

Zastosowanie organicznych cieczy jonowych w polarnych [2+4] cykloaddycjach

Ewa DRESLER* – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", Kędzierzyn-Koźle; Ewa JASIŃSKA – Centrum Technologii i Rozwoju, Azoty S.A., Tarnów; Agnieszka ŁAPCZUK-KRYGIER – Zakład Chemii Organicznej, Politechnika Krakowska, Kraków; Ewa NOWAKOWSKA-BOGDAN – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle; Radomir JASIŃSKI – Zakład Chemii Organicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 5, 288–296

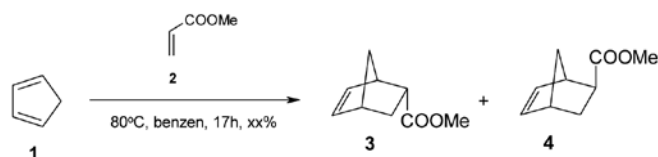
Wstęp

Organiczne cieczy jonowe (*Room Temperature Ionic Liquids* – RTIL) w ostatnim czasie cieszą się rosnącą popularnością wśród chemików organiczków. Cechą charakterystyczną cieczy jonowych jest doskonała mieszalność z szerokim spektrum chemicznych odczynników. Są przy tym bardzo dobrze rozpuszczalne w chlorku metylenu, DMSO, chloroformie, metanolu, etanolu, izopropanolu, pozostając przy tym niemieszalnymi m.in. z eterem, toluenem czy 1,4-dioksanem [1]. Ich preparatyka jest stosunkowo prosta i dziś dogłębnie poznana [2÷6]. Istnieją również obszerne biblioteki scharakteryzowanych tego rodzaju połączeń. Z drugiej strony są mediami, które łatwo można poddać procesom recyklingu materiałowego, a jonowa natura czyni je użytecznymi w reakcjach o polarnym charakterze. Testowano je m.in. w odniesieniu do reakcji estryfikacji [7÷12], w alkilowaniu i acylowaniu Friedla-Craftsa [13÷16], kondensacji [17÷23], przegrupowania [24÷28], karbonylowania [29÷32], odwodnienia [33÷34], utleniania [35÷38] oraz polimeryzacji [39÷43]. Niekiedy, oprócz roli medium reakcyjnego, cieczy jonowe pełnią równoległe rolę katalizatora reakcji. Niniejszy mini-przegląd jest próbą zaprezentowania możliwości wykorzystania organicznych cieczy jonowych w odniesieniu do polarnych [2+4] cykloaddycji. Reakcje tego rodzaju, w warunkach „konwencjonalnych” były w ostatnich latach obiektem systematycznych studiów Autorów niniejszej publikacji [44, 45].

Polarne [2+4] cykloaddycje w organicznych cieczach jonowych

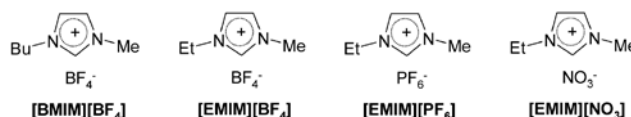
Jeszcze niedawno pokutował w literaturze naukowej pogląd o „uzgodnionym”, czterocentrowym mechanizmie [2+4] cykloaddycji jako jedynym możliwym. Dziś wiadomo [46], że w przypadku reakcji z udziałem π -deficytowych dienofili i bogatych w π -elektrony 1,3-dienów możliwy jest mechanizm dwustopniowy, realizujący się przez stadium zwitterionowego intermediatu. Najnowsze próby klasyfikacji [2+4] cykloaddycji wyróżniają w grupie reakcji jednostopniowych nową podgrupę, którą są procesy polarne „asynchroniczne”. Stanowi ona logiczny łącznik między ekstremalnymi przypadkami reakcji „uzgodnionej” i zwitterionowej. W odniesieniu do takich właśnie reakcji duży wpływ na kinetykę oraz selektywność może mieć natura reakcyjnego medium. Możliwość ekstremalnego zwiększenia polarności środowiska dają zaś organiczne cieczy jonowe.

Jednym z modelowych procesów analizowanej grupy, badanych przez szereg zespołów naukowych jest [2+4] cykloaddycja cyklopentadienu (1) do akrylanu metylu (2). Jak wykazano jeszcze w połowie lat 70. XX w. [47], w benzenie reakcja ta realizuje się w sposób stereoselektywny. W szczególności, tworzące się *endo*- (3) i *egzo*-karbometoksynorboreny (4) zidentyfikowano w masie poreakcyjnej w stosunku 3:1 (Rys. 1).



Rys. 1. Reakcja [2+4] cykloaddycji cyklopentadienu z akrylanem metylu

Pierwsze badania nt. wykorzystania cieczy jonowych w roli medium reakcyjnego dla tej cykloaddycji pochodzą z lat 90. XX w. I tak, grupa Fischera [48] analizowała selektywność reakcji w temperaturze pokojowej i środowisku alkylimidazoliowych cieczy jonowych (Rys. 2).



Rys. 2. Struktury wybranych, alkylimidazoliowych cieczy jonowych

Okazało się, że testowana reakcja w [BMIM][BF₄] realizuje się w sposób niemal całkowicie *endo*-stereoselektywny (stosunek *endo*/*egzo* izomerów zidentyfikowano jako 49:1). Selektywność ta spada drastycznie w przypadku zastosowania RTIL o krótszym łańcuchu alkilowym w części kationowej. W szczególności, reakcje w cieczach etylometyloimidazoliowych prowadzą do mieszanin adduktów 3 i 4 w stosunku 8,1 ÷ 7,3 : 1.

Podobne studia prowadziła grupa Dysona [49] stosując w roli medium reakcyjnego butylometyloimidazoliowe cieczy [BMIM][Tf₂N] i [BMIM][CF₃COO] (Rys. 3). W tych przypadkach *endo*-stereoselektywność reakcji okazała się być tylko nieznacznie wyższa, niż w „konwencjonalnym” benzenie (3:4 = 4.4 ÷ 4.2:1). Natomiast – jak wykazał Lee [50] – w środowisku kwaśnej, chloroglianowej RTIL [EMIM][AlCl₄] (cykloaddycja 1 + 2 prowadzi do mieszaniny stereoisomerycznych norbornenów 3 i 4 w stosunku 19:1).

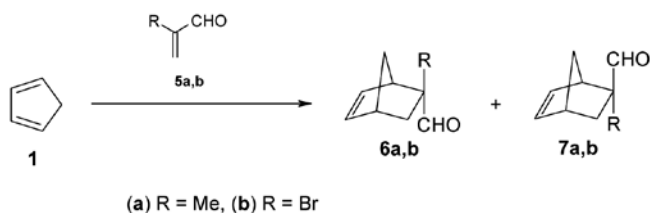


Rys. 3. Struktury wybranych, butylometyloimidazoliowych cieczy jonowych

[BMIM][Tf₂N] testowano również w odniesieniu do reakcji DA z udziałem gem-dipodstawionych dienofili [51]. Okazało się, że w tym środowisku obecność elektronodonorowego podstawnika w sąsiedztwie grupy karbonylowej dienofila obniża *endo*-selektywność reakcji, zaś obecność grupy elektronokceptorowej odwrotnie – podwyższa ją. W szczególności, cykloaddycja cyklo-

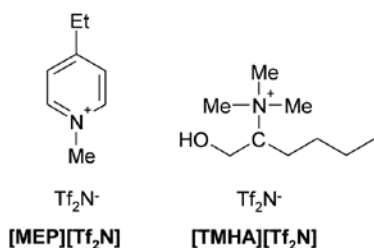
Autor do korespondencji:
Mgr Ewa DRESLER, e-mail: dresler.e@icso.com.pl

pentadienu **1** z metyloakroleiną **5a** prowadzi do mieszaniny stereoizomerycznych adduktów **6a** i **7a** w stosunku 49:1, zaś analogiczna reakcja z udziałem bromoakroleiny **5b** realizuje się prawie całkowicie stereoselektywnie (**6b:7b** ≈ 99:1) (Rys. 4).



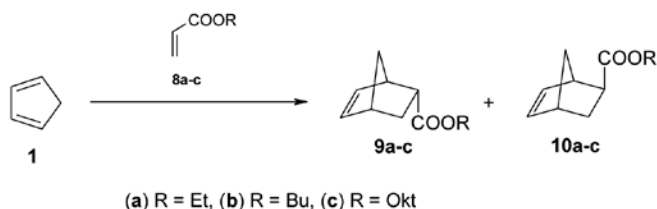
Rys. 4. Reakcje [2+4] cykloaddycji cyklopentadienu **1** z metylo- **5a** i bromoakroleiną **5b**

Grupa *Dysona* [49] zbadała również przebieg reakcji **1+2** w jonowych cieczach zawierających anion TF_2N^- oraz alkilopirydiniowe i tetralkiloamoniowe grupy kationowe (Rys. 5). W pierwszej z rozważanych grupie cieczy, relatywnie najwyższą selektywność uzyskano przy zastosowaniu $[\text{MEP}][\text{TF}_2\text{N}]$ (**3:4** = 4,7:1), natomiast w drugiej przy zastosowaniu $[\text{TMHA}][\text{TF}_2\text{N}]$ (**3:4** = 5,6:1).



Rys. 5. Struktury cieczy jonowych zawierających anion TF_2N^- oraz alkilopirydiniowe i tetralkiloamoniowe grupy kationowe

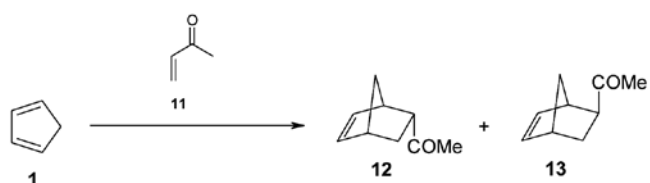
Z kolei grupa *Janus* i *Milcherta* [52] zbadała wpływ długości łańcucha alkilowego w części estrowej akrylanów **8a-c** na selektywność cykloaddycji z cyklopentadienem **1** realizowanej w $[\text{MEP}][\text{TF}_2\text{N}]$ (Rys. 6).



Rys. 6. Reakcje [2+4] cykloaddycji cyklopentadienu **1** z karboalkoksytetami **8a-c** w obecności cieczy jonowej

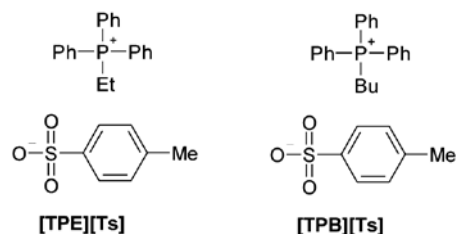
Okazało się, że ze wzrostem długości tego łańcucha zwiększa się udział izomeru *endo* w masie poreakcyjnej. W przypadku zastosowania akrylanu oktylu w roli dienofila, reakcja realizuje się stereospecyficznie i prowadzi do norbornenu **9c** jako jedyne produktu.

W roli medium reakcyjnego cykloaddycji cyklopentadienu **1** ze związkami karbonyłowymi testowano nie tylko RTIL oparte na czterowiązalnym atomie azotu, ale również cieczy fosfoniowe (Rys. 7).



Rys. 7. Reakcja cyklopentadienu **1** z ketonem metylo-winyłowym **11** w obecności jonowych cieczy fosfoniowych

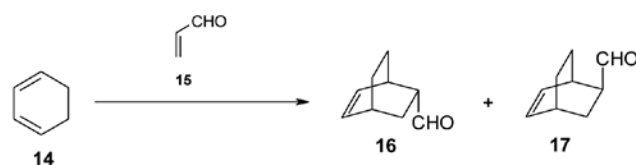
Grupa *Karodi'a* [53] ustaliła, że w środowisku takich RTIL reakcja cyklopentadienu **1** z ketonem metylo-winyłowym (**11**) w temp. 90°C realizuje się już w ciągu 2 h. Zaskakujące okazało się, że *endo*-stereoselektywność tych reakcji jest zdecydowanie niższa, niż w warunkach „konwencjonalnych”. W pewnym stopniu zdeterminowana jest ona objętością podstawnika alkilowego w części kationowej. W szczególności, reakcja w $[\text{TPE}][\text{Ts}]$ daje produkty **12** i **13** w stosunku 1,9:1, podczas gdy analogiczna reakcja w $[\text{TPB}][\text{Ts}]$ pozwala uzyskać te same cykloaddukty w stosunku 1:1 (Rys. 8). Identyczne reakcje w temperaturze pokojowej zachodzą w ciągu 24 h i realizują się z wyższą *endo*-stereoselektywnością.



Rys. 8. Struktury fosfoniowych cieczy jonowych **[TPE][Ts]** i **[TPB][Ts]**

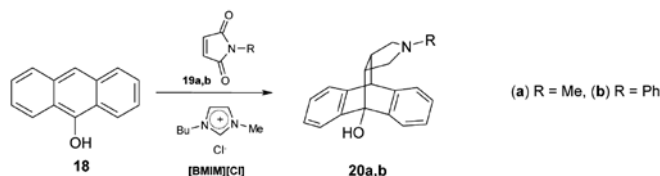
Ta sama grupa [53] testowała również cieczy $[\text{TPE}][\text{Ts}]$ i $[\text{TPB}][\text{Ts}]$ w roli medium reakcyjnego cykloaddycji **1+2**. Okazało się, że w obydwu przypadkach uzyskiwane selektywności są praktycznie identyczne, ale reakcja w środowisku RTIL o mniejszym łańcuchu alkilowym przy atomie fosforu zachodzi z dwukrotnie większą szybkością.

Reakcje z udziałem cyklopentadienu nie są jedynymi przykładami [2+4] cykloaddycji w cieczach jonowych. I tak np. $[\text{BMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$ jest efektywnym medium dla reakcji cykloheksadienu **14** z akroleiną **15** [51] (Rys. 9). W reakcji tej powstaje mieszanina *endo*- i *egzo*-adduktów w stosunku 19:1.



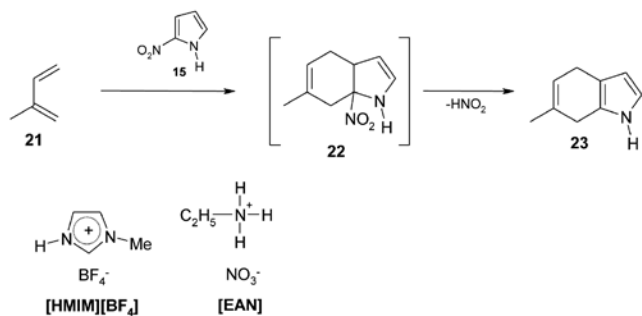
Rys. 9. Reakcja [2+4] cykloaddycji cykloheksadienu **14** z akroleiną **15** w środowisku jonowej cieczy $[\text{BMIM}][\text{TF}_2\text{N}]$

Jak wiadomo, antracen i jego podstawione analogi wstępują w reakcje [2+4] cykloaddycji podobnie jak sprzężone dieny [54]. Reakcje te jednak – z uwagi na tendencję do zachowania aromatycznego charakteru cząsteczki – zachodzą bardzo powoli. Zastosowanie RTIL w roli medium tego rodzaju cykloaddycji pozwala radykalnie złagodzić warunki reakcji i skrócić jej czas. I tak np. reakcje 9-hydroksyantracenu (**18**) z N-metylo- (**19a**) i N-fenylomaleimidem (**19b**) w $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$ realizują się w temperaturze pokojowej już w ciągu 30 minut (Rys. 10).



Rys. 10. Reakcja [2+4] cykloaddycji 9-hydroksyantracenu (**18**) z N-metylo- (**19a**) i N-fenylomaleimidem (**19b**) w cieczy $[\text{BMIM}][\text{Cl}]$

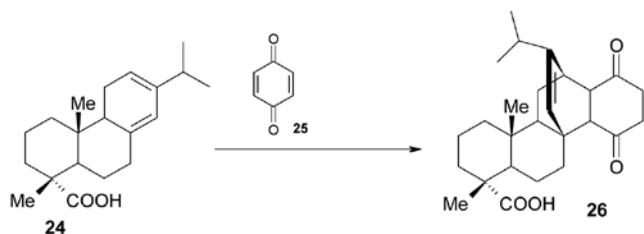
Niekiedy obecność cieczy jonowych sprawia, że niektóre heteroanalogi dienów mogą wstępować w reakcje Dielsa-Aldera jako dienofile. I tak np. izopren reaguje w ten sposób z 2-nitropirole w środowisku $[\text{HMIM}][\text{BF}_4]$ oraz $[\text{EAN}]$ [55] (Rys. 11).



Rys. 11. Reakcja [2+4] cykloaddycji izoprenu **21** z 2-nitropirolesem **15** w środowisku [HMIM][BF₄] oraz [EAN]; struktury cieczy [HMIM][BF₄] oraz [EAN]

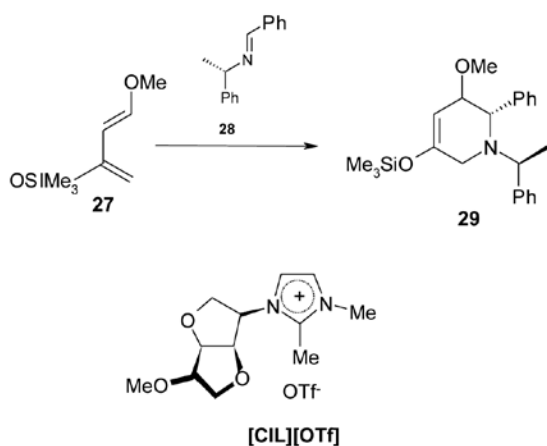
Powstający addukt (**22**) nie jest jednak w warunkach reakcji połączeniem trwałym i łatwo ulega aromatyzacji na drodze dehydronitrowania.

Ciecze jonowe zastosowano także w syntezie złożonych połączeń polikarbowyklicznych będących analogami substancji pochodzenia naturalnego. Przykładem może być synteza terpenu **26** realizowana na bazie chinonu **25** w środowisku [BMIM][CF₃COO] i [BMIM][BF₄] [56] (Rys. 12).



Rys. 12. Synteza terpenu **26** realizowana na drodze [2+4] cykloaddycji chinonu **25** w środowisku [BMIM][CF₃COO] i [BMIM][BF₄]

Na koniec warto dodać, że zastosowanie cieczy jonowych opartych na chiralnej części kationowej pozwala realizować reakcje Dielsa-Aldera w sposób enantioselektywny. Indukcja taka ma miejsce w przypadku cykloaddycji chiralnej zasady Schiffa **28** z 3-trimetylosililoksy-1-metoksybuta-1,3-dienem **27** w środowisku [CIL][OTf] [57] (Rys. 13):



Rys. 13. Reakcja [2+4] cykloaddycji chiralnej zasady Schiffa **28** z 3-trimetylosililoksy-1-metoksybuta-1,3-dienem **27** w środowisku [CIL][OTf]; struktura cieczy [CIL][OTf]

Podsumowanie

Jak wynika z zaprezentowanego materiału, zastosowanie cieczy jonowych w roli mediów reakcyjnych polarnych [2+4] cykloaddycji pozwala znacząco złagodzić warunki reakcji oraz – w dość szerokim przedziale – sterować stereoselektywnością. Dodatkowym „usprawnieniem” takich cykloaddycji w ostatnim czasie stają się dodatki katalizatorów opartych na metalach grup przejściowych [58, 59]. Pojawiają

się [60] również prace dotyczące zastosowania metod stosowanej chemii kwantowej do opisu molekularnego mechanizmu takich reakcji. W podsumowaniu należy podkreślić znaczącą rolę dokonań polskich ośrodków naukowych w badaniach reakcji cykloaddycji w cieczach jonowych; znajdują one odzwierciedlenie zarówno w publikacjach naukowych [52, 58, 59] jak i opracowaniach patentowych [60, 61].

Literatura

- Pernak J.: *Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne*. Przem. Chem. 2010, **89**, 1499-1053.
- Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortaçsu Ö.: *A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications*. J. Supercrit. Fluids. 2007, **43**, 150-180.
- Yue C., Fang D., Liu L., Yi T-F.: *Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions*. J. Mol. Liq. 2011, **163**, 99-121.
- Singh G., Kumar A.: *Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes*. Indian J. Chem. 2008, **47A**, 459-503.
- Ghandi K.: *A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications*. Green Sust. Chem. 2014, **4**, 44-53.
- Hallett J.P., Welton T.: *Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis 2*. Chem. Rev. 2011, **111**, 3508-3576.
- Zhao D., Liu M., Zhang J., Li J., Ren P.: *Synthesis, characterization, and properties of imidazole dicationic ionic liquids and their application in esterification*. Chem. Eng. J. 2013, **221**, 99-104.
- Zhao Y., Li Z., Xia Ch.: *Alkyl Sulfonate Functionalized Ionic Liquids: Synthesis, Properties, and Their Application in Esterification*. Chinese J. Catal. 2011, **32**, 440-445.
- Wei Z., Li F., Xing H., Deng S., Ren Q.: *Reactivity of Bronsted acid ionic liquids as dual solvent and catalyst for Fischer esterifications*. Korean J. Chem. Eng. 2009, **26**, 666-672.
- Yinyin Y., Li H., Wenwen Z., Yu S., Ting C., Yunxiang Q., Zhenshan H.: *Ionic Liquid Catalyzed the Internal Redox Esterification Reaction*. Synth. Commun. 2013, **43**, 1287-1298.
- Gu Y., Shi F., Deng Y.: *Esterification of aliphatic acids with olefin promoted by Brønsted acidic ionic liquids*. J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, **212**, 71-75.
- Aghabarari B., Dorostkar N., Ghiaci M., Amini S.G., Rahimi E., Martinez-Huerta M.V.: *Esterification of fatty acids by new ionic liquids as acid catalysts*. J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2014, **45**, 431-435.
- Adams Ch.J., Earle M.J., Roberts G., Seddon K.R.: *Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids*. Chem. Commun. 1998, 2097-2098.
- Liu Z.C., Meng X.H., Zhang R., Xu C.M.: *Friedel-Crafts Acylation of Aromatic Compounds in Ionic Liquids*. Pet. Sci. Technol. 2009, **27**, 226-237.
- Zhai C.P., Song A.X., Liu W.M., Wanga H.Q.: *ESR Studies on a Friedel-Crafts Alkylation Reaction in [bmim]Cl-AlCl₃ Ionic Liquid*. J. Chin. Chem. Soc. 2006, **53**, 887-890.
- Tran P.H., Duus F. Le T.N.: *Friedel-Crafts acylation using bismuth triflate in [BMI][PF₆]*. Tetrahedron Lett. 2012, **53**, 222-224.
- Valizadeh H., Vaghefi S.: *One-Pot Wittig and Knoevenagel Reactions in Ionic Liquid as Convenient Methods for the Synthesis of Coumarin Derivatives*. Synth. Commun. 2009, **39**, 1666-1678.
- Zicmanis A., Anteina L.: *Dialkylimidazolium dimethyl phosphates as solvents and catalysts for the Knoevenagel condensation reaction*. Tetrahedron Lett. 2014, **55**, 2027-2028.
- Potdar M.K., Rasalkar M.S., Mohile S.S., Salunkhe M.M.: *Convenient and efficient protocols for coumarin synthesis via Pechmann condensation in neutral ionic liquids*. J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, **235**, 249-252.
- Khaligh N.G.: *Synthesis of coumarins via Pechmann reaction catalyzed by 3-methyl-1-sulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as an efficient, halogen-free and reusable acidic ionic liquid*. Catal. Sci. Technol. 2012, **2**, 1633-1636.
- Nowakowska-Bogdan E., Dresler E.: *Reakcje kondensacji fenoli z pirogromianem metylu w środowisku kwaśnej chloroglinianowej 1-n-butyl-3-metyloimidazoliowej cieczy jonowej*. Przem. Chem. 2013, **92**, 1868-1871.
- Iglesias M., Gonzalez-Olmos R., Cota I., Medina F.: *Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations*. Chem. Eng. J. 2010, **162**, 802-808.
- Wang Ch., Liu J., Leng W., Gao Y.: *Rapid and Efficient Functionalized Ionic Liquid-Catalyzed Aldol*. Int. J. Mol. Sci. 2014, **15**, 1284-1299.
- Gui J., Deng Y., Hu Z., Sun Z.: *A novel task-specific ionic liquid for Beckmann rearrangement: a simple and effective way for product separation*. Tetrahedron Lett. 2004, **45**, 2681-2683.

25. Mao-cheng W., Hai-feng D., Jun-gang C., Da-peng L., Feng J., Han G., Xu-dong J., Ying-jie L.: *Brønsted Acidic Ionic Liquids: Efficient and Recyclable Catalytic Systems for Beckmann Rearrangement*. Chem. Res. Univ. 2011, **27**, 973-976.
26. Zicmanis A., Katkevica S., Mekss P.: *Lewis acid-catalyzed Beckmann rearrangement of ketoximes in ionic liquids*. Catal. Commun. 2009, **10**, 614-619.
27. Ma T., Feng R., Zou J., Zhang X., Wang L.: *Ionic Liquid Catalytic Rearrangement of Polycyclic Hydrocarbons: A Versatile Route to Alkyl-Diamondoid Fuels*. Ind. Eng. Chem. Res. **2013**, **52**, 2486-2492.
28. Priede E., Nakurte I., Zicmanis A.: *Structure Effect of Imidazolium-Based Dicationic Ionic Liquids on Claisen Rearrangement*. Synth. Commun. 2014, **44**, 1803-1809.
29. McNulty J., Nair J.J., Robertson A., Lei A.: *Efficient Carbonylation Reactions in Phosphonium Salt Ionic Liquids: Anionic Effects*. Org. Lett. 2007, **9**, 4575-4578.
30. Lapidus A.L., Eliseev O.L.: *Catalytic carbonylation in ionic liquids*. Solid Fuel Chem. 2010, **44**, 197-202.
31. Choi Y.S., Shim Y.N., Lee J., Yoon J.H., Hong Ch.S., Cheong M. Kim H.S., Jang H G., Lee J.S.: *Ionic liquids as benign catalysts for the carbonylation of amines to formamides*. Appl. Catal., A., 2011, **404**, 87-92.
32. Yu B., Zhang H., Zhao Y., Chen S., Xu J., Hao L., Liu Z.: *DBU-Based Ionic-Liquid-Catalyzed Carbonylation of o-Phenylenediamines with CO₂ to 2-Benzimidazolones under Solvent-Free Conditions*. ACS Catal., **2013**, **3**, 2076-2082.
33. Ryu J., Choi J.W., Suh D.J., Ahn D.J., Suh Y.W.: *Dual catalytic function of 1,3-dialkylimidazolium halide ionic liquid on the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural*. Catal. Commun. 2012, **24**, 11-15.
34. Chinnappan A., Jadhav A.H., Kim H., Chung W.J.: *Ionic liquid with metal complexes: An efficient catalyst for selective dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural*. Chem. Eng. J. 2014, **237**, 95-100.
35. Muzart J.: *Ionic Liquids as Solvents for Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. Adv. Synth. Catal., 2006, **348**, 275-295.
36. Kadokawa J.: "Ionic Liquids – New Aspects for the Future". ISBN 2013, Chapter 14.
37. Shi Y.K., Qu G.F., Ping N., Zhang J., Feng H.: *Advances of Application of Ionic Liquids in Catalytic Oxidation Reactions*. Adv. Mater. Res. 2011, **233**, 499-506.
38. Betz D., Altmann P., Cokoja M., Herrmann W.A., Kühn F.E.: *Recent advances in oxidation catalysis using ionic liquids as solvents*. Coord. Chem. Rev. 2011, **255**, 1518-154.
39. Kubisa P.: *Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes*. Prog. Polym. Sci. 2004, **29**, 3-1.
40. Strehmel V.: *Ionic Liquids in Polymer Synthesis*. Chem. Ing. Tech. 2011, **83**, 1443-1453.
41. Kubisa P.: *Ionic liquids as solvents for polymerization processes—Progress and Challenges*. Prog. Polym. Sci. 2009, **34**, 1333-1347.
42. Meng Z., Zheng X., Tang K., Liu J., Qin S.: *Dissolution of natural polymers in ionic liquids: A review*. e-Polymers 2012, **12**, 317-345.
43. Gunaratne H. Q. N., Langrick C.R., Puga A.V., Seddon K.R., Whiston K.: *Production of polyetheretherketone in ionic liquid media*. Green Chem. 2013, **15**, 1166-1172.
44. Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A.: *Kinetics of the [4+2] cycloaddition of cyclopentadiene with (E)-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes*. Monatsh. Chem. 2012, **143**, 895-899.
45. Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A.: *Stereoselectivity and kinetics of [4+2] cycloaddition reaction of cyclopentadiene to para-substituted E-2-arylnitroethenes*. J. Phys. Org. Chem. 2011, **24**, 843-853.
46. Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A.: *Mechanistyczne aspekty nieuzgodnionych (4+2)[pi]-elektronowych cykloaddycji*. Wiad. Chem. 2007, **61**, 485-514.
47. Mellor J.M., Webb C.F.: *Stereochemistry of the Diels-Alder reaction: steric effects of the dienophile on endo-selectivity*. J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2. 1974, 17-22.
48. Fischer T., Sethi A., Welton T., Wolf J.: *Diels-Alder Reactions in Room-Temperature Ionic Liquids*. Tetrahedron Lett. 1999, **40**, 793-796.
49. Vidiš A., Ohlin A., Laurenczy G., Küsters E., Sedelmeier G., Dyson P.J.: *Rationalisation of Solvent Effects in the Diels-Alder Reaction Between Cyclopentadiene and Methyl Acrylate in Room Temperature Ionic Liquids*. Adv. Synth. Catal. 2005, **347**, 266-274.
50. Lee C.W.: *Diels-Alder reactions in chloroaluminate ionic liquids: acceleration and selectivity enhancement*. Tetrahedron Lett. 1999, **40**, 2461-2464.
51. Srivastava V.: J. Chem. 2013, **1**.
52. Stefaniak W., Janus E., Milchert E.: *Diels-Alder Reaction of Cyclopentadiene and Alkyl Acrylates in the Presence of Pyrrolidinium Ionic Liquids with Various Anions*. Catal. Lett. 2011, **141**, 742-747.
53. Ludley P., Karodia N.: *Phosphonium tosylates as solvents for the Diels-Alder reaction with 1,3-Cyclopentadiene*. Arkivoc. 2002, 172-175.
54. Atherton J.C.C., Jones S.: *Diels-Alder reactions of anthracene, 9-substituted anthracenes and 9,10-disubstituted anthracenes*. Tetrahedron 2003, **59**, 9039-9057.
55. Della-Rosa C., Ormachea C., Kneeteman M.N., Adam C., Mancini P.E.M.: *Diels-Alder reactions of N-tosylpyrroles developed in protic ionic liquids. Theoretical studies using DFT methods*. Tetrahedron Lett. 2011, **52**, 6754-6757.
56. Vafina G.F., Fazlyev R.R., Galin F.Z., Sprikhin L.V.: *Ionic Liquid-Catalyzed Diels-Alder Reaction of Levopimaric Acid with Quinones*. Russ. J. Org. Chem. 2009, **45**, 500-504.
57. Van Buu O.N., Aupoix A., Vo-Thanh G.: *Synthesis of novel chiral imidazolium-based ionic liquids derived from isosorbide and their applications in asymmetric aza Diels-Alder reaction*. Tetrahedron 2009, **65**, 2260-2265.
58. Janus E., Bittner B.: *Triethylsulfonium Bistriflimide as the Reaction Medium in Catalyzed and Uncatalyzed Cycloaddition [4 + 2]*. Catal. Lett. 2010, **134**, 147-154.
59. Janus E., Stefaniak W.: *The Diels-Alder reaction in phosphonium ionic liquid catalysed by metal chlorides, triflates and triflimides*. Catal. Lett. 2008, **124**, 105-110.
60. Hayaki S., Kido K., Yokogawa D., Sato H., Sakaki S.: *A theoretical analysis of a Diels-Alder reaction in ionic liquids*. J. Phys. Chem. B. 2009, **113**, 8227-8230.
61. Bittner B., Milchert E., Janus E.: Pat. PL 216790 B1.
62. Pernak J., Syguda A., Janus E.: Pat. PL 210989 B1.

*Mgr Ewa DRESLER ukończyła studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Opolskiego (2007). Obecnie pracuje na stanowisku asystenta w Zakładzie Analitycznym w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność: chromatografia gazowa, synteza organiczna.

*Adres e-mail: dresler.e@icso.com.pl, tel. kontaktowy: 77 487 3477

Mgr Ewa JASIŃSKA ukończyła magisterskie studia na Wydziale Chemii UMCS (2002) oraz studia podyplomowe na Wydziale Biotechnologii Uniwersytetu Jagiellońskiego (2003). Obecnie jest pracownikiem Centrum Technologii i Rozwoju w Grupie Azoty S.A.

Dr inż. Agnieszka ŁAPCZUK-KRYGIER ukończyła studia magisterskie (2006), oraz studia doktoranckie na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej (2011). Obecnie jest adiunktem w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej. Specjalność: chemia metaloorganiczna, synteza nitrozwiązków, organokataliza.

Dr Ewa NOWAKOWSKA-BOGDAN ukończyła studia na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Śląskiego (1990). Stopień doktora nauk chemicznych uzyskała w 1998 r. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Błachownia” w Kędzierzynie-Koźlu. Specjalność – chromatografia gazowa w układzie GC/MS, synteza organiczna.

Dr hab. inż. Radomir JASIŃSKI, prof. nadzwyczajny PK ukończył studia na Wydziale Materiałoznawstwa i Technologii Obuwia Politechniki Radomskiej (2000) oraz studia doktoranckie przy Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN (2004). W 2014 r. decyzją Rady Wydziału Politechniki Śląskiej otrzymał stopień naukowy doktora habilitowanego. Pracuje w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej (obecnie na stanowisku profesora nadzwyczajnego). Jest kierownikiem zespołu fizycznej chemii organicznej i organokatalizy. Specjalność: fizyczna chemia organiczna, synteza połączeń heterocyklicznych, kwantowo-chemiczne modelowanie reakcji chemicznych, organokataliza.