CZASOPISMO TECHNICZNE M
WYDAWNICTWO POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

z. 2-M/2008
ISSN 0011-4561
ISSN 1897-6328

RADOMIR JASIŃSKI, MARIA MIKULSKA, HENRYK PAWLIK,
ANDRZEJ BARAŃSKI*

REGIOSELEKTYWNOŚĆ [2+3] CYKLOADDYCJI NITROETENU Z Z-C,N-DIARYLONITRONAMI W ŚWIETLE TEORII FMO

REGIOSELECTIVITY OF [2+3] CYCLOADDITION OF NITROETHENE WITH Z-C,N-DIARYLNITRONES IN THE LIGHT OF FMO THEORY

Streszczenie

Na podstawie danych obliczeń kwantowochemicznych przeprowadzono analizę pierwotnych efektów orbitalnych oraz coulombowskich w reakcjach [2+3] cykloaddycji diarylonitronów z nitroetenem. Ustalono, że efekty te generalnie sprzyjają powstawaniu odpowiednich 4-nitroizoksazolidyn.

Słowa kluczowe: nitrony, nitroeten, [2+3] cykloaddycja, regioselektywność, FMO

Abstract

Using quantum-chemical calculations we have carried out an analysis of frontier molecular orbital interactions in the [2+3] cycloaddition reactions of nitroethene with diarylnitrones. In all cases the primary orbital effects and coulombic interactions favored the corresponding 4-nitroisoxazolidines.

Keywords: nitrones, nitroethene, [2+3] cycloaddition, regioselectivity, FMO

* Dr inż. Radomir Jasiński, mgr inż. Maria Mikulska, mgr Henryk Pawlik,
prof. dr hab. inż. Andrzej Barański, Politechnika Krakowska.

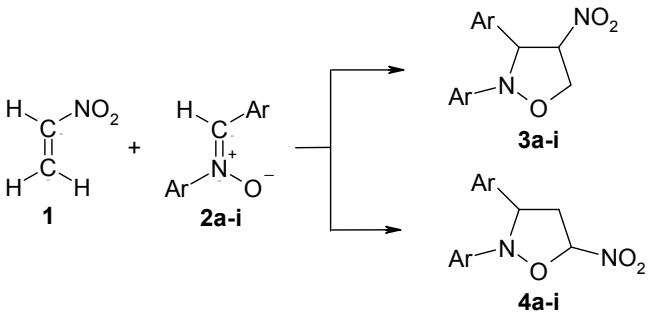
BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

1. Wstęp

Praca jest kontynuacją studiów nad cykloaddycją nitroetenu do diarylonitronów. Poprzednio [1] zostały zbadane termodynamiczne aspekty tych reakcji. Obecnie opracowano prognozę regioselektywności na podstawie teorii FMO [2].

2. Dyskusja wyników

[2+3] Cykloaddycja Z-C,N-diarylonitronów do nitroetenu teoretycznie może prowadzić do regioizomerycznych nitroizoksazolidyn **3a-i** i **4a-i**:



Przebieg tych reakcji można prognozować różnymi metodami [2]. Postanowiono posłużyć się analizą pierwotnych efektów orbitalnych i elektrostatycznych. Niezbędne do tego celu dane o właściwościach elektronowych nitroetenu i nitronów uzyskano na drodze obliczeń kwantowochemicznych. W obliczeniach użyto hamiltonianu AM1 z pakietu MOPAC-93 [3, 4]. Ustalono, że zastosowanie tego algorytmu do opisu stanów stacjonarnych sprzężonych nitroalkenów i arylonitronów daje zadawalające rezultaty, ponieważ wartości obliczone są bliskie eksperymentalnym (tabela 1).

Tabela 1

Wybrane właściwości molekularne nitroetenu 1 i Z-C,N-difenylonitronu 2b obliczone za pomocą trzech metod półempirycznych i określone doświadczalnie

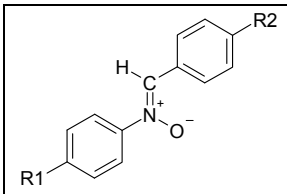
Nr	Źródło	E_{HOMO} [eV]	μ [D]	$r_{C=N/C=C}$ [Å]	r_{N-O} [Å]	$<_{CNO/CCN}$ [°]
1	MNDO	11,43	4,74	1,343	1,211 1,211	120,6
	AM1	11,89	4,69	1,334	1,203 1,202	122,9
	PM3	12,03	4,62	1,332	1,216 1,215	119,9
	Eksp. [Lit.]	11,14 [5]	3,51 [6]	1,324 [7]	1,228 1,227 [7]	120,9 [7]
2b	MNDO	8,81	4,05	1,347	1,228	125,0
	AM1	8,39	3,78	1,337	1,228	126,1
	PM3	8,66	4,17	1,336	1,242	127,8
	Eksp. [Lit.]	7,40 [8]	3,44 [9]	1,297 [10]	1,289 [10]	124,4 [10]

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Wszystkie obliczenia wykonano na komputerze IBM PC z procesorem Intel Pentium 733MHz. Przybliżone struktury stanów stacjonarnych połączeń **1** i **2a-i** uzyskano za pomocą standardowej procedury zawartej w pakiecie HyperChem 5.01. Ich dalszą optymalizację do gradientu energii poniżej 0,1kcal/mol prowadzono następnie przy użyciu Hamiltonianu AM1 wykorzystując procedury NLLSQ i EF. Charakterystyki orbitali molekularnych dla poszczególnych połączeń uzyskano używając słowa kluczowego VECTORS. Uzyskane informacje zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wybrane właściwości elektronowe Z-C,N-diarylonitronów 2a-i obliczone przy użyciu metody AM1

			HOMO			LUMO			Ładunki na centrach reakcyjnych [e]	
			Współczynniki AO na centrach reakcyjnych		E [eV]	Współczynniki AO na centrach reakcyjnych		E [eV]		
Nr	R1	R2	C	O		C	O		C	O
2a	CH_3	H	0,483	-0,483	-8,35	0,375	0,262	-0,84	-0,202	-0,458
2b	H	H	0,481	-0,490	-8,39	0,382	0,266	-0,86	-0,201	-0,457
2c	Cl	H	0,364	-0,395	-8,50	0,251	0,172	-0,96	-0,194	-0,457
2d	$COOCH_3$	H	0,358	-0,400	-8,58	0,213	0,134	-1,25	-0,185	-0,457
2e	NO_2	H	0,348	-0,402	-8,82	0,184	0,101	-1,78	-0,172	-0,455
2f	H	CH_3	0,348	-0,382	-8,29	0,270	0,197	-0,71	-0,206	-0,447
2g	H	Cl	0,462	-0,467	-8,48	0,372	0,277	-1,01	-0,206	-0,453
2h	H	$COOCH_3$	0,503	-0,485	-8,69	0,343	0,287	-1,18	-0,219	-0,443
2i	H	NO_2	0,529	-0,486	-9,05	0,295	0,291	-1,55	-0,232	-0,433

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że energia poziomu HOMO difenylonitronu **2b** wynosi 8,39 eV. Orbital ten zlokalizowany jest na atomach węgla, azotu i tlenu fragmentu >C=N(O)- prostopadle do płaszczyzny cząsteczki. Amplituda na atomie tlenu jest nieco większa niż na atomie węgla. Podobnie zlokalizowany jest LUMO. Jego energia wynosi 0,86 eV, a amplituda na atomie węgla jest większa niż na atomie tlenu.

Wprowadzenie podstawnika elektronodonorowego do pierścienia benzenowego związanego z atomem azotu fragmentu >C=N(O)- powoduje wzrost energii obu frontalnych orbitali ($E_{\mathrm{HOMO}\mathbf{2a}}$ = - 8,35 eV, $E_{\mathrm{LUMO}\mathbf{2a}}$ = – 0,84 eV). Z kolei obecność w tym samym pierścieniu benzenowym podstawników elektronoakceptorowych (-Cl, -$COOCH_3$, -NO_2) sprzyja wzrostowi energii orbitali frontalnych. Podobnie na energię poziomów HOMO i LUMO wpływa obecność podstawnika w pierścieniu benzenowym związanym z atomem węgla fragmentu >C=N(O)-.

Rozkład ładunków na centrach reakcyjnych dla analizowanych nitronów jest podobny. We wszystkich przypadkach obserwuje się silnie ujemny ładunek na atomie tlenu fragmentu >C=N(O)-.

HOMO nitroetenu (E = 11,89 eV) zlokalizowany jest na atomach tlenu grupy nitrowej, nie zaś na atomach węgla fragmentu >C=C<. Za reaktywność nitroetenu w procesach [2+3]

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

cykloaddycji odpowiedzialny jest orbital HOMO-2 o energii –11,95eV, zlokalizowany na atomach węgla fragmentu nitrowinylowego. Podobnie zlokalizowany jest LUMO o energii –0,90 eV. Ładunki na atomach węgla α i β fragmentu nitrowinylowego wynoszą odpowiednio –0,198 e i –0,121 e.

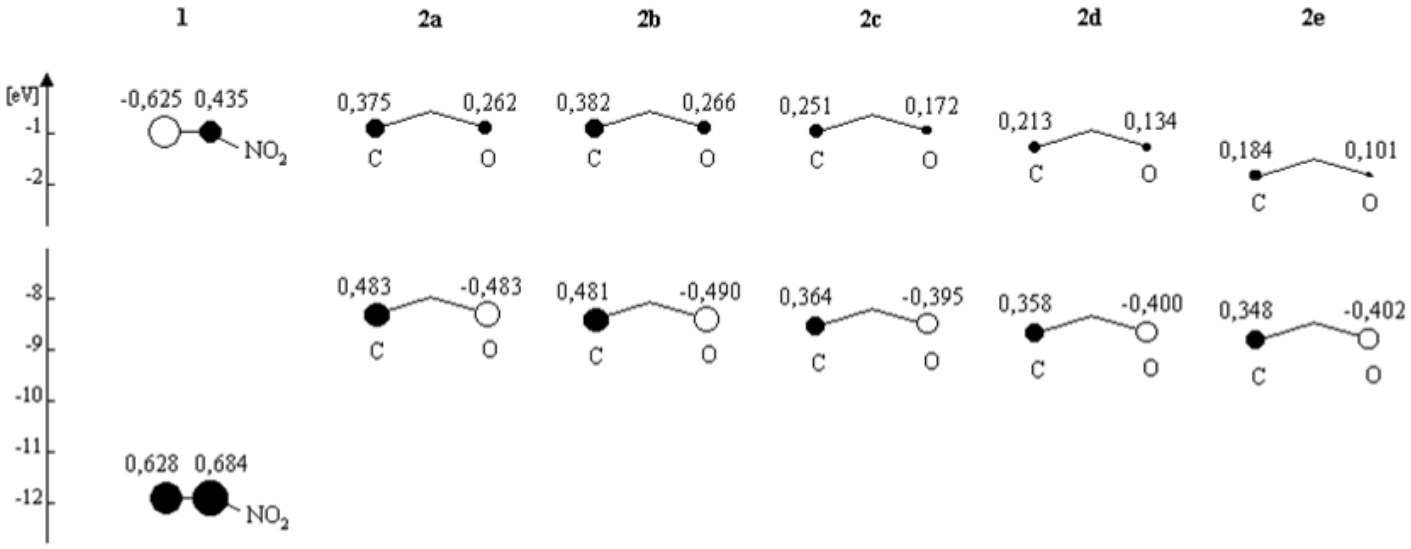
Na podstawie uzyskanych na drodze obliczeń kwantowochemicznych informacje o strukturze elektronowej addentów, przeprowadzono analizę oddziaływań FMO. Jak się okazało, we wszystkich analizowanych reakcjach szczelina energetyczna $HOMO_{nitron}$-$LUMO_{nitroeten}$ jest mniejsza od alternatywnej HOMO-$2_{nitroeten}$-$LUMO_{nitron}$. Oznacza to, że zgodnie z klasyfikacją Sustmanna [11] analizowane cykloaddycje należą do procesów z tzw. normalnym stereowaniem orbitalnym. Zgodnie z zasadą Fukui i Fujimoto [12] w elementarnym akcie cykloaddycji nowe wiązania σ tworzą się pomiędzy centrami reakcyjnymi o mało zróżnicowanych współczynnikach atomowych (*small to small – large to large)*. W przypadku [2+3] cykloaddycji nitroetenu **1** z nitronem **2b** preferowanym przez pierwotne efekty orbitalne powinien być zatem cykloaddukt z grupą nitrową w położeniu C4 heterocyklicznego pierścienia. Podobnej regioselektywności można oczekiwać w przypadku reakcji nitroetenu z nitronami zawierającymi podstawniki elektronoakceptorowe w pierścieniu benzenowym związanym z atomem azotu fragmentu >C=N(O)-. W reakcji nitroetenu z **2a** charakter pierwotnych efektów orbitalnych sprzyja w jednakowym stopniu obydwu teoretycznie możliwym ścieżkom konwersji addentów. 4-Nitroizoksazolidyny są również najbardziej uprzywilejowanymi przez efekty orbitalne produktami reakcji nitroetenu z nitronami **2f** i **2g**. W podobnych reakcjach z nitronami **2h** i **2i** charakter oddziaływań frontalnych orbitali molekularnych addentów czyni bardziej uprzywilejowaną ścieżkę prowadzącą do 5-nitroizoksazolidyn.

Rozpatrując z kolei oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy centrami reakcyjnymi addentów można dostrzec, że we wszystkich przypadkach stosunkowo najsłabszy jest efekt odpychania pomiędzy atomem węgla β alkenu oraz atomem tlenu nitronu. Jeśli zatem przyjąć, że spośród mogących teoretycznie wystąpić odpychań elektrostatycznych największy wkład w stabilizację stanu przejściowego mają relatywnie najsłabsze, to preferowanym przez oddziaływania coulombowskie powinny być regioizomery z grupą nitrową w położeniu 4 pierścienia heterocyklicznego.

3. Podsumowanie

Jak wynika z przedstawionego materiału, [2+3] cykloaddycje nitroetenu do Z-C,N-diarylonitronów są reakcjami z tzw. normalnym sterowaniem orbitalnym. Jeśli przyjąć, że efekty orbitalne mają decydujący wkład w stablilizację stanów przejściowych, to w masach poreakcyjnych powinny dominować odpowiednie 4-nitroizoksazolidyny. Jedynie w przypadku cykloaddycji z udziałem nitronów, zawierających silnie akceptorowe podstawniki w pierścieniu benzenowym połączonym z atomem węgla fragmentu >C=N(O)- charakter oddziaływań frontalnych orbitali molekularnych addentów sprzyja tworzeniu się 5-nitroizoksazolidyn. Jeśli natomiast decydujący wkład w stablilizację stanów przejściowych mają efekty coulombowskie, to we wszystkich analizowanych przypadkach preferowanymi cykloadduktami powinny być 4-nitroizoksazolidyny.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

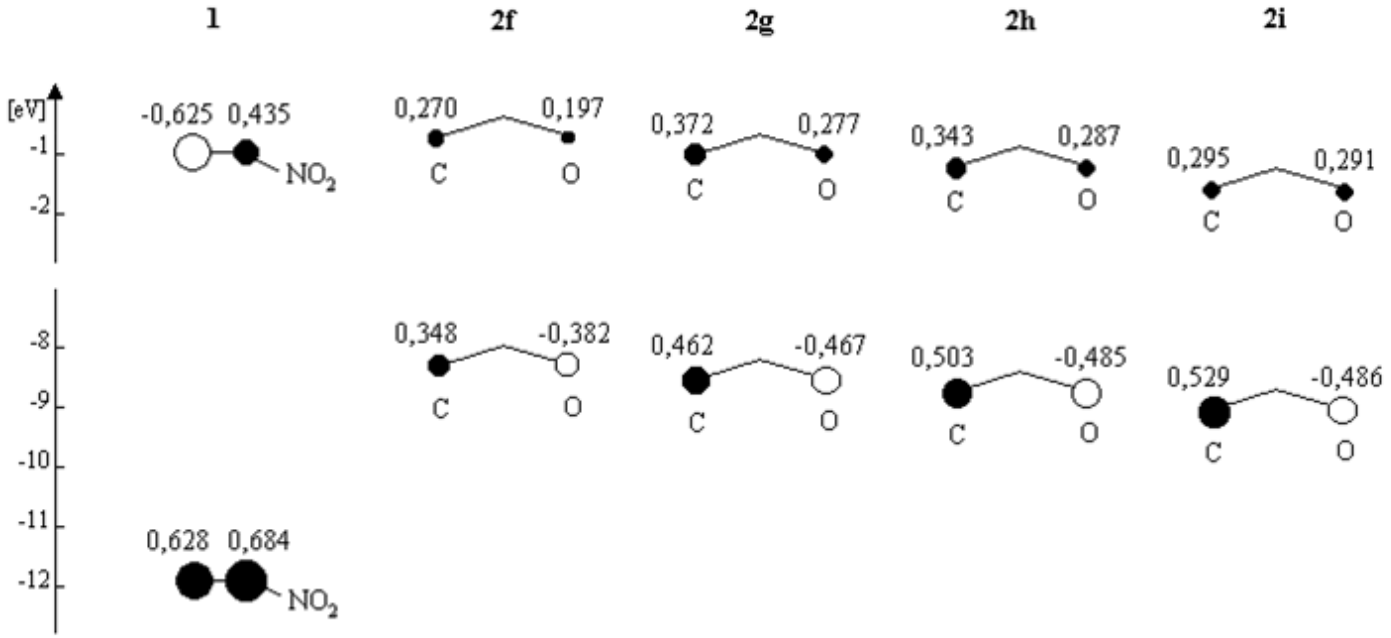


$\Delta E_1 = \lvert E_{HOMO\,nitron} - E_{LUMO\,alken} \rvert$	7,45	7,49	7,60	7,68	7,92
$\Delta E_2 = \lvert E_{HOMO\text{-}2\,alken} - E_{LUMO\,nitron} \rvert$	11,11	11,09	10,99	10,70	10,17
$\Delta\Delta E = E_2 - E_1$	3,66	3,60	3,39	3,02	2,25

Ryc. 1. Diagram oddziaływań FMO dla [2+3] cykloaddycji nitroetenu **1** z Z-C-fenylo-N-arylonitronami **2a-e**

Fig. 1. FMO interaction diagram for [2+3] cycloaddition reaction of nitroethene **1** to Z-C-phenyl-N-arylnitrones **2a-e**

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ



$\Delta E_1 = \lvert E_{HOMO\,nitron} - E_{LUMO\,alken} \rvert$	7,39	7,58	7,79	8,18
$\Delta E_2 = \lvert E_{HOMO\text{-}2\,alken} - E_{LUMO\,nitron} \rvert$	11,24	10,94	10,77	10,40
$\Delta\Delta E = E_2 - E_1$	3,85	3,36	2,98	2,25

Ryc. 2. Diagram oddziaływań FMO dla [2+3] cykloaddycji nitroetenu **1** z Z-C-arylo-N-fenylonitronami **2f-i**

Fig. 2. FMO interaction diagram for [2+3] cycloaddition reaction of nitroethene **1** to Z-C-aryl-N-phenylnitrones **2f-i**

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ

Przeprowadzone niedawno eksperymenty zdają się potwierdzać kwantowochemiczne prognozy. Jak ustalono, w reakcjach nitroetenu z C-fenylo-N-arylonitronami tworzą się stereoizomeryczne *3,4-cis*- i *3,4-trans*-2,3-diarylo-4-nitroizoksazolidyny z wydajnościami odpowiednio 49– 45% oraz 41–37 %. Szczegóły tych eksperymentów będą w najbliższej przyszłości przemiotem oddzielnej publikacji.

Literatura

[1] Jasiński R., Mikulska M., Celej K., Barański A.: Czasopismo Techniczne z. 8, seria Chemia, z. 1-Ch/2007, Wyd. Politechniki Krakowskiej.
[2] Jasiński R., Markowska A., Barański A.: Wiad. Chem., **56**, 2002, 9.
[3] Steward J.J.P.: *MOPAC 93 Manual*, Fujitsu Limited Tokyo, 1993.
[4] Dewar M.J., Zoebisch E.G., Haely E.F., Steward J.J.P., J. Am. Chem. Soc., **107**, 3902 (1985).
[5] Pasa-Tolić L., Klasinc L., McGlynn S.P.: Chem. Phys. Lett., **170**, 1990, 113.
[6] Spiekermann J., Sutter D.H.: Z. Naturf., **44a**, 1989, 1087.
[7] Nösberger P., Bauder A., Günthard Hs.H.: Chem. Phys., **104**, 1975, 648.
[8] Самуилов Я.Д., Соловьева С.Е., Коновалов А.И.: ЖОрХ, **16**, 1980, 1228.
[9] Baliah V., Chandrasekharan V.: J. Indian Chem., **8**, 1970, 1096.
[10] Gothelf K.V., Hazell R.G., Jørgensen K.A.: Acta Chem. Scand., **51**, 1997, 1234.
[11] Sustmann R.: Tetrahedron Lett., 1971, 2117.
[12] Fukui K.: *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer-Verlag, Berlin 1975.

BIBLIOTEKA CYFROWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ