

TRI- π -METHANOVÝ PŘESMYK

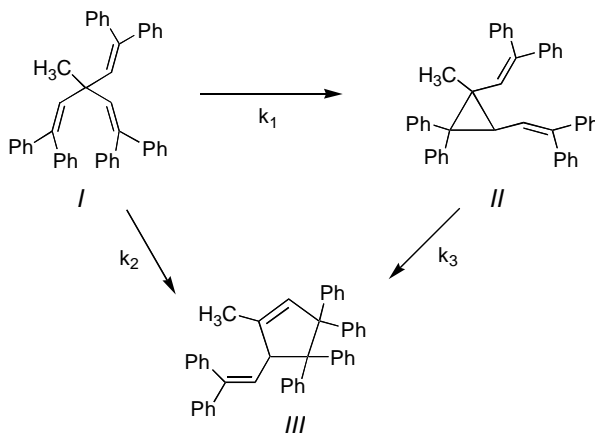
VLADIMÍR CÍRKVA^a, HOWARD E. ZIMMERMAN^b

^aÚstav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 135, Praha 6-Suchbát, 165 02, cirkva@icpf.cas.cz;

^bUniversity of Wisconsin, Madison, Department of Chemistry, University Ave. 1101, Madison, WI, USA, zimmerman@chem.wisc.edu

Široce studovaný di- π -methanový přesmyk¹ (Zimmermanův přesmyk) patří mezi [1,2] sigmatropní přesmyky, při kterých dochází k fotolytické izomeraci nekonjugovaných dienů na vinylcyklopropány. Podmínkou průběhu jsou dva π systémy vázané k centrálnímu sp^3 hybridizovanému uhlíku. Tyto znalosti umožnily předpovědět existenci tzv. tri- π -methanového přesmyku, kdy je nutno, aby molekula obsahovala tři π systémy. První příklad tri- π -methanového přesmyku byl pozorován pouze při ozařování krystalů (v pevné fázi)², snaha objevit tutu reakci při fotolýze roztoků však byla neúspěšná.

Pro studium byl vybrán nejjednodušší základní systém mající tři dvojně vazby, 3-methyl-3-(2,2-diphenylvinyl)-1,1,5,5-tetraphenyl-1,4-pentadien (*I*). Bylo nalezeno, že tento systém fotochemicky přesmykuje za vzniku cyklopentenového kruhu *III*. Tato látka *III* odpovídala tri- π -methanové přeměně, což bylo potvrzeno x-ray spektroskopií. Zároveň byl také pozorován vznik di- π -methanového produktu, vinylcyklopropenu *II*, který se přeměňuje za reakčních podmínek opět na cyklopenten *III*. Tento problém byl kineticky řešen^{3,4} a stanoveny rychlostní konstanty jednotlivých produktů. Na tomto základě byl potvrzen fakt, že reakce probíhá přes tri- π -methanový přesmyk.



Diskutovaný mechanismus tri- π -methanového přesmyku je obdobný známému di- π -methanovému přesmyku, a závisí především na preferované konformaci a sterických vlivech v diradikálovém intermediátu. Také byly studovány tri- π -methanové systémy mající dvě esterové jednotky přímo vázané k dvojně vazbě a vliv senzibilace na průběh této fotoreakce. Byl nalezen také tri- π -methanový přesmyk, který probíhá ze základního stavu, tj. bez fotochemické excitace. Jedná se o nový, kysele katalyzovaný přesmyk⁵.

LITERATURA

1. Zimmerman H.E., Armesto D.: Chem. Rev. 96, 3065 (1996).
2. Zimmerman H.E., Zuraw M.J.: J. Am. Chem. Soc. 111, 7974 (1989).
3. Zimmerman H.E., Církva V.: Org. Lett. 2, 2365 (2000).
4. Zimmerman H.E., Církva V.: J. Org. Chem. 66, 1839 (2001).
5. Zimmerman H.E., Církva V., Jiang L.: Tetrahedron Lett. 41, 9585 (2000).