

GABRIELA GOLIASZ, RADOMIR JASIŃSKI*

TERMODYNAMIKA CYKLOADDYCJI
(E)-3,3,3-TRICHLORO-1-NITROPROP-1-ENU
DO (Z)-C-ANTRYLO-N-FENYLONITRONU
W ŚWIETLE OBLICZEŃ B3LYP/6-31G(D)

THERMODYNAMICS OF CYCLOADDITION
OF (E)-3,3,3-TRICHLORO-1-NITROPROP-1-ENE
TO (Z)-C-ANTHRYL-N-PHENYLNITRONE
IN THE LIGHT OF B3LYP/6-31G(D) CALCULATIONS

Streszczenie

W artykule zbadano termodynamikę cykloaddykcji (E)-3,3,3-trichloro-1-nitroprop-1-enu do (Z)-C-antrylo-N-fenylonitronu.

Słowa kluczowe: [2+3] cykloaddykcja, [2+4] cykloaddykcja, nitroalkeny, termodynamika

Abstract

The thermodynamics of cycloaddition reaction of (E)-3,3,3-trichloro-1-nitroprop-1-ene to (Z)-C-anthryl-N-phenylnitronone were carried out.

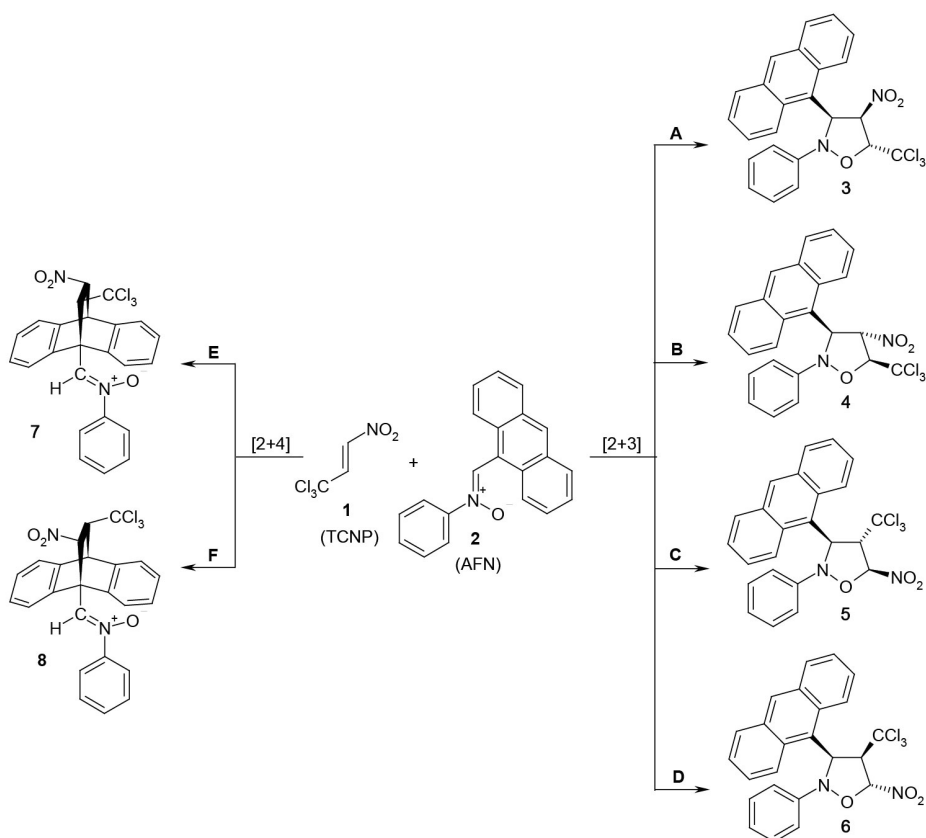
Keywords: [2+3] cycloaddition, [2+4] cycloaddition, nitroalkenes, thermodynamics

* Mgr inż. Gabriela Goliasz (studentka), dr inż. Radomir Jasiński, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Zaprezentowany artykuł jest kontynuacją naszych studiów dotyczących reakcji cykloprzylączenia z udziałem (E)-3,3,3-trichloro-1-nitroprop-1-enu (TCNP) (**1**). Poprzednio, analizowaliśmy regio- i stereochemiczne aspekty jego [2+3] cykloaddycji do (Z)-C,N-difenylonitronu [1] oraz [2+4] cykloaddycji do cyklopentadienu [2]. Obecnie, postanowiliśmy zająć się cykloaddycją TCNP do (Z)-C-antrylo-N-fenylonitronu (AFN) (**2**).

AFN posiada w swej cząsteczce fragment iminoksylowy oraz antracenowy. Dzięki obecności pierwszego z nich AFN może reagować z TCNP wg schematu [2+3] cykloaddycji, dzięki drugiemu zaś – wg schematu [2+4] cykloaddycji. Tak więc tytułowa reakcja może realizować się wg sześciu konkurencyjnych ścieżek (p. Schemat 1), prowadzących do regio- i stereoizomerycznych nitroizoksazolidyn **3-6** (ścieżki **A-D**) oraz regioizomerycznych adduktów Diels-Aldera **7,8** (ścieżki **E,F**). W ramach niniejszej pracy postanowiliśmy ustalić, które z nich mogą realizować się z termodynamicznego punktu widzenia. Założyliśmy, że uzyskane na tej drodze informacje pomogą nam w eksperymentalnych studiach tytułowej reakcji, które zamierzamy podjąć w najbliższym czasie.



Schemat 1. Teoretycznie możliwe ścieżki reakcji TCNP z AFN

Scheme 1. Theoretically possible reaction paths between TCNP and AFN

2. Metodyka i wyniki obliczeń kwantowochemicznych

Analizując termodynamikę tytułowej cykloaddycji, wszystkie konkurencyjne reakcje traktowaliśmy jako procesy niezależne. Do przeprowadzenia tej analizy niezbędne były wartości funkcji termodynamicznych substratów i produktów. Niestety, w odniesieniu do połączeń będących przedmiotem naszych studiów dane te nie są dostępne w piśmiennictwie chemicznym. Dlatego też do ich określenia wykorzystaliśmy dane obliczeń kwantowochemicznych, które wykonaliśmy na superkomputerze SGI-Altix-3700 zainstalowanym w Krakowskim Centrum Obliczeniowym „Cyfronet”. Zastosowaliśmy hybrydowy funkcjonal B3LYP i bazę funkcyjną 6-31G(d) [3, 4] zaimplementowane w pakiecie Gaussian 03 [5].

Tabela 1

**Wyniki obliczeń termodynamicznych reakcji cykloaddycji
(E)-3,3,3-trichloro-1-nitropropenu-1 do (Z)-C-antrylo-N-fenylonitronu w fazie gazowej
i symulowanej obecności polarnych mediów**

ε [6]	Reakcja	ΔH_{298} [kcal/mol]	ΔG_{298} [kcal/mol]	ΔS_{298} [cal/mol K]	K_{ap}	α
1,0	1+2→3	-13,83	0,42	-47,8	0,49390	0,182
	1+2→4	-15,82	-1,36	-48,5	9,72010	0,695
	1+2→5	-16,09	-1,26	-49,8	8,29135	0,672
	1+2→6	-11,33	3,49	-49,7	0,00286	0,001
	1+2→7	-0,08	15,85	-53,5	0,00000	0,000
	1+2→8	-11,46	4,31	-52,9	0,00073	0,000
2,3	1+2→3	-10,86	3,63	-48,6	0,00228	0,001
	1+2→4	-12,61	1,94	-48,8	0,03832	0,019
	1+2→5	-12,59	2,35	-50,1	0,01937	0,010
	1+2→6	-8,14	6,63	-49,5	0,00001	0,000
	1+2→7	1,55	17,60	-53,9	0,00000	0,000
	1+2→8	-9,44	6,48	-53,4	0,00002	0,000
20,7	1+2→3	-5,66	10,14	-53,0	0,00000	0,000
	1+2→4	-6,40	9,28	-52,6	0,00000	0,000
	1+2→5	-6,35	9,91	-54,6	0,00000	0,000
	1+2→6	-2,13	13,92	-53,9	0,00000	0,000
	1+2→7	5,54	22,71	-57,6	0,00000	0,000
	1+2→8	-5,19	11,89	-57,3	0,00000	0,000

Wcześniej podobne podejście wykorzystaliśmy do określenia termodynamicznych funkcji tworzenia komponentów i produktów [2+3] cykloaddycji (Z)-C,N-difenylonitronu do TCNP [1] oraz nitroetenu [7] i 2-nitroprop-1-enu [10], jak również [2+4] cykloaddycji cyklopentadienu do TCNP [2] oraz (E)-2-arylo-1-cyjano-1-nitroetenów [9]. Należy nadmienić, że studiach tych rozpatrywaliśmy możliwość wykorzystania różnych metod obliczeniowych. Uzyskane wyniki wykazały, że obliczenia B3LYP/6-31g(d) pozwalają zadawalająco oddać przebieg tego rodzaju reakcji. Zbliżona metodologia jest powszechnie wykorzystywana również przez inne grupy badawcze, zajmujące się kwantowochemicznymi studiami reakcji [2+3] cykloaddycji nitronów [10–12].

Wybrane parametry (Z)-C-antrylo-N-fenylnitronu i (E)-3,3,3-trichloro-1-nitropropenu-1 oraz produktów ich cykloaddycji w fazie gazowej

Związek	Dystans [Å]							
	O1-N2	N2-C3	C3-C6(C7)	C6-C7	C7(C6)-O1	C3-C4	C4-C6(C7)	C5-C6(C7)
1	1,277	1,322	–	–	–	1,466	–	–
2	–	–	–	1,329	–	–	–	–
3	1,446	1,473	1,570	1,540	1,409	1,541	–	–
4	1,443	1,501	1,558	1,547	1,412	1,527	–	–
5	1,436	1,499	1,572	1,535	1,410	1,528	–	–
6	1,496	1,484	1,567	1,546	1,377	1,527	–	–
7	1,274	1,314	–	1,546	–	1,507	1,633	1,549
8	1,276	1,315	–	1,548	–	1,502	1,594	1,574

Geometrie substratów i produktów oraz wartości ich entalpii i entropii tworzenia obliczyliśmy wg procedury szczegółowo opisanej w poprzednich pracach [8, 9]. W szczególności optymalizację struktur addentów i adduktów prowadziliśmy za pomocą procedury FOPT. Dla wszystkich zoptymalizowanych struktur wykonaliśmy obliczenia wartości własnych Hessianu wykorzystując procedurę FREQ. Wykazały one, że uzyskane struktury odpowiadają minimum energetycznemu. W podobny sposób wykonaliśmy obliczenia dla symulowanej obecności dielektrycznego medium (toluen $\epsilon = 2,3$; aceton $\epsilon = 20,0$ [11]), wykorzystując dodatkowo model PCM zaproponowany przez *Tomasiego* [13].

Dysponując tymi danymi obliczyliśmy dla każdej z cykloaddycji wartości entalpii i entropii reakcji, a następnie swobodnej entalpii reakcji oraz stałe równowagi K_{ap} i równowagowe stopnie przemiany α . Wyniki obliczeń termodynamicznych rozważanych ścieżek reakcyjnych zestawiliśmy w tabeli 1. Podstawowe parametry geometryczne addentów i adduktów w fazie gazowej zebraliśmy w tabeli 2. Analogiczne parametry w środowisku dielektrycznego medium są praktycznie takie same.

3. Dyskusja wyników

Dane uzyskane na drodze obliczeń kwantowochemicznych wskazują, że w fazie gazowej jedynie dla niektórych ścieżek cykloaddycji wartości swobodnej entalpii reakcji (Δg_{298}^0) przyjmują wartości ujemne. W szczególności są to ścieżki **B** i **C**, prowadzące do nitroizoksazolidyn **4** i **5**. Mniej faworyzowaną przez czynniki termodynamiczne jest ścieżka **A** prowadząca do nitroizoksazolidyny **3**. Jeszcze mniej prawdopodobne jest przesunięcie równowagi w stronę produktów w reakcjach wg ścieżek **D-F**. Ilościowo istotę analizy termodynamicznej

ilustruje zestawienie wartości równowagowych stopni przereagowania α . Dla ścieżek **B** i **C** przyjmują one wartości powyżej 0,6, ale już dla ścieżki **A** ok. 0,18. W przypadku pozostałych ścieżek wartości α nie przekraczają 0,001.

Wprowadzenie do środowiska reakcji medium o polarności odpowiadającej toluenowi ($\epsilon = 2,3$) sprawia, że spadają równowagowe stopnie przereagowania na wszystkich analizowanych ścieżkach. Większe od zera wartości α obserwuje się jedynie dla ścieżek **A-C**. W środowisku, którego polarność odpowiada obecności acetonu ($\epsilon = 20,0$) równowagowe stopnie konwersji na wszystkich możliwych ścieżkach spadają do zera.

4. Wnioski

Dane obliczeń B3LYP/6-31G(d) sugerują, że chcąc uzyskać optymalne stopnie konwersji substratów, reakcję (E)-3,3,3-trichloro-1-nitropropenu-1 z (Z)-C-antrylo-N-fenylonitron, należy prowadzić w możliwie mało polarnym rozpuszczalniku, najlepiej przy nadmiarze jednego z reagentów. Analiza termodynamicznych parametrów tytułowej reakcji pozwala ponadto zauważyć, że wysoce nieprawdopodobne jest uzyskanie w toku analizowanej reakcji stabilnych adduktów typu [2+4].

Autorzy dziękują Krakowskiemu Centrum Obliczeniowemu „Cyfronet” za udostępnienie komputerów dużej mocy obliczeniowej (grant nr MNiI/SGI2800/PK/053/2003).

Literatura

- [1] Jasiński R., Barański A., *Polish J. Chem.*, **81**, 1441, 2007.
- [2] Jasiński R., Barański A., wysłane do *Turk. J. Chem.*
- [3] Becke A.D., *Phys. Rev. A.*, **38**, 3098, 1988.
- [4] Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys. Rev. B.*, **371**, 785, 1988.
- [5] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven T.Jr., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima Y., Honda O., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas M.C., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., *Gaussian 03, Revision B.04*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

- [6] Fialkov Yu.Ya., *Raztvoritel kak sredstvo upravlenya khimiieskim procesom*, Khimya, Leningrad, 1990.
- [7] Jasiński R., Koifman O., Barański A., *Mendeleev Commun.*, **21**, 262, 2011.
- [8] Jasiński R., Wąsik K., Mikulska M., Barański A., *J. Phys. Org. Chem.*, **22**, 717, 2009.
- [9] Jasiński R., Barański A., *J. Mol. Struct. (TheoChem)*, **949**, 8, 2010.
- [10] Benchouk W., Mekelleche S.N., *J. Mol. Struct. (TheoChem)*, **852**, 46, 2008.
- [11] Corsaro A., Pistara V., Resficina A., Piperno A., Chiacchio M.A., Romeo G., *Tetrahedron*, **60**, 6443, 2004.
- [12] Marakchi K., Kabbaj O.K., Komaha N., *J. Fluor. Chem.*, **114**, 81, 2002.
- [13] Tomasi J., Mennucci B., Cancès E., *J. Mol. Struct. (TheoChem)*, **464**, 211, 1999.