

RADOMIR JASIŃSKI<sup>1</sup>WPŁYW ROZPUSZCZALNIKA NA MECHANIZM  
[4+2] CYKLOADDYCJI CYKLOPENTADIENU  
DO (Z)-p,β-DINITROCYNAMONIANU METYLUSOLVENT EFFECT ON THE MECHANISM  
OF [4+2] CYCLOADDITION OF CYCLOPENTADIENE  
WITH METHYL (Z)-p,β-DINITROCINNAMATE

## Streszczenie

W oparciu o dane obliczeń B3LYP/6-31G\*(PCM) przeanalizowano mechanizm [4+2] cykloaddykcji cyklopentadienu do (Z)-p,β-dinitrocynamonianu metylu w nitrometanie. Ustalono, że konwersja addentów w 5-endo-nitronorbomen realizuje się przez stadium tworzenia HDA cykloaddktu, podczas gdy reakcja wiodąca do 5-egzo-nitronorbomenu jest procesem jednostopniowym.

*Słowa kluczowe: mechanizm, nitroalkeny, cykloaddycja, obliczenia DFT*

## Abstract

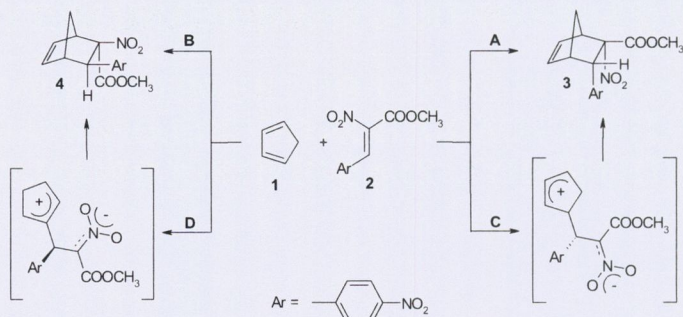
The [4+2] cycloaddition between cyclopentadiene and methyl (Z)-p,β-dinitrocinnamate in nitromethane was examined by using B3LYP/6-31G\*(PCM) algorithm. It was found that the conversion of addends into 5-endo-nitronorbomene occurs through HDA adduct, while the reaction leading to 5-exo-nitronorbomene is a one-stage process.

*Keywords: mechanism, nitroalkenes, cycloaddition, DFT calculations*

<sup>1</sup> Dr inż. Radomir Jasiński, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Poprzednio [1] udowodniono, że reakcja cyklopentadienu z (Z)-p,β-dinitro-cynamonianem metylu w toluenie realizuje się w sposób stereoselektywny i prowadzi do mieszaniny 5-endo-nitro-5-egzo-karbometoksy-6-endo-p-nitrofenylo- (**3**) i 5-egzo-nitro-5-endo-karbometoksy-6-egzo-p-nitrofenylnorbornenów (**4**) w stosunku 4,5:1. Analiza B3LYP/6-31G\*(PCM) [2,3] reakcyjnych ścieżek wykazała, że w roztworze toluenu ( $\epsilon = 2,38$ ) cykloaddycja ta przebiega wg mechanizmu polarnego [4] (ścieżki **A** i **B**). Obecnie, postanowiono zbadać, czy wprowadzenie do środowiska reakcji bardziej polarnego medium może zmienić jej mechanizm na zwitterionowy [5] (ścieżki **C** i **D**). W tym celu wykonano B3LYP/6-31G\*(PCM) symulacje realizujących się w praktyce ścieżek, wg procedury analogicznej z zastosowaną poprzednio [1] w odniesieniu do reakcji w toluenie. W obliczeniach tych uwzględniono obecność nitrometanu, jako dielektrycznego medium ( $\epsilon = 38,20$ ) (Schemat 1):

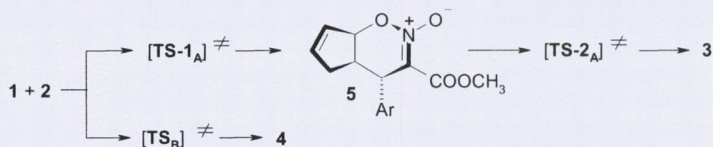


Rys. 1. Teoretycznie możliwe mechanizmy reakcji cyklopentadienu z (Z)-p,β-dinitro-cynamonianem metylu

Fig. 1. Theoretically possible mechanisms of reaction between cyclopentadiene and (Z)-methyl p,β-dinitrocinnamate

## 2. Dyskusja wyników

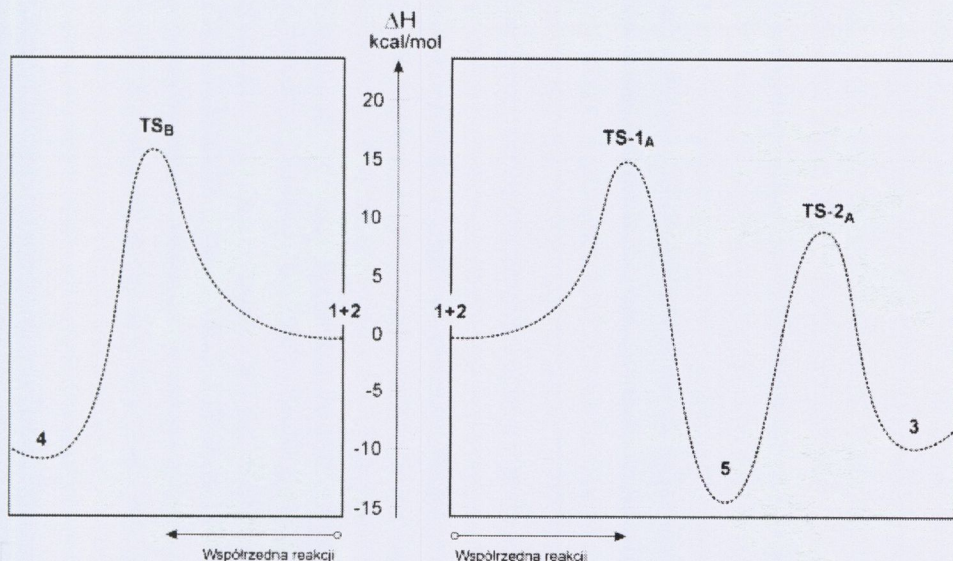
Profile energetyczne rozpatrywanych ścieżek reakcyjnych mają różną naturę. Reakcja wiodąca do nitronorbornenu **3** realizuje się wg mechanizmu dwustopniowego, zaś reakcja prowadząca do nitronorbornenu **4** wg mechanizmu jednoetapowego (Schemat 2, rys. 3).



Rys. 2. Rzeczywisty mechanizm reakcji cyklopentadienu z (Z)-p,β-dinitro-cynamonianem metylu

Fig. 2. Real mechanism of reaction between cyclopentadiene and (Z)-methyl p,β-dinitrocinnamate

Reakcja **A** w pierwszym stadium prowadzi do kompleksu przejściowego **TS-1<sub>A</sub>**. Przejście to realizuje się z pominięciem etapu tworzenia kompleksu pre-reakcyjnego, który wcześniej zidentyfikowano na ścieżce reakcji **1+2** w toluenie. Osiągnięcie punktu krytycznego **TS-1<sub>A</sub>** wiąże się ze wzrostem entalpii reagującego układu o ponad 14 kcal/mol i znacznym spadkiem entropii (Tabela 1).



Rys. 3. Profile entalpowe [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu **1** z nitroalkenem **2** w nitrometanie wg danych obliczeń B3LYP/6-31G\*(PCM)

Fig. 3. Enthalpy profiles for [4+2] cycloaddition of cyclopentadiene **1** with nitroalkene **2** in nitromethane according to B3LYP/6-31G\*(PCM) calculations

Tabela 1

**Parametry Eyringa [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu **1** z nitroalkenem **2** w nitrometanie wg danych obliczeń B3LYP/6-31G\*(PCM)**

Przejście	$\Delta H$ [kcal/mol]	$\Delta S$ [cal/mol·K]
<b>1+2</b> → <b>TS-1<sub>A</sub></b>	14,42	-47,7
<b>1+2</b> → <b>5</b>	-14,92	-52,3
<b>1+2</b> → <b>TS-2<sub>A</sub></b>	8,30	-54,3
<b>1+2</b> → <b>3</b>	-9,91	-54,5
<b>1+2</b> → <b>TS<sub>B</sub></b>	15,60	-49,5
<b>1+2</b> → <b>4</b>	-11,47	-54,7

W kompleksie **TS-1<sub>A</sub>** formują się dwa nowe  $\sigma$  wiązania: C6-O1 i C2-O7. Stopień zaawansowania tych wiązań jest jednak różny, o czym świadczy różnica wartości indeksów  $l$ , wyznaczonych analogicznie jak w pracy [6]. Dystans C4-C5 pozostaje natomiast daleko poza zakresem typowym, dla wiązań C-C w kompleksach przejściowych [7]. Geometria **TS-1<sub>A</sub>** jest zatem podobna jak w przypadku analogicznej struktury zlokalizowanej na ścieżce reakcji **1+2** w toluenie. Wyraźniej zarysowuje się jednak polarna natura **TS-1<sub>A</sub>**. Świadczy o tym wartość momentu dipolowego oraz indeksu  $l$ , opisującego stopień przeniesienia ładunku między substrukturami.



Rys. 4. Wizualizacja struktur krytycznych [4+2] cykloaddycji cyclopentadienu **1** z nitroalkenem **2** w nitrometanie wg danych obliczeń B3LYP/6-31G\*(PCM)

Fig. 4. Views of critical structures for [4+2] cycloaddition of cyclopentadiene **1** with nitroalkene **2** in nitromethane according to B3LYP/6-31G\*(PCM) calculations

Podstawowe parametry struktur krytycznych [4+2] cykloaddycji yklopentadienu 1 z nitroalkenem 2 w nitrometanie wg danych obliczeń B3LYP/6-31G\*(PCM)

Struktura	C4-C5		C6-C1		C2-O7		$\mu$ [D]	$t$ [e]
	$r$ [Å]	$l$	$r$ [Å]	$l$	[Å]	$l$		
TS-1 <sub>A</sub>			2,118	0,630	2,678	0,188	11,52	0,39
5	3,604		1,545		1,478		8,78	0,42
TS-2 <sub>A</sub>	2,457	0,451	1,616		2,680		12,05	0,49
3	1,587		1,575				11,38	0,18
TS <sub>B</sub>	3,157	0,000	2,039	0,704			13,61	0,41
4	1,571		1,573				9,59	0,17

Dalszy ruch reagującego układu na ścieżce **A** prowadzi w kierunku intermediatu **5**. Okazał się być nim N-tlenek 2-p-nitrofenylo-3-karbometoksy-4-aza-5-oksy-bicyklo-[3,4,0]-nona-3,7-dienu, identyczny z tym zlokalizowanym na ścieżce **A** analizowanej reakcji w toluenie. Jego konwersja w nitronorboren **3** dokonuje się przez kompleks przejściowy TS-2<sub>A</sub>. Osiągnięcie tego punktu krytycznego wiąże się ze wzrostem entalpii o ponad 8 kcal/mol.

W obrębie TS-2<sub>A</sub> rozerwaniu ulega wiązanie C2-O7. Towarzyszy temu formowanie się wiązania C4-C5. Analiza momentów dipolowych i wartości indeksu  $t$  wskazuje, że TS-2<sub>A</sub> jest najsilniej polarną strukturą krytyczną na ścieżce **A**. Jego konwersja prowadzi wprost do doliny adduktu **3**.

Natomiast reakcja **B** realizuje się jako proces jednostopniowy. W pierwszym jej stadium reagujący układ zdąża bezpośrednio do kompleksu TS<sub>B</sub>, z pominięciem fazy formowania kompleksu pre-reakcyjnego. TS<sub>B</sub> posiada ekstremalnie asymetryczną i polarną budowę. Jego asymetria jest większa, niż w toluenie [1] na co wskazuje porównanie wartości indeksów  $l$ . Nie wystarcza ona jednak do sprowokowania nieuzgodnionego przebiegu reakcji. Jego konwersja prowadzi bezpośrednio do norbornenu **4**.

### 3. Podsumowanie

Mechanizm [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu do (Z)-p,β-dinitrocynamoniano metylu w nitrometanie na obu analizowanych ścieżkach jest zbliżony do obserwowanego w toluenie. Zastąpienie toluenu bardziej polarnym nitrometanem sprawia jednak, że na profilach entalpowych cykloaddycji zanikają kompleksy pre-reakcyjne. Natura kompleksów przejściowych nie zmienia się natomiast w istotny sposób. W pewnym stopniu zwiększa się jedynie ich polarność.

## Literatura

- [1] Jasiński R., Barański A.: *J. Braz. Chem. Soc.*, w druku.
- [2] Frisch. M.J, et al.: *Gaussian 03, Revision B.04*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [3] Tomasi J., Mennucci B., Cancès E.: *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 464, (1999), 211.
- [4] Pérez P., Chamorro E.: *Lett. Org. Chem.*, 8, (2011), 88.
- [5] Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A.: *Wiad. Chem.*, 67, (2007), 485.
- [6] Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A.: *J. Mol. Struct. (TheoChem)*, 910, (2009), 80.
- [7] Barański A.: *Wiad. Chem.*, 54, (2000), 53.