

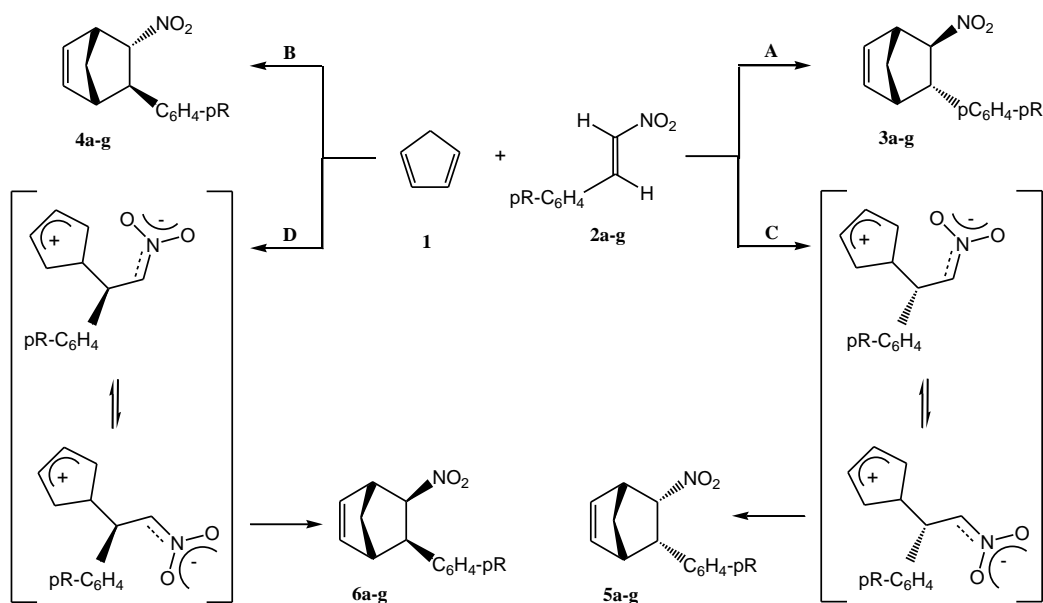
Badania kinetyczne reakcji [2+4] cykloaddycji cyklopentadienu z nitrostyrenami

Magdalena Kwiatkowska¹

¹ *Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Instytut Chemii, Zakład Syntezy i Badań Strukturalnych
ul. Uniwersytecka 7 25-406 Kielce*

Reakcja [4+2] cykloaddycji to reakcja, w wyniku której można otrzymać związki karbo- i heterocykliczne, których synteza na innej drodze jest często utrudniona lub wręcz niemożliwa [1,2]. Zdecydowana większość tych reakcji zachodzi wg mechanizmu uzgodnionego. Znane są jednak przypadki, w których na drodze konwersji substratów do produktów pojawiają się produkty pośrednie o rodnikowym bądź zwitterionowym charakterze [3].

W pracy badano przebieg reakcji pomiędzy cyklopentadienem **1** a β -nitrostyrenami **2a-g**, **7a-f** z podstawnikami o zróżnicowanych właściwościach donorowo-akceptorowych w pierścieniu benzenowym. We wcześniejszych badaniach ustalono, że powyższe procesy bieżą stereospecyficznie do odpowiednich norbornenów z *egzo* i *endo* usytuowaniem grupy nitrowej [4]. Wskazuje to na uzgodniony mechanizm cykloaddycji. Nie można jednak wykluczyć scenariusza, w którym konfiguracja wyjściowych dienofili została utrwalona w produktach, natomiast mechanizm reakcji jest dwustopniowy, zachodzący poprzez stadium jonowego intermediatu. Taka sytuacja może mieć miejsce, gdy bariera rotacji wokół wiązania pojedynczego C-C fragmentu nitroetylenowego w produkcie pośrednim jest wyższa od bariery energetycznej zamknięcia pierścienia norbornenowego (Schemat 1)



R = NO₂ (a), CO₂CH₃ (b), Br (c), Cl (d), H (e), CH₃ (f), CH₃O (g)

Schemat.1.

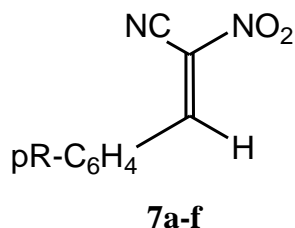
W celu lepszego poznania charakteru badanych reakcji przeprowadzono kompleksowe studia kinetyczne. W szczególności, określono efekt podstawnikowy dla serii nitrostyrenów oraz dla modelowych reakcji efekt rozpuszczalnikowy i wtórny kinetyczny efekt izotopowy. Wyznaczono również parametry aktywacji.

Badania kinetyczne [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu **1** z wybranymi nitrostyrenami **2a-g** potwierdzają, iż przedmiotowe reakcje zachodzą według mechanizmu jednostopniowego. Właściwości elektronowe podstawników w pozycji *para* pierścienia fenyloвого dienofila nie wpływają istotnie na szybkość procesu, a wrażliwość reakcji na polarność rozpuszczalnika jest niewielka. Otrzymane parametry aktywacji są typowe dla uzgodnionych cykloaddycji, natomiast niewielkie wartości wtórnego kinetycznego efektu izotopowego wskazują, że rehybrydyzacja centrów reakcyjnych nie jest dalece zaawansowana.

Dodatkowo, uzgodniony mechanizm [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu z β -nitrostyrenami **2a-g** potwierdzają obliczenia kwantowochemiczne (b3lyp/6-31g*). Na drodze konwersji substratów do produktów pojawia się jeden kompleks przejściowy.

Obliczone parametry aktywacji zadowalająco korelują z parametrami wyznaczonymi na drodze doświadczalnej.

Analogiczne badania kinetyczne przeprowadzono dla reakcji cyklopentadienu z β -cyjano- β -nitrostyrenami **7a-f**.



Pomimo znaczącego wzrostu szybkości reakcji przy przejściu od podstawnika metoksyowego do podstawnika karbometoksyowego w pierścieniu aromatycznym dienofila oraz znacząco wyższej wrażliwości na polarność medium reakcyjnego wartości stałych reakcji czy stałych wrażliwości mieszczą się w przedziałach charakterystycznych dla reakcji uzgodnionych. Potwierdzają to również wyznaczone doświadczalnie parametry aktywacji. Niewątpliwie jednak, wprowadzenie dodatkowej silnie elektonoakceptorowej grupy połączonej z olefinowym atomem węgla dienofila powoduje wzrost polarności kompleksów przejściowych.

Obliczenia b3lyp/6-31g* [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu z β -cyjano- β -nitrostyrenami sugerują, że w tych przypadkach możliwy jest mechanizm dwuetapowy. Reakcje przebiegają poprzez stadium intermediatu, który faktycznie jest produktem syntezy heterodienowej.

[1] Zhou Y.G., Li S.K., Xue Y., Fan B., Gao Q.M., Zhan L.W., Liu R.T., Li Y.F., Sun R.L., Tian Y.Z., Journal Of Biomaterials Applications, 39, 828, (2025)

[2] Rana A., Mishra A., Awasthi S.K., Rsc Advances, 15, 4496, (2025)

[3] Jasiński R., Symmetry, 13, 1911, (2021)

[4] Jasiński R., Kwiatkowska M., Et Al. Journal Of Physical Organic Chemistry, 24, 843, (2011)