

MARIA MIKULSKA, DANIEL POLEWSKI, ANDRZEJ BARAŃSKI*

TERMODYNAMICZNE ASPEKTY [2+3] CYKLOADDYCJI
1-R-1-NITROETENÓW DO Z-C,N-DIFENYLONITRONU
W ŚWIETLE OBLICZEŃ B3LYP/6-31G*

THE THERMODYNAMIC ASPECTS
OF [2+3] CYCLOADDITION OF 1-R-1-NITROETHENES
WITH Z-C,N-DIPHENYLNITRONE IN THE LIGHT
OF B3LYP/6-31G* CALCULATIONS

Streszczenie

Przeprowadzono termodynamiczną analizę reakcji [2+3] cykloaddykcji 1-R-1-nitroetenów do Z-C,N-difenylonitronu. Określono wpływ podstawnika w cząsteczce nitroalkenu, temperatury oraz polarności rozpuszczalnika na równowagę termodynamiczną w obrębie poszczególnych ścieżek reakcji.

Słowa kluczowe: nitroalkeny, obliczenia DFT, cykloaddycja, analiza termodynamiczna

Abstract

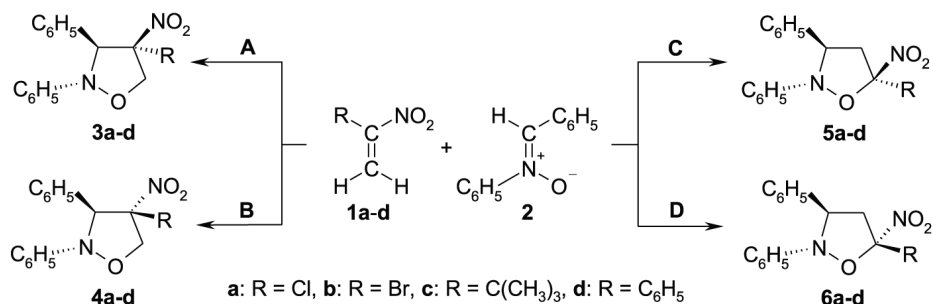
The thermodynamic analysis of [2+3] cycloaddition of 1-R-1-nitroethenes to Z-C,N-diphenylnitronone were carried out. The influences of the substituent in the nitroalkenes, temperature and solvent polarity on thermodynamic equilibrium within the individual reaction pathways were qualified.

Keywords: nitroalkenes, DFT calculation, cycloaddition, analysis thermodynamic

* Mgr inż. Maria Mikulska, Daniel Polewski, student, prof. dr hab. inż. Andrzej Barański, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Niniejszy artykuł stanowi kontynuację studiów nad reakcjami [2+3] cykloaddycji 1-R-1-nitroetenów z Z-C,N-diarylonitronami [1–5]. Poprzednio [5] przeprowadziliśmy analizę termodynamiczną tytułowych reakcji na gruncie obliczeń półempiryczną metodą AM1 [6, 7], z której wynika, iż czynniki termodynamiczne sprzyjają powstawaniu cykloadduktów z grupą nitrową w położeniu C5 pierścienia azolidynowego. Z uwagi na półempiryczny charakter metody do uzyskanych wyników należy jednak podchodzić z dużą ostrożnością. Wiadomo bowiem [8], że w przypadku związków zawierających atomy azotu i tlenu obliczone wartości funkcji termodynamicznych zwykle obarczone są dużym błędem. Mając to na uwadze, w prezentowanej pracy dokonaliśmy weryfikacji uzyskanych wyników, wykorzystując w obliczeniach swobodnych entalpii reakcji (Δg°_T) potencjały termodynamiczne (G°_T) tworzenia substratów i produktów z pierwiastków obliczone metodą B3LYP/6-31G* [9]. Metoda ta opiera się na teorii DFT [10] i jest pod względem precyzji uzyskiwanych wyników metodą dokładniejszą [7]. Do testów jako dipolarofile wybraliśmy 1-R-1-nitroeteny **1a-d**, różniące się zarówno elektrofilowością, jak i stopniem ekranowania podwójnego wiązania oraz jako 1,3-dipol wybraliśmy Z-C,N-difenylnitron (**2**). Ich reakcje [2+3] cykloaddycji, w zależności od realizującej się ścieżki, mogą prowadzić do difenylnitroizoksazolidyn **3-6**.



Rys. 1. Teoretycznie możliwe ścieżki reakcji [2+3] cykloaddycji 1-R-1-nitroetenów z Z-C,N-difenylnitronem

Fig. 1. Theoretically possible reaction paths of [2+3] cycloaddition of 1-R-1-nitroethenes with Z-C,N-diphenylnitron

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu temperatury i polarności rozpuszczalnika na równowagę termodynamiczną reakcji oraz porównanie uzyskanych wyników z danymi prezentowanymi w pracy [5]. Mamy nadzieję, że uzyskane wyniki pomogą ustalić warunki otrzymywania difenylnitroizoksazolidyn **3-6**, które planujemy zsyntezować w najbliższym czasie.

2. Procedura obliczeń

Analizując termodynamikę tytułowych reakcji, ścieżki **A-D** (rys. 1) traktowaliśmy jako niezależne. Założyliśmy ponadto, że stężenia molowe substratów w początkowej fazie reakcji były takie same. Dysponując wartościami Δg°_T , obliczyliśmy wartości ciśnieniowych stałych równowagi K_{ap} , które następnie wykorzystaliśmy w obliczeniach równowagowych

stopni przereagowania γ^* , stosując procedurę opisaną szczegółowo w pracy [5]. Obliczenia prowadziliśmy dla reakcji w fazie gazowej ($\epsilon = 1.0$) oraz symulowanej obecności toluenu ($\epsilon = 2.4$), acetonu ($\epsilon = 20.7$) i nitrometanu ($\epsilon = 38.2$). Obecność rozpuszczalnika w środowisku reakcyjnym symulowaliśmy za pomocą algorytmu PCM (*Polarized Continuum Model*) [11]. W celu określenia wpływu temperatury na równowagę reakcji **A-D**, przyjęliśmy iż przebiegają one w temperaturze 298, 348 oraz 398 K. Uzyskane wyniki zamieściliśmy w tabeli 1 i 2.

3. Omówienie wyników

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że w fazie gazowej (tabela 1), równowagowe stopnie przereagowania dla reakcji 1-chloro-1-nitroetenu (**1a**) z Z-C,N-difenylnitronem (**2**) w przypadku ścieżek **A** i **B** są stosunkowo niskie. W temperaturze 298 K przyjmują one wartości odpowiednio 0.106 oraz 0.150. Praktycznie całkowitym przesunięciem równowagi reakcji w kierunku produktów charakteryzują się natomiast ścieżki **C** i **D**. W obydwu przypadkach równowagowy stopień przereagowania przekracza wartość 0.99.

Wraz ze wzrostem temperatury stopień przereagowania na wszystkich analizowanych ścieżkach ulega zmniejszeniu. W szczególności w temperaturze 348 K równowagowe stopnie przereagowania dla ścieżek **A**, **B**, **C** i **D** wynoszą odpowiednio 0.005, 0.007, 0.927 oraz 0.920, natomiast w temperaturze 398 K przyjmują one wartości 0.000, 0.001, 0.589 i 0.567.

Analogiczny efekt powoduje wzrost stałej dielektrycznej rozpuszczalnika (tabela 2). W przypadku ścieżek **A** i **B** równowagowy stopień przereagowania już w acetonie spada praktycznie do zera. W przypadku ścieżek **C** i **D** spadki te są stosunkowo mniejsze – w acetonie γ^* przyjmuje wartość powyżej 0.96, natomiast w bardziej polarnym nitrometanie powyżej 0.95. Tak więc czynniki termodynamiczne wyraźnie sprzyjają tworzeniu 5-chloro-5-nitroizoksazolidyn **5a** i **6a**.

Podobną analizę wykonaliśmy dla reakcji 1-bromo-1-nitroetenu (**1b**) z Z-C,N-difenylnitronem (**2**). Atom bromu w porównaniu z atomem chloru stanowi objętościowo większy podstawnik. To mogło sugerować większe uprzywilejowanie tych produktów, w których podstawniki wniesione do [2+3] cykloaddktu wraz z dipolarofilem znajdują się w jak największej odległości od pierścieni fenyłowych wniesionych wraz z 1,3-dipolem. Uprzywilejowane powinny być zatem ścieżki **C** i **D** prowadzące do cykloadduktów **5b** i **6b**. Zastąpienie w cząsteczce nitroalkenu **1a** atomu chloru bromem powinno skutkować również obniżeniem stopnia przereagowania na wszystkich analizowanych ścieżkach. Jak wynika z tabeli 1, w fazie gazowej równowagowe stopnie przereagowania dla ścieżek **C** i **D** są jednak bardzo zbliżone do tych uzyskanych w przypadku poprzedniej reakcji, natomiast dla ścieżek **A** i **B** są one dużo wyższe ($\gamma^* > 0.6$). Wraz ze wzrostem stałej dielektrycznej rozpuszczalnika stopień przereagowania substratów na ścieżkach **A** i **B** drastycznie spada. W toluenie $\gamma^* < 0.1$, a w acetonie i nitrometanie osiąga wartość bliską zeru.

W dalszym toku naszych studiów zajęliśmy się reakcjami z udziałem 1-R-1-nitroetenów **1c** i **1d**. W związkach tych podstawniki R stanowią większą zawadę przestrzenną, niż miało to miejsce w przypadku nitroalkenów **1a** i **1b**. W fazie gazowej na ścieżkach **C** i **D** reakcji 1-t-butylo-1-nitroetenu (**1c**) z Z-C,N-difenylnitronem (**2**) wartości równowagowych stopni przereagowania są równe jedności, natomiast na ścieżkach **A** i **B** ich wartości wynoszą odpowiednio 0.131 i 0.023. Wprowadzenie do środowiska reakcji rozpuszczalnika powoduje, iż

reakcja staje się regioselektywna. W nitrometanie stopnie przereagowania dla ścieżek **A** i **B** przyjmują wartość zero, natomiast dla ścieżek **C** i **D** wynoszą odpowiednio 0.898 i 0.793.

Tabela 1

Wyniki obliczeń termodynamicznych reakcji [2+3] cykloaddycji (ścieżki A-D) 1-R-1-nitroetenu (1a-d) do Z-C,N-difenylnitronu (2) w fazie gazowej ($\epsilon = 1.0$)

R	Ścieżka	temp. [K]	Δg°_T	K_{ap}	γ°
1a	A	298	0.82	$2.51 \cdot 10^{-1}$	0.106
	B		0.57	$3.84 \cdot 10^{-1}$	0.150
	C		-5.98	$2.43 \cdot 10^4$	0.994
	D		-5.82	$1.87 \cdot 10^4$	0.993
	A	348	3.23	$9.37 \cdot 10^{-3}$	0.005
	B		2.95	$1.41 \cdot 10^{-2}$	0.007
	C		-3.61	$1.87 \cdot 10^2$	0.927
	D		-3.49	$1.55 \cdot 10^2$	0.920
	A	398	5.63	$8.05 \cdot 10^{-4}$	0.000
	B		5.32	$1.19 \cdot 10^{-3}$	0.001
	C		-1.26	$4.93 \cdot 10^0$	0.589
	D		-1.16	$4.34 \cdot 10^0$	0.567
1b	A	298	-1.00	$5.42 \cdot 10^0$	0.605
	B		-1.39	$1.05 \cdot 10^1$	0.705
	C		-7.73	$4.67 \cdot 10^5$	0.999
	D		-6.84	$1.04 \cdot 10^5$	0.997
1c	A	298	0.66	$3.26 \cdot 10^{-1}$	0.131
	B		1.80	$4.79 \cdot 10^{-2}$	0.023
	C		-14.21	$2.70 \cdot 10^{10}$	1.000
	D		-14.72	$6.34 \cdot 10^{10}$	1.000
1d	A	298	0.39	$5.19 \cdot 10^{-1}$	0.189
	B		-1.93	$2.61 \cdot 10^1$	0.808
	C		-11.53	$2.90 \cdot 10^8$	1.000
	D		-11.84	$4.87 \cdot 10^8$	1.000

Podobnie jak w reakcji z udziałem 1-t-butylo-1-nitroetenu (**1c**) w przypadku reakcji Z-C,N-difenylnitronu (**2**) z 1-fenilo-1-nitroetenem (**1d**) w fazie gazowej, dla ścieżek **C** i **D** obserwuje się całkowite przesunięcie równowagi reakcji w kierunku produktów ($\gamma^{\circ} = 1.0$). Wyższe są także stopnie przereagowania na ścieżkach **A** i **B**. Wprowadzenie rozpuszczalnika powoduje wzrost regioselektywności reakcji.

Niezależnie od jego stałej dielektrycznej uprzywilejowanymi pozostają ścieżki **C** i **D**. W toluenie, acetonie i nitrometanie równowagowe stopnie przereagowania dla ścieżek **A** i **B** przyjmują wartość zero, dla ścieżki **C** wynoszą one odpowiednio 0.976, 0.736 i 0.707 natomiast dla ścieżki **D** – 0.949, 0.706 i 0.604.

Wyniki obliczeń termodynamicznych reakcji [2+3] cykloadycji (ścieżki A-D) 1-R-1-nitroetenu (1a-d) do Z-C₃N-difenylnitronu (2) w temperaturze 298 K

R	Ścieżka	ε											
		2.4			20.7			38.2					
		ΔG°_T	K_{ap}	γ	ΔG°_T	K_{ap}	γ	ΔG°_T	K_{ap}	γ			
1a	A	0.94	$2.03 \cdot 10^{-1}$	0.088	3.09	$5.43 \cdot 10^{-3}$	0.003	3.46	$2.88 \cdot 10^{-3}$	0.001	3.46	$2.88 \cdot 10^{-3}$	0.001
	B	0.72	$2.97 \cdot 10^{-1}$	0.122	3.55	$2.49 \cdot 10^{-3}$	0.001	3.92	$1.32 \cdot 10^{-3}$	0.001	3.92	$1.32 \cdot 10^{-3}$	0.001
	C	-6.12	$3.11 \cdot 10^4$	0.994	-4.31	$1.45 \cdot 10^3$	0.974	-4.15	$1.11 \cdot 10^3$	0.970	-4.15	$1.11 \cdot 10^3$	0.970
	D	-5.87	$2.02 \cdot 10^4$	0.993	-3.92	$7.53 \cdot 10^2$	0.964	-3.66	$4.88 \cdot 10^2$	0.955	-3.66	$4.88 \cdot 10^2$	0.955
1b	A	1.20	$1.32 \cdot 10^{-1}$	0.060	3.81	$1.59 \cdot 10^{-3}$	0.001	3.86	$1.46 \cdot 10^{-3}$	0.001	3.86	$1.46 \cdot 10^{-3}$	0.001
	B	1.03	$1.76 \cdot 10^{-1}$	0.078	3.91	$1.35 \cdot 10^{-3}$	0.001	4.30	$6.97 \cdot 10^{-4}$	0.000	4.30	$6.97 \cdot 10^{-4}$	0.000
	C	-5.87	$2.04 \cdot 10^4$	0.993	-3.90	$7.26 \cdot 10^2$	0.963	-3.74	$5.55 \cdot 10^2$	0.958	-3.74	$5.55 \cdot 10^2$	0.958
	D	-4.60	$2.36 \cdot 10^3$	0.979	-2.16	$3.88 \cdot 10^1$	0.841	-2.02	$3.02 \cdot 10^1$	0.821	-2.02	$3.02 \cdot 10^1$	0.821
1c	A	11.28	$5.29 \cdot 10^{-9}$	0.000	13.03	$2.74 \cdot 10^{-10}$	0.000	12.82	$3.89 \cdot 10^{-10}$	0.000	12.82	$3.89 \cdot 10^{-10}$	0.000
	B	12.51	$6.65 \cdot 10^{-10}$	0.000	14.11	$4.42 \cdot 10^{-11}$	0.000	13.66	$9.43 \cdot 10^{-11}$	0.000	13.66	$9.43 \cdot 10^{-11}$	0.000
	C	-2.74	$1.03 \cdot 10^2$	0.902	-2.11	$3.56 \cdot 10^1$	0.835	-2.69	$9.43 \cdot 10^1$	0.898	-2.69	$9.43 \cdot 10^1$	0.898
	D	-3.84	$6.62 \cdot 10^2$	0.961	-1.36	$9.94 \cdot 10^0$	0.698	-1.84	$2.24 \cdot 10^1$	0.793	-1.84	$2.24 \cdot 10^1$	0.793
1d	A	8.62	$4.72 \cdot 10^{-7}$	0.000	10.90	$9.96 \cdot 10^{-9}$	0.000	13.23	$1.95 \cdot 10^{-10}$	0.000	13.23	$1.95 \cdot 10^{-10}$	0.000
	B	7.03	$6.96 \cdot 10^{-6}$	0.000	10.66	$1.51 \cdot 10^{-8}$	0.000	10.93	$9.53 \cdot 10^{-9}$	0.000	10.93	$9.53 \cdot 10^{-9}$	0.000
	C	-4.40	$1.69 \cdot 10^3$	0.976	-1.53	$1.34 \cdot 10^1$	0.736	-1.40	$1.06 \cdot 10^1$	0.707	-1.40	$1.06 \cdot 10^1$	0.707
	D	-3.52	$3.83 \cdot 10^2$	0.949	-1.40	$1.06 \cdot 10^1$	0.706	-1.00	$5.39 \cdot 10^0$	0.604	-1.00	$5.39 \cdot 10^0$	0.604

4. Wnioski

Na termodynamikę reakcji [2+3] cykloaddycji 1-R-1-nitroetenu (**1a-d**) z Z-C,N-difenylnitronem (**2**) wpływa zarówno elektrofilowość, jak i stopień ekranowania podwójnego wiązania w cząsteczce dipolarofila.

Wyniki obliczeń B3LYP/6-31G* harmonizują z wynikami AM1. Świadczy to o tym, iż metoda AM1, mimo jej półempirycznego charakteru, nadaje się do analizy termodynamiki reakcji [2+3] cykloaddycji nitronów z 1-R-1-nitroetenami. W obydwu przypadkach równowagowe stopnie przereagowania dla ścieżki **A** i **B** są bliskie zeru, natomiast ścieżki **C** i **D** charakteryzują się całkowitym przesunięciem równowagi reakcji w kierunku produktów. Ze wzrostem temperatury i polarności rozpuszczalnika równowagowe stopnie przereagowania ulegają zmniejszeniu. Tak więc czynniki termodynamiczne sprzyjają tworzeniu się 5-R-5-nitro-2,3-difenyloizoksazolidyn (**5a-d** i **6a-d**).

Literatura

- [1] Микульска М., Ясиньски Р., Бараньски А., ХГС, 2010, 288.
- [2] Коварска Б., Микульска М., Ясиньски Р., Бараньски А., Изв. ВУЗ (Хим. и Хим. Технол.), 2010, 53, 34.
- [3] Jasiński R., Wąsik K., Mikulska M., Barański A., J. Phys. Org. Chem., 2009, 22, 717.
- [4] Jasiński R., Lyubimcev A., Ciężkowska A., Barański A., Chem. Heterocyclic Comp., 2004, 42, 1334.
- [5] Jasiński R., Ciężkowska A., Lubimcev A., Barański A., Czasopismo Techniczne PK (Chemia), 2003, 49.
- [6] Stewart J.J.P., *MOPAC-93, Manual*, Fujitsu Limited, Tokyo 1993.
- [7] Cramer Ch.J., *Essentials of Computational Chemistry – Theories and Models*, Wiley, Chichester 2002.
- [8] Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P., J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3902.
- [9] Frisch M.J., et al., *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [10] Piela Z., *Idee chemii kwantowej*, PWN, Warszawa 2003.
- [11] Miertus S., Scrocco E., Tomasi J., Chem. Phys. 1981, 55, 117.