

ALICJA SZCZEPANEK*, RADOMIR JASIŃSKI**

TERMODYNAMICZNE ASPEKTY [2+3] CYKLOADDYCJI
C-m,m,p-TRIMETOKSYFENYLO-
-N-p-METYLOFENYLO-NITRONU Z E-3,3,3-TRICHLORO-
-1-NITROPROPENEM-1

THERMODYNAMICS OF THE [2+3] CYCLOADDITION
OF C-m,m,p-TRIMETHOXYPHENYL-
-N-p-METHYLOPHENYLNITRONE WITH
E-3,3,3-TRICHLORO-1-NITROPROPENE-1

Streszczenie

Zbadano termodynamikę [2+3] cykloaddykcji C-m,m,p-trimetoksyfenylo-N-p-metylofenylo-nitronu z E-3,3,3-trichloro-1-nitropropenem-1. Ustalono, że czynniki termodynamiczne najsilniej sprzyjają powstawaniu 3,4-trans-2-p-metylofenylo-3-m,m,p-trimetoksyfenylo-4-trichlorometylo-5-nitroizoksazolidyny.

Słowa kluczowe: [2+3] cykloaddycja, nitrony, nitroalkeny, termodynamika, obliczenia AM1

Abstract

The thermodynamics of [2+3] cycloaddition reaction of C-m,m,p-trimethoxyphenyl-N-p-methylophenylnitron with E-3,3,3-trichloro-1-nitropropene-1 were carried out. The thermodynamics effects indicate that 3,4-trans-2-p-methylophenyl-3-m,m,p-trimethoxyphenyl-4-trichloromethylo-5-nitroisoxazolidines in this reaction are favored.

Keywords: [2+3] cycloaddition, nitrones, nitroalkenes, thermodynamics, AM1 calculations

* Alicja Szczepanek (studentka), Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

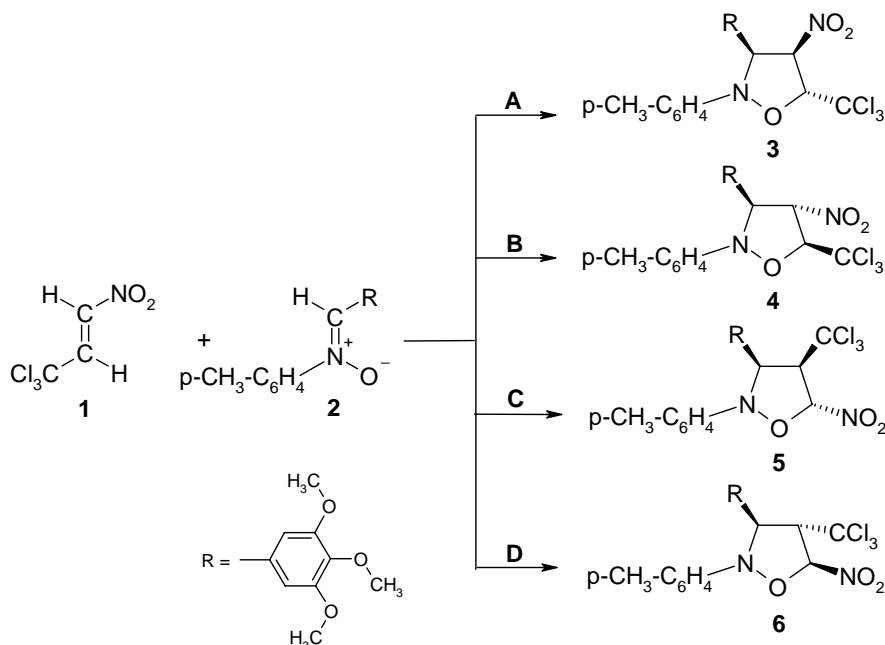
** Dr inż. Radomir Jasiński, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Praca jest kontynuacją badań prowadzonych w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej [1–3] i stanowi podsumowanie pierwszego etapu studiów nad reakcjami z udziałem diarylonitronów aktywowanych obecnością elektronodonorowych podstawników. W jej ramach przedyskutowano termodynamiczne aspekty cykloaddycji C-m,m,p-trimetoksyfenylo-N-p-metylofenylnitronu (**2**) z E-3,3,3-trichloro-1-nitropropenem-1 (**1**).

2. Metodyka obliczeń

Tytułowa reakcja teoretycznie może przebiegać na czterech równoległych ścieżkach prowadzących do izomerycznych 4-nitro- i 5-nitroizoksazolidyn



Analizując termodynamikę cykloprzylączenia, reakcje wg ścieżek **A-D** traktowano jako niezależne. Ponieważ w literaturze brak jest informacji o wartościach entalpii i entropii tworzenia związków będących przedmiotem niniejszego artykułu, do ich określenia wykorzystano dane obliczeń kwantowochemicznych. Do obliczeń zastosowano algorytm AM1 z pakietu MOPAC 93 [4]. Jak dowodzą przykłady [5, 6], zastosowanie tej metody do opisu reakcji z udziałem nitronów i nitroalkenów daje dobre rezultaty. Wpływ polarności rozpuszczalnika na przebieg reakcji uwzględniono za pomocą procedury COSMO [7]. Przyjęto wartość stałej dielektrycznej środowiska reakcji $\epsilon = 2,3$ dla toluenu i 20,0 dla acetonu. W obliczeniach uwzględniających symulowaną obecność dielektrycznego medium zadeklarowano wartość efektywnego promienia solwatacji ($R_{\text{sol}} = 1 \text{ \AA}$) oraz parametr określający gęstość solwatacji (NSPA = 42). Dysponując wartościami termodynamicznymi

funkcji tworzenia dla substratów i produktów, obliczono wartości swobodnej entalpii reakcji, a następnie stałej równowagi oraz równowagowego stopnia przemiany. Posłużono się podobną procedurą jak we wcześniejszej pracy [6]. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1

**Wyniki obliczeń termodynamicznych reakcji [2+3] cykloaddycji
C-m,m,p-trimetoksyfenylo-N-p-metylofenylnitronu z E-3,3,3-trichloro-1-nitropropenem-1**

Ścieżka	Stała dielektryczna ϵ	Temperatura [K]	ΔG_T^0 [kcal/mol]	K_{sp}	γ^*
A	1,0	298	-0,91	4,689	0,581
		348	-0,14	1,226	0,330
		398	0,64	0,444	0,168
	2,3	298	0,70	0,309	0,126
		348	1,51	0,112	0,052
		398	2,34	0,052	0,025
	20,0	298	2,26	0,022	0,011
		348	3,08	0,012	0,006
		398	3,91	0,007	0,004
B	1,0	298	-0,78	3,715	0,539
		348	0,08	0,890	0,273
		398	0,95	0,299	0,123
	2,3	298	0,85	0,238	0,101
		348	1,75	0,080	0,038
		398	2,66	0,035	0,017
	20,0	298	2,48	0,015	0,007
		348	3,37	0,008	0,004
		398	4,29	0,004	0,002
C	1,0	298	0,41	0,500	0,184
		348	1,27	0,159	0,071
		398	2,15	0,066	0,031
	2,3	298	1,33	0,106	0,049
		348	2,15	0,045	0,022
		398	2,98	0,023	0,011
	20,0	298	3,10	0,005	0,003
		348	3,95	0,003	0,002
		398	4,81	0,002	0,001
D	1,0	298	-1,66	16,396	0,760
		348	-0,83	3,345	0,520
		398	0,00	1,003	0,293
	2,3	298	-0,37	1,868	0,410
		348	0,46	0,516	0,188
		398	1,30	0,194	0,085
	20,0	298	1,36	0,101	0,047
		348	2,21	0,041	0,020
		398	3,09	0,020	0,010

3. Omówienie wyników

Jak wynika z danych zawartych w tab. 1, zmiana potencjału termodynamicznego w toku [2+3] cykloaddycji C-m,m,p-trimetoksyfenylo-N-p-metylofenylnitronu z E-3,3,3-trichloro-1-nitropropenem-1 w fazie gazowej jest ujemna w przypadku reakcji wg ścieżek **A**, **B** i **D** w zakresie niższych temperatur. Wartości równowagowego stopnia przereagowania sugerują przesunięcie równowagi w obrębie tych ścieżek na stronę produktów. Wraz ze wzrostem temperatury równowaga termodynamiczna przesuwa się na stronę substratów. W szczególności w temperaturze 398K wartości γ^* na tych ścieżkach wynoszą: 0,168 (ścieżka **A**), 0,123 (ścieżka **B**), 0,293 (ścieżka **D**). W przypadku ścieżki **C** w całym zakresie temperatur obserwuje się silne przesunięcie równowagi w kierunku substratów ($\gamma_{298}^* = 0,184$; $\gamma_{398}^* = 0,031$). Niska trwałość termodynamiczna tworzącej się w reakcji wg ścieżki **C** 3,4-cis-2-p-metylofenylo-3-m,m,p-trimetoksyfenylo-4-trichlorometylo-5-nitroizoksazolidyny wynika najprawdopodobniej z oddziaływań sterycznych spowodowanych obecnością przy atomach C3 i C4 dużych objętościowo podstawników – trichlorometylowego i aryłowego.

Po wprowadzeniu dielektrycznego medium o $\epsilon = 2,3$ (toluenu) w otoczenie reagującego układu obserwuje się znaczny spadek wartości równowagowego stopnia przereagowania. W przypadku ścieżek **A** i **B** wartości równowagowego stopnia przereagowania są do siebie zbliżone (odpowiednio, w temperaturze 298K $\gamma_A^* = 0,126$, $\gamma_B^* = 0,101$). Dla ścieżki **D** γ^* przyjmuje wartość najwyższą (0,410), a dla ścieżki **C** najniższą (0,011).

W symulowanej obecności silnie polarnego rozpuszczalnika o $\epsilon = 20,0$ (acetonu) widoczny jest dalszy spadek wartości równowagowego stopnia przereagowania w całym zakresie temperatur, co pozwala wnioskować o całkowitym przesunięciu równowagi reakcji na stronę substratów. W szczególności dla ścieżki **A** $\gamma_{398K}^* = 0,004$, dla ścieżki **B** 0,002, dla ścieżki **C** 0,001 zaś dla ścieżki **D** 0,010.

4. Wnioski

Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń, uprzywilejowanymi termodynamicznie produktami reakcji [2+3] cykloaddycji C-m,m,p-trimetoksyfenylo-N-p-metylofenylnitronu z E-3,3,3-trichloro-1-nitropropenem-1 powinny być stereoizomeryczne 3,4-cis- i 3,4-trans-2-p-metylofenylo-3-m,m,p-trimetoksyfenylo-4-nitro-5-trichlorometyloizoksazolidyny oraz 3,4-trans-2-p-metylofenylo-3-m,m,p-trimetoksyfenylo-4-trichlorometylo-5-nitroizoksazolidyna.

Na wszystkich możliwych ścieżkach reakcyjnych równowagowy stopień przereagowania spada wraz ze wzrostem temperatury i polarnością rozpuszczalnika. W podsumowaniu należy nadmienić, że obliczenia z zastosowaniem algorytmu AM1 mają przybliżony charakter [8], a zatem do uzyskanych wyników należy odnosić się z określoną ostrożnością.

Literatura

- [1] Pawlik H., Jasiński R., Barański A., *Czasopismo Techniczne*, 2008 (w druku).
- [2] Jasiński R., Barański A., *Polish J. Chem.*, 81, 1441 (2007).
- [3] Jasiński R., Barański A., *Polish J. Chem.*, 80, 1493 (2006).
- [4] Steward J.J.P., *MOPAC-93 Manual*, Fujitsu Limited, Tokyo (1993).
- [5] Jasiński R., Barański A., *Polish J. Chem.*, 82, 1043 (2008).
- [6] Jasiński R., Ciężkowska A., Lyubimcev A., Barański A., *Czasopismo Techniczne PK (Chemia)*, 55 (2003).
- [7] Klamt A., Schüürmann G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 799 (1993).
- [8] Jensen F., *Introduction to Computational Chemistry*, J. Wiley & Sons, Chichester 1999.