

BADANIA MECHANIZMÓW REAKCJI ODCZYNNIKÓW NUKLEOFILOWYCH Z NITROARENAMI Z WYKORZYSTANIEM TECHNIK SPEKTROMETRII MAS ORAZ METOD OBLICZENIOWCH

Kacper Błaziak

Promotor: Prof. Witold Danikiewicz

Celem mojej pracy było lepsze poznanie mechanizmu reakcji odczynników nukleofilowych z pochodnymi nitrobenzenu. Procesy typu S_NAr i S_NArH , polegające na reakcji podstawienia halogenu i wodoru w pierścieniu aromatycznym, zostały zbadane na drodze eksperymentalnej przy pomocy metod spektrometrii mas oraz teoretycznej z wykorzystaniem technik obliczeniowych Teorii Funkcjonału Gęstości.

W pierwszej części pracy zostały przeprowadzone badania eksperymentalne wewnątrzcząsteczkowych reakcji w fazie gazowej anionów *N*-metylo-2-*X*-5-nitroacetanilidów ($X = H, F, Cl$), które w sposób bezpośredni pozwoliły na porównanie konkurencyjnych reakcji typu S_NAr i S_NArH .

W celu określenia zależności pomiędzy budową nukleofila, a szybkością jego addycji, wymodelowane zostały w wyniku obliczeń teoretycznych reakcje addycji anionów organicznych o różnej budowie i, w konsekwencji, różnych właściwościach do *para*-podstawionych pierścieni aromatycznych pochodnych nitrobenzenu.

Obliczenia parametrów kinetycznych reakcji z udziałem mono-, di- oraz tripodstawionych pierścieni aromatycznych pozwoliły na poszerzenie dotychczasowej wiedzy na temat wpływu podstawników w pierścieniu węglowym na szybkość addycji nukleofilowej. Ta część pracy doprowadziła do określenia szeregu podstawników: $t\text{-Bu} < \text{CH}_3 < \text{H} \approx \text{OCH}_3 < \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{CF}_3 < \text{CN} < \text{NO}_2$, których obecność w pierścieniu zwiększa jego elektrofilowy charakter.

Wykorzystując metody obliczeniowe zostały przeanalizowane zmiany parametrów nukleofilowości, elektrofilowości i aromatyczności w trakcie przebiegu reakcji addycji nukleofilowej. Dzięki wymodelowaniu trendów zmian tych parametrów dla wybranych grup atomów w strukturach reagentów, określono charakter nukleofugowy grup opuszczających, których zdolność do opuszczania pierścienia maleje zgodnie z trendem $\text{F} > \text{Cl} > \text{H}$. Dodatkowo, wykorzystując metody obliczeniowe, przedstawiono efekty związane z obecnością rozpuszczalnika, różnej wartości temperatury oraz izotopowego efektu kinetycznego na przebieg reakcji S_NAr i S_NArH .

Dane zebrane podczas prac eksperymentalnych oraz obliczeniowych potwierdziły ogólną teorię, że reakcja utworzenia σ^H -adduktu w ramach addycji nukleofilowej jest procesem dużo szybszym, niż alternatywna reakcja podstawienia chloru w pochodnych *para*-chloronitrobenzenu. W przypadku reakcji pochodnych nitrobenzenu zawierających atom fluoru, procesy utworzenia adduktów σ^H i σ^F zachodzą w sposób porównywalnie szybki, a różnice wynikają z budowy i charakteru nukleofila, zawady sterycznej wokół centrum elektrofilowego oraz warunków prowadzenia reakcji. Wyniki uzyskane na drodze obliczeń wspierają ogólną teorię, mówiącą o tym że powstawanie σ^H -adduktów jest procesem pierwotnym i ma charakter odwracalny. W przypadku, gdy produkt addycji do atomu węgla, przy którym znajduje się atom wodoru nie może ulegać dalszej szybkiej transformacji, następuje odtworzenie struktur substratów i dopiero wtedy możliwa staje się wtórna reakcja, polegająca na podstawieniu halogenu. Dodatkowo, wyniki badań pokazują, że reakcje typu S_NAr mogą przebiegać na drodze dwóch różnych mechanizmów. Pierwszy z nich to mechanizm dwustopniowy typu addycji-eliminacji z utworzeniem stabilnego kompleksu przejściowego w formie σ^X -adduktów. Reakcja tego typu ma miejsce w przypadku ścieżki prowadzącej do podstawienia fluoru lub wodoru. Tworzenie σ^F - oraz σ^H -adduktu powoduje, że jest to reakcja formalnie odwracalna, chociaż etap oderwania anionu fluorkowego lub wymuszona eliminacja wodoru mogą być szybsze. Drugi, to reakcja jednoetapowa, w której σ^X -addukt jest stanem przejściowym, w którym następuje natychmiastowa eliminacja anionu halogenu. Wyniki obliczeń wskazują, że ta droga reakcji występuje jedynie w sytuacji, gdy podstawieniu ulega atom chloru lub bromu. Stan przejściowy reakcji jednoetapowej przypomina swą naturą przestrzenną strukturę σ^{Cl} -adduktu, lecz stanowi twór niestabilny termodynamicznie, dlatego nie może być obserwowalny eksperymentalnie. Reakcja podstawienia chloru może być więc traktowana jako reakcja nieodwracalna.