnikowej norbornenu wykazują podatność na modyfikacje chemiczne (redukcja, utlenianie, sieciowanie) [156].

Polimeryzacja winylowa norbornenu jest wymuszona przez rotację, co prowadzi do powstania polimerów o wielu ciekawych właściwościach (np.: duża gęstość, wysoka odporność na chemikalia, wysoka temperatura zeszklenia, wysoki wskaźnik refrakcji, dobra wytrzymałość mechaniczna). Polimery te charakteryzują się również strukturą amorficzną lub krystaliczną w zależności od użytego do polimeryzacji katalizatora. Polimeryzacja winylowa pozwala na zachowanie struktury bicyklicznej, rozerwaniu ulega jedynie podwójne wiązanie π . W wyniku polimeryzacji winylowej, która może odbywać się jako homo- lub kopolimeryzacja cyklicznych olefin (np. norbornenu) z innymi olefinami otrzymywane są folie, rurki, włókna, przewody, itp. Ze względu na przezroczystość są to idealne materiały do zastosowań optycznych. Kopolimery m.in. norbornenu z olefinami posiadają wskaźniki refrakcji odpowiednie do zastosowań w soczewkach, pryzmatach, dyskach komputerowych itp., jako substytuty szkła, cienkie filmy izolujące w mikroelektronice oraz jako składniki ekranów ciekłokrystalicznych [125]. Włączenie układu norbornenowego do polimerów etyleno-propylenowych powoduje, że produkowane z nich gumy posiadają bardzo dobrą odporność na ogrzewanie, utlenianie, warunki pogodowe. Głównymi producentami takich wyrobów są m.in. takie firmy jak: Bayer Polymers, Polimeri Europa, DuPont Dow Elastomers. Termoplastyczne elastomery na bazie etylenu i norbornenu są wykorzystywane w przemyśle samochodowym do produkcji części do aut, w tym przede wszystkim części ochronnych typu zderzaki itp. [157]. Trójblokowe polimery zawierające w dwóch blokach układy norbornenowe są stosowane w otrzymywaniu baterii polimerowych

[158]. Polimery cykloolefinowe, głównie na bazie norbornenu znalazły zastosowanie m.in. jako materiały dielektryczne, optyczne, litograficzne [159-161]. Charakteryzują się one bardzo dobrymi właściwościami termoplastycznymi, dlatego synteza nowych cyklicznych kopolimerów olefinowych oraz katalizatorów do ich syntez jest wciąż szeroko badana [162]. Termoplastyczne żywice norbornenowe są stosowane do produkcji części elektronicznych w układach scalonych oraz w zminiaturyzowanych urządzeniach elektrycznych. Spełniają tam rolę izolatorów poszczególnych elementów takich jak diody, tranzystory, kondensatory, zwojnice, oporniki i tyrystory lub jako elementy półprzewodników. Ponadto w takiej żywicy mogą występować związki zwiększające jej odporność na zabarwianie, absorbujące światło UV, związki zmiękczające, plastyfikatory, barwniki oraz związki zwiększające przyczepność, związki nieorganiczne np.: włókna szklane, węgiel wapnia, talk, glina lub inne polimery norbornenu. Dodatki te nie powodują zmiany właściwości żywic oraz są bierne w stosunku do nich. Stosowane żywice charakteryzują się dobrą odpornością termiczną, niewielką absorpcją wody, dobrymi właściwościami izolacyjnymi oraz dobrą adhezją do materiałów.

Polinorbornen jest aktualnie produkowany przemysłowo według procesu opracowanego przez CdF Chimie. W przemyśle proces polimeryzacji prowadzi się przy użyciu katalizatora RuCl_3/HCl w butanolu. W innych termicznych procesach ROMP jako katalizator wykorzystuje się przede wszystkim wolfram, molibden, ren lub katalizatory rutenowe w postaci halogenków tych metali, tlenków lub okso-chlorków w połączeniu ze środkami alkilującymi (R_4Sn , Et_2AlCl) i promotorami (O_2 , EtOH , PhOH). Polinorbornen, otrzymany metodą ROMP, wykazuje bardzo dużą porowatość i jest w stanie zaabsorbować oleje w ilości do 400% własnej masy. Taki produkt znajduje się w sprzedaży pod nazwą Norspol [163]. Wyższa stereoregularność w polinorbornenie powoduje wzrost temperatury zeszklenia i współczynnika przepuszczalności światła, a także polepsza stabilność polimeru. Polinorbornen otrzymany metodą ROMP znajduje się w handlu również pod nazwą Nosorex i może być przetwarzany bardzo użyteczną metodą RIM (Reaction Injection Molding – metoda wtryskowa).

IV. CEL I ZAKRES PRACY

Ogólnym celem pracy było poszerzenie wiedzy na temat wpływu budowy cieczy jonowych na przebieg reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i wybranymi dienofilami z grupą karbonylową. W prezentowanej pracy zastosowano ciecze jonowe z grupy soli pirolidyniowych. Badano reakcje cyklopentadienu z trzema wybranymi grupami dienofili: estry, ketony oraz aldehydy, w temperaturze 25°C dla wszystkich dienofili oraz dla wybranych w 35°C i 45°C. Budowa cieczy jonowej była zmieniana ze względu na anion. Zastosowano ciecze jonowe z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym $[(CF_3SO_2)_2N^-]$, dicyjanoimidkowym $[N(CN)_2^-]$, trifluorometanosulfonowym $[CF_3SO_3^-]$, oraz tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowym $[(C_2F_5)_3PF_3^-]$. W literaturze brak jest informacji o stosowaniu tych cieczy jonowych w reakcjach Dielsa-Aldera. Przedstawione badania miały na celu ustalenie korelacji pomiędzy wpływem anionu cieczy jonowej a szybkością i stereoselektywnością prowadzonych w nich reakcji. Porównano także reaktywność wybranych dienofili w każdej z zastosowanych cieczy.

Kolejnym celem przeprowadzanych badań było wyznaczenie aktywności kwasów Lewisa typu MCl_x , $M(OTf)_x$ oraz $M(NTf_2)_x$ jako katalizatorów w cieczach jonowych o różnej strukturze anionu w badanych reakcjach cykloaddycji w temperaturze 25°C. Do badań wytypowano katalizatory z grupy chlorków, trifluorometanosulfonianów i bis(trifluorometylosulfonylo)imidków różnych metali: K, Na, Li, Ca, Mg, Sc, Y, La, Nd, Ce, Yb, Zn, Sn, Al, Bi, In, Cu, Ag. Porównano aktywność katalizatorów w zależności od rodzaju metalu i rodzaju związku metalu, a także budowy dienofila i budowy (anionu) cieczy jonowej.

Z uwagi na dotychczas nierozpoznaną możliwość zagospodarowania zużytych cieczy jonowych celowe było także opracowanie warunków recyklingu najbardziej skutecznych układów ciecz jonowa-kwas Lewisa oraz sprawdzenie ich stabilności w warunkach recyklingu. W niniejszej pracy zbadano możliwość odzyskiwania i ponownego użycia układów katalitycznych, składających się z cieczy jonowej – bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego oraz

katalizatorów metalicznych, na przykładzie reakcji cyklopentadienu i maleinianu dimetylu. Z grupy katalizatorów do badań wytypowano chlorki metali i trifluorometanosulfoniany metali. Produkty reakcji oddzielano od cieczy jonowej i katalizatora metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem oraz ekstrakcji rozpuszczalnikami. Przed ekstrakcją przeprowadzono test, w celu wybrania rozpuszczalnika, który nie miesza się z cieczą jonową i względnie łatwo rozpuszcza produkt. Sprawdzone także czy wydzielenie produktu przez destylację będzie lepszym sposobem recyklingu cieczy jonowej, zawierającej te katalizatory.

V. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5. Surowce

W pracy stosowano odczynniki, rozpuszczalniki i ciecze jonowe wielu producentów. W Tabeli 8 przedstawiono stosowane w pracy ciecze jonowe wraz ze źródłem ich pochodzenia.

Tabela 8. Stosowane ciecze jonowe

Nazwa systematyczna:

bis(trifluorometylosulfonyl)imidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy

Producent:

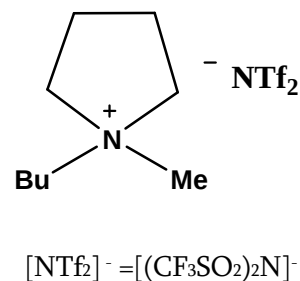
Solvent Innovation

Czystość:

98%

Stosowany skrót:

Pyrr_{1.4}NTf₂



Nazwa systematyczna:

Trifluorometanosulfonian 1-butylo-1-metylopirolidyniowy

Producent:

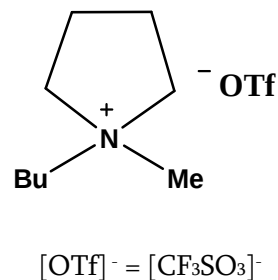
Solvent Innovation

Czystość:

98%

Stosowany skrót:

Pyrr_{1.4}OTf



Nazwa systematyczna:

Tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-butylo-1-metylopirolidyniowy

Producent:

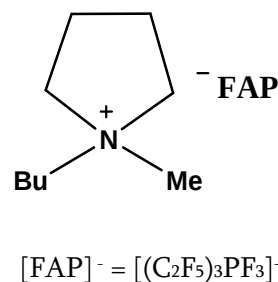
Merck

Czystość:

99%

Stosowany skrót:

Pyrr_{1.4}FAP



Nazwa systematyczna:

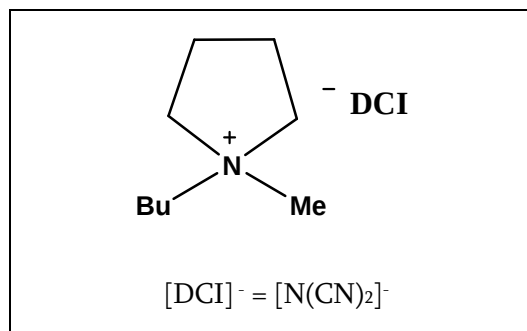
Dicyjanoimidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy

Producent:

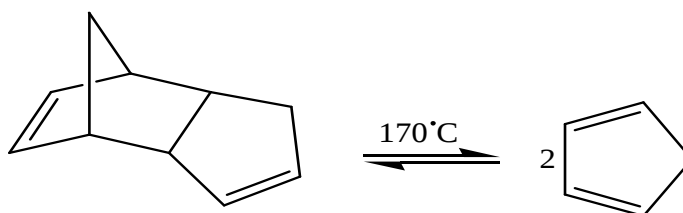
Merck

Czystość:

99%

Stosowany skrót:Pyr_{1.4}DCI

Jako wzorzec wewnętrzny w metodzie GC wykorzystano cykloheksanon (99% Merck). W badanych reakcjach Dielsa-Aldera jako dien stosowano cyklopentadien (CP), który otrzymano w wyniku termicznego krakingu dicyklopentadienu. Dicyklopentadien (95%) zakupiono w firmie Fluka.



Rys. 20. Reakcja termicznego krakingu dicyklopentadienu

Jako dienofile stosowane były:

- z grupy estrów: akrylan metylu (AkrMe) (98% Aldrich), akrylan etylu (AkrEt) (98% Aldrich), akrylan butylu (AkrBu) (98% Aldrich), akrylan 2-hydroksypropylu (AkrHP) (98% Aldrich), maleinian dimetylu (MalDi) (96% Aldrich), krotonian metylu (95% Aldrich), metakrylan metylu (96% Aldrich), itakonian dimetylu (97% Aldrich);
- z grupy ketonów: keton metylowo-wynylowy (KMW) (95% Aldrich), keton etylowo-wynylowy (KEW) (95% Aldrich), 4-heksen-3-on (94% Aldrich), 5-metylo-3-heksen-2-on (94% Aldrich), 4-metylo-3-penten-2-on (95% Aldrich);
- z grupy aldehydów: metakroleina (97% Aldrich), aldehyd krotonowy (96% Aldrich).

Jako katalizatory stosowano:

- bis(trifluorometylosulfonylo)imidek iterbu $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$ (97% Aldrich),
- bis(trifluorometylosulfonylo)imidek litu LiNTf_2 (99.95% Aldrich),
- bis(trifluorometylosulfonylo)imidek skandu $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ (97% Aldrich),
- chlorek skandu ScCl_3 (99,9 % Aldrich),
- chlorek cynku ZnCl_2 (99,9 % Aldrich),
- chlorek indu InCl_3 (98% Aldrich),
- chlorek iterbu YbCl_3 (99,9% Aldrich),
- chlorek itru YCl_3 (99,99% Aldrich),
- chlorek lantanu LaCl_3 (99,9% Aldrich),
- chlorek magnezu MgCl_2 (99,9% Aldrich),
- chlorek miedzi CuCl_2 (99,9% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian bizmutu $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (99,9 % Aldrich),
- trifluorometanosulfonian ceru $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ (99% Acros Organics),,
- trifluorometanosulfonian cynku $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (98% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian cyny $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ (98% Acros Organics),,
- trifluorometanosulfonian glinu $\text{Al}(\text{OTf})_3$ (99,9% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian indu $\text{In}(\text{OTf})_3$ (99,9% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian iterbu hydrat $\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25-28% Yb Aldrich),
- trifluorometanosulfonian iterbu $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ (99,99% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian itru $\text{Y}(\text{OTf})_3$ (98% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian lantanu hydrat $\text{La}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,9% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian lantanu $\text{La}(\text{OTf})_3$ (99% Acros Organics),
- trifluorometanosulfonian litu LiOTf (99,9% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian magnezu $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ (97% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian miedzi $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ (98% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian neodymu $\text{Nd}(\text{OTf})_3$ (99% Acros Organics),
- trifluorometanosulfonian potasu KOTf (98% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian skandu $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (>97% Chemica),

- trifluorometanosulfonian sodu NaOTf (98% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian srebra AgOTf (99,9% Aldrich),
- trifluorometanosulfonian wapnia Ca(OTf)₂ (99,9% Aldrich).

Rozpuszczalniki organiczne produkcji POCh: toluen osuszony, 99,85%; <50 ppm H₂O, cykloheksan cz.d.a, octan etylu cz.d.a, heksan, cz.d a, toluen cz.d.a, ksilen – mieszanina izomerów *o*, *m*, *p*, cz.d.a, cykloheksan cz.d.a, chloroform cz.d.a, chlorek metylenu cz.d.a, eter dietylowy cz.d a.

6. Stosowane metody analityczne

6.1. Oznaczanie zawartości wody metodą Karla-Fischera

Do oznaczenia wody wykorzystano Kulometr 831KF firmy Metrohm. Analizie poddawano zakupione ciecze jonowe. Każda z cieczy, przed użyciem w reakcji Dielsa-Aldera, była badana na zawartość wody i w przypadku gdy przekraczała ona 100 ppm, ciecz osuszano w suszarce próżniowej w temperaturze 95°C, pod ciśnieniem 5 mbar przez 24h. Zawartość wody po osuszeniu przedstawiono w Tabeli 9.

6.2. Oznaczanie odczynu pH cieczy jonowych

Do oznaczenia pH wykorzystano pehametr N5170E firmy Teleko, w połączeniu z elektrodą kombinowaną EAgP – 309W nr 260/8 firmy Eurosensor. Przed przystąpieniem do oznaczania pehametr był kalibrowany za pomocą roztworów buforowych. W przypadku cieczy jonowych nierozpuszczalnych w wodzie oznaczano pH ich ekstraktów wodnych. W tym celu 1 ml cieczy jonowej przemywano 5 ml wody destylowanej i po rozdzieleniu oznaczano pH warstwy wodnej. Gdy ciecz jonowa rozpuszczała się w wodzie oznaczano pH wodnego roztworu.

Tabela 9. Własności użytych cieczy jonowych

Skrót nazwy cieczy jonowej	Zawartość wody przed osuszeniem [ppm]	Zawartość wody po osuszeniu cieczy [ppm]	pH	Lepkość [mP·s]	Rozpuszczalność w wodzie ^{a)}
Pyrr _{1.4} NTf ₂	315,0	90,0	6,19	96	-
Pyrr _{1.4} OTf	1500,8	110,3	4,28		+
Pyrr _{1.4} FAP	184,3	60,0	6,51		-
Pyrr _{1.4} DCI	5750,8	98,7	7,22	46	+

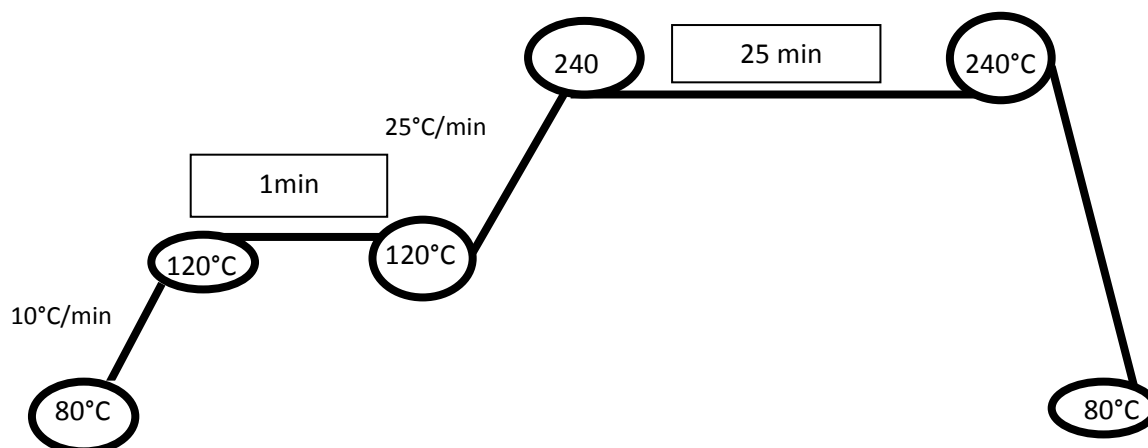
a) „-” nierozpuszczalna; „+” rozpuszczalna

6.3. Chromatografia gazowa (GC) w badaniu postępu reakcji Dielsa-Aldera i stereoselektywności

Przebieg reakcji Dielsa-Aldera zarówno dla układów z katalizatorem jak i bez katalizatora monitorowano przy użyciu metody chromatografii gazowej (GC). Zastosowano chromatograf gazowy SRI 8610C. Chromatograf wyposażony był w detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID), oraz w kolumnę kapilarną RXi - 17 (długość 30 m, średnica 0,53 mm, grubość filmu cieczy 1,50 µm) firmy Restek.

Warunki prowadzenia analiz:

- gaz nośny: hel (4ml/min)
- temp. dozownika: 250°C
- temp. detektora: 250°C
- program temperaturowy pieca:



Analiza jakościowa polegała na identyfikacji pików, odpowiadających poszczególnym składnikom próbki i opierała się na porównaniu wartości czasu retencji każdego składnika produktu poreakcyjnego z czasem retencji substancji wzorcowej. Wzorce produktów reakcji cyklopentadienu z poszczególnymi dienofilami syntezowano w Zakładzie Technologii Chemicznej Organicznej i potwierdzono budowę na podstawie widm ^1H NMR i ^{13}C NMR.

Analizę ilościową oparto na metodzie wzorca wewnętrznego. Inertnym wzorcem był cykloheksanon, który wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej.

W celu obliczenia konwersji dienofila (akrylanu metylu, maleinianu dimetylu lub ketonu metylowo-winylowego), wykorzystano stosunek powierzchni jego pików do powierzchni pików wzorca, odczytanych z chromatogramu. Stosunek ten obliczono dla chwili $t = 0$ tj. przed dodaniem cyklopentadienu a następnie po czasie t od jego dodania. Konwersję dienofila po określonym czasie obliczono według następującego wzoru:

$$\alpha_{\text{Die}} = \frac{\frac{P_{\text{Die}_{t=0}}}{P_{W_{t=0}}} - \frac{P_{\text{Die}_t}}{P_{W_t}}}{\frac{P_{\text{Die}_{t=0}}}{P_{W_{t=0}}}}$$

gdzie:

α_{Die} – wartość konwersji wybranego dienofila,

$P_{\text{Die}_{t=0}}$ – pole powierzchni pików dienofila w czasie $t=0$,

$P_{W_{t=0}}$ – pole powierzchni pików wzorca w czasie $t=0$,

P_{Die_t} – pole powierzchni pików dienofila po czasie t ,

P_{W_t} – pole powierzchni pików wzorca po czasie t ,

Biorąc pod uwagę fakt, że na chromatogramie podczas badania metodą (GC) nie stwierdzono obecności żadnych innych pików, pochodzących od ewentualnych ubocznych produktów reakcji, założono całkowitą przemianę dienofila w kierunku głównego produktu (selektywność – 100%). Wówczas przy takim założeniu konwersja dienofila jest równa wydajności produktu.

Stereoselektywność reakcji wyrażono jako stosunek ilości stereoizomeru *endo* do stereoizomeru *egzo* i obliczono ze stosunku powierzchni pików odpowiednich produktów.

$$S = \frac{P_{P_{endo}}}{P_{P_{egzo}}}$$

gdzie:

S – stereoselektywność reakcji,

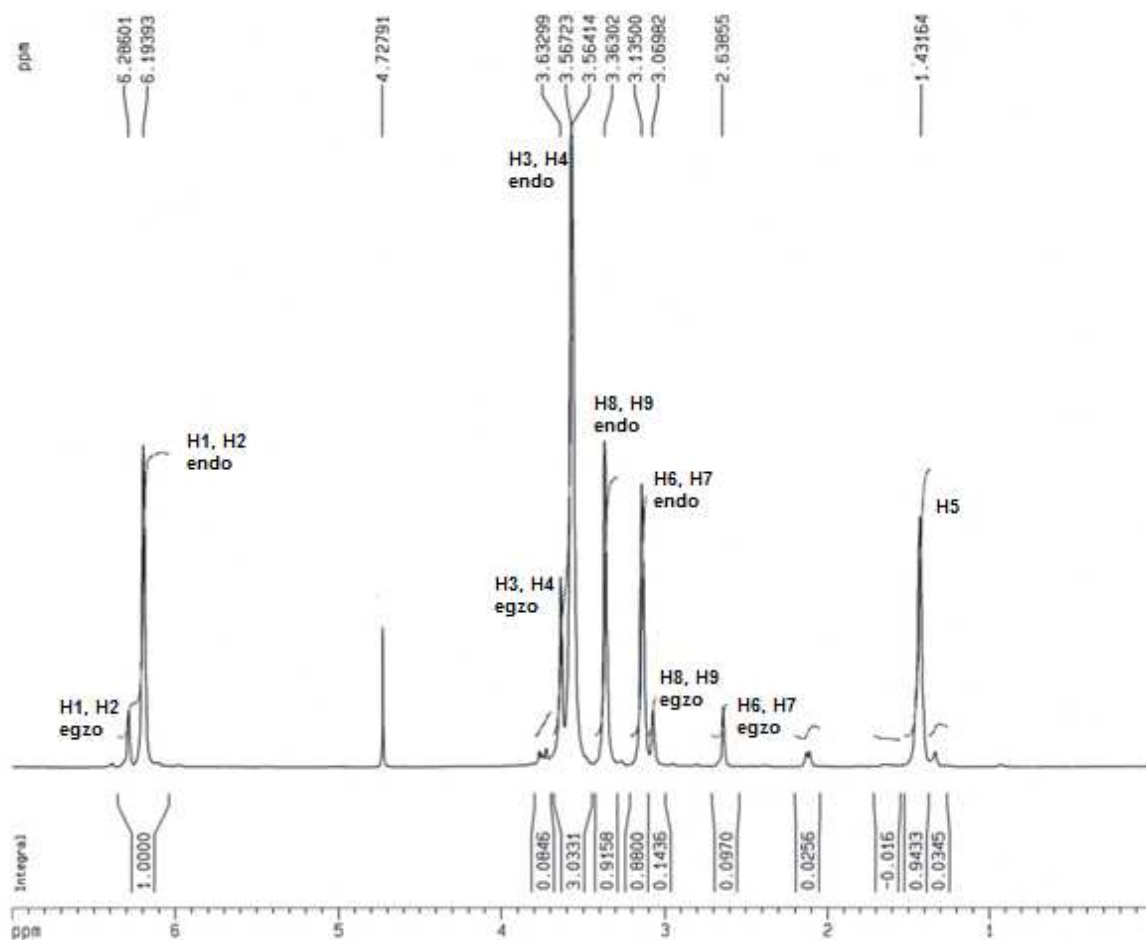
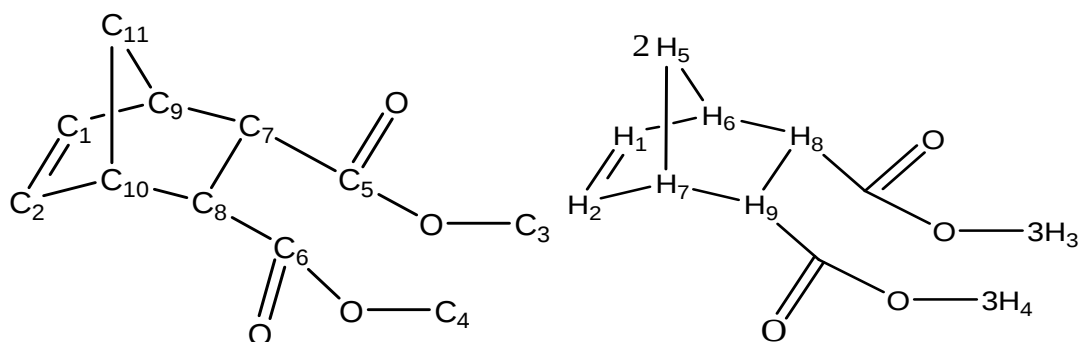
$P_{P_{endo}}$ – pole powierzchni pików produktu o izomerii *endo*,

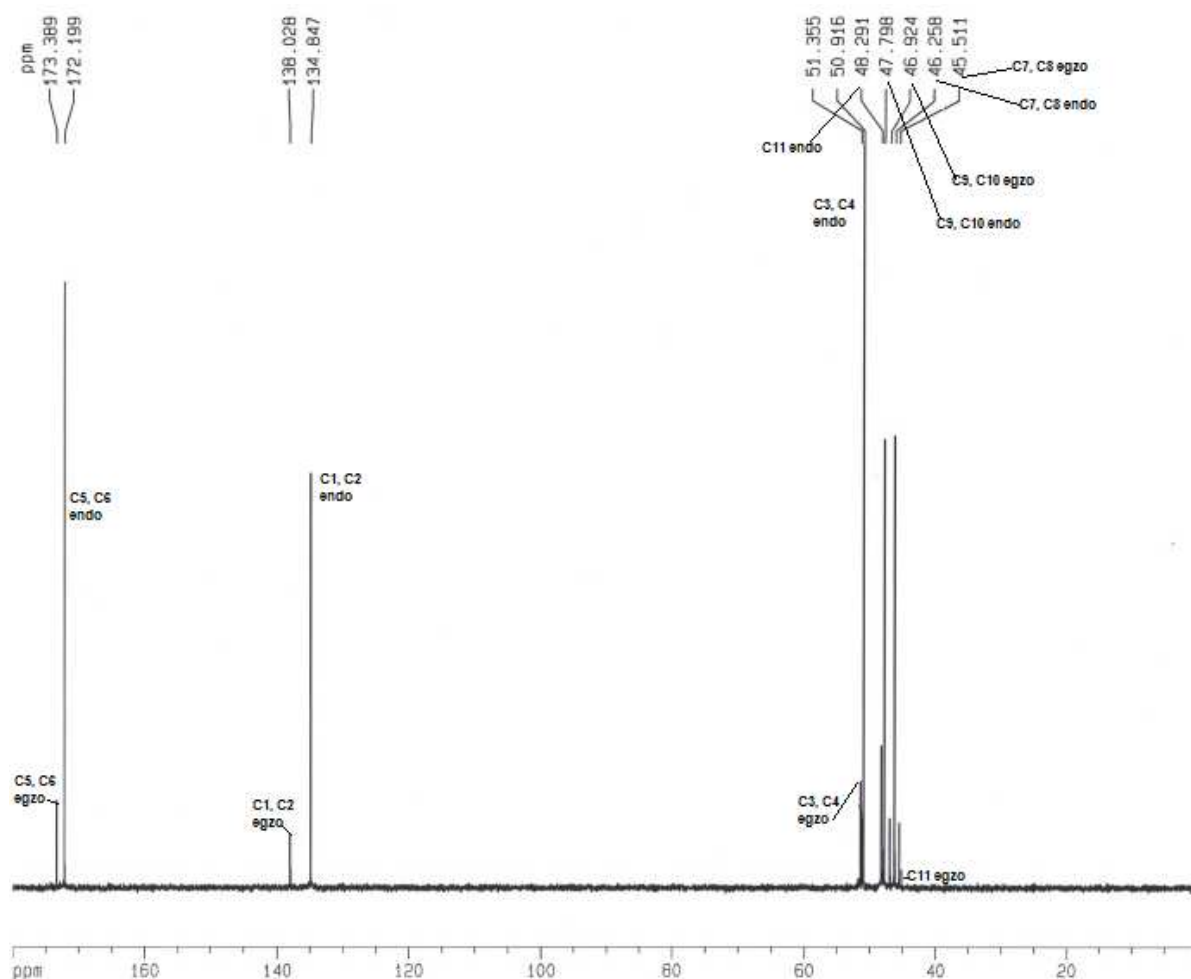
$P_{P_{egzo}}$ – pole powierzchni pików produktu o izomerii *egzo*.

6.4. Magnetyczny rezonans jądrowy ^1H NMR i ^{13}C NMR

Technikę spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H NMR oraz ^{13}C NMR wykorzystano do potwierdzenia struktury otrzymanych produktów reakcji Dielsa–Aldera, prowadzonych w cieczy jonowej w obecności kwasów Lewisa, jako katalizatorów. W tym celu do probówki wprowadzono mieszaninę reakcyjną złożoną z katalizatora, cieczy jonowej, dienofila i cyklopentadienu lub czysty w izolowany produkt cykloaddycji. Sygnał locku był utrzymywany dzięki inertowi wypełnionemu wodą deuterowaną (D_2O). Widma ^1H NMR i ^{13}C NMR mieszaniny reakcyjnej wykonano przy użyciu spektrometru Bruker DPX 400MHz.

Poniżej przedstawiono widma ^1H NMR i ^{13}C NMR produktu reakcji cyklopentadienu i maleinianu dimetylu, otrzymanego w wyniku destylacji ze środowiska pirolidyniowej cieczy jonowej wraz z wartościami przesunień chemicznych (Rys.19a i 19b).

Rys. 19a. Przykładowe widmo ^1H NMR produktu reakcji cykloaddycji CP+MalDi

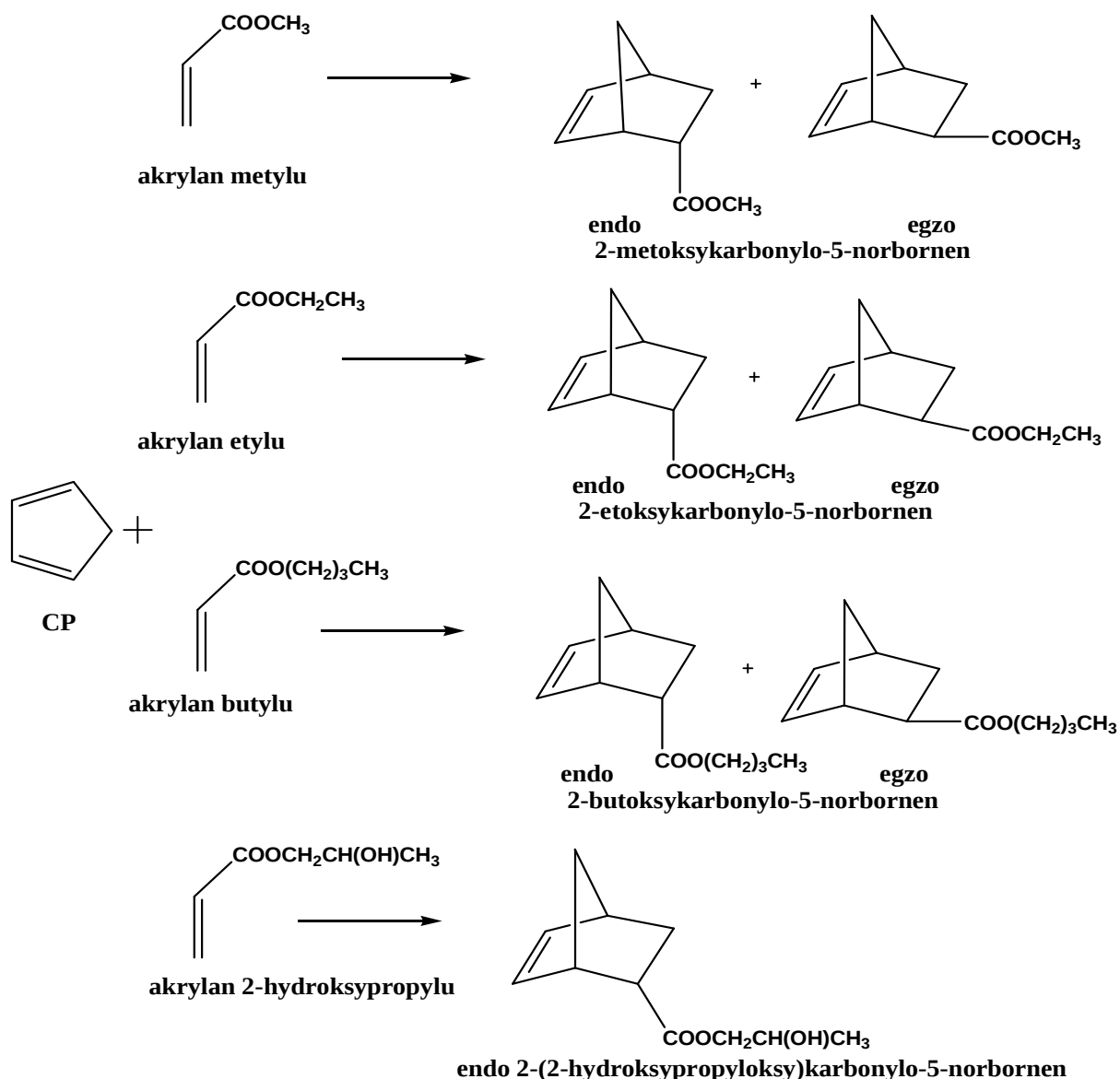
Rys. 19b. Przykładowe widmo ^{13}C NMR produktu reakcji cycloaddycji CP+MalDi

7. Sposób prowadzenia reakcji Dielsa-Aldera w cieczach jonowych

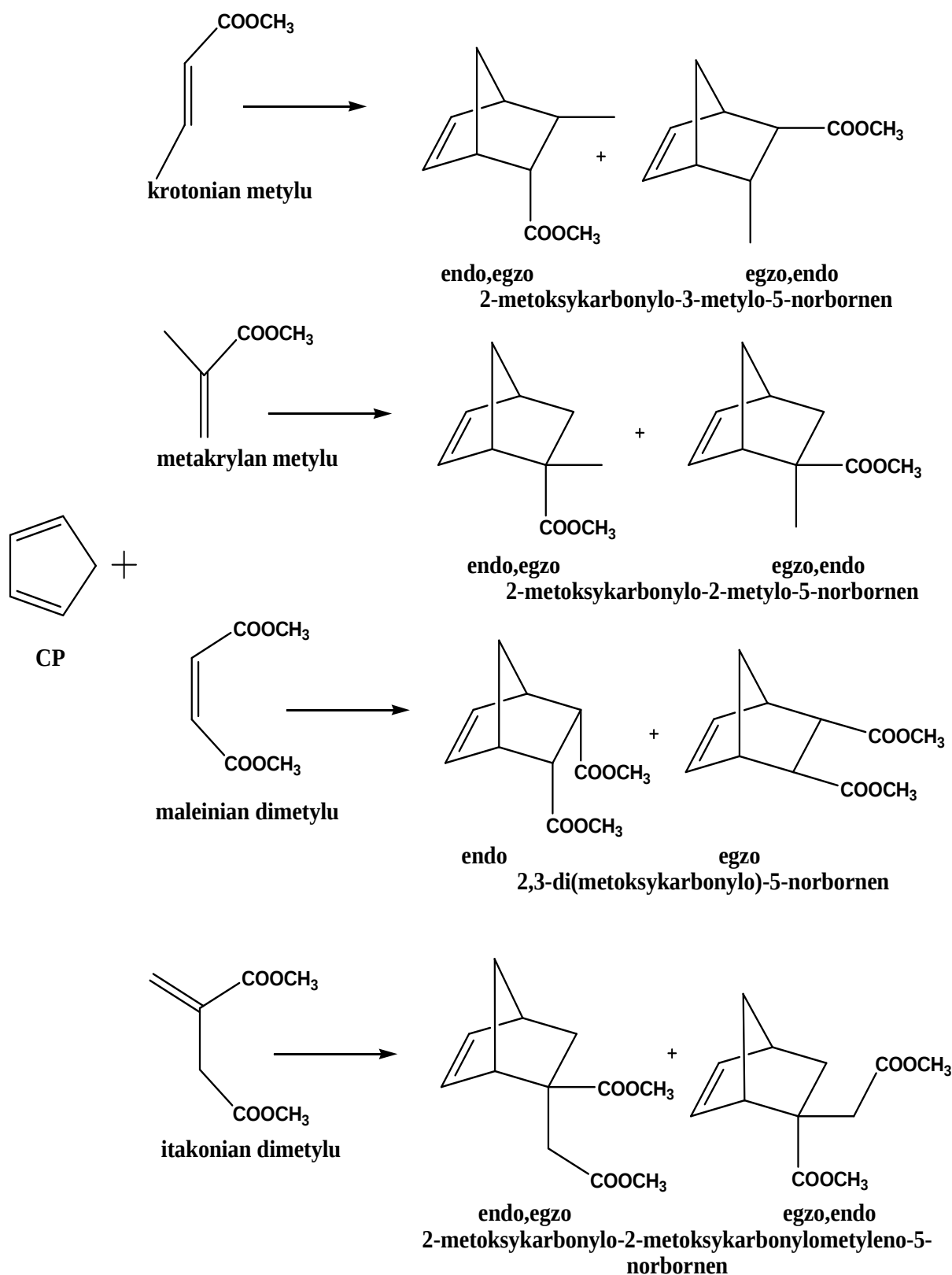
7.1. Reakcje w cieczach jonowych bez dodawania kwasu Lewisa

Do zakręcanej fiolki o pojemności 4 ml, z dipolem magnetycznym pokrytym PTFE wprowadzano 250 μl cieczy jonowej. W cieczy rozpuszczano dienofil w ilości odpowiadającej $1 \cdot 10^{-3}$ mola. Następnie dodawano 20 μl cykloheksanonu, jako wzorca wewnętrznego. Z tak przygotowanego roztworu pobierano próbkę za pomocą strzykawki chromatograficznej i poddawano analizie metodą **GC**. Na podstawie tej analizy wyznaczano stosunek powierzchni pików dienofila do powierzchni pików wzorca w chwili $t = 0$. Następnie do fiolki wprowadzano cyklopentadien w ilości 0,1000g, z dokładnością do 0,001g. Fiolkę z zawartością umieszczano w termostatowanej łaźni olejowej ogrzanej do temperatury 25°C, 35°C lub 45°C i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Czas

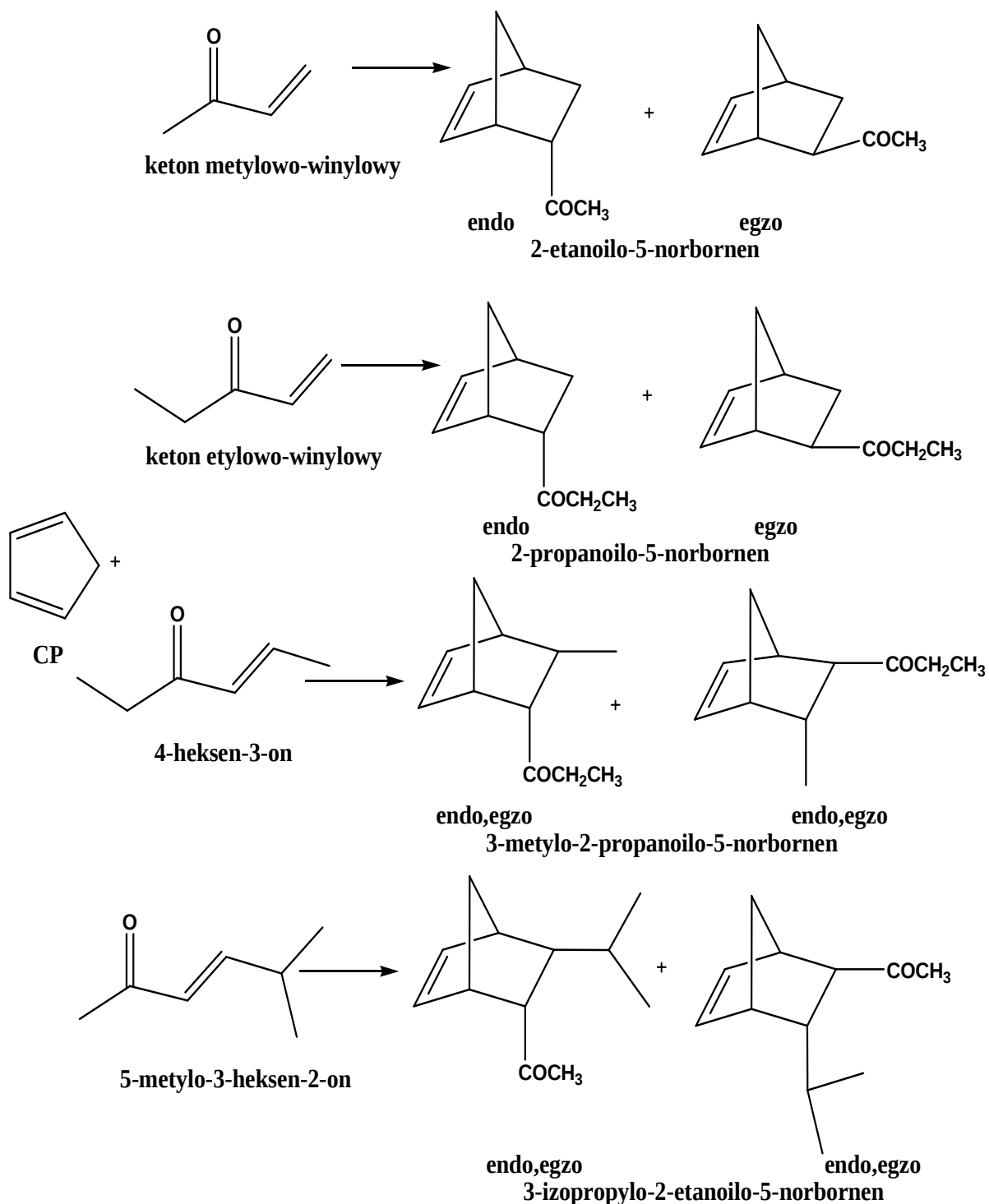
reakcji liczono od momentu dodania cyklopentadienu. Próbkę mieszaniny reakcyjnej pobierano po określonym czasie, za pomocą strzykawki chromatograficznej i analizowano metodą **GC**. Na podstawie tych analiz uzyskiwano stosunek powierzchni pików dienofila do powierzchni pików wzorca po czasie **t**, który wykorzystywano do obliczenia konwersji dienofila. Stosunek powierzchni pików stereoizomerów *endo* i *egzo* posłużył do wyliczenia stereoselektywności przemiany do każdego z izomerów lub stosunku ilościowego *endo/egzo*.



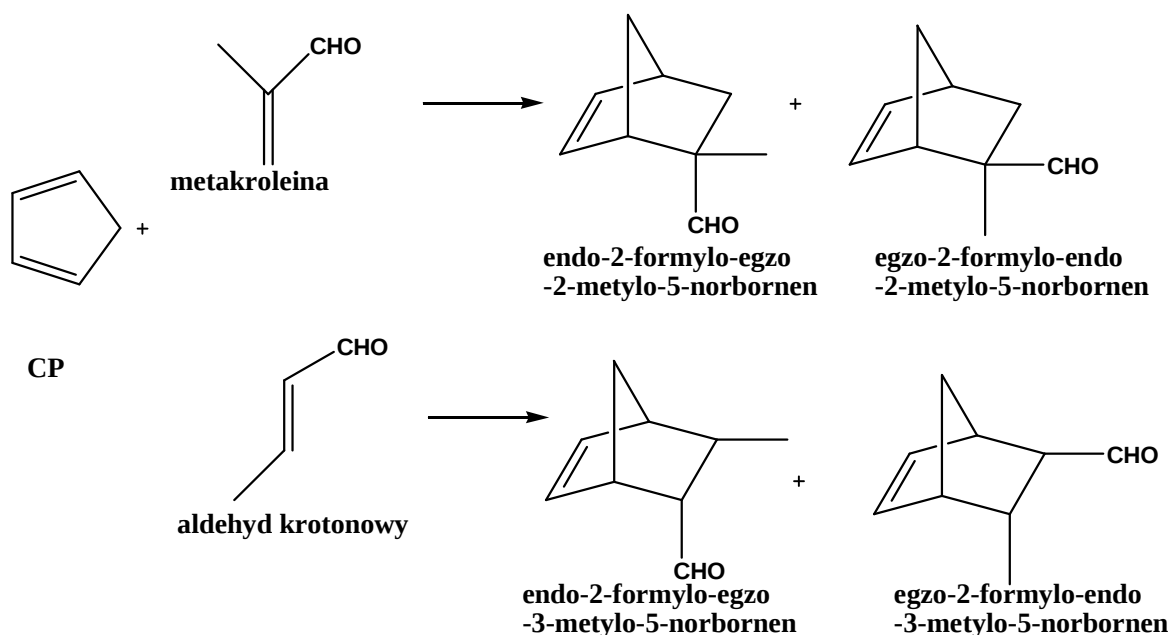
Schemat 2a. Reakcje Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i wybranymi dienofilami z grupy akrylanów alkilowych



Schemat 2b. Reakcje Dielsa-Aldera pomiędzy cyclopentadienem i wybranymi dienofilami z grupy estrów



Schemat 3a. Reakcje Dielasa-Aldera pomiędzy cyclopentadienem i wybranymi dienofilami z grupy ketonów i aldehydów



Schemat 3b. Reakcje Dielasa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem a wybranymi dienofilami z grupy ketonów i aldehydów

7.2. Reakcje w cieczech jonowych w obecności kwasów Lewisa

Reakcje prowadzono analogicznie jak opisano w punkcie 7.1., przy czym najpierw odważano w fiolce katalizator w ilości odpowiadającej żądanej zawartości względem dienofila (%mol) i dodawano stałą ilość cieczy jonowej - 250 μ l. Katalizator mieszano z cieczą jonową aż do całkowitego rozpuszczenia. Często aby przyspieszyć ten proces mieszaninę podgrzewano do 50°C. Następnie wprowadzano 20 μ l cykloheksanonu i 1 mmol dienofila. Z tak przygotowanej mieszaniny pobierano próbkę i poddawano analizie metodą GC. Była to próbka „zerowa” i z uzyskanego chromatogramu wyliczano stosunek piku dienofila do piku wzorca wewnętrznego w czasie zerowym. Następnie dodawano cyklopentadien w ilości 0,1000 g (1,5 mmol). Fiolkę umieszczano w termostatowej łaźni o temperaturze 25°C i mieszano za pomocą mieszadła magnetycznego. Próbkę pobierano po 15 min, 30 min, 1h, 2h, 3h, 4h prowadzenia reakcji, licząc od dodania cyklopentadienu lub do uzyskania stopnia konwersji dienofila powyżej 90%. Ciecze jonowe przed użyciem były osuszone do zawartości wody poniżej 100 ppm, gdyż jej obecność mogła dezaktywować stosowane katalizatory.

8. Sposób wyznaczania parametrów kinetycznych reakcji

Ustalono wielkości kinetyczne reakcji Dielsa-Aldera z użyciem cyklopentadienu i szeregiem dienofili, zakładając wstępnie, na podstawie doniesień literaturowych [165], że reakcja ta jest pierwszego rzędu zarówno względem jednego jak i drugiego reagenta, czyli w sumie jest reakcją drugiego rzędu.

Przy założeniu, że stężenia substratów: dienofila C_{Die} i cyklopentadienu C_{CP} zmieniają się w czasie zgodnie z kinetyką drugiego rzędu otrzymujemy:

$$\frac{dC_{Die}}{dt} = -kC_{Die} \cdot C_{CP}$$

oraz

$$\frac{dC_{CP}}{dt} = -kC_{Die} \cdot C_{CP}$$

Powyższy układ równań stanowi przykład układu nieliniowych równań różniczkowych zwyczajnych, który można rozwiązać analitycznie. Zgodnie z równaniem stechiometrycznym reakcji zmiany stężeń substratów w wyniku reakcji są identyczne. Stężenie C_{Die} i C_{CP} można wyrazić za pomocą stężeń początkowych: C_{Die}^0 i C_{CP}^0 oraz zmiennej x , będącej miarą postępu reakcji.

$$C_{Die} = C_{Die}^0 - x$$

$$C_{CP} = C_{CP}^0 - x$$

$$x = \alpha \cdot C_{Die}^0$$

Zmienną x zinterpretowano, jako ubytek stężenia dienofila równy ubytkowi stężenia cyklopentadienu. Podstawiając powyższe wzory na stężenia do równań kinetycznych otrzymuje się równanie:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (C_{Die}^0 - x) \cdot (C_{CP}^0 - x)$$

Zakładając, że stężenia początkowe nie są równe $C_{Die}^0 \neq C_{CP}^0$, powyższe równanie można rozwiązać rozdzielając zmienne i całkując. Wówczas:

$$\frac{dx}{(C_{Die}^0 - x) \cdot (C_{CP}^0 - x)} = k dt$$

$$\int \frac{dx}{(C_{Die}^0 - x) \cdot (C_{CP}^0 - x)} = \int k dt$$

Funkcję podcałkową po lewej stronie rozłożono na ułamki proste:

$$\frac{1}{(C_{Die}^0 - x) \cdot (C_{CP}^0 - x)} \equiv \frac{a}{(C_{Die}^0 - x)} + \frac{b}{(C_{CP}^0 - x)}$$

Stałe a i b należy tak dobrać, aby obie strony powyższego równania były sobie równe dla każdego x . W celu wyznaczenia a i b należy pomnożyć powyższe równanie obustronnie przez:

$$(C_{Die}^0 - x) \cdot (C_{CP}^0 - x)$$

Otrzymując:

$$1 = a(C_{CP}^0 - x) + b(C_{Die}^0 - x)$$

Dla każdej wartości x powyższa tożsamość powinna być spełniona, dlatego musi być ona spełniona także dla:

$$x = C_{Die}^0 \text{ i } x = C_{CP}^0$$

Podstawiając te wartości x do powyższego wzoru otrzymuje się:

$$a = \frac{1}{C_{CP}^0 - C_{Die}^0} \quad b = -\frac{1}{C_{CP}^0 - C_{Die}^0}$$

Co z kolei umożliwia zapisanie wzoru $\int \frac{dx}{(C_{Die}^0 - x)(C_{CP}^0 - x)} = \int k dt$:

w postaci:

$$\frac{1}{C_{CP}^0 - C_{Die}^0} \int \frac{dx}{C_{Die}^0 - x} - \frac{1}{C_{CP}^0 - C_{Die}^0} \int \frac{dx}{C_{CP}^0 - x} = \int k dt$$

Całkując otrzymuje się poniższe wyrażenie:

$$\frac{1}{C_{CP}^0 - C_{Die}^0} (-\ln|C_{Die}^0 - x| + \ln|C_{CP}^0 - x|) = kt + c$$

$$-\ln|C_{Die}^0 - x| + \ln|C_{CP}^0 - x| = (C_{CP}^0 - C_{Die}^0)kt + c$$

$$x = 0, \quad t = 0$$

$$-\ln C_{Die}^0 + \ln C_{CP}^0 = c$$

$$-\ln(C_{Die}^0 - x) + \ln(C_{CP}^0 - x) = (C_{CP}^0 - C_{Die}^0)kt - \ln(C_{Die}^0) + \ln(C_{CP}^0)$$

Obie strony powyższego równania mnożymy przez (-1), otrzymując:

$$+\ln(C_{Die}^0 - x) - \ln C_{Die}^0 - \ln(C_{CP}^0 - x) + \ln C_{CP}^0 = -(C_{CP}^0 - C_{Die}^0)kt$$

Ostatecznie wyrażenie:

$$\ln \frac{(C_{Die}^0 - x)}{C_{Die}^0} - \ln \frac{(C_{CP}^0 - x)}{C_{CP}^0} = -(C_{CP}^0 - C_{Die}^0)kt$$

$$C_{Die}^0 - x = C_{DIE}, \quad C_{CP}^0 - x = C_{CP}$$

można wyrazić za pomocą stężeń:

$$\ln \frac{C_{Die}}{C_{Die}^0} - \ln \frac{C_{CP}}{C_{CP}^0} = -(C_{CP}^0 - C_{Die}^0)kt$$

Z rozwiązania tego równania wynika, że dla reakcji drugiego rzędu, tj. pierwszego rzędu względem każdego z substratów, zależność:

$$\left(-\ln \frac{C_{Die}}{C_{Die}^0} + \ln \frac{C_{CP}}{C_{CP}^0} \right)$$

od czasu reakcji t powinna być linią prostą.

Metodą regresji liniowej wyznaczono równanie prostej i odczytano współczynniki kierunkowe prostej Y .

Współczynnik kierunkowy prostej jest wartością potrzebną do wyznaczenia stałej szybkości reakcji według wzorów:

$$k = \frac{Y}{(C_{CP}^0 - C_{Die}^0)}$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji,

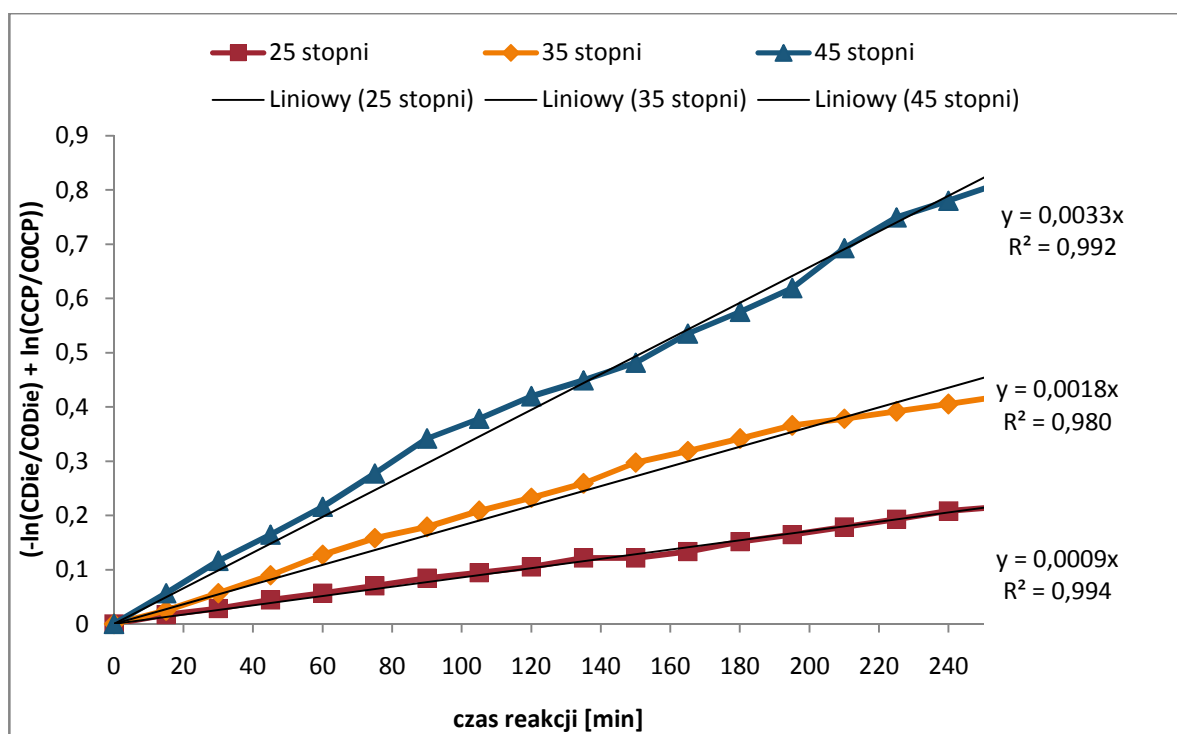
Y – współczynnik nachylenia prostej, wykreślonej jako zależność $\left(-\ln \frac{C_{Die}}{C_{Die}^0} + \ln \frac{C_{CP}}{C_{CP}^0} \right)$ od czasu reakcji t ,

C_{Die}^0 – stężenie początkowe dienofila [mol/dm³],

C_{CP}^0 – stężenie początkowe cyklopentadienu [mol/dm³],

C_{Die} – stężenie dienofila [mol/dm³],

C_{CP} – stężenie cyklopentadienu [mol/dm³].



Rys. 19c. Przykład wyznaczania stałych szybkości dla różnych temperatur (25°C, 35°C, 45°C) z równania $f(t) = (-\ln(C_{\text{Die}}/C^0_{\text{Die}}) + \ln(C_{\text{CP}}/C^0_{\text{CP}}))$, dla reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w środowisku pirolidyniowej cieczy jonowej - Pyr₁₁.4NTf₂

Wyznaczone stałe szybkości reakcji w trzech temperaturach posłużyły do obliczenia energii aktywacji na podstawie równania Arrheniusa.

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

gdzie:

k – stała szybkości reakcji [dm³/mol · s],

A – stała dla danej reakcji tzw. czynnik przedwykładniczy,

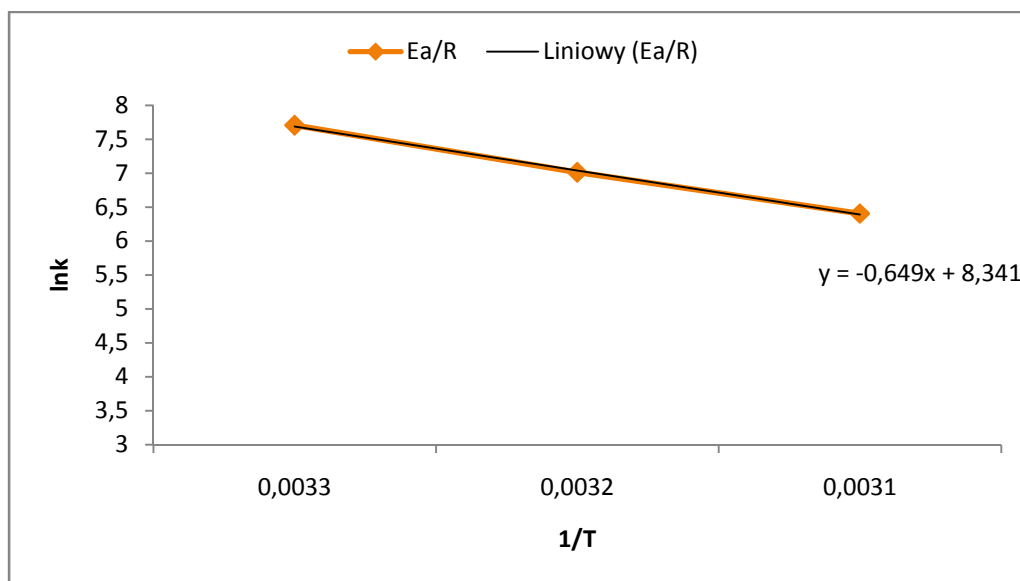
E_a – energia aktywacji reakcji [J/mol],

R – stała gazowa [J/mol · K],

T – temperatura [K],

Aby obliczyć wartość energii aktywacji wybranej reakcji cykloaddycji wykreślono zależność $\ln k$ od odwrotności temperatury bezwzględnej $1/T$. Otrzymano linię prostą o nachyleniu $-\left(\frac{E_a}{R}\right)$ i rzędnej początkowej $\ln(A)$. Współczynnik kierunkowy prostej

pomnożony przez wartość uniwersalnej stałej gazowej określa energię aktywacji dla danej reakcji (Rys. 19d)b.



Rys. 19d. Przykład wyznaczania energii aktywacji z równania $\ln k = f(1/T)$, dla reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w środowisku pirolidyniowej cieczy jonowej - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$

9. Sposób recyklingu cieczy jonowej i roztworów ciecz jonowa/kwas Lewisa

Do badań recyklingu wybrano ciecz jonową bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy oraz układy złożone z tej cieczy oraz chlorku itru(III), chlorku iterbu(III), trifluorometanosulfonianu itru(III), iterbu(III) i neodymu(III), hydrat trifluorometanosulfonianu itru(III). Jako modelową wybrano reakcję pomiędzy maleinianem dimetylu i cyklopentadienem.

9.1. Sposób prowadzenia i monitorowania postępu reakcji

Reakcje prowadzono w kolbce o pojemności 5 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny pokryt PTFE, do której odważono katalizator w ilości odpowiadającej 0,04 mmola, tj. 1% mol względem dienofila. Następnie wprowadzono ciecz jonową w ilości 1 ml i całość mieszano na łożni magnetycznej, aż do całkowitego rozpuszczenia katalizatora. W dalszym postępowaniu do kolbki wprowadzano 0,08 g cykloheksanonu, jako wzorca wewnętrznego oraz 0,576 g (4 mmole) maleinianu dimetylu. Z tak przygotowanej

mieszaniny pobierano próbkę tzw. „początkową” i poddawano analizie metodą chromatografii gazowej. Na podstawie otrzymanego chromatogramu obliczano stosunek powierzchni piku maleinianu dimetylu do powierzchni piku wzorca w chwili początkowej. Do kolbki z mieszaniną reakcyjną, umieszczonej w termostatowanej łaźni olejowej, ogrzanej do temperatury 25°C i mieszanej mieszałem magnetycznym jednorazowo wprowadzano 0,396 g (6 mmoli) cyklopentadienu. Pobierano próbki do analiz co 30 min. Na podstawie analiz wyliczano konwersję dienofila, wydajność produktu oraz stosunek izomerów *endo/egzo*. Po uzyskaniu konwersji ok. 90% przerywano reakcję i wydzielano produkt z roztworu poreakcyjnego poprzez ekstrakcję rozpuszczalnikiem (p. 9.2.1) lub bezpośrednią destylację z roztworu (p. 9.2.2).

9.2. Sposób wydzielania produktu

9.2.1. Ekstrakcja rozpuszczalnikiem

Metoda ekstrakcji rozpuszczalnikiem polegała na mieszaniu roztworu poreakcyjnego z kolejnymi porcjami rozpuszczalnika (pierwsza porcja - 5ml, kolejne – po 3 ml). Do ekstrakcji stosowano toluen, eter dietylowy, heksan, cykloheksan lub octan etylu. W przypadku reakcji prowadzonej w obecności chlorków metali – YCl₃ lub YbCl₃, dodatkowo przeprowadzono ekstrakcję osuszonym toluenem (zawartość wody <50ppm). Dla każdego z użytych rozpuszczalników, po wprowadzeniu kolejnej porcji mieszaninę wstrząsano, a następnie pozostawiano do rozdzielenia faz. W rozpuszczalniku tym rozpuszczały się produkty, a ciecz jonowa wraz z katalizatorem tworzyła odrębną fazę. Górną fazę, zawierającą rozpuszczalnik i wyekstrahowane związki oddzielano od fazy dolnej, którą stanowiła ciecz jonowa. Ekstrakcję kończono, gdy w warstwie cieczy jonowej nie stwierdzano obecności produktu, za pomocą analizy GC. Z warstwy cieczy jonowej oddestylowywano następnie, pod obniżonym ciśnieniem, resztki rozpuszczalnika. Do tak przygotowanej cieczy jonowej wprowadzano substraty oraz wzorzec wewnętrzny i prowadzono reakcję zgodnie z opisem w punkcie 9.1.

9.2.2. Destylacja produktu z roztworu poreakcyjnego

Po uzyskaniu konwersji powyżej 90% kolbkę reakcyjną łączono z aparaturą do destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. W pierwszej kolejności oddestylowywano

nieprzereagowany cyklopentadien i cykloheksanon. W reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu produkt odbierano w temperaturze 125÷130°C, pod ciśnieniem 1-3 mmHg. Po zakończeniu destylacji do kolby z aktywnym układem katalitycznym: ciecz jonowa/katalizator (pozostałością) wprowadzano substraty oraz wzorzec wewnętrzny i prowadzono reakcję zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 9.1.

10. Dielsa-Aldera reakcje cyklopentadienu z dienofilami z grupą karbonylową w pirolidyniowych cieczach jonowych bez katalizatora

10.1. Próby wstępne reakcji Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowej - Pyr_{1.4}NTf₂

Przeprowadzono reakcje cyklopentadienu z wybranymi dienofilami (Tabela 10) z grupy α,β -nienasyconych związków karbonylowych. Produktami reakcji są pochodne norbornenu (Schemat 2 oraz 3). Oceny przebiegu tej reakcji dokonano na podstawie wydajności i stereoselektywności. Obliczano je w oparciu o stężenia, wyznaczone metodą chromatografii gazowej (p. 6.3). Reakcje prowadzono wg metodyki opisanej w p. 7.1, przy stałym stężeniu reagentów: 4 mol/dm³ (dla dienofila) i 6 mol/dm³ (dla cyklopentadienu), w temperaturze 25°C. Ciecz jonową odmierzano objętościowo. Uzyskane wydajności oraz stereoselektywności przemiany do poszczególnych pochodnych norbornenu przedstawiono w Tabeli 10. Z badań wynika, że wydajność pochodnych norbornenu i stereoselektywność przemiany w dużej mierze zależy od budowa dienofila. Wśród dienofili z grupy ketonów po 2 godz. prowadzenia reakcji uzyskano wydajność powyżej 90% w przypadku ketonu metylo-etylowego i etylo-etylowego. W obydwu cykloaddycjach otrzymano produkty ze stereoselektywnością endo/egzo około 6. Obecność grupy metylowej w pobliżu wiązania podwójnego w przypadku 4-heksen-3-onu spowodowała znaczące obniżenie wydajności (3-metylo-2-propanoilo-5-norbornenu) reakcji (11% po 24h) oraz stereoselektywności (2,9), w porównaniu do ketonu etylo-etylowego. W przypadku pozostałych ketonów (5-metylo-3-heksen-2-on, 4-metylo-3-penten-2-on) nie stwierdzono powstawania pochodnych norbornenu (reakcja nie zachodziła). Reakcja cyklopentadienu z estrami kwasu akrylowego przebiega najszybciej w przypadku akrylanu 2-hydroksypropylu (80% po 4h), dla pozostałych akrylanów

konwersja dienofila maleje wraz z wydłużaniem łańcucha w grupie pochodzącej od alkoholu. Po 24 godzinach uzyskuje się zbliżone konwersje (około 90%) dla każdego z badanych akrylanów. W przypadku akrylanu 2-hydroksypopylu otrzymano wyłącznie izomer – endo. Dla pozostałych stosunek izomeru *endo/egzo* wzrastał wraz z wydłużaniem długości łańcucha alkilowego i dla akrylanu butylu wynosił 5,2. Grupa metylowa w metakrylanie lub krotonianie metylu, a więc również w sąsiedztwie podwójnego wiązania zmniejsza reaktywność dienofila w porównaniu z akrylanami. W przypadku metakrylanu metylu wydajność pochodnej norbornenu wynosi 42% po 24h, a reakcji krotonowania metylu 8%. Maleinian dimetylu (90% po 24h, *endo/egzo* 3,1) w porównaniu do itakonianu dimetylu (31% po 24h, *endo/egzo* 1,8) okazał się bardziej reaktywnym dienofilem w reakcji z cyklopentadienem. Porównując natomiast reaktywność metakroleiny i aldehydu krotonowego obserwuje się taki sam wpływ grupy metylowej. Podobnie jest w przypadku grupy metylowej w metakrylanie metylu i krotonianie metylu. Wynika to bowiem tylko z innego położenia grupy metylowej względem podwójnego wiązania. Jednakże w przypadku reakcji metakroleiny przebiega ona z wyższą stereoselektywnością wyrażoną stosunkiem *endo/egzo* (5,2) niż dla aldehydu krotonowego (2,1). W tym przypadku położenie grupy metylowej ma znaczenie w powstawaniu izomeru *endo* i *egzo*. Wolniejszy przebieg reakcji sprzyja zwiększeniu udziału izomeru *egzo*.

Produkt *endo* w reakcji Dielsa-Aldera tworzy się szybciej niż bardziej stabilny produkt *egzo*. Spowodowane jest to stabilizacją w stanie przejściowym, oddziaływanie (nakładanie się orbitali). Reakcja Dielsa-Aldera zachodzi najefektywniej, gdy dienofil podstawiony jest grupami elektronoakceptorowymi ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COR}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOR}$, $-\text{C}=\text{C}$, $-\text{Ph}$, halogen). Grupy wyciągające elektrony w dienofilu obniżają energię wszystkich orbitali, w tym orbitala LUMO (str. 15).

Badano także wpływ stężenia reagentów na wydajność i stereoselektywność przemiany. Jako reakcje modelowe wybrano cykloadycję cyklopentadienu z maleinianem dimetylu. Reakcje prowadzono wg opisanej metodyki stosując różne ilości dienu i dienofila, zachowując stosunek molowy CP:MalDi = 1,5. Reakcje prowadzono w temperaturze 25°C w środowisku cieczy jonowej Pyr_{1.4}NTf₂. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 11. Zaobserwowano podobny przebieg zmian konwersji dienofila w czasie dla różnych stężeń reagentów w cieczy jonowej. Zwiększenie stężenia reagentów powodowało wzrost konwersji dienofila a zatem prowadziło do wyższych wydajności pochodnej norbornenu (2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen) po tym samym czasie. Stwierdzono nieznaczne obniżanie się stereoselektywności *endo/egzo* zaobserwowano wraz ze zwiększaniem stężenia reagentów. Stwierdzony wpływ stężenia reagentów na stereoselektywność jest przeciwny do uzyskanego w klasycznych rozpuszczalnikach i w cieczach imidazoliowych [105].

Tabela 11. Wydajności i stereoselektywności reakcji maleinianu dimetylu z cyklopentadienem, dla różnych początkowych stężeń reagentów i czasów (temperatura 25 °C, Pyr_{1.4}NTf₂)

Stężenie reagentów [mol/dm ³]		Wydajność (konwersja dienofila) [%]							Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
		0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	24 [h]	
CP	MalDi								
1,5	1	4	8	15	20	26	32	61	3,7
3	2	6	10	19	27	30	38	76	3,6
6	4	11	13	22	34	41	54	90	3,1
9	6	12	15	24	38	43	59	93	3,0
12	8	17	22	28	40	49	65	94	2,6

10.2. Kinetyka wybranych reakcji cyklopentadienu z dienofilami w pirolidyniowych cieczach jonowych: Pyr_{1.4}NTf₂, Pyr_{1.4}OTf, Pyr_{1.4}FAP, Pyr_{1.4}DCI

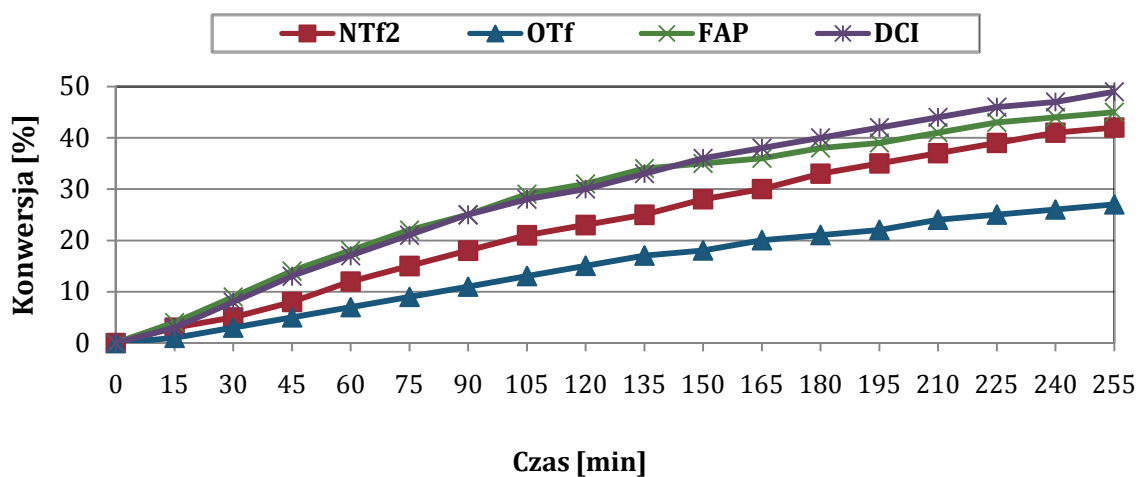
Zastosowano cztery cieczy jonowe z grupy soli pirolidyniowych (Pyr_{1.4}NTf₂, Pyr_{1.4}OTf, Pyr_{1.4}FAP, Pyr_{1.4}DCI). Badano reakcje cyklopentadienu z czterema wybranymi dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem metylu, metakroleiną i ketonem etylowo-winyłowym w temperaturach 25°C, 35°C i 45°C. W literaturze brak jest informacji o użyciu tych cieczy jonowych.

W badaniach ustalono korelacje pomiędzy budową cieczy jonowych a szybkością i stereoselektywnością prowadzonych w nich cykloaddycji.

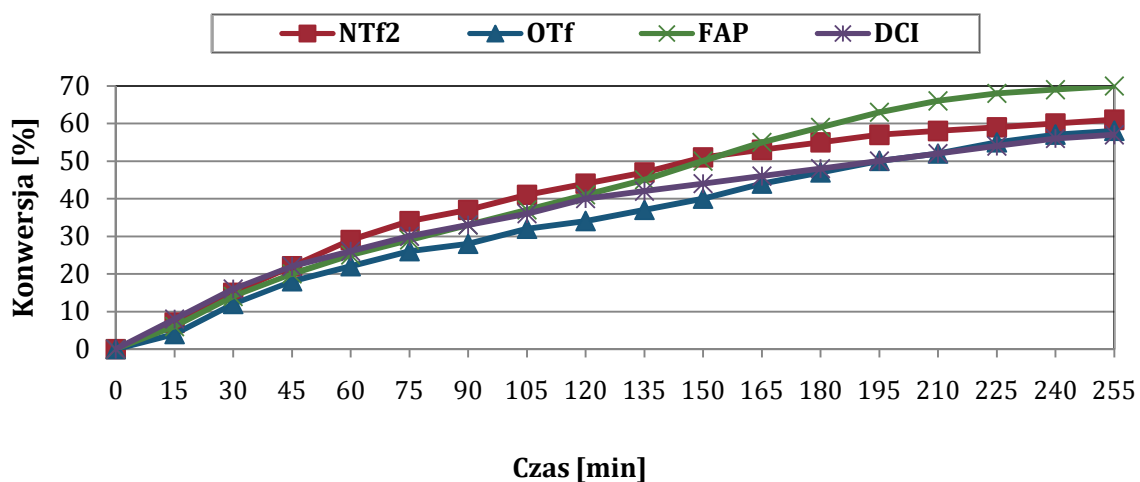
10.2.1 Kinetyka reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w pirolidyniowych cieczach jonowych

Reakcję cyklopentadienu z maleinianem dimetylu przeprowadzono w środowisku czterech cieczy jonowych: Pyrri.4NTf₂, Pyrri.4OTf, Pyrri.4FAP, Pyrri.4DCI, w trzech temperaturach 25°C, 35°C i 45°C, wg postępowania opisanego w punkcie 7.1. Początkowe stężenia reagentów wynosiły: 4 mol/dm³ maleinian dimetylu i 6 mol/dm³ cyklopentadien. Produktami reakcji są *endo*, *endo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen oraz *egzo*, *egzo*-2,3-dimetoksykarbonylo-5-norbornen (Schemat 2). Miarą postępu reakcji była konwersja maleinianu dimetylu. Określono także stosunek izomerów *endo* do *egzo*. Według wcześniejszych ustaleń te reakcje cykloaddycji zachodzą jako reakcje pierwszego rzędu względem każdego z reagentów. Zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 8 na podstawie zależności $\left(-\ln \frac{C_{Mal}}{C_{Mal}^0} + \ln \frac{C_{CP}}{C_{CP}^0}\right)$ od czasu reakcji *t* wyznaczono stałą szybkości reakcji (*k*) w trzech temperaturach. Z równania Arrheniusa zgodnie z wcześniejszym opisem obliczono energię aktywacji. Zgodnie z równaniem Arrheniusa stała szybkości *k* wzrasta podczas podwyższania temperatury *T*. Im większa jest energia aktywacji, tym mniejsza jest stała szybkości *k*, lecz jednocześnie tym większy następuje wzrost stałej szybkości podczas podwyższania temperatury. W przypadku tych i innych reakcji energia aktywacji określa minimalną energię, jaką muszą mieć cząsteczki, aby mogły przereagować w danych warunkach.

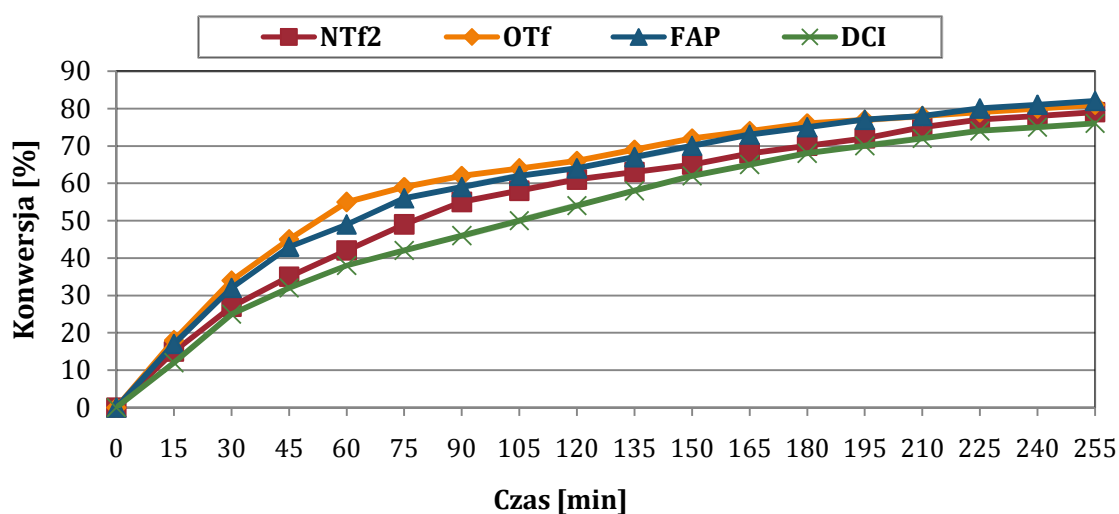
Na rys. 20-22 przedstawiono przebieg zmian konwersji maleinianu dimetylu od czasu dla reakcji prowadzonych w temperaturach: 25°C, 35°C oraz 45°C w 4. różnych cieczach jonowych. W tabeli 12 zestawiono natomiast: stereoselektywność *endo/egzo* oraz stałe szybkości reakcji dla temperatur prowadzenia reakcji oraz wartości energii aktywacji.



Rys. 20. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z CP w pirolidyniowych cieczach w temperaturze 25°C



Rys. 21. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z CP w pirolidyniowych cieczach jonowych w temperaturze 35°C



Rys. 22. Zależność konwersji maleinianu dimetylu od czasu w reakcji z CP w pirolidyniowych cieczach jonowych w temperaturze 45°C

Tabela 12. Stałe szybkości reakcji, stereoselektywności i energie aktywacji reakcji CP z MalDi

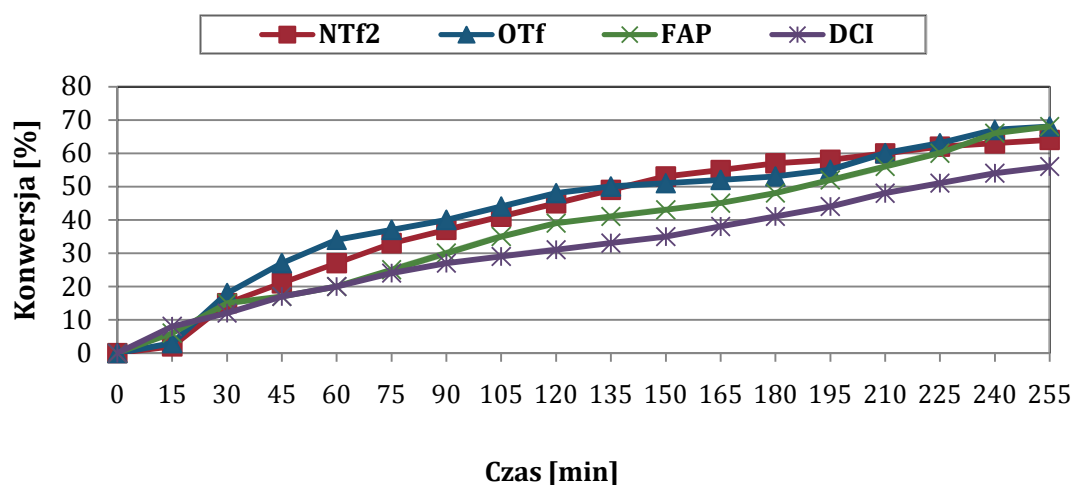
Lp.	Ciecz jonowa	$k \cdot 10^5$ [dm ³ /mol·s]						E _a [kJ/mol]
		25°C	endo/egzo	35°C	endo/egzo	45°C	endo/egzo	
1	Pyrr _{1,4} NTf ₂	10,4	3,1	22,7	2,9	41,1	2,1	52,91
2	Pyrr _{1,4} OTf	5,8	3,8	18,3	2,9	48,1	2,2	81,29
3	Pyrr _{1,4} FAP	12,8	3,1	27,3	3,1	43,9	2,2	47,48
4	Pyrr _{1,4} DCI	13,6	3,9	18,8	3,4	36,3	2,9	36,95

Energia aktywacji reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu znacząco zależy od rodzaju cieczy jonowej i mieści się w granicach od 36,95 kJ/mol do 81,29 kJ/mol. Stosunek izomerów *endo/egzo* w temperaturze 25°C jest najwyższy w cieczy Pyrr_{1,4}OTf oraz Pyrr_{1,4}DCI. Podwyższenie temperatury reakcji o 20°C spowodowało znaczące obniżenie stereoselektywności *endo/egzo* w obecności wszystkich cieczy. Takie samo obniżenie stosunku izomerów *endo/egzo* obserwowano dla cieczy z anionem dicyjanoimidkowym [DCI]⁻ oraz w obecności cieczy z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym [NTf₂]⁻. Największe obniżenie stereoselektywności miało miejsce w obecności cieczy z anionem trifluorometanosulfonianowym. W temperaturze 25°C reakcja przebiegała najwolniej w cieczy z anionem [OTf]⁻ a najszybciej z [DCI]⁻. W obydwu cieczach była utrzymana podobna stereoselektywność - najwyższy stosunek izomerów *endo/egzo* wynosił 3,8-3,9. Podwyższanie temperatury powodowało oczywisty wzrost szybkości reakcji. Największy wzrost stałej szybkości reakcji po podwyższeniu temperatury do 45°C wystąpił w cieczach z anionem [OTf]⁻ oraz [FAP]⁻.

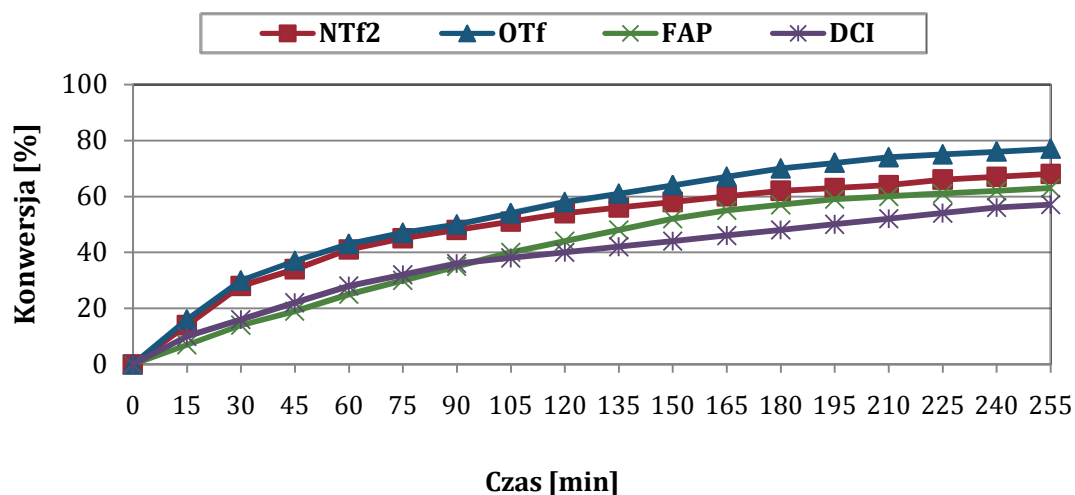
Różne energie aktywacji, różnice we wzroście stałych szybkości reakcji mogą wynikać z różnych lepkości cieczy jonowych a także specyficznych oddziaływań anionu cieczy jonowej z reagentami (cyklopentadienem i maleinianem dimetylu). Parametrem który mógł mieć wpływ na przebieg reakcji jest również pH cieczy jonowej.

10.2.2. Kinetyka reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu w pirolidyniowych cieczach jonowych

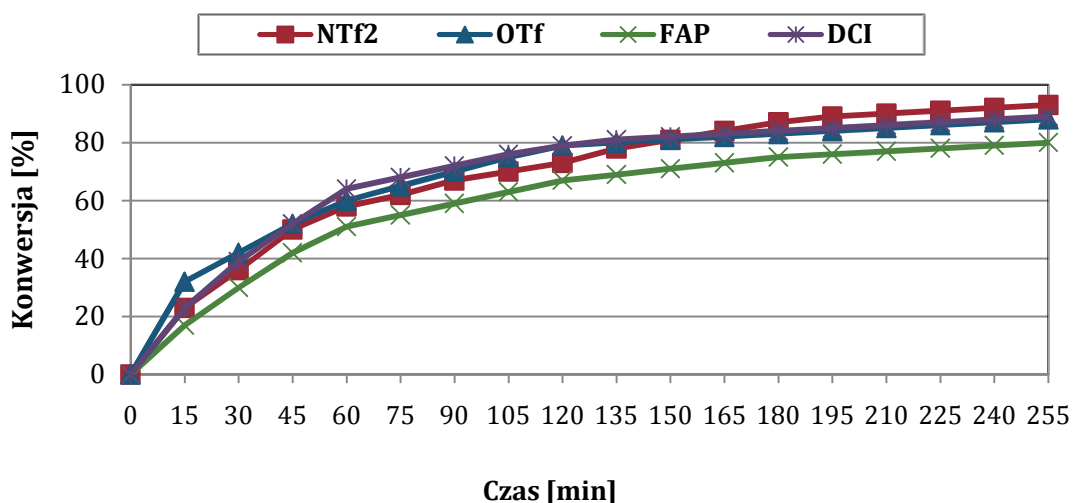
Reakcję cyklopentadienu z akrylanem metylu prowadzono tak samo jak w przypadku maleinianu dimetylu, w środowisku cieczy jonowych: Pyr_{1.4}NTf₂, Pyr_{1.4}OTf, Pyr_{1.4}FAP, Pyr_{1.4}DCI, w temperaturach 25°C, 35°C i 45°C. Początkowe stężenia reagentów wynosiły: 4 mol/dm³ akrylan metylu i 6 mol/dm³ cyklopentadien. Produktami tej reakcji są *endo*-2-metoksykarbonylo-5-norbornen oraz *egzo*-2-metoksykarbonylo-5-norbornen. Miarą postępu reakcji była również konwersja akrylanu metylu, oznaczono także stereoselektywność. Wartości konwersji posłużyły do obliczenia stałych szybkości reakcji. Na rys. 23, 24 oraz 25 przedstawiono przebieg zmian konwersji akrylanu metylu w czasie dla reakcji prowadzonych w temperaturach 25°C, 35°C i 45°C. W tabeli 13 zestawiono: stereoselektywności *endo/egzo* oraz stałe szybkości reakcji w wymienionych temperaturach oraz wartości energii aktywacji.



Rys. 23. Zmiany konwersji akrylanu metylu w reakcji z cyklopentadienem w temperaturze 25°C, w środowisku pirolidyniowych cieczy jonowych



Rys. 24. Zmiany konwersji akrylanu metylu w reakcji z cyklopentadienem w temperaturze 35°C, w środowisku pirolidyniowych cieczy jonowych



Rys. 25. Zmiany konwersji akrylanu metylu w reakcji z cyklopentadienem w temperaturze 45°C, w środowisku pirolidyniowych cieczy jonowych

Energia aktywacji reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu zależy od rodzaju cieczy jonowej i mieści się w zakresie od 29,07 kJ/mol do 56,81 kJ/mol. W temperaturach 25°C i 35°C występują znaczące różnice stałych szybkości reakcji. W temperaturze 25°C i 35°C najwyższe stałe szybkości reakcji występują w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$, najniższe w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{DCI}$. W obecności tych cieczy jonowych najwyższy był stosunek *endo/egzo* w badanych temperaturach. W miarę podwyższania temperatury do 45°C obniżał się udział izomeru *endo* i występowały coraz mniejsze różnice stereoselektywności, wyrażone stosunkiem *endo/egzo* w każdej ze stosowanych cieczy jonowych. W temperaturze 45°C reakcja CP z AkrMe zachodzi najszybciej w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Stała szybkości reakcji jest

ponad 3-krotnie większa niż w 25°C. Znaczący wzrost stałej k zaobserwowano również dla tej reakcji prowadzonej w obecności cieczy z anionem dicyjanoimidkowym (3,7 – krotny). Na obecnym etapie badań uwidacznia się więc korzystny wpływ obecności w cieczy jonowej z anionem [OTf]⁻ i [DCI]⁻.

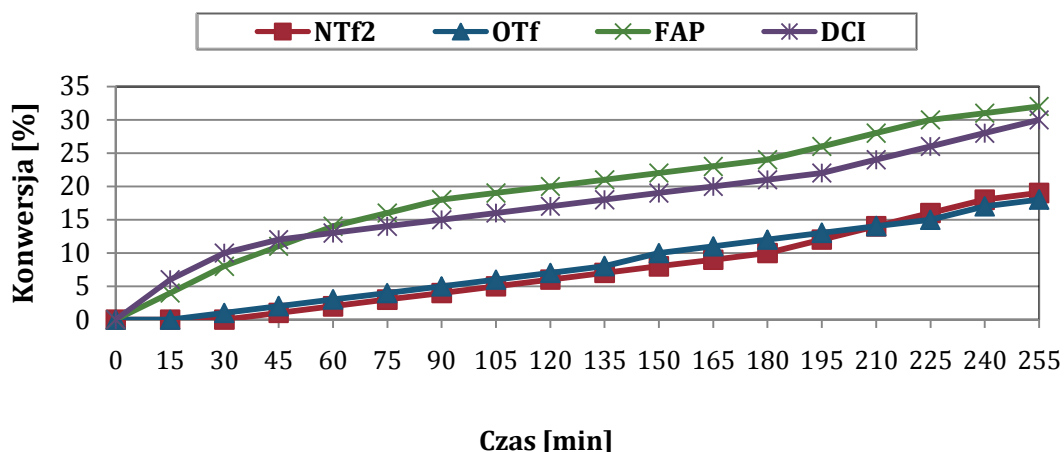
Tabela 13. Stałe szybkości reakcji, stereoselektywności i energie aktywacji reakcji CP z AkrMe

Lp.	Ciecz jonowa	$k \cdot 10^5$ [dm ³ /mol·s]						E _a [kJ/mol]
		25°C	endo/egzo	35°C	endo/egzo	45°C	endo/egzo	
1	Pyrr _{1,4} NTf ₂	24,3	4,3	29,4	3,9	79,8	3,5	45,37
2	Pyrr _{1,4} OTf	25,3	5,2	38,8	4,5	66,8	3,8	37,38
3	Pyrr _{1,4} FAP	21,8	4,3	23,8	4,1	46,2	4,0	29,07
4	Pyrr _{1,4} DCI	15,8	5,2	19,1	4,9	70,1	3,8	56,81

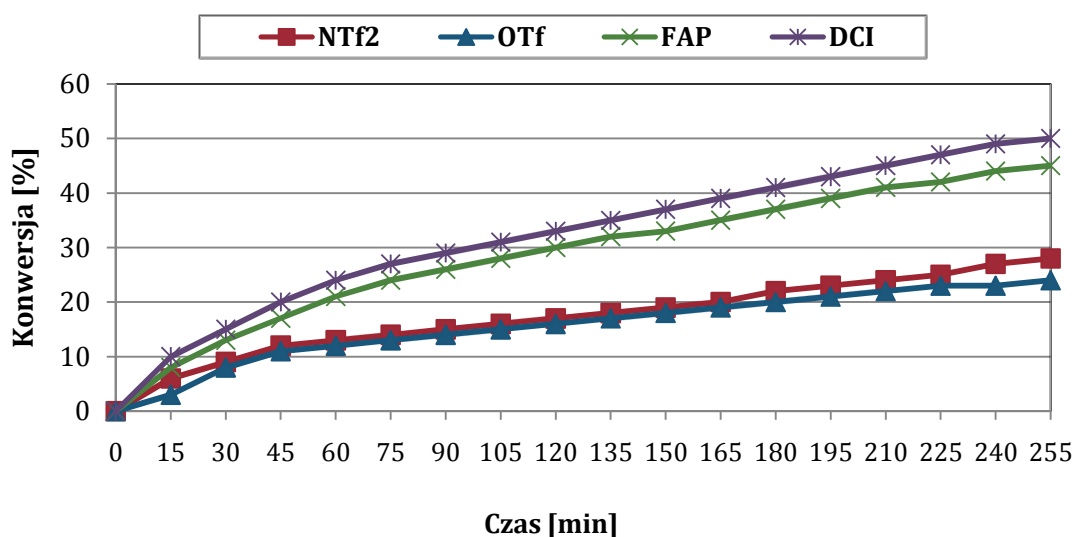
10.2.3. Kinetyka reakcji cyklopentadienu z metakroleiną w pirolidyniowych cieczach jonowych

Reakcję cyklopentadienu z metakroleiną zbadano w tych samych cieczach jonowych i temperaturach, wg identycznego sposobu postępowania. Początkowe stężenia reagentów wynosiły: 4 mol/dm³ metakroleina i 6 mol/dm³ cyklopentadien. Produktami tej reakcji są *endo*-2-formylo-*egzo*-2-metylo-5-norbornen oraz *egzo*-2-formylo-*endo*-2-metylo-5-norbornen. Miara postępu reakcji była konwersja metakroleiny. Oznaczono także stosunek izomerów *endo* do *egzo*.

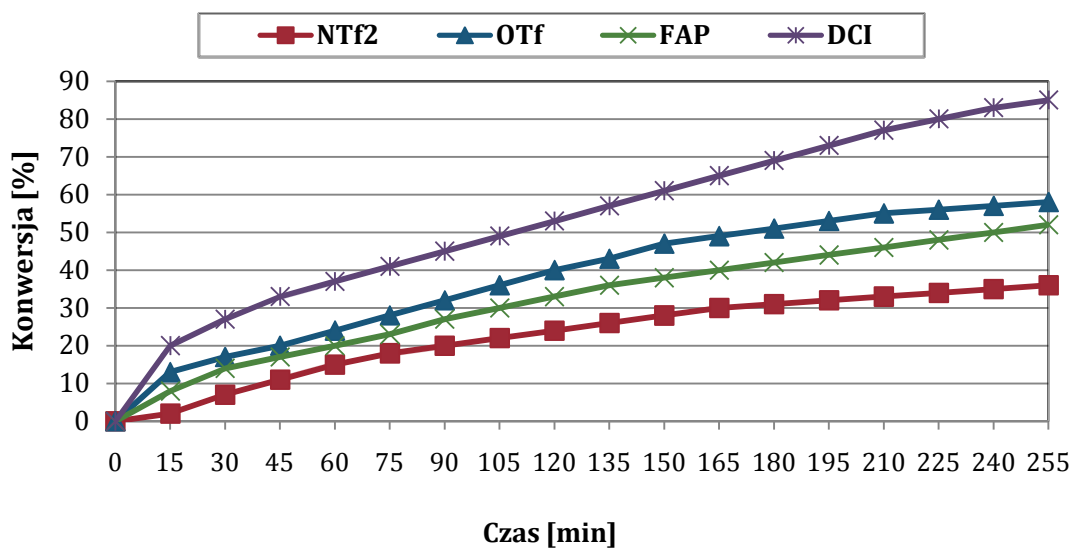
Na rysunkach 26-28 przedstawiono zależność konwersji metakroleiny od czasu reakcji prowadzonej w temperaturach 25°C, 35°C i 45°C w testowanych cieczach jonowych. W tabeli 14 zestawiono: stereoselektywność wyrażoną stosunkiem izomerów *endo*/*egzo*, stałe szybkości reakcji w badanych temperaturach oraz wartości energii aktywacji.



Rys. 26. Przebieg konwersji metakroleiny w reakcji z cyklopentadienem, w temperaturze 25°C, w pirolidyniowych cieczach jonowych



Rys. 27. Przebieg konwersji metakroleiny w reakcji z cyklopentadienem, w temperaturze 35°C, w pirolidyniowych cieczach jonowych



Rys. 28. Przebieg konwersji metakroleiny w reakcji z cyklopentadienem, w temperaturze 45°C, w pirolidyniowych cieczach jonowych

Tabela 14. Stałe szybkości reakcji, stereoselektywności i energie aktywacji reakcji CP z metakroleiną

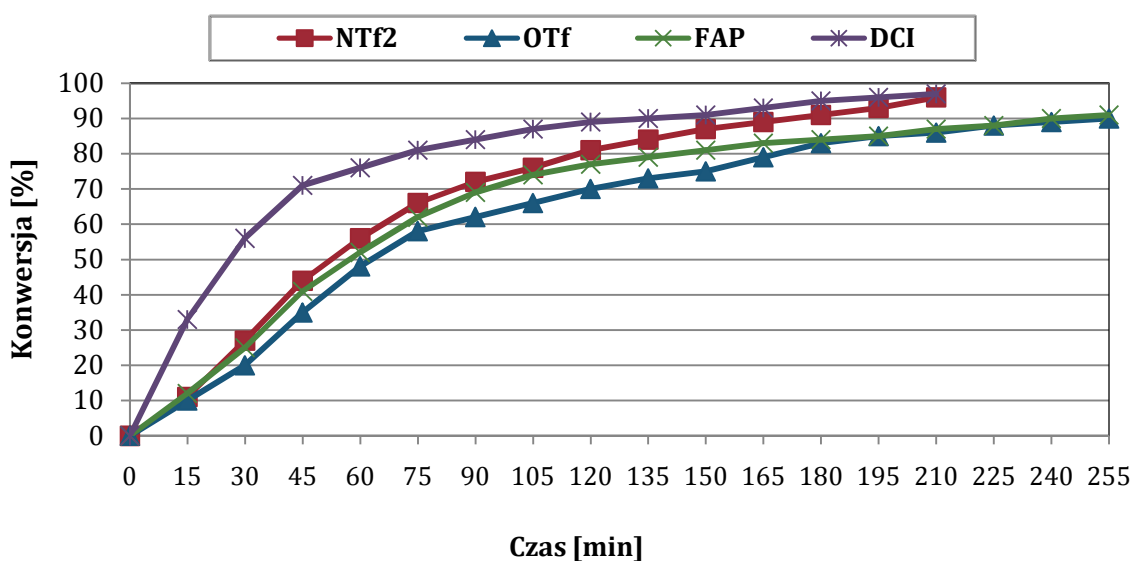
Lp.	Ciecz jonowa	$k \cdot 10^5$ [dm ³ /mol·s]						E _a [kJ/mol]
		25°C	endo/egzo	35°C	endo/egzo	45°C	endo/egzo	
1	Pyrr _{1.4} NTf ₂	3,0	5,2	6,2	4,8	9,3	1,5	43,83
2	Pyrr _{1.4} OTf	3,1	5,4	5,5	4,9	20,1	2,2	72,78
3	Pyrr _{1.4} FAP	7,1	4,8	12,6	4,0	15,2	1,4	29,02
4	Pyrr _{1.4} DCI	6,0	5,2	14,8	4,3	43,4	2,0	76,13

Stała szybkości reakcji cyklopentadienu z metakroleiną w cieczy z anionem dicyjanoimidkowym (Pyrr_{1.4}DCI) w temp. 25°C jest dwukrotnie wyższa niż w cieczy z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym (Pyrr_{1.4}NTf₂), oraz z trifluorometanosulfonianowym (Pyrr_{1.4}OTf). Najwyższą wartość osiąga jednak w cieczy z anionem tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowym (Pyrr_{1.4}FAP). W temperaturze 35°C również najlepszym środowiskiem reakcji są ciecze Pyrr_{1.4}DCI i Pyrr_{1.4}FAP. W temperaturze 45°C w cieczy Pyrr_{1.4}NTf₂ następuje dwukrotny wzrost stałej szybkości reakcji w porównaniu z temperaturą 25°C a w cieczy Pyrr_{1.4}DCI wzrost jest ponad siedmiokrotny. Energia aktywacji reakcji cyklopentadienu z metakroleiną również zmienia się w zależności od rodzaju anionu cieczy pirolidyniowej. Zmiany następują w przedziale od 29,02 kJ/mol (Pyrr_{1.4}FAP) do 76,13 kJ/mol (Pyrr_{1.4}DCI). W przypadku metakroleiny w prównaniu z maleinianem dimetylu oraz akrylanem metylu występują większe zmiany stereoselektywności *endo/egzo*, wywołane podwyższeniem temperatury w zakresie 25-45°C. Pozycja endo podstawnika formylowego w pochodnej norbornenu (–CHO) w stosunku do większego mostka (dwuwęglowego) staje się mniej uprzywilejowana

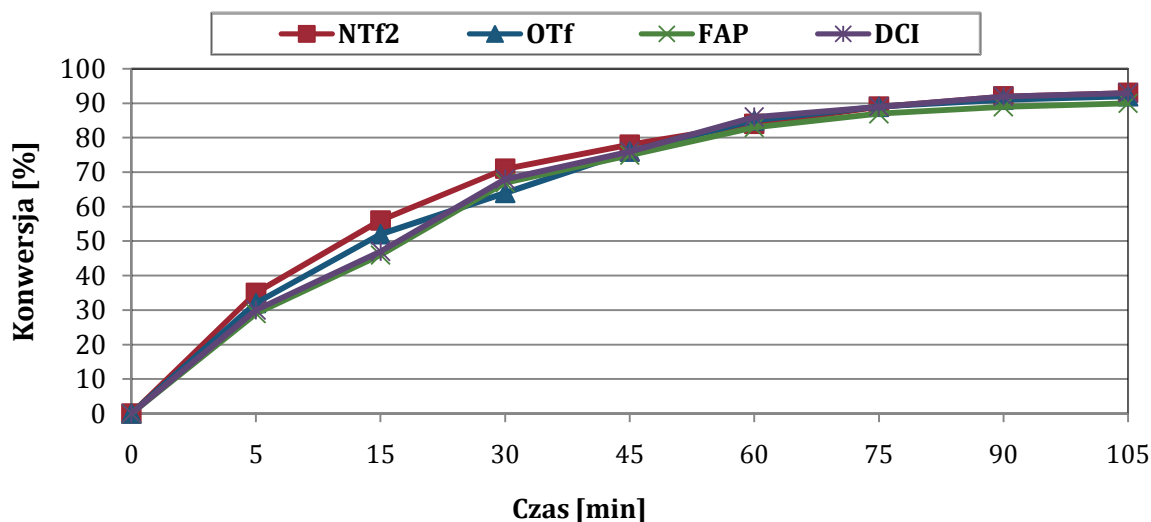
10.2.4. Kinetyka reakcji cyklopentadienu z ketonem etylowo-winylowym w pirolidyniowych cieczach jonowych

Reakcję cyklopentadienu z ketonem etylowo-winylowym przeprowadzono podobnie jak dla poprzednich dienofili: metakroleiny, akrylanu metylu, maleinianu dimetylu.

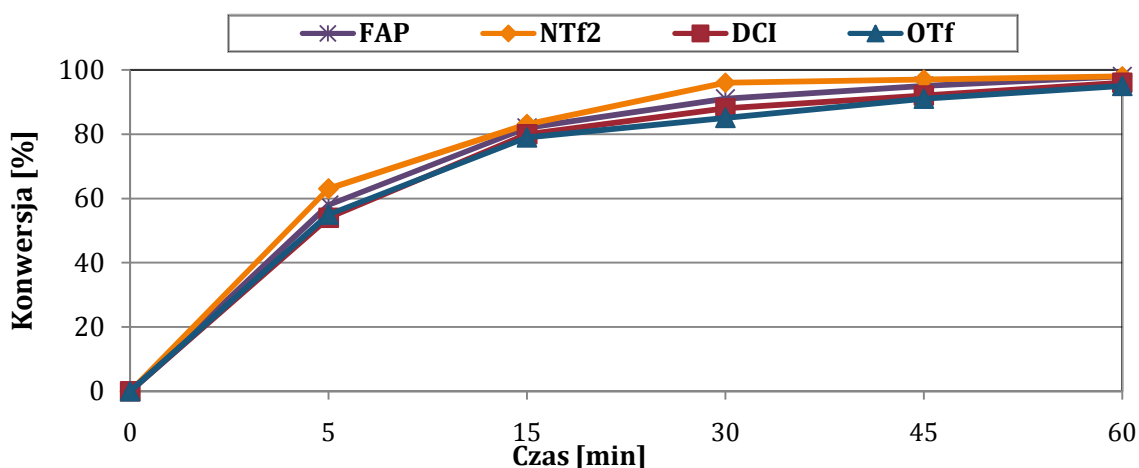
W temperaturach 35°C i 45°C oznaczenia konwersji wykonywano już po 5 minutach od dodania cyklopentadienu. Produktami reakcji są tu *endo*-2-propanoilo-5-norbornen oraz *egzo*-2-propanoilo-5-norbornen (Schemat 2). Na rys. 29, 30, 31 przedstawiono przebieg konwersji ketonu etylowo-winyłowego w czasie reakcji z cyklopentadienem w temperaturach 25°C, 35°C i 45°C w wymienionych cieczach jonowych. W tabeli 15 zestawiono: stereoselektywność jako stosunek izomerów *endo*/*egzo* oraz stałe szybkości reakcji, oraz energie aktywacji.



Rys. 29. Przebieg konwersji ketonu etylowo-winyłowego w czasie reakcji z cyklopentadienem w temperaturze 25°C, w pirolidyniowych cieczach jonowych



Rys. 30. Przebieg konwersji ketonu etylowo-winyłowego w czasie reakcji z cyklopentadienem w temperaturze 35°C, w pirolidyniowych cieczach jonowych



Rys. 31. Przebieg konwersji ketonu etylo-winylowego w czasie reakcji z cyklopentadienem w temperaturze 45°C, w pirolidyniowych cieczeniach jonowych

Reakcja cyklopentadienu z ketonem etylo-winylowym w porównaniu z poprzednimi dienofilami: maleinianem dimetylu, akrylanem metylu, metakroleiną w wymienionych cieczeniach jonowych przebiega z większymi wydajnościami i ze znacznie większą szybkością (Rys. 29-31) w porównaniu do poprzednich dienofili. W temperaturze 45°C powstaje produkt w postaci endo i egzo-2-propanoilo-5-norbornenu po czasie 60 min z wydajnością 100%. W niższych temperaturach (25 i 35°C) wydajność, przekracza 95%. Stała szybkości reakcji jest o rząd wielkości wyższa niż w przypadku poprzednich dienofili. Ciecz jonowa Pyr_{1.4}DCI również okazała się najlepszym środowiskiem reakcji, w prównaniu do pozostałych. W niej osiąga się najwyższą wartość stałej k , najkorzystniejszy stosunek izomerów *endo/egzo* w 25°C, przy najniższej E_a . W teperaturze 35°C stałe szybkości reakcji we wszystkich cieczeniach są na podobnym poziomie i wynoszą około $20 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$. Energia aktywacji reakcji cyklopentadienu z ketonem etylo-winylowym znacząco zmienia się w zależności od cieczy jonowej. Zmiany następują w zakresie od 47,01 kJ/mol (Pyr_{1.4}DCI) do 81,11 kJ/mol (Pyr_{1.4}FAP). W mniejszym stopniu niż w przypadku poprzednich dienofili obniża się stereoselektywność *endo/egzo* podczas podwyższania temperatury reakcji od 25°C do 45°C.

Tabela 15. Stałe szybkości reakcji, stereoselektywności i energie aktywacji reakcji CP z ketonem etylowo-winylowym

Lp.	Ciecz jonowa	$k \cdot 10^4$ [dm ³ /mol·s]						E _a [kJ/mol]
		25°C	endo/egzo	35°C	endo/egzo	45°C	endo/egzo	
1	Pyrr _{1.4} NTf ₂	10,3	5,9	21,9	5,7	67,1	5,5	71,72
2	Pyrr _{1.4} OTf	6,3	6,9	21,0	6,1	42,5	5,6	73,64
3	Pyrr _{1.4} FAP	7,1	6,7	19,1	6,2	59,3	5,8	81,11
4	Pyrr _{1.4} DCI	13,7	7,1	21,2	6,8	46,7	5,9	47,01

10.2.5. Wpływ budowy dienofila z grupy estrów akrylowych na reakcję Dielsa-Aldera z cyklopentadienem w pirolidyniowych cieczach jonowych

Zbadano także wpływ budowy innych dienofili z grupy estrów akrylowych: akrylan metylu, etylu, butylu, 2-hydroksypropylu w każdej z badanych cieczy jonowych, a także wpływ na stereoselektywność *endo/egzo* i wydajność reakcji. Obliczono stałą szybkości reakcji. Równania poszczególnych reakcji przedstawiono na schemacie 2. W tabeli 16 zestawiono konwersje dienofila (wydajność) po czasach reakcji, stereoselektywności *endo/egzo* oraz stałe szybkości reakcji poszczególnych cykloaddycji. Na rys. 32-35 porównano stałe szybkości reakcji w zależności od rodzaju dienofila, dla wymienionych cieczy jonowych, stereoselektywność wyrażoną stosunkiem izomerów *endo/egzo*. Stereoselektywność *endo/egzo* dla AkrMe, AkrEt, AkrBu przedstawiono również graficznie na rys. 36. Wszystkie reakcje prowadzono w temperaturze 25°C.

Reakcja cyklopentadienu z akrylanem metylu biegnie najszybciej w środowisku trifluorometanosulfonianu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego Pyrr_{1.4}OTf. Najwolniejszy przebieg ma miejsce w dicyjanoimidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowym Pyrr_{1.4}DCI. Również reakcje z akrylanem etylu oraz butylu przebiegają najszybciej w środowisku trifluorometanosulfonianu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego Pyrr_{1.4}OTf. Wśród rozpatrywanych dienofili najwyższą konwersję 70% po krótkim czasie 2 godzin uzyskano w reakcji cyklopentadienu z akrylanem 2-hydroksypropylu i miało to miejsce w obecności cieczy z anionem [NTf₂]. Również w tej cykloaddycji występuje najwyższa konwersja po czasie 4 h (88%) ale wówczas ciecz pirolidyniowa ma anion [FAP]. W cieczy

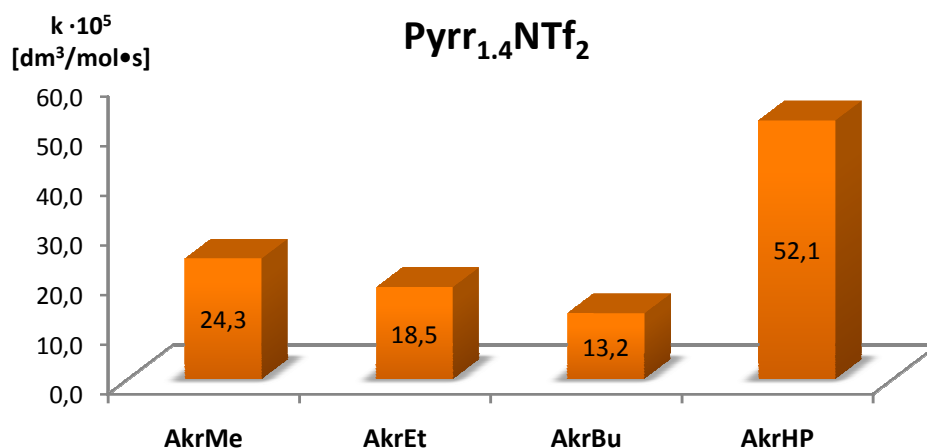
pirolidyniowej z anionem $[\text{OTf}]^-$ wysoką konwersję akrylanu 2-hydroksypropylu (80%) w reakcji cykloaddycji z CP uzyskano również po 4 godzinach.

Z porównania akrylanów stosowanych w cykloaddycjach z CP wynika, że ich reaktywność jest podobna w pirolidyniowych cieczach jonowych z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ i $[\text{FAP}]^-$. W porównaniach brano pod uwagę stałe szybkości reakcji i konwersje akrylanów po jednakowych czasach reakcji. W szeregu: akrylan metylu, etylu, butylu stała szybkości reakcji w obecności anionu $[\text{NTf}_2]^-$ i $[\text{FAP}]^-$ obniża się wraz z wydłużaniem długości łańcucha alkilowego grupy estrowej i jest zawsze niższa niż w obecności anionu $[\text{OTf}]^-$. W reakcji cyklopentadienu z akrylanem butylu w obecności $[\text{NTf}_2]^-$ po 4 h uzyskano produkt z wydajnością tylko 48%. W cieczy z anionem $[\text{OTf}]^-$ stała szybkości reakcji cyklopentadienu z akrylanem butylu była najwyższa ($54,9 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$) w rozpatrywanym szeregu akrylanów i była jedną z najwyższych wśród badanych cieczy pirolidyniowych. Po czasie 2h konwersja akrylanu butylu wynosiła 73% a po 4h 83%. W cykloaddycjach akrylanu metylu, etylu, butylu, prowadzonych w obecności dicyjanoimidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego nie ma znaczących zmian stałych szybkości reakcji.

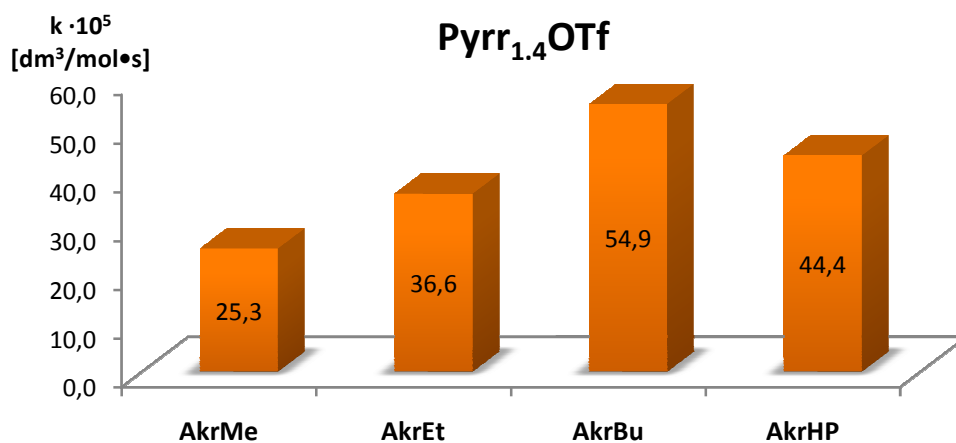
Tabela 16. Wydajność (konwersja dienofila), stereoselektywność endo/egzo, stałe szybkości reakcji (k) reakcji cyklopentadienu z wybranymi dienofilami z grupy estrów akrylowych w środowisku pirolidyniowych cieczy jonowych (stężenie CP 6 mol/dm³, dienofil 4 mol/dm³, temperatura 25°C)

Lp.	Ciecz jonowa	Dienofil	Konwersja dienofila [%]						Stosunek izomerów endo/egzo	k · 10 ⁵ [dm ³ /mol·s]
			0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]		
1	Pyrr1.4NTf ₂	AkrMe	2	15	27	45	57	63	4,3	24,3
2		AkrEt	7	14	28	36	44	57	4,6	18,5
3		AkrBu	5	11	15	26	38	48	5,2	13,2
4		AkrHP	27	34	52	70	76	82	-----	52,1
5	Pyrr1.4OTf	AkrMe	3	18	34	48	52	67	5,2	25,3
6		AkrEt	7	12	39	59	70	73	5,2	36,6
7		AkrBu	9	18	45	73	80	83	4,6	54,9
8		AkrHP	14	24	37	55	73	82	-----	44,4
9	Pyrr1.4FAP	AkrMe	6	15	19	39	48	66	4,3	21,8
10		AkrEt	3	6	12	35	47	52	4,3	16,2
11		AkrBu	7	21	24	35	46	52	4,6	17,3
12		AkrHP	18	26	43	56	75	88	-----	54,0
13	Pyrr1.4DCI	AkrMe	8	12	20	31	41	54	5,2	15,8
14		AkrEt	4	8	13	36	49	53	5,3	17,1
15		AkrBu	6	20	24	34	43	50	5,4	16,1
16		AkrHP	25	35	50	72	78	84	-----	55,9

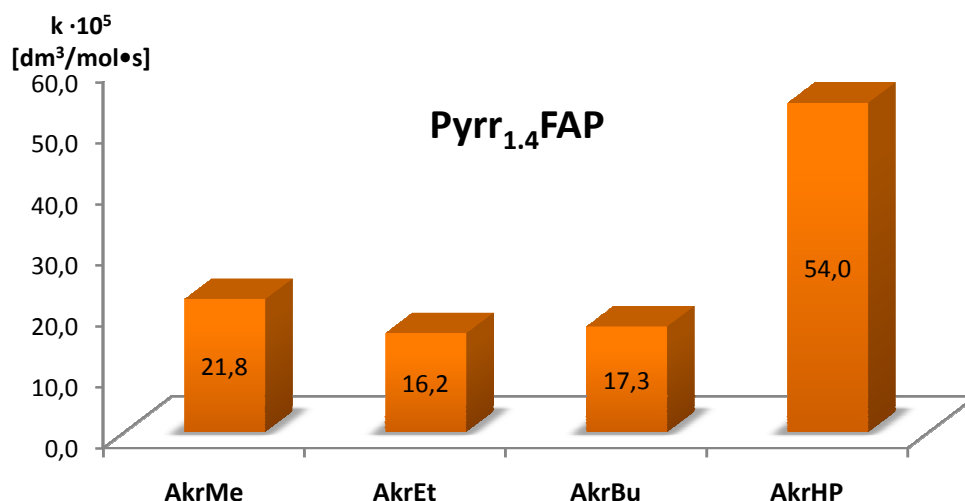
AkrMe - akrylan metylu, AkrEt - akrylan etylu, AkrBu - akrylan butylu, AkrHP - akrylan 2-hydroksypropylu



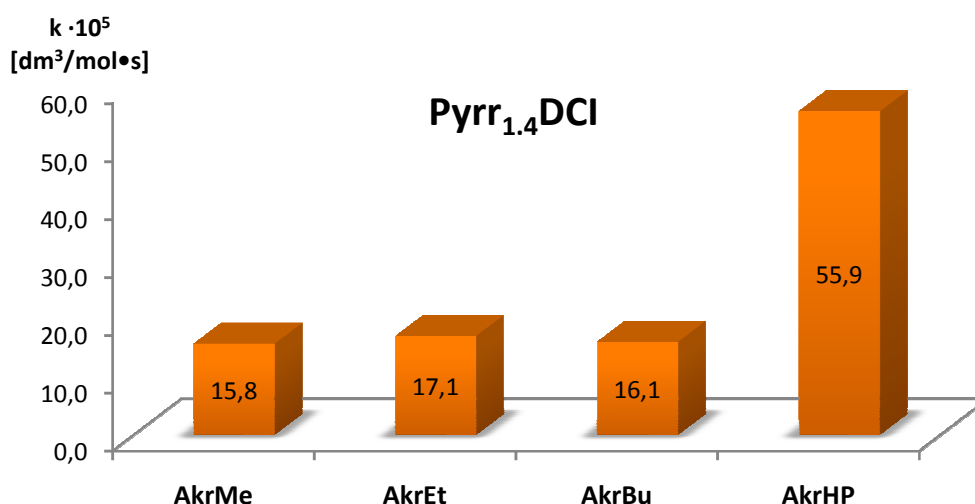
Rys. 32. Porównanie wpływu rodzaju dienofila na stałe szybkości w reakcji z cyklopentadienem w bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowym



Rys. 33. Porównanie wpływu rodzaju dienofila na stałe szybkości w reakcji z cyklopentadienem w trifluorometanosulfonianie 1-butylo-1-metylopirolidyniowym



Rys. 34. Porównanie wpływu rodzaju dienofila na stałe szybkości w reakcji z cyklopentadienem w tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanie 1-butylo-1-metylopirolidyniowym

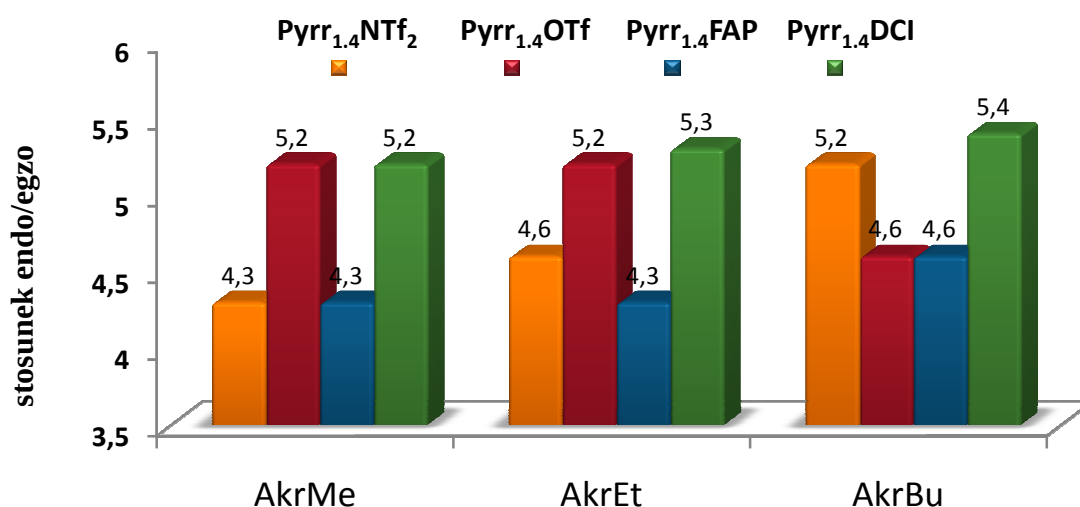


Rys. 35. Porównanie wpływu rodzaju dienofila na stałe szybkości w reakcji z cyklopentadienem w dicyjanoimidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowym

Nieco inaczej reagował akrylan 2-hydroksypropylu. Po czasie 4h jego konwersje były podobne, niezależne od cieczy jonowej i najwyższe wśród użytych akrylanów. Jednakże w cieczy z anionem $[\text{OTf}]^-$ (ciecz z najniższym pH) stwierdzono iż reakcja zachodzi najwolniej (najmniejsza wartość k_2).

Stosunek izomerów *endo* do *egzo* w reakcji akrylanu metylu w cieczach z anionem $[\text{NTf}_2]^-$ i $[\text{FAP}]^-$ był podobny i wynosił 4,3, w dwóch pozostałych cieczach był wyższy i wynosił 5,2. Podobne relacje wystąpiły w reakcjach akrylanu etylu w cieczach z anionem

[OTf]⁻ oraz [DCI]⁻. Tu stereoselektywność *endo/egzo* była najwyższa (odpowiednio 5,2 oraz 5,3), w cieczy Pyrr_{1.4}NTf₂ 4,6, najniższa (4,3) w Pyrr_{1.4}FAP.



Rys. 36. Wpływ dienofila na stereoselektywność reakcji cyklopentadienu z akrylanami: metylu, etylu, butylu

W reakcji cyklopentadienu z akrylanem butylu stosunek izomerów *endo/egzo* w każdej cieczy pirolidyniowej był wyższy niż dla pozostałych akrylanów. Najwyższy zaobserwowano w cieczy z anionem dicyjanoimidkowym (5,4), nieco mniejszy w cieczy Pyrr_{1.4}NTf₂, a dla pozostałych wynosił 4,6. W cykloaddycji CP z akrylanem 2-hydroksypropyłu we wszystkich cieczach powstawał wyłącznie *endo*-2-(2-hydroksypropyloksy)karbonylo-5-norbornen. Jego strukturę potwierdzono w oparciu o widmo ¹H NMR oraz ¹³C NMR i dane literaturowe [42].

10.2.6. Omówienie wyników badań kinetycznych cyklopentadienu z wybranymi dienofilami w pirolidyniowych cieczach jonowych

Ciecze jonowe złożone z kationu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego i anionów bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowego [NTf₂]⁻, trifluorometanosulfonianowego, [OTf]⁻ lub tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowego [FAP]⁻, oraz dicyjanoimidowego [DCI]⁻ stanowią dogodne środowisko reakcji Dielsa-Aldera cyklopentadienu z α,β-nienasyconymi związkami karbonyłowymi. Badania reakcji cykloaddycji CP z

dienofilami: maleinian dimetylu, akrylan metylu, metakroleina, keton etylowo-winylowy pozwalają sformułować ogólne zależności:

- a) Wzrost szybkości reakcji w miarę podwyższania temperatury od 25 do 45°C. Jednoznacznie widać to w przebiegu krzywych kinetycznych: konwersja dienofila w funkcji czasu w temperaturach 25, 35, 45°C.
- b) Przebiegi krzywych kinetycznych różnią się w przypadku mniej reaktywnych dienofili: metakroleina, maleinianu dimetylu. Takie przebiegi są wywołane zmianą rodzaju cieczy jonowej i temperatury.
- c) Kilkakrotny (2-8) wzrost stałej szybkości reakcji k jest spowodowany podwyższeniem temperatury od 25°C do 45°C.
- d) Produkty reakcji CP z AkrMe, AkrEt, AkrBu, AkrHP w postaci pochodnych norbornenu powstają już w temperaturze pokojowej a ich wydajność i stereoselektywność zależy znacząco od rodzaju dienofila (podstawników w sąsiedztwie podwójnego wiązania) oraz anionu cieczy jonowej.

Spośród przebadanych dienofili w każdej z zastosowanych cieczy pirolidyniowych najbardziej reaktywnym okazał się keton etylowo-winylowy. Niewielkie różnice w badanych cieczach reaktywności występowały tylko w temperaturze 25°C, na początku reakcji. W tym wypadku najszybciej reakcja przebiegała w obecności dicyjanoimidu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego - Pyr_{1.4}DCI. Energia aktywacji wynosiła wówczas $E_a=47,01$ kJ/mol a stała szybkości reakcji w temperaturze 25°C osiągnęła wartość $k=137 \cdot 10^{-5}$ dm³/mol·s. Dla maleinianu dimetylu najlepszą cieczą okazał się również dicyjanoimid 1-butylo-1-metylopirolidyniowy. W obecności tej cieczy reakcja przebiegała najszybciej ($k=13,6 \cdot 10^{-5}$ dm³/mol·s, $E_a=36,95$ kJ/mol, *endo/egzo*=3,9). W cykloaddycji cyklopentadienu z akrylanem metylu najlepszym środowiskiem reakcji okazał się trifluorometanosulfonian 1-butylo-1-metylopirolidyniowy ($k=25,3 \cdot 10^{-5}$ dm³/mol·s, $E_a=37,38$ kJ/mol, *endo/egzo*=4,8). W przypadku metakroleiny reakcje przebiegały najwolniej ($k=7,1 \cdot 10^{-5}$ dm³/mol·s,

$E_a=29,02$ kJ/mol *endo/egzo*=4,8,). Najlepszym środowiskiem reakcji okazał się tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-butylo-1-metylopirolidyniowy.

11. Dielsa-Aldera reakcje cyklopentadienu z dienofilami w pirolidyniowych cieczach jonowych, w obecności kwasów Lewisa

Znaczący wzrost szybkości oraz stereo- i regioselektywności reakcji Dielsa-Aldera następuje w obecności kwasów Lewisa [111, 113, 165]. Istnieje duża różnorodność metali i ich związków stosowanych jako katalizatory. Problemem jest jednak słaba rozpuszczalność kwasów Lewisa w popularnych rozpuszczalnikach organicznych a w wielu przypadkach brak możliwości ponownego wykorzystania katalizatora. Zastosowanie cieczy jonowych do zwiększenia rozpuszczalności katalizatorów wydaje się mieć duże znaczenie dla tego typu reakcji. Ciecze jonowe posiadają zdolność rozpuszczania zarówno związków organicznych jak i nieorganicznych w tym także katalizatorów metalicznych, zachowując a niejednokrotnie zwiększając ich aktywność. Daje to możliwość przeprowadzenia reakcji, w obecności katalizatora w homogenicznym układzie reakcyjnym. Użycie cieczy jonowej w wielu wypadkach umożliwia recykling układu katalizator/ciecz jonowa.

W niniejszej pracy zastosowano trzy typy kwasów Lewisa: trifluorometanosulfoniany (potocznie triflany $-M(OTf)_x$), chlorki (MCl_x), oraz bis(trifluorometylosulfonylo)imidki (potocznie imidki triflanów $-M(NTf_2)_x$) jako katalizatory reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy CP i dienofilami z grupą karbonylową. Reakcje prowadzono w środowisku pirolidyniowych cieczy jonowych. Określno aktywności kwasów Lewisa z różnym anionem. Stężenie katalizatora w cieczy jonowej zmieniało się w zakresie $0,004\div 0,12$ mol/dm³ ($0,1\div 3,0\%$ mol względem dienofila). Reakcje prowadzono wg metodyki opisanej w punkcie 7.2.

11.1. Reakcje Dielsa-Aldera w środowisku cieczy jonowej $Pyrr_{1,4}NTf_2$ i w obecności kwasu Lewisa $Y(OTf)_3$

W tych badaniach dla układów reakcyjnych przedstawionych w tabeli 17 zbadano wpływ katalizatora: trifluorometanosulfonianu itru - $Y(OTf)_3$. Początkowe stężenie

dienofila wynosiło: 4 mol/dm³ a cyklopentadienu 6 mol/dm³. Badania prowadzono w temperaturze 25°C. Ciecz jonową odmierzano objętościowo (250 µl). Katalizator stosowano w ilości 1% mol względem dienofila. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 17.

Tabela 17. Wydajność (konwersja dienofila) i stereoselektywność endo/egzo produktów reakcji cyklopentadienu z dienofilami z grupą karbonylową w środowisku cieczy Pyrr_{1.4}NTf₂ i trifluorometanosulfonianu itru [Y(OTf)₃] jako katalizatora

Lp.	Grupa	Dienofil	Wydajność (konwersja dienofila) [%]						Stosunek izomerów endo/egzo
			0,25 [h]	0,5 [h]	1[h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	
1	Estry	Akrylan metylu	31	44	polimeryzacja cyklopentadienu				10,0
2		Akrylan etylu	11	20	37	42	59	64	8,3
3		Akrylan butylu	16	30	38	41	48	54	10,0
4		Akrylan 2-hydroksypropylu	42	63	69	80	87	89	* jeden pik
5		Krotonian metylu	3	5	10	15	17	23	2,9
6		Metakrylan metylu	6	12	15	17	19	20	3,0
7		Maleinian dimetylu	85	90					9,8
8		Itakonian dimetylu	5	9	15	18	22	23	3,4
9	Aldehydy	Metakroleina	71	75	polimeryzacja cyklopentadienu				3,2
10		Aldehyd krotonowy	71	80	90				3,7
11	Ketony	Keton metylowo- winylowy	98						10,2
12		Keton etylowo winylowy	97						15,6
13		4-heksen-3-on	89	95					16,4
14		5-metylo-3-heksen-2-on	16	19	25	42	53	57	5,9
15		4-metylo-3-penten-2-on	10	13	19	24	26	28	5,6

Stężenie CP 6 mol/dm³, dienofil 4 mol/dm³, temperatura 25°C, 1% mol Y(OTf)₃ względem dienofila. Brak wartości, oznacza, że nie oznaczano wydajności produktu (konwersji).

Wynika z nich, że dodanie 1% mol Y(OTf)₃ względem dienofila powoduje nieznaczny wzrost wydajności reakcji w grupie estrów akrylowych, w porównaniu do reakcji prowadzonych bez katalizatora. Dla akrylanu metylu, po godzinie prowadzenia reakcji, stwierdzono znaczne przyspieszenie reakcji ubocznej – dimeryzacji a następnie polimeryzacji cyklopentadienu. Wysoki stosunek izomeru *endo* do *egzo* (wyższy niż dla reakcji bez katalizatora) świadczy jednak o dużym wpływie katalizatora na przebieg reakcji D-A. W grupie akrylanów dodanie katalizatora spowodowało dwukrotny wzrost stosunku *endo/egzo* w porównaniu do reakcji prowadzonej bez katalizatora. Podobnie wysoką stereoselektywność endo stwierdzono po dodaniu – Y(OTf)₃ w grupie estrów w obecności maleinianu dimetylu. Reakcja CP z maleinianem dimetylu już po 30 min

osiągnęła wydajność ponad 90% a stosunek izomerów *endo/egzo* wynosił 9,8. Dodanie katalizatora spowodowało znaczący wzrost wydajności pochodnych norbornenu również w przypadku pozostałych dienofili estrowych (krotonian metylu, metakrylan metylu, itakonian dimetylu). Po czasie 4 godzin produkty powstawały z wydajnością około 20% i następował znaczący wzrost stereoselektywności *endo/egzo*.

Obesność katalizatora w reakcji metakroleiny z cyklopentadienem pozwalała otrzymać produkt z wydajnością 75% już po czasie 30 minut. Dalsze wydłużanie czasu reakcji powodowało polimeryzację cyklopentadienu. Stereoselektywność tej reakcji wyrażona stosunkiem *endo/egzo* w obecności katalizatora jest mniejsza (3,2) niż bez katalizatora (5,2). Oznacza to, że dodanie katalizatora zwiększa tworzenie się produktu z grupą formylową w położeniu *endo*. Może również świadczyć o oddziaływaniu katalizatora z grupą formylową metakroleiny. W reakcji aldehydu krotonowego, w obecności triflanu itru już po godzinie powstaje produkt z wydajnością 90%. Prawie dwukrotnie wzrasta stereoselektywność izomeru *endo* w porównaniu do reakcji bez katalizatora.

Najszybciej zachodzą reakcje ketonu metylowo-winyłowego i etylowo-winyłowego. Wydajność pochodnych norbornenu już po 15 min przekracza 90%. Obserwuje się również prawie dwukrotny wzrost stereoselektywności *endo/egzo* dla ketonu metylowo-winyłowego oraz trzykrotny dla ketonu etylowo-winyłowego w porównaniu z reakcją bez katalizatora. Podobnie wysoka szybkość reakcji ma miejsce w reakcji CP z 4-heksen-3-onem. Całkowite przereagowanie dienofila następuje po 30 min, z ponad 5,5-krotnym stosunkiem izomerów *endo/egzo*. Dla pozostałych ketonów (5-metylo-3-heksen-2-on, 4-metylo-3-penten-2-on), po dodaniu katalizatora, stwierdzono powstanie produktów cykloaddycji ze znacznie niższą wydajnością niż w przypadku pozostałych ketonów, przy stereoselektywności *endo/egzo* około 6.

11.2. Reakcje Dielsa-Aldera pomiędzy CP i maleinianu dimetylu w środowisku $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ w obecności kwasów Lewisa

Określono aktywność różnych katalizatorów, z grupy chlorków, trifluorometanosulfonianów i bis(trifluorometylosulfonyl)imidków metali: K, Na, Li, Ca,

Mg, Sc, Y, La, Nd, Ce, Yb, Zn, Sn, Al, Bi, In, Cu, Ag. Reakcją modelową była cycloaddycja cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w środowisku cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Ciecz ta ma wysoką stabilność termiczną, niską lepkość, odznacza się słabszą koordynacją anionu NTf_2^- . Doniesienia literaturowe [113] mówią o wysokiej aktywności kwasów Lewisa w cieczach jonowych z anionem NTf_2^- . Reakcje prowadzono według tej samej metodyki (p. 7.2), przy czym czas reakcji wynosił 4 godz. lub skracano go do momentu uzyskania wydajności *endo, egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu powyżej 90%. Katalizator stosowano w ilości 1% mol w stosunku do maleinianu dimetylu. Wyniki przedstawiono w tabeli 18. Większość katalizatorów przyspieszała reakcję cyklopentadienu z maleinianem dimetylu i pozwalała uzyskać wysoką wydajność pochodnych norbornenu po krótszym czasie reakcji. Odnotowano także także wzrost stereoselektywności produktu *endo*, w porównaniu ze stereoselektywnością w samej cieczy jonowej $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Wzrost stereoselektywności zależał zarówno od rodzaju metalu jak i anionu w soli. Nie zawsze jednak wzrost selektywności następował jednocześnie ze wzrostem wydajności. W przypadku katalizatorów: $\text{Al}(\text{OTf})_3$, CeOTf , $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, $\text{In}(\text{OTf})_3$, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Sn}(\text{OTf})_2$, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ oraz CuCl_2 , InCl_3 zauważono znaczące przyspieszenie ubocznej reakcji oligomeryzacji cyklopentadienu. 1% mol dowolnego z tej grupy katalizatora względem dienofila w momencie dodania cyklopentadienu powodował natychmiastowe zmętnienie mieszaniny reakcyjnej. Polimeryzacji towarzyszyło wydzielanie się ciepła a następnie ciemnienie i zestalenie produktu. Pewność co do przebiegu oligo- i polimeryzacji cyklopentadienu uzyskano prowadząc te reakcje testowe bez udziału dienofila. Dimery i trimery cyklopentadienu powstają również bez udziału katalizatorów, ich szybkość jest jednak znacznie niższa. O łatwości dimeryzacji cyklopentadienu świadczy również fakt, że w handlu występuje on w postaci dicyklopentadienu.

Największą aktywność katalityczną w pożądanej reakcji cycloaddycji wykazywały triflany: itru, iterbu, skandu, lantanu a także neodymu. W ich obecności konwersja maleinianu dimetylu przekraczała 90% po czasie 30 minut. W obecności katalizatorów chlorkowych tylko dla itru i iterbu otrzymano podobne konwersje, chlorek skandu i lantanu okazał się mniej aktywny (odpowiednio 83% i 48% po 4 godz.).

Tabela 18. Wpływ katalizatora na wydajność i selektywność *endo/egzo* w reakcji pomiędzy CP i maleinianem dimetylu

Lp.	Katalizator	Wydajność (konwersja dienofila) [%]							Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
		0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	24 [h]	
1	Yb(OTf) ₃	92	99						9,5
2	Nd(OTf) ₃	92	99						10,2
3	La(OTf) ₃ ·xH ₂ O	92	99						7,4
4	Yb(NTf ₂) ₃	92	97						13,0
5	YbCl ₃	87	96						9,8
6	La(OTf) ₃	89	95						5,5
7	Yb(OTf) ₃ ·xH ₂ O	90	94						9,3
8	Y(OTf) ₃	85	90						9,8
9	YCl ₃	80	86	96					8,6
10	Ca(OTf) ₂	65	82	93					5,5
11	MgCl ₂	61	77	91					11,1
12	Mg(OTf) ₂	49	75	90					5,3
13	Zn(OTf) ₂	49	64	76	79	89	90		7,5
14	ScCl ₃	48	59	70	78	83	87		11,2
15	LiOTf	40	54	74	86	91	95		5,5
16	LiNTf ₂	34	53	73	85	90	94		6,5
17	ZnCl ₂	20	28	43	52	61	68	92	6,7
18	NaOTf	10	16	26	40	52	60	90	4,1
19	LaCl ₃	11	14	25	36	48	59	89	3,7
20	KOTf	6	13	20	34	44	58	90	4,2
21	AgOTf	9	12	20	34	43	50	88	3,8
22	bez kat.	3	5	12	23	33	41	90	3,1

Stężenie CP 6 mol/dm³, MalDi 4 mol/dm³, temperatura 25°C, IL - Pyrri₄NTf₂

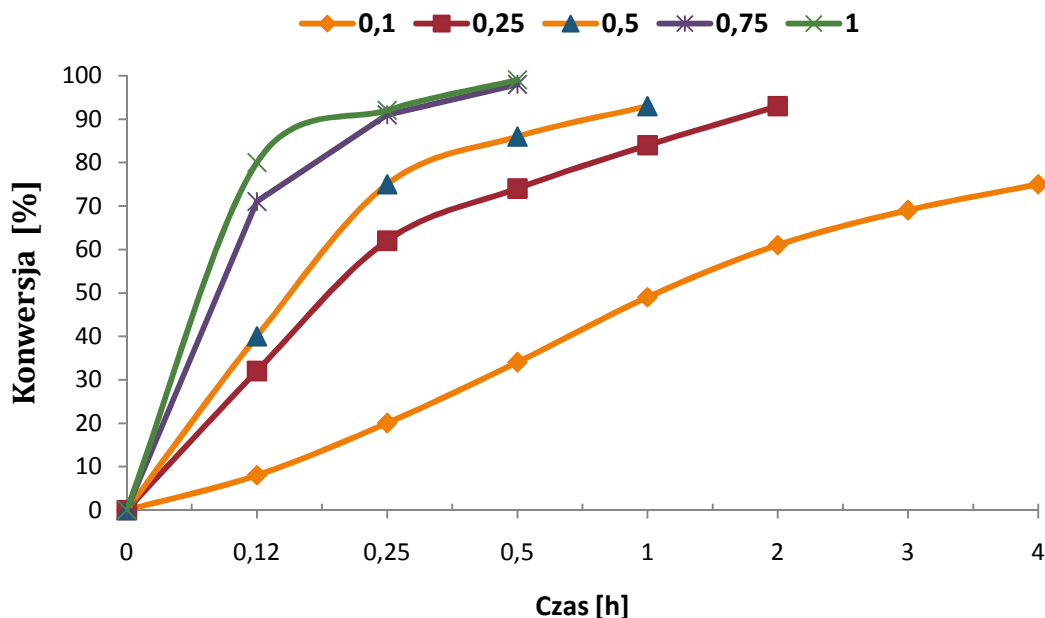
W obecności soli – Ca(OTf)₃ i Mg(OTf)₂, MgCl₂ otrzymano podobne wydajności 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu po czasie 1 godz. Mniej aktywne okazały się sole cynku, cyny, litu, gdyż wydajność rzędu 90% uzyskano po czasie 4 godzin. Triflany srebra, potasu, sodu oraz chlorek lantanu i cynku nieznacznie zwiększały szybkość reakcji i konwersję dienofila w porównaniu z reakcją bez katalizatora. Największy wzrost

stereoselektywności *endo/egzo* (ponad 4-krotny) zaobserwowano w obecności bis(trifluorometylosulfonylo)imidku iterbu, mniejszy (ponad 3,5-krotny) dla chlorku skandu i magnezu. Dla pozostałych najbardziej aktywnych katalizatorów stereoselektywność wyrażona stosunkiem izomeru *endo/egzo* wynosiła około 10. Porównując najbardziej aktywny kation katalizatorów – iterb w połączeniu z różnymi anionami można zauważyć najwyższą stereoselektywność dla anionu bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowego. Iterb w połączeniu z anionem trifluorometanosulfonianowym wykazuje nieco niższą stereoselektywność *endo/egzo* przy identycznej maksymalnej konwersji maleinianu dimetylu po czasie 0,5 godz. tj. czasie uzyskania najwyższej wydajności produktu.

11.2.1. Wpływ stężenia katalizatora i stężeń reagentów na reakcję CP z maleinianem dimetylu

Wpływ stężenia katalizatora – $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$ na cykloaddycję CP z maleinianem dimetylu badano przy stężeniach 0,1; 0,25; 0,5; 1,0% mol względem maleinianu dimetylu (Tabela 19). Stężenia reagentów i parametry procesu pozostawiono bez zmian. Obniżanie stężenia katalizatora zmniejszało konwersję maleinianu dimetylu. Znaczących różnic konwersji nie stwierdzono przy stężeniu $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$ 0,5 i 1,0% mol, a prawie identyczny przebieg przy tych stężeniach miał miejsce po czasie 30 min. Obniżenie stężenia katalizatora do 0,1% mol spowodowało największy spadek konwersji maleinianu (51% po 30 min). Stosunkowo nieznacznie obniżyła się stereoselektywność z 13,0 do 9,3. Spośród badanych triflanów najmniejszy spadek wydajności reakcji zaobserwowano dla triflanu neodymu. Obniżenie jego stężenia do 0,25% mol pozwalało jednak uzyskiwać wysoką konwersję maleinianu (95%) po czasie 2 godz. Dla stężenia 0,5 i 1,0% mol uzyskiwano ją już po 30 min. Zmniejszenie stężenia triflanu neodymu do 0,5 %mol spowodowało jednak obniżenie stereoselektywności z 10,2 do 7,7. Najmniejsze różnice stereoselektywności spowodowane zmianą stężenia katalizatorów otrzymano dla hydratu triflanu lantanu. Dla pozostałych triflanów (Yb, Y) obniżanie stężenia katalizatora zwiększało stosunek izomeru *endo* do *egzo*. Dla triflanu itru otrzymano wyższy stosunek izomeru *endo* do *egzo*.

przy najniższym stężeniu katalizatora (0,1% mol). Może to być spowodowane tym, że reakcja zachodzi z mniejszą z mniejszą szybkością, co prowadzi do wyższej stereoselektywności. Korzystnym stężeniem katalizatora $Y(OTf)_3$ ze względu na wysoką stereoselektywność jest 0,5% mol. Dla triflanu iterbu - $Yb(OTf)_3$ zbadano dodatkowo przebieg reakcji przy stężeniu katalizatora 0,75% mol (Rys. 37 oraz 38). W tym wypadku również znaczące zmiany konwersji zaobserwowano dopiero przy stężeniu 0,1% mol. Obniżenie stężenia z 1% mol do 0,75% mol prowadzi do tej samej wydajności po 30 min prowadzenia reakcji. Zbadano również wpływ stężenia reagentów w cieczy $Pyrr_{1.4}NTf_2$, przy zachowaniu stosunku molowego CP/MalDi = 1,5:1 (Tabela 20), na konwersję maleinianu i stereoselektywność. Stężenie katalizatora $La(OTf)_3 \cdot H_2O$ we wszystkich doświadczeniach wynosiło 1% mol względem maleinianu dimetylu. Od stężenia maleinianu 2 mol/dm³ i powyżej uzyskiwano najwyższe jego konwersje i praktycznie stałą stereoselektywność *endo/egzo*.

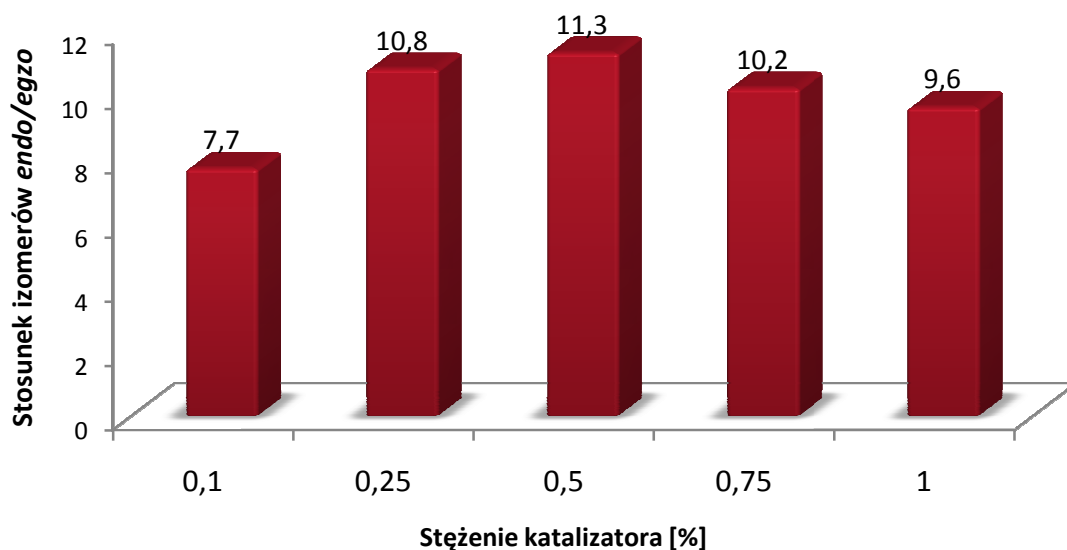


Rys. 37. Wpływ stężenia triflanu iterbu na wydajność reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w cieczy $Pyrr_{1.4}NTf_2$

Tabela 19. Wpływ stężenia katalizatora na wydajność i selektywność *endo/egzo* reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu

Lp.	Katalizator	Stężenie katalizatora	Wydajność (konwersja maleinianu dimetylu) [%]						Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
			0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	
1	Yb(OTf) ₃ ·H ₂ O	0,1%	26	40	53	66	75	80	8,3
2		0,25%	51	67	78	88	93		11,2
3		0,5%	65	81	94				11,5
4		1%	90	94					9,3
5	La(OTf) ₃ ·H ₂ O	0,1%	30	43	54	69	78	85	6,4
6		0,25%	40	60	77	86	91		7,3
7		0,5%	64	80	92				7,3
8		1%	92	99					7,4
9	YbCl ₃	0,1%	8	15	22	31	45	48	4,2
10		0,25%	14	20	26	41	51	56	4,3
11		0,5%	15	22	29	42	53	58	4,5
12		1%	87	96					9,8
13	Y(OTf) ₃	0,1%	31	44	57	71	77	79	10,4
14		0,25%	67	79	86	91			11,1
15		0,5%	78	88	92				11,3
16		1%	85	90					9,9
17	La(OTf) ₃	0,1%	21	35	49	58	66	72	4,3
18		0,25%	37	56	71	85	92		7,0
19		0,5%	65	82	94				6,5
20		1%	89	95					5,5
21	Nd(OTf) ₃	0,1%	34	56	75	89	95		6,8
22		0,25%	49	71	86	95			7,6
23		0,5%	86	95					7,7
24		1%	92	99					10,2
25	Yb(NTf ₂) ₃	0,1%	34	51	64	77	85	87	9,3
26		0,25%	68	81	90				12,0
27		0,5%	81	93					12,5
28		1%	92	97					13,0

Stężenie CP 6 mol/dm³, MalDi 4 mol/dm³, temperatura 25°C, IL - Pyr₁₁NTf₂



Rys. 38. Wpływ stężenia triflanu iterbu na stereoizomerię *endo/egzo* w reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$

Tabela 20. Wpływ stężenia reagentów na wydajność i stereoselektywność *endo/egzo* reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu

Lp.	Stężenie reagentów [mol/dm ³]		Wydajność (konwersja maleinianu dimetylu) [%]			Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
	CP	MalDi	0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	
1	1,5	1	63	79	90	6
2	3	2	86	97		7,8
3	6	4	92	99		7,4
4	12	8	92	99		7,5

Stężenie $\text{La}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1 %mol względem MalDi, temperatura 25 °C, IL - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$

11.2.2. Wpływ anionu pirolidyniowej cieczy jonowej: $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{OTf}]^-$, $[\text{DCI}]^-$, $[\text{FAP}]^-$ na reakcję CP z maleinianem dimetylu obecności wybranych katalizatorów

Rozpatrzono wpływ anionu cieczy jonowej: $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{OTf}]^-$, $[\text{DCI}]^-$, $[\text{FAP}]^-$ na wydajność i stereoselektywność 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu w reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w obecności katalizatorów chlorkowych: Yb, Sc, Y. Katalizator stosowano w ilości 1% mol względem dienofila, zachowując dotychczasowy sposób postępowania. Wyniki zestawiono w tabeli 21.

Chlorek skandu w zadowalający sposób zwiększa konwersję maleinianu dimetylu w reakcji z cyklopentadieniem w obecności: bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego (Pyrr_{1.4}NTf₂) oraz tris(pentafluoroetylo)-trifluorofosforanu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego (Pyrr_{1.4}FAP). W obecności obydwu cieczy uzyskano produkt z wydajnością rzędu 90% po 4 godz. W obydwu cieczach stosunek izomeru *endo* do *egzo* wynosił powyżej 11. W trifluorometanosulfonianie 1-butylo-1-metylopirolidyniowym (Pyrr_{1.4}OTf) po 4 godz. uzyskano wydajność 69% i stereoselektywność *endo/egzo* 8,9. W cieczy z anionem dicyjanoimidkowym (Pyrr_{1.4}DCI) katalizator – ScCl₃ okazał się mało aktywny. Również chlorek itru oraz iterbu we współdziałaniu z dicyjanoimidkiem 1-butylo-1-metylopirolidyniowym (Pyrr_{1.4}DCI) nie wyróżniał się aktywnością. W ich obecności dopiero po 24 godz. uzyskano wydajności rzędu 80%, przy podobnej stereoselektywności *endo/egzo*. W obecności chlorku itru w bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowym (Pyrr_{1.4}NTf₂) już po godzinie uzyskano prawie całkowite przereagowanie maleinianu ze stereoselektywnością *endo/egzo* 8,6. W Pyrr_{1.4}OTf wymagało to 4 godz. i konwersja dienofila był niższa 85%. Stosunek izomeru *endo* do *egzo* był wysoki 11,8. Układ (Pyrr_{1.4}FAP/YCl₃) również okazał się mniej dogodnym środowiskiem reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu. Najkorzystniej przebiegała reakcja w układzie: Pyrr_{1.4}NTf₂/YbCl₃. W jego obecności już po 30 minutach uzyskano prawie całkowite przereagowanie maleinianu dimetylu oraz stereoselektywność *endo/egzo* 9,8. Nie następowało przy tym tworzenie się nieużytecznego polimeru. Układ Pyrr_{1.4}FAP/YbCl₃ wymagał 2 godz. do uzyskania wysokiej konwersji dienofila – 93% ale pozwalał uzyskać najwyższą stereoselektywność *endo/egzo* 15,2

Tabela 21. Wpływ anionu cieczy pirolidyniowej na wydajność i stereoselektywność *endo/egzo* w reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu w obecności wybranych katalizatorów chlorkowych

Lp.	Katalizator	Ciecz jonowa	Wydajność (konwersja maleinianu dimetylu) [%]							Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
			0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	24 [h]	
1	ScCl ₃	Pyrr _{1.4} NTf ₂	48	59	70	78	83	87		11,2
2		Pyrr _{1.4} OTf	12	19	32	52	61	69		8,9
3		Pyrr _{1.4} DCI	6	10	15	25	37	46	88	4,3
4		Pyrr _{1.4} FAP	41	56	67	76	81	88		11,7
5	YCl ₃	Pyrr _{1.4} NTf ₂	80	86	96					8,6
6		Pyrr _{1.4} OTf	23	34	52	72	80	85		11,8
7		Pyrr _{1.4} DCI	2	5	16	24	36	47	83	4,1
8		Pyrr _{1.4} FAP	13	24	35	47	54	60		5,9
9	YbCl ₃	Pyrr _{1.4} NTf ₂	87	96						9,8
10		Pyrr _{1.4} OTf	15	35	48	59	67	73		3,4
11		Pyrr _{1.4} DCI	4	8	11	25	34	41	78	4,2
12		Pyrr _{1.4} FAP	63	76	88	93				15,2

Zmiana układu pirolidyniowa ciecz jonowa - katalizator chlorkowy w reakcji CP z maleinianem dimetylu w szerokim zakresie zmian parametrów (temp. 25°C , czas 0,5 - 24 godz., stężenia CP - 6 mol/dm³, MalDi - 4 mol/dm³) - pozwala otrzymać 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen z wysoką wydajnością i określonym stosunkiem *endo/egzo*.

11.3. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora na reakcję cyklopentadienu z akrylanami metylu, etylu, butylu, 2-hydroksypropylu w pirolidyniowych cieczach jonowych

11.3.1. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora na reakcję cyklopentadienu z akrylanem metylu w Pyrr_{1.4}NTf₂ oraz Pyrr_{1.4}OTf

W reakcji CP z akrylanem metylu (AkrMe), jako modelowym dienofilem (Schemat 2), zastosowano ciecze jonowe: Pyrr_{1.4}NTf₂ oraz Pyrr_{1.4}OTf. Podobnie jak w reakcji CP z maleinianem dimetylu jako katalizatorów użyto kwasów Lewisa w postaci chlorków, trifluorometanosulfonianów i bis(trifluorometylosulfonylo)imidków metali grup: 1, 2, 3, 11, 12, 13, 14 i 15 układu okresowego. Każdy z katalizatorów użyto w ilości 1 i 3% mol względem akrylanu metylu. Stężenie katalizatora w cieczy jonowej wynosiło 0,04

mol/dm³ lub 0,12 mol/dm³. Stężenie akrylanu metylu w cieczy jonowej ustalono na 4 mol/dm³ a cyklopentadienu 6 mol/dm³. Reakcje prowadzono w temperaturze 25°C. Uzyskane wydajności oraz stereoselektywności reakcji przedstawiono w tabelach 22 oraz 23. Nie wszystkie związki metali powodowały wzrost szybkości reakcji i/lub wzrost stereoselektywności w kierunku izomeru *endo*. Aktywność zależała od rodzaju metalu, jego soli oraz zastosowanego stężenia. Nie zawsze wzrost stereoselektywności następował ze wzrostem wydajności.

Spośród zbadanych katalizatorów z grupy triflanów (Tabela 22), zastosowanych w ilości 1% mol względem akrylanu metylu i w obecności cieczy z anionem NTf₂⁻ największy wzrost wydajności uzyskano dla trifluorometanosulfonianów: lantanu La(OTf)₃, magnezu Mg(OTf)₂, wapnia Ca(OTf)₂ i neodymu Nd(OTf)₃. W cieczy Pyr₁₄OTf wystąpiło to dla: trifluorometanosulfonianów skandiu Sc(OTf)₃ i iterbu Yb(OTf)₃, oraz hydratu trifluorometanosulfonianu lantanu La(OTf)₃ · H₂O. Największe stereoselektywności *endo/egzo* wyższe niż bez katalizatora, w cieczy Pyr₁₄NTf₂ osiągnięto w obecności katalizatorów: Sc(OTf)₃ – 13,3 i Y(OTf)₃ – 10,2 oraz odpowiednio 9,8 i 5,8 w cieczy Pyr₁₄OTf. Jednak w cieczy Pyr₁₄NTf₂ we współdziałaniu z Y(OTf)₃ już po około 30 min zachodziła w konkurencyjna oligomeryzacja cyklopentadienu. W obecności katalizatorów: Cu(OTf)₂, Al(OTf)₃, Bi(OTf)₃, Ce(OTf)₃, In(OTf)₃, Sn(OTf)₂, w cieczy Pyr₁₄NTf₂ dominowała polimeryzacja i nie powstawały pochodne norbornenu. Podobny efekt miał miejsce w obecności cieczy Pyr₁₄OTf i katalizatorów: Cu(OTf)₂, Sn(OTf)₂, Bi(OTf)₃. Po dodaniu cyklopentadienu następowało natychmiastowe zmętnienie mieszaniny reakcyjnej, a następnie jej ciemnienie aż do zestalenia się w postaci ciemnego osadu. Reakcji towarzyszyło wydzielanie się ciepła.

Zwiększenie stężenia katalizatora do 3% mol względem dienofila w badanych przypadkach trifluorometanosulfonianów skandiu, itru, neodymu, w obydwu cieczach: Pyr₁₄NTf₂ oraz Pyr₁₄OTf skutkowało podwyższeniem stereoselektywności. Katalizatory: Y(OTf)₃, Sc(OTf)₃ prowadziły do znacznie niższych wydajności niż pozostałe, z uwagi na częściową oligomeryzację cyklopentadienu, a po dłuższym czasie nie otrzymywano pożądanego produktu z powodu polimeryzacji. Trifluorometanosulfonian

skandu okazał się najlepszym katalizatorem w obecności cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$. Po 2 godz. wydajność 3-metoksykarbonylo-5-norbornenu wynosiła 90% a stosunek *endo/egzo* = 10,0. Katalizatory: $\text{Nd}(\text{OTf})_3$, $\text{La}(\text{OTf})_3$, przy wyższym stężeniu 3% mol, nieznacznie zwiększały szybkość reakcji, wydajność i/lub stereoselektywność izomeru *endo* w porównaniu do uzyskiwanych przy stężeniu 1% mol. Zwiększenie stężenia $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ z 1% do 3% mol względem akrylanu metylu nie spowodowało żadnych zmian szybkości i stereoselektywności reakcji.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że najbardziej aktywnymi katalizatorami w reakcji cyklopentadienu z akrylanem metylu są sole metali trzeciej grupy układu okresowego: Sc, Y, La, Nd i Yb. Triflany ($[\text{OTf}]^-$): cynku, magnezu, wapnia oraz litu okazały się mniej aktywne. Sole triflanowe srebra, potasu, sodu oraz sole iterbu i lantanu w postaci hydratów triflanów praktycznie nie wpływały na wydajność produktu – 2-metoksykarbonylo-5-norbornenu. Bis(trifluorometylosulfonyl)imidki litu i iterbu również okazały się nieaktywne, a zwiększenie stężenia bis(trifluorometylosulfonyl)-imidku iterbu (3% mol) spowodowało nieznaczny wzrost stereoselektywności i znaczący wydajności (81% po 4 h).

Spośród zbadanych katalizatorów z anionem chlorkowym (Tabela 23), (1% mol względem akrylanu metylu) największy wzrost wydajności uzyskano w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ dla: chlorków iterbu, cynku i miedzi, a w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ dla: itru i iterbu. Największy wzrost stereoselektywności *endo/egzo* w porównaniu do stereoselektywności bez katalizatora osiągnięto w obecności chlorków: iterbu i skandu w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Doświadczenia po zwiększeniu ilości katalizatora do 3% mol względem dienofila pokazały największą aktywność, chlorków: itru, iterbu i skandu w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$.

Tabela 22. Wydajności i stereoselektywności reakcji CP z AkrMe w cieczach jonowych: Pyrri.4NTf₂, Pyrri.4OTf, i w obecności wybranych kwasów Lewisa

Lp.	Katalizator	Pyrri.4NTf2						Pyrri.4OTf					
		Wydajność (konwersja AkrMe) [%]					Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>	Wydajność (konwersja AkrMe) [%]					Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
		0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]		0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4h	
1	bez kat.	15	27	45	57	63	4,2	17	34	48	53	67	4,4
2	Y(OTf)3	44	polimeryzacja				10,2	30	39	53	58	67	5,8
3	Y(OTf)3*	68	74	polimeryzacja			14,4	67	68	69	polimeryzacja		8,5
4	Yb(OTf)3	19	24	46	59	61	6,1	15	28	60	72	74	5,2
5	Yb(OTf)3*	63	69	73	88	90	10,1	71	72	polimeryzacja			8,0
6	Sc(OTf)3	27	28	31	polimeryzacja		13,3	30	48	72	79	81	9,8
7	Sc(OTf)3*	52	54	polimeryzacja			15,7	66	79	91			10,0
8	Zn(OTf)2	5	21	34	39	54	5,7	10	24	53	56	67	4,5
9	Ca(OTf)2	16	27	54	60	71	4,6	13	39	43	54	69	4,4
10	La(OTf)3	17	39	50	51	80	6,4	21	36	53	55	68	4,2
11	La(OTf)3*	34	49	63	76	82	6,6						
12	Mg(OTf)2	13	28	52	61	71	4,8	14	24	51	62	66	4,3

13	Mg(OTf) ₂ *	19	37	52	67	72	4,6						
14	KOTf	11	27	44	50	61	4,2	9	15	53	70	74	4,4
15	AgOTf	10	20	40	56	64	4,3	12	33	43	63	67	4,4
16	NaOTf	4	22	47	61	66	4,3	11	21	36	59	64	4,5
17	LiOTf	15	26	51	61	72	4,3	10	34	51	64	72	4,2
18	Nd(OTf) ₃	18	39	56	64	71	6,2	15	34	53	63	69	4,6
19	Nd(OTf) ₃ *	47	71	84	90	92	8						
20	La(OTf) ₃ · H ₂ O	5	28	42	57	62	5,2	7	28	54	67	74	4,5
21	Yb(OTf) ₃ · H ₂ O	9	24	34	43	48	5,2	19	42	54	57	64	4,7
22	Yb(OTf) ₃ · H ₂ O*	14	37	51	58	71	6,3						
23	Li(NTf) ₂	17	32	47	56	64	4,5	9	21	28	47	61	4,5
24	Yb(NTf ₂) ₃	23	41	45	53	54	4,9	19	29	50	56	60	4,7
25	Yb(NTf ₂) ₃ *	33	38	62	77	81	5						
26	In(OTf) ₃	Polimeryzacja cyklopentadienu						27	32	35	38	40	5
27	Sn(OTf) ₂							8	polimeryzacja				4,2
28	Cu(OTf) ₂							12	20	22	polimeryzacja		4,8
29	Al(OTf) ₃							28	30	51	56	59	4,2
30	Bi(OTf) ₃							polimeryzacja				4	
31	Ce(OTf) ₃							16	19	22	23	25	4,3

Stężenie: CP=6mol/dm³, AkrMe=4 mol/dm³, katalizator 1% mol względem akrylanu metylu, *- stężenie katalizatora 3% mol względem akrylanu metylu

Tabela 23. Wydajności (konwersja) i stereoselektywności reakcji CP z AkrMe w cieczach jonowych Pyrri₄NTf₂ i Pyrri₄OTf w obecności chlorków metali jako katalizatorów

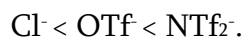
Lp.	Katalizator	Pyrri ₄ NTf ₂						Pyrri ₄ OTf					
		Wydajność (konwersja AkrMe) [%]					Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>	Wydajność (konwersja AkrMe) [%]					Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
		0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4h		0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	
1	YCl ₃	14	19	48	54	62	4,7	19	40	42	63	66	4,9
2	YCl ₃ *	65	81	99			10,0	48	61	68	72	84	6,4
3	YbCl ₃	42	56	73	80	82	7,2	18	36	42	59	67	5,2
4	YbCl ₃ *	79	96				10,3	27	41	60	74	79	6,9
5	MgCl ₂	16	31	43	58	64	4,2	8	19	55	66	72	4,4
6	InCl ₃	32	45	52	56	67	4,3	9	25	48	55	58	4,4
7	LaCl ₃	20	23	48	50	53	3,0	19	38	52	69	78	4,1
8	CuCl ₂	7	23	46	60	71	4,0	6	13	19	35	44	4,6
9	ZnCl ₂	12	32	58	60	73	4,5	12	14	33	44	57	4,6
10	ZnCl ₂ *	47	55	64	66	68	6,9						
11	ScCl ₃ *	96 ^a					10,3	84	87	93			6,1

*- stężenie katalizatora 3% mol względem akrylanu metylu, CP=6mol/dm³, AkrMe=4 mol/dm³^a- wydajność po 15 min

W obecności chlorku skandu w cieczy Pyrri₄NTf₂ już po 15 minutach osiągnięto wydajność 96%. Dla chlorku iterbu taką samą wydajność uzyskano po czasie 60 min, a dla chlorku itru po 120 min. W obecności każdego z wymienionych chlorków stereoselektywność *endo:egzo* wynosiła powyżej 10. Najwyższą aktywność wykazywały chlorki iterbu i skandu we współdziałaniu z cieczą Pyrri₄NTf₂. Uwidaczniał się również znaczący wpływ podwyższenia stężenia tych katalizatorów od 1 do 3% mol względem dienofila. Mniej aktywne okazały się chlorki cynku, miedzi, indu, magnezu. Lantan zwiększał stereoselektywność do izomeru *egzo* i uzyskiwano niskie konwersje AkrMe, zwłaszcza w cieczy Pyrri₄NTf₂.

Reakcje te nawet w obecności najaktywniejszych chlorków (Y, Yb, Sc) przebiegają mniej gwałtownie niż z trifluorometanosulfonianami i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkami tych metali. W obecności chlorków w reakcji CP z AkrMe uzyskuje się porównywalne a często wyższe wydajności 3-metoksykarbonylo-5-norbornenu. Obecność triflanów i triflimidków powoduje tak dużą reaktywność cyklopentadienu, że reaguje on sam ze sobą i powstają stałe produkty polimeryzacji. Obecność tych

katalizatorów przyspiesza cykloaddycję (CP + AkrMe) ale także konkurencyjną polimeryzację CP. Może mieć tu znaczenie wielkość anionu katalizatora, która rośnie w następującej kolejności:



11.3.2. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora na reakcję cyklopentadienu z akrylanem metylu oraz 2-hydroksypropylu w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$

Reakcje cyklopentadienu z akrylanem etylu i 2-hydroksypropylu prowadzono również w cieczach $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ oraz w obecności tych samych katalizatorów. Zachowano poprzednio opisaną metodykę postępowania i analizy wyników. Wyniki przedstawiono w tabeli 24 (reakcja CP z AkrEt) oraz w tabeli 25 (reakcja CP z AkrHP).

W reakcji cyklopentadienu z akrylanem etylu, zarówno w cieczy jonowej $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ największą aktywność wykazywały katalizatory: ScCl_3 , YbCl_3 , YCl_3 . Obserwowano zarówno zwiększenie szybkości reakcji, wydajności pochodnej norbornenu i stereoselektywności w kierunku izomeru *endo*. Występuje tu daleko idące podobieństwo do reakcji CP z AkrMe. W cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ w obecności chlorku skandu w ilości 3% mol względem dienofila, już po 30 min uzyskano prawie ilościowo 2-etoksykarbonylo-5-norbornen (wydajność 92%), z chlorkiem iterbu po 60 min (93%) a chlorkiem itru po 120 min (94%). W cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ reakcja w obecności 3% mol chlorku itru przebiegała nieznacznie wolniej oraz z niższą stereoselektywnością niż z 1 % mol tego katalizatora i w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Reakcje w obecności trifluorometanosulfonianów itru, iterbu i skandu po 15 min dawały podobne wydajności jak odpowiednie chlorki tych metali. Obserwowano jednak znaczące zmniejszenie szybkości wzrostu wydajności w czasie ze względu na konkurencyjną reakcję polimeryzacji cyklopentadienu. Ponownie jest tu analogia do reakcji CP z AkrMe i w obecności $\text{Y}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ i $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. Po upływie 2-3 godzin nie stwierdzano znaczącej zmiany wydajności. Stereoselektywność *endo/egzo*, w obecności każdego z tych katalizatorów jest znacznie wyższa niż bez katalizatora i w większości wypadków następuje po krótszym czasie reakcji. Najwyższe stereoselektywności uzyskano w

obecności katalizatorów $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ i $\text{Y}(\text{OTf})_3$. Z porównania wydajności i stereoselektywności reakcji cyklopentadienu z akrylanem etylu w cieczach jonowych $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ można zauważyć znacznie wyższą wydajność oraz stereoselektywność w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Najwyższe wydajności i szybkości reakcji uzyskano w obecności ScCl_3 (70% po 15 min prowadzenia reakcji) i YbCl_3 (65% po 15 min prowadzenia reakcji). Podobnie jak w reakcjach z akrylanem metylu, najwyższa stereoselektywność wystąpiła w obecności trifluorometanosulfonianu itru i skandu.

Tabela 24. Wydajności i stereoselektywności reakcji CP z AkEt w cieczach $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ i w obecności katalizatorów – kwasów Lewisa

Lp.	Katalizator	Stężenie kat. [% mol]	Ciecz jonowa	Wydajność (konwersja AkEt) [%]						Stosunek izomerów endo/egzo
				0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	
1	bez katalizatora	---	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	2	13	40	59	70	73	4,3
2		---	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	7	14	28	36	44	57	4,5
3	$\text{Y}(\text{OTf})_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	11	20	37	42	59	64	8,3
4		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	48	70	83	86	89	91	12,8
5		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	22	35	57	72	76	82	8,2
6	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	15	30	39	41	51	53	6,7
7		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	63	76	79	80	82	83	10,5
8		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	42	48	56	65	74	80	6,0
9	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	36	39	41	polimeryzacja			13,2
10		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	60	66	69	70	polimeryzacja		12,6
11		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	57	62	80	91			12
12	YCl_3	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	26	45	67	76	81	87	6,6
13		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	44	57	87	95			10,2
14		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	43	51	57	69	74	78	5,4
15	YbCl_3	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	25	49	58	65	70	74	7,0
16		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	65	85	93				11,8
17		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	51	57	62	76	81	85	6,5
18	ScCl_3	3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	70	92					11,4
19		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	12	34	37	63	75	80	8,0
20	$\text{Nd}(\text{OTf})_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	3	10	20	26	48	52	6,0
21	$\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	14	16	18	37	47	52	5,8
22	$\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	4	7	11	13	polimeryzacja		6,8

Stężenia: CP=6mol/dm³, AkEt=4 mol/dm³

Zastosowanie 1% mol katalizatora: triflanu neodymu, hydrat triflanu iterbu, oraz imidek triflanu iterbu w obecności $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, nie powoduje żadnej zmiany wydajności (52%) i niewielką stereoselektywności. Nie spełnia swojej roli również $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$. Z porównania aktywności katalizatorów iterbowych o stężeniu 1% mol w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ wynika występowanie najwyższej wydajności (74%) i stereoselektywności (7,0) w obecności chlorku iterbu. W tabeli 25 przedstawiono wyniki wydajności reakcji CP z akrylanem 2-hydroksypropylu w funkcji czasu.

Tabela 25. Wydajności i stereoselektywności reakcji CP z AkrHP w cieczach $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$

Lp.	Katalizator	Stężenie kat. [% mol]	Ciecz jonowa	Wydajność (konwersja AkrEt) [%]					
				0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]
1	bez katalizatora	---	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	8	23	38	55	74	80
2		---	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	27	34	52	70	76	82
3	$\text{Y}(\text{OTf})_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	42	63	69	80	87	89
4		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	65	70	76	80	83	86
5		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	72	77	87	89	92	92
6	$\text{Yb}(\text{OTf})_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	41	54	63	75	87	90
7		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	60	68	76	83	87	90
8		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	57	60	71	80	91	91
9	$\text{Sc}(\text{OTf})_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	57	64	65	85	88	90
10		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	68	75	82	85	89	91
11		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	82	92				
12	YCl_3	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	25	37	51	72	81	87
13		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	67	79	88	94		
14		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	25	48	52	57	71	87
15	YbCl_3	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	40	61	72	79	90	91
16		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	78	86	93			
17		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	36	39	47	65	76	89
18	ScCl_3	3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	92					
19		3	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$	81	92				
20	$\text{Nd}(\text{OTf})_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	38	60	71	82	90	93
21	$\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	27	45	62	73	84	91
22	$\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$	1	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$	41	59	69	82	87	91

Stężenia: CP=6mol/dm³, AkrHP=4 mol/dm³, w reakcji powstaje wyłącznie izomer endo

W reakcjach cyklopentadienu i akrylanu 2-hydroksypropylu, katalizowanych chlorkami skandu, itru i iterbu uzyskano dużo wyższe wydajności w cieczy $\text{Pyrr}_{14}\text{NTf}_2$ niż w $\text{Pyrr}_{14}\text{OTf}$. Najwyższa wydajność – 92%, po krótkim czasie – 15 min wystąpiła w obecności 3% mol ScCl_3 . W obecności trifluorometanosulfonianu itru i skandu wystąpiła zamiana najkorzystniejszej cieczy. Wyższe wydajności uzyskano w cieczy $\text{Pyrr}_{14}\text{OTf}$ niż $\text{Pyrr}_{14}\text{NTf}_2$. Wydajności były najwyższe w tej serii i identyczne z uzyskanymi w obecności ScCl_3 (92%). Wymagało to jednak dłuższego czasu reakcji (30 min – $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, 3 godz. – $\text{Y}(\text{OTf})_3$). Najmniej aktywnymi katalizatorami w cieczy $\text{Pyrr}_{14}\text{OTf}$ okazały się: chlorek itru (71% po 3 godz.) i iterbu (76% po 3 godz.). Wyniki te dobrze korespondują z opisanymi cykloaddycjami CP z AkrMe i AkrEt . Najbardziej aktywnym katalizatorem zarówno w cieczy $\text{Pyrr}_{14}\text{NTf}_2$ jak i $\text{Pyrr}_{14}\text{OTf}$ okazał się ScCl_3 . Po 15 min prowadzenia reakcji przy 3% mol katalizatora, uzyskano wydajność 92%. Mniej aktywne były YbCl_3 – 93% po 1 godz. i YCl_3 – 94% po 2 godz., we wszystkich przypadkach w obecności cieczy $\text{Pyrr}_{14}\text{NTf}_2$. Trifluorometanosulfoniany Sc, Y i Yb (3% mol) po 30 min dawały nieco niższe wydajności (68-75%). Po dłuższym czasie (4 godz.) uzyskiwano jednak te same wydajności (90%). W przypadku akrylanu 2-hydroksypropylu tworzył się tylko jeden stereoizomer *endo*-2-(2-hydroksypropyloksy)karbonylo-5-norbornen. W obecności większości katalizatorów po czasie 2 godz. nie stwierdzono znaczącej zmiany wydajności tych reakcji. Użycie takich katalizatorów jak (1 %mol): triflan neodymu, hydrat triflanu iterbu oraz triflimidek iterbu w obecności $\text{Pyrr}_{14}\text{NTf}_2$, prowadzi do wysokiej wydajności pochodnej norbornenu po czasie 4 godz. (ponad 90%).

Z badań tych wynika, że w reakcji cyklopentadienu z akrylanem: metylu, etylu, 2-hydroksypropylu w cieczy jonowej $\text{Pyrr}_{14}\text{NTf}_2$ dla każdego z dienofili, najwyższą aktywność katalityczną wykazują chlorki: ScCl_3 , YbCl_3 , YCl_3 . W ich obecności reakcje zachodziły najszybciej, z wysoką stereoselektywnością izomeru *endo* i zmieniały się w zależności od dienofila i atomu metalu w katalizatorze. Przy zawartości katalizatora 3% mol względem dienofila wydajność pochodnych norbornenu w większości wypadków osiągała 95-99% po czasie 0,5-1,0 godz. W niektórych syntezach konieczne było wydłużenie czasu reakcji do 2 godz. W obecności trifluorometanosulfonianów: $\text{Sc}(\text{OTf})_3$,

$\text{Yb}(\text{OTf})_3$ i $\text{Y}(\text{OTf})_3$ i tej samej cieczy również wysokie wydajności (około 90%) uzyskiwano w reakcji z AkrHP , niższe (80-91% po 4 godz.) z AkrEt . Najwolniej w tej reakcji Dielsa-Aldera reagował akrylan metylu. W obecności $\text{Y}(\text{OTf})_3$ i $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ po odpowiednio 0,5 godz. i 1,0 godz. zachodziła konkurencyjna reakcja polimeryzacji cyklopentadienu. Powstawał ciemny, trudny do oddzielenia polimer. Najmniej aktywnym w tej grupie katalizatorem, zwłaszcza w reakcjach z udziałem AkrMe i AkrEt w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ okazał się $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$. Uzyskiwano niższe wydajności i stopniowo zachodziła oligomeryzacja.

11.3.3. Wpływ rodzaju i stężenia katalizatora na reakcję cyklopentadienu z akrylanem butylu w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{FAP}$

Porównano aktywność tych samych katalizatorów typu kwasów Lewisa w reakcjach CP z AkrBu w cieczach jonowych o różnej budowie anionu: bis(trifluorometylosulfonylo)imidku - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, trifluorometanosulfonianie - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ oraz tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanie - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{FAP}$. Katalizatory stosowano w ilościach: 1 lub 3% mol względem dienofila. W tabeli 26 przedstawiono zmiany wydajności 2-butoksykarbonylo-5-norbornenu w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ w obecności 1% mol katalizatora. Dla najaktywniejszych zbadano możliwość zwiększenia wydajności w wyniku podwyższenia stężenia katalizatora do 3% mol względem AkrBu w wymienionych cieczach jonowych (Tabela 27).

Tabela 26. Wydajności i stereoselektywności reakcji CP z AkrBu w cieczy jonowej Pyrr_{1.4}NTf₂

Lp.	Katalizator	Wydajność (konwersja AkrBu) [%]						Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
		0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	
1	bez kat.	5	11	15	26	38	48	5,2
2	YCl ₃	2	7	13	35	48	56	4,6
3	YbCl ₃	6	12	19	40	52	61	4,9
4	Nd(OTf) ₃	10	14	28	49	61	79	6,9
5	Yb(NTf ₂) ₃	4	17	23	41	54	65	6,5
6	Yb(OTf) ₃ · H ₂ O	10	18	21	33	46	53	4,2
7	Yb(OTf) ₃	8	24	30	34	45	67	6,3
8	Y(OTf) ₃	16	30	38	41	48	54	10,4
9	Sc(OTf) ₃	22	35	42	46	51	53	13,6

Stężenie CP=6mol/dm³, AkrBu=4 mol/dm³, katalizator 1% mol względem akrylanu butylu

Katalizator w ilości 1% mol prowadził do najwyższych wydajności w obecności triflanów iterbu (67%) oraz neodymu (79%) po 4 godz. Stosunek izomerów *endo/egzo* w obecności tych katalizatorów był wysoki, wyższy niż dla chlorków i bez katalizatora.

Podwyższenie stężenia katalizatorów chlorkowych do 3% mol skutkowało wyższą wydajnością w porównywalnych czasach reakcji w każdej cieczy jonowej: Pyrr_{1.4}NTf₂, Pyrr_{1.4}OTf oraz Pyrr_{1.4}FAP. Stereoselektywność reakcji w obecności każdego z katalizatorów była znacznie wyższa niż w reakcji prowadzonej bez katalizatora. Ponownie (analogicznie do AkrMe, AkrEt, AkrHP) najlepszymi katalizatorami okazały się: ScCl₃, YbCl₃, YCl₃. W obecności chlorku skandu i iterbu już po 15 min uzyskano całkowite przereagowanie AkrBu z CP, z chlorkiem itru po 30 min. W obecności trifluorometanosulfonianu skandu, itru, iterbu i cieczy Pyrr_{1.4}NTf₂ lub Pyrr_{1.4}OTf wydajność wzrastała w czasie do 2 godz. do około 80-85% a następnie wzrost był bardzo niewielki w czasie do 4 godz. Stereoselektywność reakcji w obecności każdego z katalizatorów była znacznie wyższa niż w reakcji prowadzonej bez katalizatora.

Tabela 27. Wydajności i stereoselektywności reakcji CP z AkrBu w cieczach jonowych: Pyr_{1.4}NTf₂, Pyr_{1.4}OTf, Pyr_{1.4}FAP

Lp.	Katalizator	Ciecz jonowa	Wydajność (konwersja AkrBu) [%]						Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
			0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	
1	bez kat.	Pyr _{1.4} OTf	9	18	47	73	80	83	4,5
2		Pyr _{1.4} NTf ₂	5	11	15	26	38	48	5,2
3		Pyr _{1.4} FAP	8	21	24	35	57	61	4,7
4	YCl ₃	Pyr _{1.4} OTf	63	70	74	77	82	86	7,2
5		Pyr _{1.4} NTf ₂	88	95					9,7
6		Pyr _{1.4} FAP	86	94					13,2
7	YbCl ₃	Pyr _{1.4} OTf	61	67	73	80	83	87	7,4
8		Pyr _{1.4} NTf ₂	96						9,0
9		Pyr _{1.4} FAP	89	91	92				10,1
10	ScCl ₃	Pyr _{1.4} OTf	82	88	91				9,6
11		Pyr _{1.4} NTf ₂	99						8,2
12		Pyr _{1.4} FAP	46	54	59	62	69	71	4,8
13	Y(OTf) ₃	Pyr _{1.4} OTf	51	65	68	78	84	86	8,6
14		Pyr _{1.4} NTf ₂	47	74	84	87	89	93	14,8
15		Pyr _{1.4} FAP	Polimeryzacja						
16	Yb(OTf) ₃	Pyr _{1.4} OTf	46	53	62	74	79	83	7,9
17		Pyr _{1.4} NTf ₂	60	74	78	80	81	82	11,1
18		Pyr _{1.4} FAP	Polimeryzacja						
19	Sc(OTf) ₃	Pyr _{1.4} OTf	61	72	82	87	92	93	9,2
20		Pyr _{1.4} NTf ₂	73	80	83	87	88	89	15,6
21		Pyr _{1.4} FAP	Polimeryzacja						

Stężenie katalizatora 3% mol względem akrylanu butylu

Największą stereoselektywność uzyskano dla katalizatora Sc(OTf)₃ – 15,6 i Y(OTf)₃ – 14,8 w obydwu wypadkach w obecności cieczy Pyr_{1.4}NTf₂. Prawie wszystkie reakcje zachodziły z wyższą wydajnością w cieczy z anionem NTf₂⁻ i z większą szybkością. Wyjątek stanowią reakcje prowadzone w obecności chlorku itru i iterbu w Pyr_{1.4}FAP. Nieprzydatna okazała się ciecz jonowa Pyr_{1.4}FAP w obecności triflanów Y, Yb, Sc. Niemal w momencie kontaktu reagentów (bez produktu cykloaddycji) zachodziła polimeryzacja cyklopentadienu.

11.3.4. Omówienie badań wpływu katalizatora na reakcję cyklopentadienu z akrylanami w pirolidyniowych cieczach jonowych

W reakcji cyklopentadienu i **akrylanu metylu** w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ najwyższe wydajności 2-metoksykarbonylo-5-norbornenu uzyskano w reakcjach katalizowanych chlorkiem skandu ScCl_3 , dla obydwu cieczy jonowych. Katalizatory itrowe wykazują większą aktywność w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Najniższe wydajności uzyskano w przypadku katalizatora YbCl_3 w środowisku cieczy pirolidyniowej z anionem $[\text{OTf}]^-$ a także katalizatora $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ we współdziałaniu z cieczą z anionem $[\text{NTf}_2]^-$. Stereoselektywności reakcji cyklopentadienu i akrylanu metylu w przypadku wszystkich katalizatorów są wyższe w reakcjach przeprowadzonych w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, niż w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$. Najwyższą stereoselektywność w kierunku izomeru *endo* uzyskano w reakcjach katalizowanych trifluorometanosulfonianami skandu i itru w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$.

Porównując wydajności i stereoselektywności reakcji cyklopentadienu i **akrylanu etylu** w cieczach jonowych $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ zauważono, że znacznie wyższe wydajności oraz stereoselektywności uzyskano w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Najwyższe wydajności wystąpiły w reakcjach katalizowanych ScCl_3 (70 % po 15 min prowadzenia reakcji) i YbCl_3 (65% po 15 min prowadzenia reakcji). Tak samo jak w reakcjach cyklopentadienu i akrylanu metylu, w reakcjach z akrylanem etylu, katalizowanych trifluorometanosulfonianami itru i skandu uzyskano najwyższy stosunek izomeru *endo*/*egzo*.

Dla reakcji cyklopentadienu i **akrylanu butylu**, przeprowadzonych w cieczach jonowych $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{FAP}$, prawie zawsze uzyskano wyższe wydajności w cieczy z anionem $[\text{NTf}_2]^-$. Stwierdzono, iż w obecności katalizatorów trifluorometanosulfonianowych skandu, itru i iterbu dominowała reakcja oligomeracji cyklopentadienu. Tak samo, jak w poprzednich reakcjach cyklopentadienu z estrami kwasu akrylowego, najbardziej aktywnymi katalizatorami okazały się ScCl_3 i YbCl_3 . Wysokie wydajności uzyskano także w reakcjach katalizowanych przez YCl_3 (86%) i YbCl_3 (85%) prowadzonych w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{FAP}$. Najwyższą stereoselektywność reakcji uzyskano w reakcjach katalizowanych trifluorometanosulfonianami skandu i itru w cieczy

jonowej $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Wysoką stereoselektywność w kierunku izomeru *endo* uzyskano także w reakcji katalizowanej YCl_3 , w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{FAP}$, natomiast najniższą w reakcji katalizowanej ScCl_3 , w tej samej cieczy.

Reakcje cyklopentadienu i **akrylanu 2-hydroksypopylu** katalizowane chlorkami skandu, itru i iterbu uzyskały dużo wyższe wydajności w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Najwyższe wydajności zaobserwowano w reakcji katalizowanej ScCl_3 - 92% po 15 min prowadzenia reakcji. W reakcjach katalizowanych trifluorometanosulfonianem itru i skandu wyższe wydajności uzyskano w przypadku cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$. Najmniej aktywnymi katalizatorami w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ okazały się chlorek itru (25% po 15 min) i iterbu (36 % po 15 min).

Najbardziej aktywnymi katalizatorami reakcji cyklopentadienu z estrami kwasu akrylowego: AkrMe , AkrEt , AkrBu , AkrHP są: ScCl_3 , YbCl_3 i YCl_3 . Najwyższa aktywność występuje przy tym w obecności bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego ($\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$). Zastosowanie dowolnego z wymienionych katalizatorów w tej cieczy jonowej w stężeniu 0,012 mol/dm³, 3% mol względem akrylanu, w przypadku każdej reakcji CP z wymienionym dowolnym akrylanem, prowadzonej w temperaturze 25°C, pozwala uzyskać pochodne norbornenu z wydajnością powyżej 90% po czasie 15 do 120 minut. Najszybciej zachodzi reakcja CP z AkrMe , AkrEt , AkrBu , AkrHP w obecności ScCl_3 . Osiąga się wówczas najwyższe szybkości reakcji i wydajności (96-99%) już po czasie 15 min. Stereoselektywność *endo/egzo* wynosi ponad 9,0, w zależności od atomu metalu i rodzaju akrylanu. W niektórych doświadczeniach z katalizatorem ScCl_3 osiąga nawet 14-15.

Katalizatory chlorkowe nie są tak aktywne we współdziałaniu z trifluorometanosulfonianem 1-butylo-1-metylopirolidyniowym ($\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$). Ten sam rząd wydajności (93%) uzyskano jednak w reakcji CP z AkrMe po czasie 2 godz., w reakcji CP z AkrHP (92%) po czasie 0,5 godz., w reakcji z AkrBu po 1 godz. W każdej z tych reakcji katalizatorem był ScCl_3 . Wszystkie wymienione akrylany pozwalają uzyskać pochodne norbornenu z wydajnością 82-87% w obecności tej samej cieczy jonowej $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ i katalizatora YbCl_3 lub YCl_3 (3% mol względem akrylanu). Wymaga to jednak znacznie dłuższego czasu reakcji – 4 godz. Również stereoselektywność *endo/egzo*

utrzymuje się na nieco niższym poziomie – średnio 5-7. Zwiększenie szybkości reakcji i konwersji dienofila w obecności cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ uwidacznia się zwłaszcza w początkowym okresie jej przebiegu (w czasie do 1 godz.). Tu występują różnice konwersji akrylanów w obecności i bez katalizatora. Dotyczy to najaktywniejszych metali: Sc, Yb, Y w postaci chlorków i trifluorometanosulfonianów $[\text{OTf}]^-$. Po czasie przekraczającym 2 godz. przyrost konwersji akrylanów po zastosowaniu tych katalizatorów jest już mniejszy. Na przykładzie reakcji CP z AkrMe można mówić o słabym wpływie katalitycznym lub jego braku w obecności triflanów lub chlorków: Li, Na, K, Ag, Mg, Ca, Al, Bi, Ce, Cu, Zn, Sn. Prawidłowości te dotyczą zarówno cieczy jonowej $\text{Pyrr}_{1.4}\text{OTf}$ jak i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Z tego względu nie uwzględniono ich w dalszych badaniach. Niektóre z nich (Sn, Cu, Bi, Al, Ce) przyspieszały przebieg konkurencyjnej reakcji polimeryzacji cyklopentadienu.

Trifluorometanosulfoniany Sc, Yb i Y zwiększają stereoselektywność izomeru *endo* w porównaniu do reakcji prowadzonej bez katalizatora. Często towarzyszy im jednak konkurencyjna oligomeryzacja cyklopentadienu. W cieczy jonowej – tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanie 1-butylo-1-metylopirolidyniowym – $\text{Pyrr}_{1.4}\text{FAP}$ uzyskano wysoką wydajność (około 92%) *endo*, egzo-2-butoksykarbonylo-5-norbornenu w reakcji CP z AkrBu, w obecności katalizatorów YCl_3 i YbCl_3 , już po 15 min reakcji. Występuje tu analogia do przebiegu reakcji w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, w obecności tych samych katalizatorów. Prawidłowość ta nie znajduje kontynuacji w reakcji z katalizatorem ScCl_3 . Ciecz jonowa $\text{Pyrr}_{1.4}\text{FAP}$ jest nieprzydatna jako środowisko reakcji we współdziałaniu z triflanami – $[\text{OTf}]^-$ tych metali (Y, Yb, Sc). W każdej reakcji następuje przyspieszenie polimeryzacji CP.

11.4. Dielsa-Aldera reakcje cyklopentadienu z wybranymi ketonami, w obecności kwasów Lewisa w środowisku $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$

W cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ przeprowadzono reakcje pomiędzy cyklopentadienem i ketonem: metylowo-winylowym, etylowo-winylowym, 4-heksen-3-onem, 5-metylo-3-heksen-2-onem, 4-metylo-3-penten-2-onem (Schemat 3). Produktami tych cykloaddycji są pochodne norbornenu z grupą karbonylową w łańcuchu bocznym. Reakcje

prowadzono, dodając 1 %mol katalizatora względem dienofila. Zachowano wcześniej przedstawione metody prowadzenia doświadczeń i oceny wyników.

11.4.1. Aktywność katalizatorów w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i ketonem metylowo-winylowym i etylowo-winylowym w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$

Reakcja ketonu metylowo-winyłowego i etylowo-winyłowego z cyklopentadienem w środowisku cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ zachodzi już w temperaturze pokojowej bez katalizatora. Szybkość reakcji i wydajność jest wyższa niż z dienofilami z grupy estrów (Tabela 28). Obydwa ketony po 2 godz. tworzą pochodne norbornenu z wydajnością ponad 90%. Stereoselektywność *endo/egzo* w obydwu wypadkach wynosi około 6,0. Wprowadzenie 1% mol katalizatora typu triflanów, chlorków lub triflimidków metali, w większości wypadków pozwala uzyskać produkt cykloaddycji po 15 min z wydajnością prawie ilościową. Stereoselektywność mierzona stosunkiem izomerów *endo/egzo* jest od 1,5 do 2,8 razy wyższa niż w reakcjach bez katalizatorów.

Katalizatorami o najwyższej aktywności (najwyższa wydajność pochodnej norbornenu i stereoselektywność *endo/egzo* powyżej 10) w przypadku obydwu dienofili są chlorki: itru, iterbu, skandu, cynku, magnezu, indu (miedzi tylko w przypadku ketonu etylowo-winyłowego) oraz triflany: itru, iterbu, neodymu, cynku oraz hydraty triflanów iterbu i lantanu.

Tabela 28. Wydajności (konwersja dienofila) i stereoselektywności reakcji CP z ketonem metylowo-winylowy, etylowo-winylowym w Pyrr_{1.4}NTf₂

Lp.	Katalizator	Keton etylowo-winylowy				Keton metylowo-winylowy			
		Konwersja dienofila [%]			Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>	Konwersja dienofila [%]			Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
		0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]		0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	
1	bez kat.	46	66	83 (94)	5,9	47	71	84(93)	6,0
2	LaCl ₃	49	62	80 (92)	4,5	51	65	81(94)	4,3
3	Bi(OTf) ₃ ^{***}	94			5,1	POLIMERYZACJA			
4	In(OTf) ₃ ^{***}	92			5,5	POLIMERYZACJA			
5	KOTf	53	76	90	5,5	57	79	92	5,7
6	Ce(OTf) ₃ ^{***}	90			5,6	POLIMERYZACJA			
7	Ca(OTf) ₂	77	87	92	5,6	80	89	94	5,7
8	Yb(OTf) ₃ · H ₂ O*	92			5,8	92			5,9
9	NaOTf	56	72	91	6,0	59	75	92	6,1
10	Sc(OTf) ₃ ^{**}	90			6,1	90			7,7
11	Yb(NTf ₂) ₃ *	98			6,3	97			6,5
12	LiNTf ₂	50	65	83 (90)	6,8	55	69	85(93)	6,4
13	Al(OTf) ₃ ^{**}	91			6,8	POLIMERYZACJA			
14	La(OTf) ₃ *	90			7,2	92			8,2
15	LiOTf	51	70	90	7,3	54	73	90	7,6
16	Zn(OTf) ₂ *	97			8,0	95			8,2
17	Mg(OTf) ₂	82	92		8,1	85	95		7,9
18	Sn(OTf) ₂ ^{**}	94			8,4	POLIMERYZACJA			
19	CuCl ₂ ^{**}	90			9,3	POLIMERYZACJA			
20	Yb(OTf) ₃	94			9,5	94			10,2
21	La(OTf) ₃ · H ₂ O	93			9,7	95			10,5
22	InCl ₃ ^{**}	95			10,5	95			12,3
23	ScCl ₃	90			10,8	92			11,1
24	Cu(OTf) ₂ ^{**}	96			11,3	POLIMERYZACJA			
25	Nd(OTf) ₃	95			11,3	96			10,6
26	MgCl ₂	90			13,1	92			12,8
27	YCl ₃	92			13,8	97			13,1
28	YbCl ₃	96			14,3	97			11,7
29	AgOTf	90			14,9	91			13,1
30	Y(OTf) ₃	97			15,6	98			10,2
31	ZnCl ₂	97			16,5	98			12,6

Stężenie katalizatora 1% mol względem dienofila, * - próbka lekko się ogrzała, ** - próbka ogrzała, *** - próbka ogrzała się i zmieniła barwę, () - konwersja dienofila po 2 godzinach.

W reakcjach prowadzonych w obecności triflanów lantanu, hydratu triflanu reakcje zachodziły równie szybko (15 min) i z najwyższą konwersją. Stereoselektywność *endo/egzo* była jednak niższa w reakcji CP z tymi dienofilami. Mniej aktywne były

triflany: wapnia, litu, potasu, sodu; oraz triflimidek litu. W ich obecności wydajności rzędu 90% otrzymywano po czasie 1-2 godz. Stereoselektywność *endo/egzo* w przypadku triflanów metali grupy I układu okresowego wzrastała wraz z malejącą masą atomową pierwiastka.

Dla triflanów: bizmutu, indu, ceru oraz hydratu triflanu iterbu stereoselektywność produktu jest mniejsza niż w reakcji prowadzonej bez katalizatora. Może to być spowodowane tym, iż w obecności triflanów bizmutu, indu, ceru, reakcja ketonu etylowo-winyłowego przebiega z wydzielaniem ciepła (wzrost do około 40°C). Zmienia się również barwa mieszaniny reakcyjnej. W przypadku ketonu metylowo-winyłowego wymienione katalizatory powodowały polimeryzację cyklopentadienu i zestalanie się mieszaniny reakcyjnej. Zastosowanie triflanów: skandu, glinu, cyny, miedzi w reakcji z ketonem etylowo-winyłowym powodowało mniej intensywne wydzielanie się ciepła i roztwór nie zmieniał barwy. W obecności ketonu metylowo-winyłowego katalizatory te również powodowały polimeryzację (oprócz skandu).

11.4.2. Aktywność katalizatorów w reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i 4-heksen-3-onem w środowisku w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$

Reakcja cyklopentadienu z 4-heksen-3-onem prowadzi do otrzymania pochodnej norbornenu: 3-metylo-2-propanoilo-5-norbornenu (Schemat 3). Wyniki przedstawiono w tabeli 29.

Bez katalizatora i w temperaturze pokojowej reakcja 4-heksen-3-onu z cyklopentadienem zachodzi stosunkowo wolno. Konwersja dienofila po 24 godz. wynosi tylko 11%. Stereoselektywność *endo/egzo* jest również niska i wynosi 2,9. Występuje tu zasadnicza różnica w porównaniu z ketonem etylowo-winyłowym. 4-heksen-3-on ma tylko dodatkową grupę metylową przy wiązaniu podwójnym. Grupa ta powoduje jednak znaczące obniżenie reaktywności w badanej reakcji cykloaddycji, prowadzonej w cieczy jonowej w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$. Przyczyną tego jest zwiększenie gęstości elektronowej przy podwójnym wiązaniu, wywołane elektrodonorową grupą metylową przy tym wiązaniu. Mogą to powodować również ograniczenia w dostępie do podwójnego wiązania,

wywołane przeszkodą przestrzenną (czynniki sterycznymi). Większość zastosowanych kwasów Lewisa wykazuje aktywność katalityczną i znacząco podwyższa stereoselektywność. W obecności triflanów: $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Y}(\text{OTf})_3$, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, $\text{Ce}(\text{OTf})_3$, oraz chlorku indu InCl_3 , i triflimidku iterbu ($\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$) konwersja dienofila wynosi co najmniej 90% po czasie 30 min. Stereoselektywność *endo/egzo* wzrasta wówczas do średnio 15-tu. Mniej aktywny był ZnCl_2 i $\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. W tym wypadku podobną konwersję i stereoselektywność uzyskuje się po 60 min. W obecności triflanów bizmutu, skandiu, cynku, cyny, glinu, indu następuje zatrzymanie reakcji cykloaddycji po 15 min, spowodowane głównie polimeryzacją cyklopentadienu. W reakcji ubocznej powstaje dicyklopentadien oraz wyższe oligomery.

Najwyższa stereoselektywność *endo/egzo* w tym przypadku występuje w obecności soli cynku (14,6). Najmniej aktywnymi katalizatorami w badanej reakcji są triflany sodu, potasu, litu, chlorek lantanu i magnezu, triflimidek litu. W obecności triflanu srebra, wapnia, potasu wydajności reakcji wynosi 40-55%. Wymaga to jednak dłuższego czasu - 24 godz. Stereoselektywność wynosi wówczas 9- 12.

Tabela 29. Wydajności i stereoselektywności reakcji CP z 4-heksen-3-onem w środowisku w Pyrr_{1.4}NTf₂

Lp.	Katalizator	Wydajność (konwersja 4-heksen-3-on) [%]							Stosunek izomerów endo/egzo
		0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	3 [h]	4 [h]	24 [h]	
1	bez kat.	---	---	--	---	---	---	11	2,9
2	Bi(OTf) ₃	79	POLIMERYZACJA						6,3
3	Zn(OTf) ₂	83							14,6
4	Al(OTf) ₃	77							7,0
5	In(OTf) ₃	77							5,2
6	Sc(OTf) ₃	82							8,9
7	Sn(OTf) ₂	80							7,5
8	Na(OTf) ₂	---	---	---	---	---	3	9	4,0
9	LiNTf ₂	---	---	---	---	---	5	16	4,2
10	LiOTf	---	---	---	---	---	9	38	4,5
11	LaCl ₃	---	---	---	---	---	4	14	5,8
12	MgCl ₂	---	---	---	---	---	3	13	6,0
13	Cu(OTf) ₂	84	97						7,4
14	KOTf	3	5	7	9	11	13	45	9,5
15	Ca(OTf) ₂	9	11	14	18	20	23	55	11,3
16	AgOTf	3	9	20	23	25	29	40	12,2
17	Yb(NTf ₂) ₃	93	95						12,6
18	Ce(OTf) ₃	88	92						12,8
19	CuCl ₂	80	86	90					13,2
20	YCl ₃	13	15	22	31	36	41	70	13,6
21	YbCl ₃	12	24	36	49	60	64	81	13,7
22	La(OTf) ₃ · H ₂ O	40	65	75	82	86	89		15,2
23	InCl ₃	86	95						15,4
24	La(OTf) ₃	44	58	75	83	83	87		15,6
25	Nd(OTf) ₃	67	77	84	90				15,9
26	Mg(OTf) ₂	4	12	22	33	43	52	80	16,0
27	Y(OTf) ₃	89	95						16,4
28	ScCl ₃	22	43	59	74	77	80	85	16,9
29	ZnCl ₂	14	31	44	66	74	79	94	17,1
30	Yb(OTf) ₃ · H ₂ O	80	83	93					17,2
31	Yb(OTf) ₃	80	90						17,2

Stężenie katalizatora 1% mol względem dienofila

Chlorki itru i iterbu w tej reakcji były mniej aktywne (wydajność 70% i 81% po 24 h), jednakże stereoselektywność utrzymywała się na wysokim poziomie – około 14. W grupie chlorków najwyższą konwersję dienofila uzyskano w obecności chlorku indu, najwyższą stereoselektywność dla chlorku skandu (16,9) oraz cynku (17,1). Porównywalną z nimi aktywność wykazują: $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, $\text{Ce}(\text{OTf})_3$, $\text{Cu}(\text{OTf})_3$, $\text{Yb}(\text{NTf}_2)_3$. Nie ma więc zgodności z najaktywniejszymi chlorkowymi katalizatorami reakcji CP z ketonem metylo-wo-winyłowym i etylo-wo-winyłowym (najaktywniejsze chlorek indu oraz cynku).

11.4.3. Dielsa-Aldera reakcje cyklopentadienu z wybranymi ketonami w środowisku w $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$

Próby przeprowadzenia reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i 5-metylo-3-heksen-2-onem oraz 4-metylo-3-penten-2-onem (Schemat 3) w obecności cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ i bez katalizatora zakończyły się niepowodzeniem. Nie otrzymano produktu, odzyskując reagenty. Reakcje zachodziły z niskimi wydajnościami, po dłuższym czasie reakcji, po wprowadzeniu triflanu itru – $\text{Y}(\text{OTf})_3$ (rozdział 11.1.).

Chlorek indu wykazywał wysoką aktywność katalityczną w reakcji CP z ketonem etylo-wo-winyłowym, metylo-wo-winyłowym oraz 4-heksen-3-onem. Pozwalał uzyskiwać wysokie wydajności pochodnych norbornenu po krótkim czasie reakcji (15 i 30 min) oraz wysoką stereoselektywność. W reakcji CP z 5-metylo-3-heksen-2-onem produkt powstawał z wydajnością 60%, po czasie 24 godz. W reakcji 4-metylo-3-penten-2-onu po 24 godz. Wydajność pochodnej norbornenu była niższa - 33%. Obecność dwóch grup metylowych w bezpośrednim sąsiedztwie wiązania w cząsteczce 4-metylo-3-penten-2-onu znacząco obniża reaktywność dienofila. Wpływ ten jest większy niż grupy izopropylowej w cząsteczce 5-metylo-3-heksen-2-onu, w której grupy metylowe są oddalone od podwójnego wiązania o jeden atom węgla. Reaktywność wymienionych ketonów w reakcji Dielsa-Aldera z cyklopentadienem można zestawić w następującym porządku malejącym: keton metylo-wo-winyłowy = keto etylo-wo-winyłowy > 4-heksen-3-on >> 5-metylo-3-heksen-2-on >> 4-metylo-3-penten-2-on.

Tabela 30. Wydajności (konwersje dienofila) i stereoselektywności reakcji CP z dienofilami grupy ketonów w środowisku $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, w obecności InCl_3

Lp.	Keton	Konwersja dienofila [%]					Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
		0,25 [h]	0,5 [h]	1[h]	2 [h]	4 [h]	
1	Keton metylowo-winyłowy	95					12,3
2	Keton etylowo-winyłowy	95					10,5
3	4-heksen-3-on	86	95				15,4
4	5-metylo-3-heksen-2-on	--	7	21	25	35 [60 po24 h]	5,3
5	4-metylo-3-penten-2-on	--	6	8	14	18 [33 po24 h]	5,0

Stężenie katalizatora InCl_3 1% mol względem dienofila

Reakcja ketonu metylowo-winyłowego (KMW) z cyklopentadienem w obecności trifluorometanosulfonianu miedzi - $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ prowadziła do produktów polimeryzacji cyklopentadienu. Czterokrotne obniżenie stężenia reagentów (KMW 1 mol/dm³, CP 1,5 mol/dm³) oraz stężenia katalizatora do 0,01 mol/dm³ nie zapobiega tej reakcji, związanej z nadaktywnością w reakcji ubocznej. Przebieg reakcji zgodny ze schematem Dielsa-Aldera udało się jednak zapewnić po dodaniu do środowiska reakcji 0,01g metanolu. Spowodowało to obniżenie reaktywności katalizatora $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ i otrzymanie produktu cykloaddycji Dielsa-Aldera z wydajnością 95% po 15 min., przy stereoselektywności - 9,4. Użycie jako dienofila 5-metylo-3-heksen-2-onu w obecności $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, w warunkach przedstawionych poprzednio (punkt 9.1) powodowało zatrzymanie reakcji po 30 min z powodu oligomeryzacji cyklopentadienu do dicyklopentadienu (Tabela 31). W reakcji cyklopentadienu z 4-metylo-3-penten-2-onem w obecności triflanu miedzi produkt otrzymano po 4 godz. z wydajnością 25%, przy stereoselektywności 4,6.

Tabela 31. Wydajności (konwersja dienofila) i stereoselektywności reakcji CP z dienofilami grupy ketonów w środowisku Pyrr_{1.4}NTf₂, w obecności Cu(OTf)₂

Lp.	Keton	Wydajność [%]					Stosunek izomerów <i>endo/egzo</i>
		0,25 [h]	0,5 [h]	1 [h]	2 [h]	4 [h]	
1	Keton metylowo-winylowy	POLIMERYZACJA					
3	Keton metylowo-winylowy	>95*					9,4
4	Keton etylowo-winylowy	96					11,3
5	4-heksen-3-on	84	97				7,4
6	5-metylo-3-heksen-2-on	63	65	POLIMERYZACJA			5,1
7	4-metylo-3-penten-2-on	--	--	--	12	25	4,6

* - dodatek 0,01 g metanolu, stężenie katalizatora 1% mol względem dienofila

12. Recykling układu ciecz jonowa/katalizator

Zbadano możliwości odzyskiwania i ponownego użycia układów katalitycznych złożonych z cieczy jonowej – bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego (Pyrr_{1.4}NTf₂) oraz najaktywniejszych ze stosowanych katalizatorów metalicznych. W reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu, prowadzącej do endo i egzo 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu zastosowano najaktywniejsze katalizatory chlorkowe i trifluorometanosulfonianowe: YbCl₃, YCl₃, Y(OTf)₃, Yb(OTf)₃, Yb(OTf)₃·H₂O, Nd(OTf)₃. 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen oddzielano od cieczy jonowej - Pyrr_{1.4}NTf₂ i katalizatora metodą destylacji pod obniżonym ciśnieniem lub ekstrakcji rozpuszczalnikami (eter dietylowy, toluen).

12.1. Wybór rozpuszczalnika do ekstrakcji produktu reakcji

Aby umożliwić recykling cieczy jonowej konieczne jest usunięcie z niej produktów reakcji. Dogodną metodą jest zastosowanie rozpuszczalnika do ekstrakcji produktu. Obecność rozpuszczalnika w cieczy jonowej, obok zawartości katalizatora, może być wykorzystana w następnej, prowadzonej periodycznie syntezie. Nie można wykluczyć potrzeby jego całkowitego usunięcia. Rozpuszczalnik powinien spełniać następujące warunki:

- a) nie może rozpuszczać cieczy jonowej, przy możliwie ograniczonej mieszalności z cieczą, zgodnie z prawem równowagi fazowej Nernsta

- b) powinien zapewniać maksymalne wymycie produktu, przy minimalnej ilości użytego rozpuszczalnika,
- c) rozpuszczalnik powinien być łatwo usuwalny z ekstraktu produktu.

W wyborze ekstrahenta uwzględniano następujące rozpuszczalniki: toluen, heksan, octan etylu, cykloheksan, eter dietylowy.

Wymienione rozpuszczalniki stosowano do ekstrakcji produktu reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu - 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu. Otrzymano go w środowisku cieczy jonowej bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ i $\text{Yb}(\text{OTf}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ jako katalizatora (stężenie kat. 1% mol względem maleinianu). Stężenie produktu w cieczy wynosiło 4 mol/dm³. Ilości poszczególnych rozpuszczalników, niezbędne do całkowitego wyekstrahowania produktu, oraz straty masy: cieczy jonowej wprowadzonej do reakcji wraz z katalizatorem po każdej ekstrakcji produktu przedstawiono w tabeli 32. Ciecz jonowa z katalizatorem po ekstrakcji była poddawana destylacji w celu usunięcia resztek rozpuszczalnika.

Tabela 32. Ilość rozpuszczalnika niezbędna do całkowitego wyekstrahowania produktu oraz ilość cieczy jonowej wprowadzonej do reakcji i straty masy po procesie ekstrakcji

Lp.	Rozpuszczalnik	Ilość użytego rozpuszczalnika [cm ³]	Masa	Straty masy [%]
			$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ przed ekstrakcją [g]	$\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ po ekstrakcji i oddestylowaniu rozp.
1	Toluen	11	1,285	8%
2	Heksan	26	1,363	37%
3	Octan etylu	---	1,296	---
4	Cykloheksan	27	1,193	28%
5	Eter dietylowy	16	1,394	14%

Najlepsze wyniki ekstrakcji produktu reakcji i regeneracji rafinatu $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ otrzymano po zastosowaniu toluenu oraz eteru dietylowego. W obu przypadkach do wyekstrahowania produktu zużyto najmniejszą ilość rozpuszczalnika, tj. 11 cm³ toluenu i 16 cm³ eteru dietylowego na podobną ilość roztworu. W ich obecności straty cieczy

jonowej i katalizatora były mniejsze niż w przypadku pozostałych rozpuszczalników. Octan etylu mieszał się z cieczą jonową i nie tworzy układów dwufazowych nawet po ochłodzeniu do -5°C . Zdolności ekstrakcyjne niepolarnych rozpuszczalników – heksanu i cykloheksanu okazały się najniższe.

12.1.1 Ekstrakcja produktu reakcji CP z MalDi prowadzonej w obecności układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

Ekstrakcja *endo, egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu, otrzymanego w reakcji CP z MalDi, w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ z katalizatorem $\text{Yb}(\text{OTf})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, za pomocą toluenu pozwala na większą liczbę zawróceń układu katalitycznego (ciecz+katalizator) niż po ekstrakcji eterem etylowym. W trzech kolejnych zawróceniach układu katalitycznego uzyskano produkt z wydajnością 90% po czasie ekstrakcji każdorazowo 30 min. Następowo więc powtórzenie wyników syntezy pierwszej (Tabela 33). Stereoselektywność w syntezach z recyrkulacją była nawet nieco wyższa. Wydzielanie eterem dietylowym pozwalało na dwukrotne zawrócenie układu katalitycznego i wiązało się z wydłużaniem czasu reakcji po kolejnym zawróceniu. Wydajność 96% otrzymano po trzecim zawróceniu układu katalitycznego i w ostatnim zawróceniu wymagało czasu 24 godz. (Tabela 34). Porównanie wartości TON (liczby moli substratu dienofila ulegającego reakcji w odniesieniu do mola katalizatora) obydwu sposobów recyrkulacji układu katalitycznego, przy podobnej wydajności, również wskazuje na wyższą aktywność katalizatora $\text{Yb}(\text{OTf})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ recyrkulowanego z cieczą jonową po zastosowaniu do ekstrakcji toluenu. Podczas recyklingu masy układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, odzyskiwanego po ekstrakcji toluenem, straty po 5-ci u zawróceniach wynosiły 56%, w przypadku eteru (3 zawrócenia) 36%.

Tabela 33. Wyniki reakcji CP z MalDi w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, w obecności $\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oraz wyniki reakcji po kolejnych zawróceniach układu katalitycznego ciecz jonowa/katalizator (ekstrakcja toluenem – 0,03% H_2O)

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Selektywność endo/egzo	TOF [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]	TON [$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$]
1	Synteza pierwsza	0,5	92	9,3	184	92
2	Pierwsze zawrócenie	0,5	90	10,1	180	90
3	Drugie zawrócenie	0,5	92	9,8	184	92
4	Trzecie zawrócenie	0,5	91	10,2	182	91
5	Czwarte zawrócenie	1,5	94	9,6	63	94
6	Piąte zawrócenie	2,0	88	8,6	44	88
					Suma	547

Tabela 34. Wyniki reakcji CP z MalDi w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ w obecności $\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, oraz wyniki reakcji po kolejnych zawróceniach układu katalitycznego ciecz jonowa/katalizator (ekstrakcja eterem dietylowym – 0,02% H_2O)

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Streoselektywność endo/egzo	TOF [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]	TON [$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$]
1	Synteza pierwsza	0,5	94	9,3	188	94
2	Pierwsze zawrócenie	1,0	92	8,5	92	92
3	Drugie zawrócenie	1,5	90	7,8	60	90
4	Trzecie zawrócenie	24	96	4,6	4	96
					Suma	372

Na podstawie wyników, do dalszych badań recyklingu różnych układów katalitycznych wytypowano toluen, jako najlepszy rozpuszczalnik w ekstrakcji produktu z układu katalitycznego złożonego z cieczy jonowej i kwasu Lewisa. Obecność wody w eterze etylowym (0,2%) powoduje znaczne obniżenie aktywności stosowanego katalizatora, co może świadczyć o jego rozkładzie pod wpływem wody w warunkach recyrkulacji. Ze względu na mniejszą zawartość wody w stosowanym toluenie, ekstrakcja tym rozpuszczalnikiem daje lepsze rezultaty.

12.2. Recykling układów katalitycznych: ciecz jonowa - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ /kwasy Lewisa, stosowanych w reakcji CP z MalDi

12.2.1. Wydzielenie produktu reakcji przez ekstrakcję toluenem

Wydzielanie produktu reakcji CP z MalDi, prowadzonej w środowisku bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego ($\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$) i wybranych kwasów Lewisa prowadzono ekstrakcyjnie za pomocą toluenu o zawartości wody 0,03%. W reakcjach stosowano kwasy Lewisa: trifluorometanosulfonian itru ($\text{Y}(\text{OTf})_3$), iterbu ($\text{Yb}(\text{OTf})_3$), neodymu ($\text{Nd}(\text{OTf})_3$), oraz chlorki itru i iterbu (YCl_3 i YbCl_3). Katalizatory te odznaczały się wysokimi lub najwyższymi aktywnościami w badanych cykloaddycjach Dielsa-Aldera. Z cieczy jonowej po ekstrakcji, zawierającej katalizator (kwas Lewisa) oddestylowywano niewielkie ilości toluenu pod ciśnieniem obniżonym (30°C, 10 mmHg). Zregenerowaną ciecz jonową z katalizatorem, stosowano ponownie w reakcji, wyznaczano wydajności, stereoselektywność endo/egzo. W ten sposób sprawdzono stabilność i aktywność stosowanych układów katalitycznych, wyznaczając liczbę cykli katalitycznych, wyrażoną w molach przereagowania dienofila na mol katalizatora (TON – turnover number, $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$). Wyniki przedstawiono tabelach 35-39.

Tabela 35. Wyniki reakcji CP z MalDi w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, w obecności $\text{Nd}(\text{OTf})_3$, oraz wyniki reakcji po kolejnych zawróceniach układu katalitycznego ciecz jonowa/katalizator

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Stereoselektywność endo/egzo	TOF [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]	TON [$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$]
1	Synteza pierwsza	0,5	99	10,1	198	99
2	Pierwsze zawrócenie	1,0	90	6,8	90	90
3	Drugie zawrócenie	2,5	91	6,2	36	91
					Suma	280

W pierwszej syntezie w reakcji CP z MalDi w układzie katalitycznym $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Nd}(\text{OTf})_3$ powstaje produkt: *endo*, *egzo*-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornen z wysoką wydajnością (99%) już po 30 min. Pierwsze zawrócenie układu katalitycznego wymaga czasu 1 godz., aby uzyskać podobną wydajność produktu 90%, co w syntezie pierwszej. Wydajności tę uzyskuje się również po drugim zawróceniu układu

katalitycznego ale wymaga to wydłużenia czasu reakcji do 2,5 godz. Układ katalityczny $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Nd}(\text{OTf})_3$ stopniowo traci aktywność (Tabela 35). Przyczyną tego jest częściowe uwodnienie katalizatora z powodu wody zawartej w toluenie i jej kumulacji w wyniku wprowadzenia nowej ilości toluenu po kolejnym odzyskaniu cieczy jonowej i zawróceniu układu reakcyjnego. Malejącej wydajności pochodnej norbornenu w czasie towarzyszy obniżanie się stereoselektywności *endo/egzo*. W kolejnych zawróceniach układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Nd}(\text{OTf})_3$ występowały straty masy, dochodzące do 28% po drugim zawróceniu. Liczba moli maleinianu dimetylu ulegającego reakcji w przeliczeniu na mol katalizatora (TON) w kolejnych syntezach z recyrkulacją jest taka sama ale niższa niż w syntezie pierwszej. W kolejnych syntezach maleje natomiast ilość moli przereagowanego dienofila - MalDi w odniesieniu do jednostki czasu i ilości katalizatora (TOF, $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Tabela 36. Wyniki reakcji CP z MalDi w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, w obecności $\text{Y}(\text{OTf})_3$, oraz wyniki reakcji po kolejnych zawróceniach układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Y}(\text{OTf})_3$

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Stereoselektywność <i>endo/egzo</i>	TOF [$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]	TON [$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$]
1	Synteza pierwsza	1,0	88	8,1	88	88
2	Pierwsze zawrócenie	0,5	96	8,1	192	96
3	Drugie zawrócenie	0,5	92	8,2	184	92
4	Trzecie zawrócenie	0,5	94	8,5	188	94
5	Czwarte zawrócenie	0,5	94	8,5	188	94
6	Piąte zawrócenie	1,0	94	8,5	94	94
7	Szóste zawrócenie	1,0	92	8,4	92	90
					Suma	648

W reakcjach CP z MalDi, prowadzonych w obecności trifluorometanosulfonianu itru(III) i iterbu(III) (Tabela 36 i 37), powstawały niewielkie ilości produktów ubocznych w postaci kleistych osadów. Były to produkty oligomeryzacji cyklopentadienu. Pomimo to reakcja główna i reakcje z recyrkulowanym układem $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Y}(\text{OTf})_3$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3$ zachodziły z wysoką wydajnością, szybkością i stereoselektywnością, odpowiednio po czterech i trzech zawróceniach układów katalitycznych.

Tabela 37. Wyniki reakcji CP z MalDi w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, w obecności $\text{Yb}(\text{OTf})_3$, oraz wyniki po kolejnych zawróceniach układu katalitycznego ciecz jonowa/katalizator $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3$

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Stereoselektywność endo/egzo	TOF [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]	TON [$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$]
1	Synteza pierwsza	0,5	92	7,2	184	92
2	Pierwsze zawrócenie	0,5	98	7,1	196	98
3	Drugie zawrócenie	0,5	92	7,1	184	92
4	Trzecie zawrócenie	0,5	94	7,9	188	94
5	Czwarte zawrócenie	1,0	92	8,5	92	92
6	Piąte zawrócenie	1,5	93	8,5	62	93
					Suma	561

W kilku syntezach z recyklingiem układu katalitycznego stereoselektywność była nawet wyższa. Układ katalityczny $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Y}(\text{OTf})_3$ pozwala otrzymywać produkt z wydajnością ponad 90% po czasie reakcji 30 min do piątego zawrócenia. Tę samą wydajność uzyskuje się po piątym i szóstym recyklingu, o ile wydłuży się czas reakcji kolejno do 1 godz. i 1,5 godz. Jednocześnie w wielu reakcjach z recyklingiem następowała poprawa stereoselektywności. Poprawę stereoselektywności mógł powodować toluen, niecałkowicie wydzielony z recyrkulowanego układu katalitycznego, po ekstrakcji produktu reakcji i oddestylowaniu. W obecności niewielkich ilości toluenu następowało rozpuszczanie powstających oligomerów cyklopentadienu. Układy katalityczne $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Y}(\text{OTf})_3$ są stabilne i mogą być kilkakrotnie zawracane w tej reakcji Dielsa-Aldera. Ilościowe wydajności produktu, wysoka stereoselektywność nawet po piątym lub szóstym zawróceniu świadczą, że te kwasy Lewisa są skutecznie immobilizowane w cieczy jonowej i zachowują pierwotne właściwości katalityczne.

Inne zachowanie występuje jeśli chodzi o możliwość recyrkulacji układów katalitycznych $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YCl}_3$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YbCl}_3$, po ekstrakcji 2,3-(dimetoksykarbonylo)-5-norbornenu za pomocą toluenu. Chlorki itru i iterbu odznaczają się wyjątkowo wysoką aktywnością, zwiększając szybkość reakcji i zapewniając wysoką stereoselektywność endo/egzo. Już po 30 min reakcji w pirolidyniowej cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, w reakcji CP z szeregiem dienofili, osiągnęto wydajność 90%, przy stereoselektywności ok. 10-12. Reakcja omawianych reagentów, prowadzona w dwukrotnie recyrkulowanej cieczy jonowej z katalizatorem ($\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YbCl}_3$) po godzinie osiągała wydajność 23% i 43% po dwóch godzinach. Stereoselektywność *endo/egzo* w obydwu wypadkach obniżyła

się do ok. 4 i wynosiła tyle samo co w cieczy jonowej bez katalizatora. Świadczy to o braku stabilności tych dwóch chlorkowych układów katalitycznych. Powodem takiego zachowania się układów reakcyjnych jest dezaktywacja katalizatorów chlorkowych wodą, znajdującą się w toluenie. Katalizatory te są znacznie wrażliwsze na działanie wody. Do ekstrakcji użyto osuszonego toluenu, o zawartości wody poniżej 50ppm. Po zakończeniu ekstrakcji, i oddestylowaniu resztek toluenu z rafinatu pod ciśnieniem obniżonym do 3 mmHg układ katalityczny $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YCl}_3$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YbCl}_3$ ponownie osuszano w suszarce próżniowej pod ciśnieniem 4 mmHg w temperaturze 50°C przez 24 godz. W tak osuszonych układach stężenie wody było na poziomie poniżej 50 ppm. Wyniki syntez przedstawiają tabele 38 i 39.

Tabela 38. Wyniki reakcji CP z MalDi w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, w obecności YCl_3 , oraz wyniki reakcji po kolejnych zawróceniach układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YCl}_3$

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Steroselektywność endo/egzo	TOF [mol·h ⁻¹ ·mol ⁻¹]	TON [mol·mol ⁻¹]
1	Synteza pierwsza	0,5	93	12,6	186	93
2	Pierwsze zawrócenie	1,0	91	11,5	91	91
3	Drugie zawrócenie	4,0	84	8,1	21	84
4	Trzecie zawrócenie	4,0	64	4,0	16	64
					Suma	332

Bezwodne warunki pozwoliły zwiększyć wydajność reakcji do poziomu uzyskiwanego w pierwszej syntezie. Wymagało to jednak znaczącego wydłużenia czasu reakcji. Z przedstawionych zestawień wynika jednak, że w obecności recykulowanych układów katalitycznych - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YCl}_3$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YbCl}_3$ reakcje biegą wolniej i z mniejszymi stereoselektywnościami.

Tabela 39. Wyniki reakcji CP z MalDi w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$, w obecności YbCl_3 , oraz wyniki reakcji po kolejnych zawróceniach układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YbCl}_3$

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Steroselektywność endo/egzo	TOF [mol·h ⁻¹ ·mol ⁻¹]	TON [mol·mol ⁻¹]
1	Synteza pierwsza	0,5	96	11,1	192	96
2	Pierwsze zawrócenie	1,5	90	9	60	90
3	Drugie zawrócenie	4,0	88	6,5	22	88
4	Trzecie zawrócenie	4,0	59	4,3	15	59
					Suma	333

Stabilność chlorkowych układów katalitycznych - $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YCl}_3$ oraz $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YbCl}_3$ jest mniejsza niż stabilność układów zawierających trifluorometanosulfonianowe analogi tych metali.

12.2.2. Wydzielanie produktu reakcji metodą destylacji mieszaniny poreakcyjnej

Zbadano możliwość recyrkulacji układu katalitycznego ciecz jonowa $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ /katalizator po oddzieleniu produktu reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu – endo, egzo-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu metodą destylacji prostej pod ciśnieniem 1-3 mmHg. Produkt wraz z cyklopentadienem destylował w temperaturze 125-128°C. Destylację wykonano w sposób opisany w punkcie 9.2.2. Odzyskany układ katalityczny stosowano w kolejnych syntezach, zachowując każdorazowo jego pierwotną ilość i wprowadzając te same co w syntezie pierwszej ilości cyklopentadienu i maleinianu dimetylu. Stosowano najaktywniejsze w tej reakcji katalizatory chlorkowe: itru, iterbu, magnezu w połączeniu z bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem 1-butylo-1-metylopirolidyniowym ($\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$). Aktywność układów katalitycznych $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YCl}_3$ i $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YbCl}_3$ utrzymuje się w dwóch zawróceniach (Tabela 40 i 41) tych układów. Osiąga się wówczas wydajności jak w syntezie pierwszej, jednak po wydłużeniu czasu o 30 min w kolejnej syntezie. Szybkość reakcji, wyrażona liczbą przekształceń reagujących cząsteczek dienofila, przypadających na mol immobilizowanego w cieczy jonowej katalizatora i godzinę - TOF, ulega stopniowo obniżeniu. W trzecim zawróceniu obniżenie szybkości jest tak znaczące, że uzyskanie wydajności 90% następuje po ponad 240 min.

Tabela 40. Wyniki reakcji CP z MalDi w układzie katalitycznym $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YCl}_3$, reakcje po kolejnych zawróceniach układu metodą destylacji

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Stereoselektywność endo/egzo	TOF [mol·h ⁻¹ ·mol ⁻¹]	TON [mol·mol ⁻¹]
1	Synteza pierwsza	0,5	94	12,9	188	94
2	Pierwsze zawrócenie	1,0	95	13,1	95	95
3	Drugie zawrócenie	1,5	90	11,0	60	90
4	Trzecie zawrócenie	4,0	87	7,6	22	87
					Suma	366

Stereoselektywność endo/egzo do drugiego zawrócenia utrzymuje się na wysokim poziomie: 11-13 dla układu $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YCl}_3$ oraz 9 – 11 dla układu $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YbCl}_3$. Przy trzecim zawróceniu obniża się do około 7.

Tabela 41. Wyniki reakcji CP z MalDi w układzie katalitycznym $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{YbCl}_3$, reakcje po kolejnych zawróceniach układu metodą destylacji

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Stereoselektywność endo/egzo	TOF [mol·h ⁻¹ ·mol ⁻¹]	TON [mol·mol ⁻¹]
1	Synteza pierwsza	0,5	96	11,1	192	96
2	Pierwsze zawrócenie	1,0	94	11,4	94	94
3	Drugie zawrócenie	1,5	91	8,8	1	91
4	Trzecie zawrócenie	4,0	89	6,8	23	89
					Suma	370

Układ katalityczny $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{MgCl}_2$ jest mniej stabilny w porównaniu z układami opartymi na chlorku itru i iterbu, dla każdego z trzech katalizatorów (YbCl_3 , YCl_3 , MgCl_2) przy wyższej aktywności wykazywanej w syntezie pierwszej (Tabela 42). Za miarę aktywności przyjęto tu wartości TON i TOF. W wyniku jednokrotnego recyrkulowania układu $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{MgCl}_2$ następuje obniżenie stereoselektywności reakcji, przy podobnym czasie prowadzenia procesu. Drugie zawrócenie wymaga ponad czterech godzin do uzyskania przereagowania około 90%. Stereoselektywność *endo/egzo* jest na tym samym poziomie jak podczas pierwszego zawrócenia.

Tabela 42. Wyniki reakcji CP z MalDi w układzie katalitycznym $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{MgCl}_2$, reakcje po kolejnych zawróceniach układu metodą destylacji

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Steroselektywność endo/egzo	TOF [mol·h ⁻¹ ·mol ⁻¹]	TON [mol·mol ⁻¹]
1	Synteza pierwsza	1,0	92	11,1	92	92
2	Pierwsze zawrócenie	1,0	96	8,1	96	96
3	Drugie zawrócenie	4,0	84	7,9	21	84
					Suma	272

Recyrkulacje układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Y}(\text{OTf})_3$ w reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu już po pierwszym zawróceniu nie prowadziły do pożądanego produktu. Trudności polegały na powstawaniu oligomerów cyklopentadienu. Nie można było odzyskać lub odzyskiwano niewielkie ilości maleinianu dimetylu. Tworzenie się oligomerów następowało już podczas początkowego ogrzewania mieszaniny poreakcyjnej w celu oddestylowania nieprzereagowanego cyklopentadienu. Z tego powodu nie kontynuowano destylacji po wysoką próżnię (1 mmHg) w celu wydzielenia pochodnej norbornenu. Produkt poreakcyjny przybierał postać jednolitej stałej masy. Ze znacznie mniejszą intensywnością zjawisko te zachodziło w obecności katalizatora $\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wyniki syntezy po destylacyjnym usunięciu produktu i kilkukrotnym zawróceniu układu $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ przedstawia tabela 43.

Reakcja zachodzi bardzo podobnie do czwartego zawrócenia. W czterech kolejnych reakcjach po 30 min reakcji uzyskuje się wydajności 2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu na poziomie 90%. Dalsze recyrkulacje układu katalitycznego (czwarte i piąte) pozwalają uzyskiwać podobne wydajności produktu ale po dłuższym czasie reakcji.

Tabela 43. Wyniki reakcji CP z MalDi w układzie katalitycznym $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, reakcje po kolejnych zawróceniach układu metodą destylacji

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Stereoselektywność endo/egzo	TOF [$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]	TON [$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$]
1	Pierwsza synteza	0,5	93	9,2	186	93
2	Pierwsze zawrócenie	0,5	91	8,7	180	91
3	Drugie zawrócenie	0,5	92	8,9	184	92
4	Trzecie zawrócenie	0,5	94	7,5	188	94
5	Czwarte zawrócenie	1,5	91	7,1	61	91
6	Piąte zawrócenie	2,0	88	6,2	44	88
					Suma	548

Tabela 44. Wyniki reakcji CP z MalDi w układzie katalitycznym $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{LiOTf}$, reakcje po kolejnych zawróceniach układu metodą destylacji

Lp.	Numer syntezy	Czas reakcji [h]	Wydajność [%]	Selektywność endo/egzo	TOF [$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]	TON [$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$]
1	Pierwsza synteza	4	90	7,6	23	90
2	Pierwsze zawrócenie	4	90	7,3	23	90
3	Drugie zawrócenie	5	84	7,0	17	84
4	Trzecie zawrócenie	5	85	7,1	17	85
5	Czwarte zawrócenie	5	85	6,9	17	85
6	Piąte zawrócenie	5	86	7,1	17	86
7	Szóste zawrócenie	5	85	7,0	17	84
8	Siódme zawrócenie	5	84	7,0	17	84
					Suma	688

Zbadano również przydatność triflanu litu w układzie katalitycznym z $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ w reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu. Katalizator ten wykazuje niższą aktywność w prównaniu z solami itru czy iterbu, w badanej reakcji Dielsa-Aldera, prowadzącej do utworzenia endo, egzo-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu. Wydajność na poziomie 90% uzyskuje się dopiero po czterech godzinach, a wartość TOF wynosi tylko $23 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. W czasie recyrkulacji układu $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{LiOTf}$, katalizator litowy wykazuje jednak znacząco wysoką stabilność. Po siedmiu zawróceniach układu

katalitycznego wydajność obniża się tylko do 85%, po wydłużeniu czasu reakcji o godzinę w stosunku do pierwszej syntezy. Stereoselektywność endo/egzo praktycznie ulega niewielkim zmianom po kolejnych zawróceniach układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{LiOTf}$.

12.2.3. Podsumowanie wyników badań recyklingu układów katalitycznych ciecz jonowa/katalizator

Zarówno recykling układu katalitycznego ciecz jonowa $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{katalizator}$ po ekstrakcji produktu reakcji cyklopentadienu z maleinianem dimetylu jak i po oddzieleniu produktu metodą destylacji próżniowej wykazują wysoką efektywność. Wśród badanych rozpuszczalników najlepsze wyniki ekstrakcji uzyskano po zastosowaniu toluenu. Destylacja próżniowa wymaga jak najniższej próżni. Oddestylowanie nadmiarowego cyklopentadienu pod ciśnieniem atmosferycznym i destylacja produktu reakcji - endo, egzo-2,3-di(metoksykarbonylo)-5-norbornenu pod ciśnieniem 1-3 mmHg pozwala zregenerować układ katalityczny. Przyjmując za podstawę sumaryczną wartość liczby moli dienofila (MalDi) ulegającego reakcji w przeliczeniu na mol katalizatora – TON, uzyskaną w kolejnych zawróceniach, w których zostaje utrzymana stała wartość TOF zauważa się brak różnic w aktywności recyrkulowanych układów, spowodowanych recyklingiem cieczy jonowej z katalizatorem tym sposobem.

Odzyskiwanie układu katalitycznego $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, w testowanej reakcji CP z MalDi metodą destylacji pozwala na jego trzykrotne zawrócenie. Tyle samo zawróceń, przy niemal identycznych wartościach TOF i TON uzyskuje się po ekstrakcyjnym wyodrębnieniu produktu toluenem i recyrkulacji układu katalitycznego jako rafinatu (Tabela 33 i 43). Konieczne jest przy tym uprzednie oddestylowanie toluenu rozpuszczonego w rafinacie. Rodzaj ekstrahenta i stopień jego czystości ma tu decydujące znaczenie. Użycie eteru dietylowego o podobnej zawartości wody co w przypadku toluenu (0,03%) na tyle obniża aktywność układu katalitycznego, że jego recyrkulacja nie pozwala powtórzyć wyników syntezy poprzedzającej. Wartość TOF znacząco maleje w każdej następnej syntezie (Tabela 34).

Chlorki itru i iterbu immobilizowane w cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$ są bardzo aktywne tylko w pierwszej syntezie ($\text{TOF } 190 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ich aktywność maleje co najmniej o połowę już po pierwszej recyrkulacji układu katalitycznego, zarówno metodą ekstrakcyjną jak i detylacyjną. Chlorki itru i iterbu obniżają aktywność z powodu łatwości hydrolizy, nawet pod wpływem niewielkiej ilości wody (kilkudziesięciu ppm). W wyniku kolejnych – drugich i trzecich zawróceń tych układów nieco wyższe aktywności (wartości TOF) uzyskano po regeneracji destylacyjnej. Chlorek magnezu (Tabela 42) okazał się mniej aktywny niż chlorek itru i iterbu i znacząco tracił aktywność po pierwszym zawróceniu metodą destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem.

Mniej aktywny katalizator – LiOTf ($\text{TOF } 23 \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) można recyrkulować znacznie dłużej bez obawy znacznego obniżenia pierwotnej aktywności. W syntezie testowej (Tabela 44) podobne wyniki uzyskano do otrzymywania sumarycznego TON – $688 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Obie metody recyrkulacji układów katalitycznych są skuteczne. Możliwości recyklingu układu katalitycznego ciecz jonowa/katalizator w dużej mierze zależą od rodzaju zastosowanego katalizatora.

V. OMÓWIENIE WYNIKÓW I WNIOSKI

- Pirolidyniowe ciecze jonowe zbudowane z kationu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego i anionów bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowego [NTf₂]⁻, trifluorometanosulfonianowego, [OTf]⁻, tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforanowego [FAP]⁻, oraz dicyjanoimidowego [DCI]⁻ stanowią uniwersalne środowisko reakcji Diesla-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i α,β -nienasyconymi związkami karbonyłowymi (dienofilami). W ich środowisku, uzyskano wysokie wydajności pochodnych norbornenu z następującymi dienofilami: akrylan metylu, etylu, butylu, 2-hydroksypropylu; krotonian i metakrylan metylu; maleinian i itakonian dimetylu; metakroleina; aldehyd krotonowy; keton metylowo-winyłowy; etylowo-winyłowy; 5-metylo-3-heksen-2-on; 4-metylo-3-penten-2-on.
- Uzyskiwane wydajności, szybkości reakcji i stereoselektywności w głównej mierze zależą od budowy dienofila. Zwłaszcza obecność grupy metylowej w sąsiedztwie podwójnego wiązania obniża wydajność i szybkość reakcji cykloaddycji cyklopentadienu z nienasyconymi ketonami, a także jak estrami (krotonian, metakrylan metylu). Budowa anionu cieczy jonowej także wpływa na wydajność i stereoselektywność *endo/egzo* pochodnej norbornenu.
- Kation cieczy ma wpływ na przebieg procesu ze względu na indywidualne oddziaływanie z różnym typem anionu występującego w pirolidyniowych cieczach jonowych. Kation pirolidyniowy cieczy [Pyrr_{1.4}]⁺ należy do słabych donorów protonu. Niewielki wzrost wydajności i stereoselektywności pochodnych norbornenu uzyskano po zastosowaniu cieczy jonowej z anionem o większej zasadowości, jak dicyjanoimidkowy.
- Dobieranie cieczy jonowej do reakcji cyklopentadienu z α,β -nienasyconymi związkami karbonyłowymi należy prowadzić indywidualnie w zależności od rodzaju dienofila i katalizatora.

- W obecności dicyjanoimidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego Pyr_{1.4}DCI, w reakcji CP z ketonem etylowo-winylowym oraz maleinianem dimetylu uzyskano najniższą energię aktywacji wśród stosowanych dienofili oraz najwyższą stałą szybkości reakcji w temperaturze 25°C. W cykloaddycji cyklopentadienu z akrylanem metylu najlepszym środowiskiem reakcji okazał się trifluorometanosulfonian 1-butylo-1-metylopirolidyniowy Pyr_{1.4}OTf, ze względu na niską energię aktywacji i wysoką stałą szybkości reakcji. Reakcja metakroleiny z cyklopentadienem, zachodzi najwolniej. W tym wypadku najlepszym środowiskiem reakcji w ocenianych kryteriach jest tris(pentafluoroetylo)trifluorofosforan 1-butylo-1-metylopirolidyniowy Pyr_{1.4}FAP.
- Reakcja cyklopentadienu z akrylanami: metylu, etylu, butylu będzie najszybciej w środowisku trifluorometanosulfonianu 1-butylo-1-metylopirolidyniowego Pyr_{1.4}OTf.
- Na wydajność i stereoselektywność reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy cyklopentadienem i α,β -nienasyconymi związkami karbonyłowymi, w obecności katalizatorów typu kwasów Lewisa (trifluorometylosulfoniany metali - M(OTf)_x, chlorki metali - (MCl_x), oraz bis(trifluorometanosulfonylo)imidki metali - M(NTf₂)_x) oraz pirolidyniowej cieczy jonowej wpływa budowa dienofila, rodzaj katalizatora, stężenie reagentów, a także anion cieczy jonowej.
- Przykładowe, testowe reakcje cyklopentadienu z wybranymi dienofilami pokazują, iż w zależności od anionu cieczy jonowej i dienofila optymalne stężenie najlepszych katalizatorów (triflany, chlorki, triflimidki Y, Yb, Sc) w cieczy jonowej wynosi 0,004÷0,12 mol/dm³ co odpowiada ilości 0,1÷3,0% mol względem dienofila.
- Wszystkie, stosowane pirolidyniowe ciecz jonowe są dobrymi rozpuszczalnikami zastosowanych katalizatorów typu kwasów Lewisa (trifluorometylosulfonianów, chlorków, oraz bis(trifluorometanosulfonylo)imidków metali).
- Aktywność zastosowanych katalizatorów przejawia się nie tylko w zwiększaniu szybkości i wydajności reakcji ale także stereoselektywności izomerów *endo/egzo*.

- Kwasy Lewisa wykazują większą aktywność we współdziałaniu z anionem NTf_2^- pirolidyniowej cieczy jonowej. Może to wynikać ze słabo koordynującego charakteru anionu, a także ze względnie wysokiej trwałości w obecności powietrza i wilgoci (stabilność hydrolityczna). Mniejsze znaczenie ma tutaj wysoka stabilność termiczna cieczy $\text{Pyrr}_{1.4}\text{NTf}_2$.
- Uniwersalnymi katalizatorami reakcji cyklopentadienu z wybranymi dienofilami, znacząco zwiększającymi szybkość i stereoselektywność są metale przejściowe: skand, i itr, z lantanowców iterb. Aktywność pozostałych metali jest niższa (Li, Na, K, Mg, Ca). Zależy przy tym od anionu katalizatora, a także od budowy dienofila.
- Katalizatory w postaci triflanów metali: Al, Ce, Bi, In, Sc, Sn, Cu, oraz chlorki InCl_3 , CuCl_2 , i triflimidek $\text{Sc}(\text{NTf}_2)_3$ przyspieszają konkurencyjną reakcję oligomeryzacji cyklopentadienu a nawet prowadzą do polimerów nierozpuszczalnych w środowisku reakcji.
- Stosowane w pracy pirolidyniowe ciecze jonowe tworzą z rozpuszczonym w nich katalizatorem układ, który można recykulować podczas prowadzonych periodycznie syntez pochodnych norbornenu. Recykulowalność układu katalitycznego ciecz jonowa/katalizator uzyskuje się po ekstrakcji produktu reakcji – pochodnej norbornenu za pomocą toluenu, oddzieleniu i oddestylowaniu resztek toluenu z rafinatu (ciecz jonowa + katalizator). Stosowana w badaniach najkorzystniejsza ciecz jonowa - bis(trifluorometanosulfonylo)imidek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy wykazuje niewielką rozpuszczalność w toluenie. Jednocześnie uzyskuje się ilościowe wyekstrahowanie pochodnych norbornenu.
- Recykulowalność układu katalitycznego ciecz jonowa/katalizator uzyskuje się również po wydzieleniu produktu reakcji metodą destylacji próżniowej.
- Najaktywniejszymi katalizatorami w cykloaddycji cyklopentadienu z α,β -nienasyconymi związkami karbonyłowymi w obecności jonowej cieczy pirolidyniowej są chlorki itru i iterbu oraz wodzian triflanu iterbu. Chlorki itru i iterbu po każdej recykulacji układu katalitycznego znacząco obniżają aktywność.

Nieco niższe obniżenie aktywności obserwuje się po recyrkulacji układu katalitycznego metodą destylacji próżniowej.

- Większe możliwości zachowania pierwotnej aktywności układu katalitycznego (większa stabilność) wykazują triflany itru i iterbu. W ich obecności po odpowiednio pięciu i czterech kolejnych zawróceniach układu katalitycznego metodą ekstrakcji zostaje zachowana wartość TOF a w dwóch następnych obniża się o około połowę. Podobną stabilność katalityczną wykazuje wodzian triflanu iterbu. Zachowanie aktywności katalitycznej potwierdza się również w utrzymaniu stereoselektywności endo/egzo.

VI. LITERATURA

1. P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1998.
2. W. Carruthers, *Cycloaddition reactions in organic synthesis*, Pergamon Press, Tetrahedron Organic Chemistry Series, vol. 8, New York, 1990.
3. J. E. Carruthers, Iain Coldham, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, Cambridge 2004.
4. F. Fringuelli, A. Taticchi, *Diels-Alder reaction. Selected practical methods*, John Wiley & Sons, New York 2002.
5. J. March, *Chemia organiczna – mechanizmy, budowa, reakcje*, WNT, Warszawa 1975.
6. Praca zbiorowa, *Preparatyka i elementy syntezy organicznej*, pod. red. J.T. Wróbla; WNT, Warszawa 1984.
7. P. Nebois, Z. Bouaziz, H. Fillion, L. Moeini, J.A.M. Piquer, J.L. Luche, A. Riera, A. Moyano, M.A. Pericas. *Ultrasonics Sonochem.*, 1996, **3**, 7.
8. U. Pindur, G. Lutz, C. Otto. *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 741.
9. A. Vidiš, C.A. Ohlin, G. Laurenczy, E. Küsters, G. Sedelmeier, P.J. Dyson, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 266.
10. G. Imperato, E. Eibler, J. Niedermaier, B. König, *Chem. Commun.*, 2005, **9**, 1170.
11. J.W. Wijnen, J.B.F.N. Engebets, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 2039.
12. O. Acevedo, W.L. Jorgensen, J.D. Evanseck, *J. Chem. Theory Comput.*, 2007, **3**, 132-138;
13. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg)*, 1914, **8**, 405.
14. D.A. Jaeger, C.E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**, 1785.
15. F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8(18)**, 2101.
16. C. Nanjundiah, S.F. McDevitt, V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 3392.
17. A.B. McEwen, J.L. Goldman, T. Blakley, W.F. Averill, V.R. Koch, *Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles*, C.F. Holmes, A.R. Landgrebe, Editors, PV97-18, *The Electrochemical Society Proceeding Series*, Pennington, Nowy Jork, 1997.
18. B. McEwan, H.L. Ngo, K. LeCompte, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 1687.
19. J.L. Goldman, A.B. McEwan, *Electrochem. and Solid – St. Lett.*, 1999, **2**, 501.
20. J.A. Boon, S.W. Lander, J.A. Levinsky, J.L. Pflug, L.M. Skrzynecki-Cook, J.S. Wilkens, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**, 512.
21. J.A. Boon, S.W. Lander, J.A. Levinsky, J.L. Pflug, L.M. Skrzynecki-Cook, J.S. Wilkes, *Proceedings of Sixth Joint International Symposium of Molten Salts*, Homolulu, Hawaii, 1987.
22. J.L. Copeland, *Transport Properties in Ionic Liquids*, Gordon & Breach Science Publishers, Nowy Jork, 1974.
23. R.I. Crisp, C.L. Hussey, K.R. Seddon, *Polyhedron*, 1995, **14**, 2819.
24. A.Z. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, 1995, **15**, 1217.
25. J. Pernak, *Przem. Chem.*, 2003, **82/8-9**, 521.

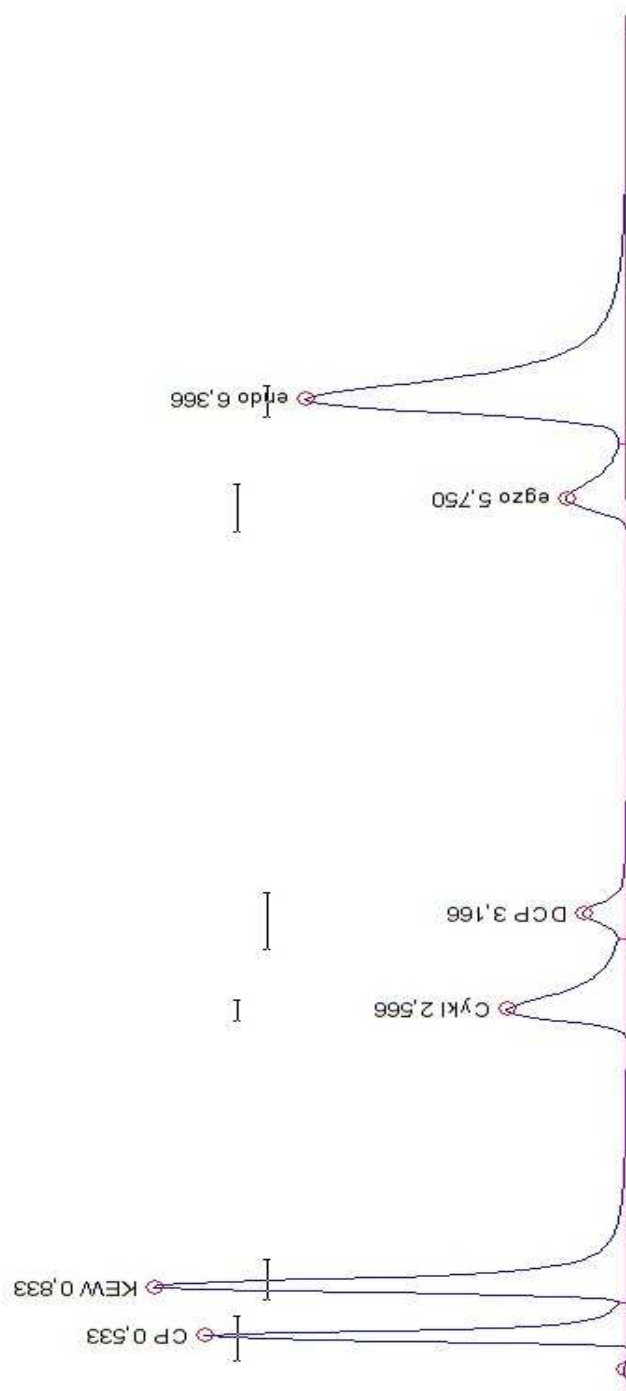
26. Z prasy zagranicznej, *Przem. Chem.*, 2006, **85/2**, 147.
27. A.R. Hajipour, F. Rafiee, J. Iran. Chem. Soc., 2009, **6**, 647.
28. www.sigmaaldrich.com – luty 2011.
29. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2592.
30. H. Zaho, S.V. Malhotra, *Aldrichim. Acta*, 2002, **35**, 3.
31. S. Forsyth, J. Golding, D.R. Mac Farlane, M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, 2001, **46**, 1753.
32. H. Matsumoto, H. Kageyama, Y. Miyaziki, *Chem. Lett.*, 2001, 182.
33. P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 3772.
34. D.J. Couling, R.J. Bernot, K.M. Docherty, J.K. Dixon, E.J. Maginn, *Green Chem.* 2006, **8**, 82.
35. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanc, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature*, 2006, **439**, 831.
36. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, John Wiley & Sons, 2007.
37. S. Park, R.J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 8395.
38. J. Carmicheal, K.R. Seddon, *J. Phys. Org. Chem.*, 2000, **13**, 591.
39. M. Kosmulski, B. Tendaj, *Przem. Chem.*, 2001, **80/7**, 280.
40. J. Pernak, *Przem. Chem.*, 2000, **79/5**, 150.
41. Pat. USA 6774240, 2003.
42. Pat. USA 3715330, 1973.
43. R. Sheldon, *Chem. Comm*, 2001, **23**, 2399.
44. D. Swartling, L. Ray, S. Compton, D. Ensor, *Bull. Biochem. Biotechnol.*, 2000, **1**, 13.
45. R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities, Transformations and Processes*, American Chemical Society, 2005.
- 45a. <http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/processes/chlorination.htm> - luty 2011.
46. J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, **21(3)**, 1263.
47. H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochimica Acta*, 2000, **97**, 357.
48. J.L. Anthony, E.J. Maginn, J.F. Brennecke, *J. Phys. Chem., B*, 2001, **105(44)**, 10942.
49. L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 5192.
50. P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, 1996, **35(5)**, 1168.
51. K. McCamley, N.A. Warner, M.M. Lamoureux, P.J. Scammells, R.D. Singer, *Green Chem.*, 2004, **6**, 341.
52. J. Kärkkäinen, J. Asikkala, R.S. Laitinen, M.K. Lajunen, *Chem. Senses.*, 2004, **59(7)**, 763.
53. K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 2000, **72(12)**, 2275.
54. B. Burczyk, *Zielona chemia*. Zarys, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006.
55. T. Paryjczak, A. Lewicki, *Przem. Chem.*, 2003, **82/8-9**, 525.
56. T. Paryjczak, A. Lewicki, M. Zaborski, *Zielona chemia*, PAN, Łódź 2005.
57. J. Caja, T.D.J. Dunstan, D.M. Ryan, V. Katovic, *Proc. Elektrochem. Soc.*, 2000, **99**, 150.
58. M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, 20. 05. 2000.

59. R. Hagiwara, Y. Shimizu, T. Hoshi, T. Suzuki, M. Ando, K. Ohkubo, C. Yokoyama, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 4349.
60. L. Xu, W. Chen, J. Xiao, *Organometallics*, 2000, **19**, 1123.
61. R.T. Carlin, J.S. Wilkes, *J. Mol. Catal.* 1990, **63**, 125.
62. H. Zhang, K. Hong, J.W. Mays, *Polym. Preprints*, 2001, **42**, 583.
63. S. Perrier, T.P. Davis, A.J. Carmichael, D.M. Haddleton, *Eur. Polym. J.*, 2003, **39**, 417.
64. M.F. Sellin, P.B. Webb, D.J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.*, 2001, 781.
65. P. Wasserschied, H. Waffenschmidt, *J. Mol. Catal. A*, 2000, **164**, 61.
66. G.S. Owens, M.M. Abu-Omar, *Chem. Commun.*, 2000, 1165.
67. C.E. Song, C.R. Oh, E.J. Roh, D.J. Choo, *Chem. Commun.*, 2000, 1743.
68. P. Wasserschied, M. Eichman, *Catal. Today*, 2001, **66**, 309.
69. B. Ellis, W. Keim, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* 1999, 337.
70. P. Wasserscheid, C.N. Gordon, C. Hilgers, M.J. Muldoon, I.R. Dunkin, *Chem. Commun.*, 2001, 1186.
71. A. Bösmann, G. Francio, E.J. Janssen, M. Solinas, W. Leitner, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, **40**, 2697.
72. P.J. Dyson, D.J. Ellis, D.G. Parker, T. Welton, *Chem. Commun.*, 1999, 25.
73. G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8716.
74. K. Magnuson, J.W. Bodley, D.F. Evans, *J. Sol. Chem.*, 1984, **13**, 583.
75. F. van Rantwijk, R. Lau, R.A. Sheldon, *Trends Biotechnol. Prog.*, 2003, **16**, 131.
76. M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, 32. 03. 1998.
77. J.P. Ackerman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, **30**, 141.
78. A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.*, 2001, 2494.
79. Albanese, D., Landini, D., Maia, A., and Penso, M., *J. Mol. Catal. A*, 1999, **150**, 113.
80. Blackmore, E. S., Tiddy, G. J. T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1988, **84**, 1115.
81. J. Pernak, J. Kryszinski, A. Skrzypczak, *Pharmazie*, 1985, **40**, 570.
82. J. Pernak, A. Czepukowicz, R. Pozniak, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, **40**, 2379.
83. J.A. Jaeger, C.E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, 1989, **30**(14), 1785
84. R. Breslow, U. Maitra, D. Rideout, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 1901.
85. A. Samii, A. De Savignac, I. Rico, A. Lattes, *Tetrahedron*, 1985, **41**, 3683.
86. K. Seguchi, A. Sera, Y. Otsuki, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1975, **48**, 3641.
87. J.A. Berson, Z. Hamlet, W.A. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 297.
88. D. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7816.
89. T. Fisher, A. Sethi, T. Welton, J. Woolf, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 793.
90. M.J. Earle, P.B. McCormac, K.R. Seddon, *Green Chem.*, 1999, **1**(1), 23.
91. P. Ludley, N. Karodia, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 2011.
92. P. Ludley, N. Karodia, *ARKIVOC*, 2002, 172.
93. A. Vidiš, C.A. Ohlin, G. Laurenczy, E. Küsters, G. Sedelmeier, P.J. Dyson, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 266.
94. C. Yeom, H.W. Kim, Y. J. Shin, B.M. Kim, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 9035.

95. T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 2459.
96. R. Bini, C. Chiappe, V. L. Mestre, Ch. S. Pomelli, T. Welton, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 2522.
97. M. J. Earle, P.B. McCormac, K.R. Seddon, *Green Chem.*, 1999, 23.
98. D. Sarma, A. Kumar, *Appl. Catal. A: General*, 2008, **335**, 1.
99. G. Strukul, *Top. in Catal.*, 2002, **19(1)**, 33.
100. U. Pindur, G. Lutz, C. Otto, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 741.
101. A. Kumar, S.S. Pawar, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 1419.
102. A.P. Abobott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajh, *Green Chem.*, 2002, **4**, 24.
103. A. Dramska, E. Janus, *Pol. J. Chem. Technol.*, 2006, **8(2)**, 9.
104. S. Kobayashi, M. Sugiura, H. Kitagawa, William W.-L. Lam, *Chem. Rev.* 2002, **102**, 2227.
105. C.E. Song, W.H. Shim, E.J. Roh, S. Lee, J.H. Choi, *Chem. Commun.* 2001, 1122.
106. G. Silvero, M.J. Arevalo, J.L. Bravo, M. Avalos, J.L. Jimenez, I. Lopez, *Tetrahedron* 2005, **61**, 7105.
107. J.K. Park, P. Sreekanth, B.M. Kim, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 49.
108. I. López, G. Silvero, M.J. Arévalo, R. Babiano, J.C. Palacios, J.L. Bravo, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 2901.
109. <http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/processes/distillation.htm> - luty, 2011
110. W. Su, D. Yang, C. Jin, B. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 3391
111. E. Janus, W. Stefaniak, *Catal. Lett.*, 2008, 124, **1-2**, 105.
112. A. Kumar, S.S. Pawar, *J. Org. Chem.*, 2007, **72(21)**, 8111.
113. R.M.A. Pianto, J.A.R. Salvador, C.L. Roux, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 465.
114. I. Meracz, T. Oh, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 6465.
115. S. Doherty, P. Goodrich, C. Hardacre, H.-K. Luo, D.W. Rooney, K.R. Seddon, P. Styring, *Green Chem.*, 2004, **6**, 63.
116. K. Maruoka, H. Imoto, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **116**, 12115.
117. Pat. USA 2421597, 1947.
118. Sauger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1967, **6**, 16.
119. <http://www.promerus.com/technology.asp> - luty 2011.
120. Pat. niem. 19633641, 1998.
121. Pat. WO 0192012, 2003.
122. Pat. t USA 4148826, 1979.
123. Pat. USA 5045579, 1991.
124. Pat. USA 5166250, 1992.
125. Pat. jap. 2002322042, 2002.
126. Pat. jap. 2002322043, 2002.
127. Pat. jap. 2003055520, 2003.
128. Pat. USA 5169691, 1992.
129. Pat. USA 5091263, 1990.
130. Pat. USA 3703530, 1972.
131. Pat. USA 2003073803, 2003.

132. Pat. jap. 10182799, 1996.
133. Pat. kor. 2003026612, 2003.
134. Pat. jap. 2001038968, 2001.
135. Pat. chin. 1310167, 2001.
136. Pat. bryt. 965915, 1963.
137. Pat. USA 4021510, 1977.
138. Pat. USA 4388207, 1983.
139. Pat. bryt. 1413879, 1973.
140. Ivin, K.J., Laverty, D.T., Rooney, J.J. *Makromol. Chem.*, 1978, **179**, 253.
141. W.J. Feast, B. Wilson, *Polymer*, 1979, **20**, 1182.
142. R.G. Schultz, *J. Pol. Sci. B*, 1966, **4**, 541.
143. T. Oshika, H. Tabuchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1968, **41**, 211.
144. L. Marbelli, E. Eder, P. Preishuber, P. Pflüg, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, **160**, 45.
145. S-W. Shiau, J. A. Sattigieri, C. K-F. Shen, T-Y. Luh, *J. Org. Chem.*, 1999, **572**, 291.
146. L. Bencze, G. Szalai, J.G. Hamilton, J. J. Rooney, *J. Mol. Catal. :Chem.*, 1997, **115**, 193.
147. M. McCaan, A. J. Beaumont, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **111**, 251.
148. Pat. bryt. 2140448, 1984.
149. Pat. bryt. 1341740, 1973.
150. P-G. Lassahn, Ch. Janiak, J-S. Oh, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2002, **23**, 16
151. Pat. bryt. 2140448, 1984.
152. Pat. USA 6649237, 2003.
153. Pat. USA 4504604, 1985.
154. Pat. USA 3557072, 1971.
155. D.R. Kelsey, H.H. Chuah, R.H. Ellison, D.L. Handlin, B.M. Scardino, *J. Pol. Sci. A: Chem.*, 1997, **35**, 3049.
156. Pourjavadi A., Mirjalili B. F., *J. Appl. Pol. Sci.*, 2000, **77**, 30.
157. Pat. USA 5266626, 1993.
158. S. E. Bullock, P. Kofinas; *Mat. Res. Soc. Sym. Proc* , 2002, vol. **705**, Material Research Society.
159. J.-B. Kim, H.-J. Yun, Y.-G. Kwon, B.-W. Lee, *Polymer*, 2000, **41**, 8035.
160. Pat. USA 5885505, 1999.
161. Pat. USA 6001488, 1999.
162. Pat. USA 6350837, 2002.
163. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1982, vol.7, 423, vol. 18, 436.
164. http://www.itd.poznan.pl/pl/Drewno_vol_53_nr_184.pdf - luty 2011.
165. E. Janus, B. Bittner, *Catal. Lett.*, 2010, **134**, 147.

Aneks:



Rys. 39. Chromatogram produktów reakcji cyklopentadienu z ketonem etylowo-winylowym w obecności cieczy jonowej – bis(trifluorometylosulfonyl)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowego, (Cykl – cykloheksanon, endo – *endo*-2-propanoilo-5-norbornen, egzo – *egzo*-2-propanoilo-5-norbornen, liczba oznacza czas retencji)

Zestawienie publikacji

Lista publikacji naukowych (zgłoszenia patentowe, artykuły opublikowane w czasopismach, wystąpienia na konferencjach, publikacje książkowe)

Zgłoszenia patentowe:

1. Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Bożena Bittner, **Sposób otrzymywania pochodnej norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera** - zgłoszenie patentowe nr P 386753.
2. Ewa Janus, Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, **Sposób otrzymywania pochodnej norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera** - zgłoszenie patentowe nr P 387428.
3. Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, **Sposób otrzymywania pochodnych norbornenu zawierających grupę ketonową w reakcji Dielsa-Aldera** - zgłoszenie patentowe nr P 388003.
4. Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, **Kwaśne ciecze jonowe i sposoby wytwarzania kwasnych cieczech jonowych** - zgłoszenie patentowe nr P 389115 .
5. Zbigniew Czech, Ewa Janus, Agnieszka Butwin, Waldemar Stefaniak, **Sposób wytwarzania kleju samoprzylepnego sieciującego termiczne** - zgłoszenie patentowe nr P 389879.
6. Bożena Bittner, Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, **Sposób otrzymywania pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera** - zgłoszenie patentowe P 391282.
7. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, **Sposób otrzymywania 2(2-hydroksypropylo)oksykarbonylo-5-norbornenu** - zgłoszenie patentowe nr P 392605.
8. Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, **Sposób otrzymywania estru dimetylowego kwasu 4-metylo-4-cykloheksen-1,2-dikarboksylowego** - zgłoszenie patentowe z dnia 31.05.2011 (50-s-11).

Artykuł opublikowane:

1. E. Janus, W. Stefaniak, **The Diels–Alder Reaction in Phosphonium Ionic Liquid Catalysed by Metal Chlorides, Triflates and Triflimides**, Catalysis Letters, 2008, 124, 105-110.
2. Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, **Study on recycling of the ionic liquid with metallic catalysts in the synthesis of functionalized norbornene**, Czasopismo Techniczne, Chemia, z. 2-Ch, 2008, 16, 229-237.
3. W. Stefaniak, E. Janus, E. Milchert, **Diels–Alder Reaction of Cyclopentadiene and Alkyl Acrylates in the Presence of Pyrrolidinium Ionic Liquids with Various Anions**, Catalysis Letters, 2011, 141(5), 742-747.

Wystąpienia na konferencjach:

1. Waldemar Stefaniak, **Reakcja Diels-Aldera w cieczach jonowych**, XXIV Ogólnopolska Szkoła Chemii, Kościelisko 2006 - wystąpienie ustne, oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1 strona).
2. Waldemar Stefaniak, **Otrzymywanie pochodnych norbornenu w reakcji Dielsa-Aldera**, XXV Ogólnopolska Szkoła Chemii, Puck 2006 - wystąpienie ustne oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1 strona).
3. Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, **Porównanie aktywności katalizatorów metalicznych w reakcji Dielsa-Aldera dla wybranych dienofili w środowisku pirolidyniowej cieczy jonowej**, VI KONGRES TECHNOLOGII CHEMICZNEJ, Warszawa 2009 – wystąpienie ustne oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (2 strony).
4. Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, **Ciecze jonowe z kationem pirolidyniowym jako środowisko reakcji Dielsa-Aldera** VIII Konferencja Technologie Bezodpadowe I Zagospodarowanie Odpadów W Przemysle I Rolnictwie, Międzyzdroje 2010 - wystąpienie ustne, poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (4 strony).

Wystąpienia na konferencjach w postaci posterów:

1. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Ewa Janus, **The catalysed by metal triflates and triflimides Diels-Alder reaction in the phosphonium ionic liquids**, 9th Frühjahrssymposium, Chemnitz 2007 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
2. Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, **Phosphonium ionic liquids as the medium in the Diels-Alder reaction**, 50 Zjazd PTChem i SITPchem, Toruń 2007 – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
3. Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, **The catalysed by metal triflates and triflimides Diels-Alder reaction in the imidazolium ionic liquid**, 10th Frühjahrssymposium, Rostock 2008 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
4. Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, **The Diels-Alder reaction in the ionic liquids with bistriflimide anion**, EUCHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Kopenhaga 2008 – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
5. Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, **Aktywność katalizatorów metalicznych w reakcji Dielsa-Aldera w środowisku pirolidyniowej cieczy jonowej**, 51 Zjazd PTChem i SITPchem, Opole 2008 – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
6. Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, **Study on recycling of the ionic liquid with metallic catalysts in the synthesis of functionalized norbornene**, XII International Conference Waste Recycling, Kraków 2008 – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
7. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus **N-butyl-N-methylpyrrolidinium salts used as solvents in Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and dienophiles from the group of α,β -unsaturated ketones**, 11th JCF-Feuehjahrssymposium 2009 Essen – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).

8. Alicja Łyszyk, Albert Żelaznowski, Bożena Bittner, Waldemar **Stefaniak** **Yttrium(III) Lewis acids in the selected ionic liquids – activity in the synthesis of norbornene derivatives**, 11th JCF-Fruehjahrssymposium 2009 Essen – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
9. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Ewa Janus **Phosphonium ionic liquids – the perfect reaction medium**, 11th JCF-Fruehjahrssymposium 2009 Essen – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
10. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, **Recyclable catalytic system for Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and dimethyl maleate**, 11th JCF-Fruehjahrssymposium 2009 Essen – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
11. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, **Związki lantanowców w bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-butylo-1-metylopirolidyniowym, jako aktywne układy katalityczne**, XLI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne 2009 Kraków - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
12. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, **Aktywność i stabilność układu katalitycznego $\text{SEt}_3\text{NTf}_2/\text{Yb}(\text{OTf})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ w wybranych reakcjach**, XLI Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne 2009 Kraków - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
13. Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, **Chlorki metali w $\text{P}_{6,6,6,14}\text{Cl}$ nowe skuteczne układy katalityczne w reakcjach cykloaddycji [4+2]**, VI KONGRES TECHNOLOGII CHEMICZNEJ, Warszawa 2009 – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
14. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, **Reakcja Dielsa-Aldera pomiędzy cyclopentadienem i α,β - nienasyconymi ketonami w pirolidyniowych cieczach jonowych**, 52 Zjazd PTChem i SITPchem, Łódź 2009 – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).

15. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, **Zastosowanie nowych układów katalitycznych w reakcji Dielsa-Aldera**, 52 Zjazd PTChem i SITPchem, Łódź 2009 – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
16. Agnieszka Butwin, Waldemar Stefaniak, Zbigniew Czech, Ewa Janus, **Sieciowanie samoprzylepnych poliakrylanowych klejów strukturalnych za pomocą bezwodników kwasowych**, 52 Zjazd PTChem i SITPchem, Łódź 2009 – poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
17. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, **Catalytic activity of the scandium, yttrium and ytterbium compounds in N-butyl-N-methylpyrrolidinium ionic liquids with various anions**, 12th JCF-Fruehjahrssymposium, Getynga 2010 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
18. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, **Catalytic [4+2] cycloaddition in pyridinium and pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides**, EUCHEM Conference On Molten Salts And Ionic Liquids, Bamberg 2010 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1strona).
19. Ewa Janus, Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, **Kwaśne ciecze jonowe na bazie chlorku fosfoniowego i chlorków metali – recykulowane media i katalizatory w procesie cykloaddycji [4+2]**, VIII Konferencja Technologie Bezodpadowe I Zagospodarowanie Odpadów W Przemysle I Rolnictwie, Międzyzdroje 2010 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (4 strony).
20. Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, **Lewis acids in the pyrrolidinium ionic liquids – activity in the synthesis of norbornene derivatives**, Balticum Organicum Syntheticum Ryga 2010 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1 strona).
21. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, **Pirolidyniowe ciecze jonowe jak środowisko katalizowanej reakcji Dielsa-Aldera**, VII Sympozjum nt: Czwartorzędowe Sole Amoniiowe I Obszary Ich Zastosowania W Gospodarce, Poznań 2010 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1 strona).
22. Bożena Bittner, Waldemar Stefaniak, Ewa Janus, Eugeniusz Milchert, **Destylacja czy ekstrakcja lepsza metoda wyodrębniania produktów z układu katalitycznego na bazie**

cieczy jonowej i kwasu Lewisa?, VII Sympozjum nt: Czwartorzędowe Sole Amoniiowe I Obszary Ich Zastosowania W Gospodarce, Poznań 2010 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1 strona).

23. Waldemar Stefaniak, Eugeniusz Milchert, Ewa Janus, **Pyrrolidinium ionic liquids – the perfect reaction medium**, 17th International Symposium On Homogeneous Catalysis (ISHC-17), Poznań 2010 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1 strona).

24. Waldemar Stefaniak, Bożena Bittner, Eugeniusz Milchert, **Pyrrolidinium salts used as solvents in Diels–Alder reaction between cyclopentadiene and α,β -unsaturated dienophiles**, Green solvents for synthesis (Green solvents conference), Berchtesgaden 2010 - poster oraz abstrakt w materiałach konferencyjnych (1 strona).

Summary

In the 21st century the challenge for the researchers is to create a perfect medium for chemical reactions and to replace a conventionally used molecular solvents. Perfect means: non-toxic, non-flammable, non-volatile, being able to dissolve a variety of reactants and being recyclable. All of the mentioned properties have got ionic liquids. Ionic liquids are already liquid at low temperatures and have relatively low viscosity, thermal stability, no measurable vapor pressure, nonflammability. This new generation of solvents were found to be excellent for the Diels–Alder reaction. This stereospecific [4+2] cycloaddition of a dienophile and a conjugated diene to form a six-membered ring is one of the most important and fundamental stereoselective reactions in the synthesis of more complicated compounds.

1-butyl-1-methylpyrrolidinium cation with various anions: bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate, trifluoro-methylsulfonyl, dicyanamide was used as reaction medium in cycloaddition between α,β - unsaturated ketones, ester, aldehydes and cyclopentadiene.

Also catalytic systems with metal (K, Na, Li, Ca, Mg, Sc, Y, La, Nd, Ce, Yb, Zn, Sn, Al, Bi, In, Cu, Ag) chlorides, triflates and triflimides were examined. The catalytic activity is depended on the salt and the solvent. The catalytic activities were tested in the reaction of cyclopentadiene with dimethyl maleate. In this reaction, 5-norbornene-2,3-di(carboxylic) acid dimethyl ester as two stereoisomers was formed. The effect of molar ratio of ionic liquid to the catalyst on the rate and stereoselectivity of the reaction was also investigated. The best combinations of catalyst with ionic liquid were tested in the synthesis of other norbornene derivatives.