CHEMIA CZASOPISMO TECHNICZNE TECHNICAL TRANSACTIONS CHEMISTRY

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

### RADOMIR JASIŃSKI, JAN SOCHA, KAMILA MRÓZ $^{\ast}$

# MECHANIZM [4+2] CYKLOADDYCJI CYKLOPENTADIENU DO E-β-NITROSTYRENU W ŚWIETLE OBLICZEŃ B3LYP/6-311G\*\*

## MECHANISM OF [4+2] CYCLOADDITION OF CYCLOPENTADIENE TO E-β-NITROSTYRENE IN THE LIGHT OF B3LYP/6-311G\*\* CALCULATIONS

#### Streszczenie

W oparciu o dane obliczeń B3LYP/6-311G\*\*(PCM) zbadano mechanizm [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu z E- $\beta$ -nitrostyrenem w środowisku nitrometanu. Ustalono, że na obydwu konkurencyjnych ścieżkach reakcja realizuje się wg mechanizmu jednostopniowego.

Słowa kluczowe: [4+2] cykloaddycja, nitroalkeny, obliczenia B3LYP/6-311G\*\*

Abstract

The mechanism of the [4+2] cycloaddition of cyclopentadiene to E- $\beta$ -nitrostyrene in nitromethane solution were examined using the B3LYP/6-311G\*\*(PCM) algorithm. It was found, that on the both, competition paths reaction proceeds according to a one-step mechanism.

Keywords: [4+2] cycloaddition, nitroalkenes, B3LYP/6-311G\*\* calculations

<sup>\*</sup> Dr inż. Radomir Jasiński, Jan Socha (student), Kamila Mróz (studentka), Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

Stereoselektywność [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu (1) do E- $\beta$ -nitrostyrenu (2) była obiektem studiów wielu zespołów badawczych [1–4]. W ich wyniku ustalono, że reakcja ta niezależnie od temperatury i użytego rozpuszczalnika zawsze prowadzi do mieszaniny stereoizomerycznych *endo*-5-nitro-*egzo*-6-fenylo- (3) i *egzo*-5-nitro-*endo*-6-fenylonorbornenów (4), w której zgodnie z regułą Aldera [5] ten pierwszy izomer dominuje (schemat 1).

#### Schemat 1



W piśmiennictwie brak jest jednak informacji odnośnie mechanizmu reakcji. Wydaje się, iż z uwagi na znaczny elektrofilowy charakter nitroalkenu ( $\omega = 2,63$ eV [6]), klasyczny mechanizm jednostopniowy (ścieżki **A** i **C**) [7] może tu konkurować z mechanizmem dwustopniowym, uwzględniającym obecność zwitterionowych intermediatów na ścieżkach cykloaddycji (ścieżki **B** i **D**) [8]. Dlatego też postanowiliśmy przeprowadzić kwantowochemiczną symulację obydwu konkurencyjnych reakcji. Mieliśmy nadzieję, że w ten sposób uda nam się rzucić światło na mechanizm cykloaddycji cyklopentadienu **1** do E- $\beta$ -nitrostyrenu **2**, który nie był dotad przedmiotem szczegółowych badań.

### 2. Procedura obliczeń

Obliczenia kwantowochemiczne przeprowadziliśmy za pomocą superkomputera SGI-Altix 3700 (Krakowskie Akademickie Centrum Obliczeniowe 'Cyfronet'). Zastosowaliśmy hybrydowy funkcjonał B3LYP oraz bazę funkcyjną 6-311G\*\* zawarte w pakiecie Gaussian 03 [9]. Ten sam funkcjonał i bazę funkcyjną zastosowano w ostatnim czasie m.in. do analizy hiperpowierzchni energii potencjalnej (PES) reakcji [4+2] cykloaddycji buta-1,3-dienu i 2-metylobuta-1,3-dienu z różnymi dienofilami, uzyskując dobre korelacje z wynikami badań eksperymentalnych [10]. Obecność w środowisku reakcji nitrometanu (w aktualnie realizowanych przez nas badaniach kinetycznych reakcji nitrometan stosujemy jako jeden z rozpuszczalników) jako dielektrycznego medium symulowaliśmy za pomocą procedury PCM [11]. Do lokalizacji punktów krytycznych na PES reakcji zastosowaliśmy procedurę identyczną jak w pracy [12]. Obliczenia wykonaliśmy dla T = 298 K i p = 1 atm. Ważniejsze właściwości struktur krytycznych zestawiliśmy w tabeli 1.

Tabela 1

	C4-C5		C1-C6		H <sub>298</sub>	S <sub>208</sub>	μ	ťb
	r [Å]	$l^a$	r [Å]	la	Particle]	[cal/molK]	[D]	[e]
1+2	x	0,000	x	0,000	-708,21886	162,80	_	0,00
TSA	2,508	0,410	1,971	0,763	-708,18425	114,91	8,27	0,32
3	1,577	1,000	1,594	1,000	-708,22490	113,11	4,92	0,16
TS <sub>B</sub>	2,498	0,418	1,994	0,743	-708,18247	115,37	8,45	0,32
4	1,579	1,000	1,585	1,000	-708,22596	111,94	4,93	0,16

Wybrane właściwości molekularne struktur krytycznych [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu do E-β-nitrostyrenu wg danych obliczeń B3LYP/6-311G\*\*(PCM)

<sup>a</sup> wartości indeksu *l* obliczono wg zależności zaproponowanej w pracy [12]

<sup>b</sup> wartości indeksu t obliczono wg zależności zaproponowanej w pracy [13]

#### 3. Omówienie wyników

Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń, profile energetyczne reakcji  $1+2\rightarrow 3$  i  $1+2\rightarrow 4$  są podobne (rys. 1, tabela 1). W obydwu przypadkach przejście reagującego układu wzdłuż współrzędnej reakcji od minimum substratów do minimum cykloadduktów odbywa się poprzez stadium jednego stanu przejściowego ( $TS_A$  w reakcji  $1+2\rightarrow 3$  oraz  $TS_B$  w reakcji  $1+2\rightarrow 4$ ). Przejście to realizuje się z pominięciem etapu tworzenia przedreakcyjnego kompleksu orientacyjnego tak jak to miało miejsce w przypadku wcześniej badanych przez nas reakcji [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu z E- $\beta$ -cyjano- $\beta$ -nitrostyrenem [12].

Wzrost swobodnej entalpii reagującego układu związany z osiągnięciem stanu przejściowego ( $\Delta G^{\neq}$ ) wynosi 36 kcal/mol na ścieżce prowadzącej do nitronorbornenu **3** oraz 37 kcal/ mol na ścieżce prowadzącej do nitronorbornenu **4**. Entropie aktywacji ( $\Delta S^{\neq}$ ) obydwu reakcji przyjmują duże, ujemne wartości (odpowiednio 47,9 i 47,5 cal/molK), co jest typowe dla procesów jednostopniowych realizujących się przez silnie usztywnione kompleksy przejściowe [7]. Jednostopniowy charakter cykloaddycji **1**+**2**→**3** i **1**+**2**→**4** potwierdzają także obliczenia IRC. Wskazują one jednoznacznie, że na obydwu konkurencyjnych ścieżkach punkt krytyczny odpowiadający strukturze kompleksu przejściowego (**TS**<sub>A</sub> lub **TS**<sub>B</sub>) jest jedynym punktem krytycznym pojawiającym się pomiędzy doliną substratów a doliną odpowiedniego cykloadduktu.

Struktury  $\mathbf{TS}_{A}$  i  $\mathbf{TS}_{B}$  mają charakter kompleksów dwupłaszczyznowych (rys. 2). W ich obrębie nowe  $\sigma$ -wiązania tworzą się jednocześnie, ale stopień ich zaawansowania jest zróżnicowany. W szczególności, wolniej formuje się wiązanie między atomem węgla C4 cy-klopentadienu a atomem węgla C5 nitroalkenu (dla  $\mathbf{TS}_{A}r = 2,508\text{ Å}$ , l = 0,410, a dla  $\mathbf{TS}_{B}r = 2,498\text{ Å}$ , l = 0,418). Drugie z nowo powstających  $\sigma$ -wiązań (C1-C6) jest znacznie bardziej zaawansowane. W przypadku  $\mathbf{TS}_{A}$  osiąga ono długość 1,971 Å (l = 0,763), natomiast w przypadku  $\mathbf{TS}_{A}$  1,994 Å (l = 0,743).



Rys. 1. Profile energetyczne [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu 1 do E-β-nitrostyrenu 2 wg danych obliczeń B3LYP/6-311G\*\*(PCM)

Fig. 1. Energetical profiles for [4+2] cycloaddition of cyclopentadiene 1 to E-β-nitrostyrene 2 according to B3LYP/6-311G\*\*(PCM) calculations



Rys. 2. Wizualizacje kompleksów przejściowych [4+2] cykloaddycji cyklopentadienu 1 do E-β-nitrostyrenu 2 wg danych obliczeń B3LYP/6-311G\*\*(PCM)

Fig. 2. Views of transition complexes for [4+2] cycloaddition of cyclopentadiene 1 to E- $\beta$ -nitrostyrene 2 according to B3LYP/6-311G\*\*(PCM) calculations

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

W obrębie obydwu kompleksów przejściowych następuje przeniesienie ładunku między substrukturami, które ilościowo opisuje indeks *t* (tabela 1). Jego wartość w przypadku obydwu rozpatrywanych kompleksów przejściowych wynosi 0,32e. Uwzględniając momenty dipolowe obydwu kompleksów, pozwala to tytułową reakcję zaklasyfikować do grupy polarnych lecz jednostopniowych [2+4] cykloaddycji [14].

#### 4. Podsumowanie

Obliczenia B3LYP/6-311G\*\* wskazują, że elektrofilowość β-nitrostyrenu nie jest wystarczająca do sprowokowania nieuzgodnionego mechanizmu [2+4] cykloaddycji z cyklopentadienem. Uzgodniony charakter tytułowej reakcji potwierdziły przeprowadzone niedawno przez nas pomiary wtórnych, kinetycznych efektów izotopowych [15].

#### Literatura

- Bourguignon J., LeNard G., Queguiner N.G., Can. J. Chem., 1985, 63, 2354.
- [2] Noland W.E., Langager B.A, Manthey J.W., Zacchei A.G., Petrak D.L., Eian G.L., Can. J. Chem., 1967, 45, 2969.
- [3] Novikov S.S., Shvekhgeimer G.A., Dudinskaya A.A., Izv. Akad. Nauk SSSR (Khimya), 1961, 690.
- [4] Allen C.F.H., Bell A., Gates J.W., J. Org. Chem., 1943, 8, 373.
- [5] Alder K., Stein G., Angew. Chem., 1937, 50, 510.
- [6] Lakhdar S., Goumont R., Berionno G., Boubaker T., Kurbatov S., Terrier F., Chem. Eur. J., 2007, 13, 8317.
- [7] Wasserman A., Diels-Aldes Reactions Organic Backgrounds and Physico-Chemical Aspects, Elsevier 1965.
- [8] Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A., Wiad. Chem., 2007, 61, 485.
- [9] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven T.Jr. i in., Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [10] Bansal R.K., Gupta N., Kumawat S.K., Gupta R., Heteroatom Chem., 2006, 7, 402.
- [11] Barone M., Cossi M., Tomasi J., J. Comp. Chem., 1998, 19, 404.
- [12] Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A., J. Mol. Struct. (TheoChem), 2009, 910, 80.
- [13] Leroy G., Sana M., Burke L.A., Nguyen M.T., Quantum Theory Chem. React. 1980, 1, 91.
- [14] Domingo L.R., Saéz J.A., Org. Biomol. Chem., 2009, 7, 3576.
- [15] Kwiatkowska M., Jasiński R., Mikulska M., Barański A., Monatsh. Chem. 2010, 141, 5454.