

# Квантумхімічне вивчення [2+3] циклоприсєднання нітрогену до (Z)-C,N-дифенілнітрону

Радомір Ясіньскі<sup>1</sup>, Ева Ясіньска<sup>2</sup>,  
Марія Мікулска<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут органічної хімії та технології,  
Краківський технологічний університет,  
ПОЛЬЩА, Краків, Варшавська 24

<sup>2</sup> Лабораторія аналізу води та стічних вод,  
ПОЛЬЩА, Тарнув, Квятковського 8

У цій презентації ми представляємо деталі теоретичного вивчення, спрямованого на покращення розуміння реакції нітроетену та дифенілнітрону. Зокрема, ми пояснили явище регіоспецифічності відносно широковідомої теорії індексів реакційної здатності, а також здійснили B3LYP/6-31G(d) моделювання шляхів реакції за умов, які відображають це в експерименті.

Було встановлено, що величини індексів  $\omega_k$  вказують, що найпотужніший катіонний центр у молекулі нітроетену розміщений на  $\beta$ -карбоні нітровинлової молекули. Хоча у нітроні найбільш нуклеофільний центр розміщений у кисневому атомі  $>C=N(O)$ -молекули. Якщо регіоселективність цих реакцій визначається електрофільно-нуклеофільною взаємодією, продукти повинні бути 4-нітрооксазолідинами. Експериментальні дослідження чітко підтвердили регіоселективні передбачення.

Аналізи індексів  $\omega_k$  та  $N_k$  не надали жодної інформації щодо механізму реакції. Тому, для виявлення цього питання, ми провели B3LYP/6-31G(d) підрахунки профілів енергії реакції. Було встановлено, що профілі енергії реакцій, виявляється, досить схожі. В обох випадках між продуктами та мінімальними субстратами виникає лише один перехідний стан **TS**, якому передував незначний локальний мінімум передреакційного комплексу **LM**.

В обох перехідних станах нові  $\sigma$  зв'язки формуються синхронно. Хоча, рівень їхнього прогресування різний. Зв'язок C5-O1 більш прогресивний. Його довжина становить 1.789Å для **TS<sub>A</sub>** та 1.782Å для **TS<sub>B</sub>**. Інші  $\sigma$  зв'язки (C3-C4), сформовані у комплексах **TS<sub>A</sub>** та **TS<sub>B</sub>**, - завдовжки відповідно 2.491Å, та 2.418Å. Обидва комплекси – полярні, як підтверджується їхнім дипольним моментом та рівнем передачі зарядів між субструктурами. Проте, полярність цих структур неістотна щоб спричинити цвіттер-іонний механізм реакції.

Переклад виконано в Агенції перекладів PIO  
[www.pereklad.lviv.ua](http://www.pereklad.lviv.ua)

# Quantumchemical study of the [2+3] cycloaddition of nitroethene with (Z)-C,N-diphenylnitrone

Radomir Jasiński<sup>1</sup>, Ewa Jasińska<sup>2</sup>,  
Maria Mikulska<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Organic Chemistry and Technology,  
Cracow University of Technology,  
POLAND, Kraków, Warszawska 24

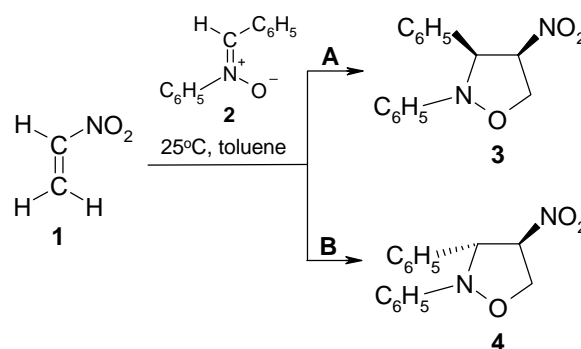
<sup>2</sup> Laboratory of Water and Sewages Analysis,  
POLAND, Tarnów, Kwiatkowskiego 8

*Global and local reactivity indexes indicate polar character of the [2+3] cycloaddition of nitroethene to (Z)-C,N-diphenylnitrone. The regioselectivity of these reaction is determined by the attack of oxygen-centered nucleophilic site of the nitrone on  $\beta$ -carbon atom in nitroethene. This is confirmed by B3LYP/6-31G(d) simulations of the reaction pathways.*

**Keywords** – [2+3] Cycloaddition, Nitrone, Nitroethene, B3LYP/6-31G(d) calculations, Electrophilicity indexes.

## I. Introduction

Previously we found experimentally that [2+3] cycloaddition of nitroethene (**1**) to (Z)-C,N-diphenylnitrone (**2**) is regioselective, yielding the 4-nitroisoxazolidines as the only reaction products [1]:



In this presentation, we report details of theoretical studies aimed at better understanding of the nature of these. Therefore, (i) we explained the regioselectivity phenomenon with respect to the widely promoted theory of reactivity indexes and (ii) we performed B3LYP/6-31G(d) simulations of the reaction pathways, under the conditions resembling these used in the experiment. We expected that in this way we will better understand the course of title reaction.

## II. Computational procedure

The global ( $\mu$ ,  $\omega$ ,  $N$ ) and local ( $\omega_k$ ,  $N_k$ ) reactivity indexes for reactants **1** and **2** were estimated according to the equations presented in paper [2]. The critical points on the potential energy surface (PES) were localised in a similar manner as in the case of the previously analysed reaction of 2-nitropropene-1 with (Z)-C,N-diphenylnitrone [3], using the hybrid B3LYP functional and the 6-

31G(d) basis set. The calculations were carried out in simulated presence of toluene as a solvent. All calculations were performed for  $T=298\text{K}$  and  $p=1\text{atm}$ .

### III. Results and discussion

Comparison of the chemical potential values ( $\mu$ ) of addends suggests that charge transfer during the cycloaddition reaction occurs from the nitron  $\mathbf{2}$  [ $\mu(\mathbf{2})=-0.1312\text{a.u.}$ ; to the nitroethene  $\mathbf{1}$  [ $\mu(\mathbf{1})=-0.1958\text{a.u.}$ ]. The global electrophilicity ( $\omega$ ) of the nitroethene  $\mathbf{1}$  is  $2.61\text{ eV}$ . Hence,  $\mathbf{1}$  may be considered as a strong electrophile. The nitron  $\mathbf{2}$  is in the same group, despite their electrophilicity being slightly lower [ $\omega=1.67\text{eV}$ ]. Therefore, they act as nucleophiles in the reactions in question. The nucleophilicity index  $N$  describes their nucleophilic strength, which is  $3.64\text{eV}$ . The electrophilicity difference ( $\Delta\omega$ ) of the reagent pair  $\mathbf{1}+\mathbf{2}$  is approx.  $1\text{eV}$ . Therefore, the reaction can be considered as polar processes and may be forecast using local electrophilicity ( $\omega_k$ ) and nucleophilicity ( $N_k$ ) indexes.

The values of  $\omega_k$  index suggest that the strongest electrophilic centre in the nitroethene molecule is located on  $\beta$ -carbon of the nitrovinyl moiety [ $\omega_\beta(\mathbf{1})=0.26\text{eV}$ ]. However, in the nitron  $\mathbf{2}$ , the most nucleophilic centre is located on the oxygen atom of  $>\text{C}=\text{N}(\text{O})-$  moiety [ $N_{\text{O}}(\mathbf{2})=0.57\text{eV}$ ]. If the regioselectivity of this reaction is determined indeed by electrophile-nucleophile interactions, the products should be 4-nitroisoxazolidines  $\mathbf{3,4}$ . Experimental studies have clearly confirmed the regioselectivity predictions [1].

The analysis of  $\omega_k$  and  $N_k$  indexes provides no information about the reaction mechanism. Therefore, we performed B3LYP/6-31G(d) calculations of the reaction profiles to clarify this issue.

It was found that the energy profiles of the reactions  $\mathbf{1}+\mathbf{2}\rightarrow\mathbf{3}$  and  $\mathbf{1}+\mathbf{2}\rightarrow\mathbf{4}$  appear to be quite similar. In both cases, only one transition state **TS**, preceded by a shallow local minimum of the pre-reaction complex **LM**, occurs between the products and substrates minima. This is conclusively confirmed by IRC calculations.

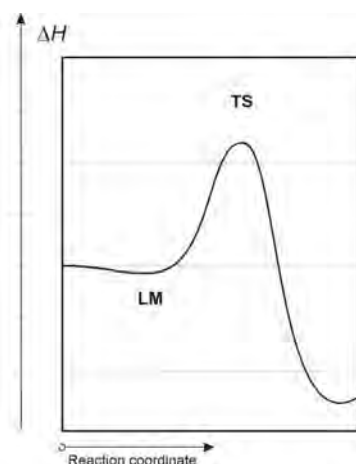


Fig. 1. Typical enthalpy profile for  $\mathbf{1}+\mathbf{2}$  [2+3] cycloaddition

**LM** formation is related to the system enthalpy reduced by  $0.5\text{ kcal/mol}$  for the pathway **A** and by  $1.4\text{ kcal/mol}$  for the pathway **B**. Moreover, both **LMs** are exclusively

enthalpic in character. Within both **LMs** the distances between the reaction centres are much longer than the lengths of typical  $\sigma$  bonds formed in the transition complexes. The **LM<sub>A</sub>** and **LM<sub>B</sub>** structures have no features of orientation complexes (OC).

Any further approach of the reaction centres leads to a transition state. As the critical point on the energy profile is reached, the system enthalpy ( $\Delta H^\ddagger$ ) increases by  $12.1\text{ kcal/mol}$  on the pathway **A** and by  $11.9\text{ kcal/mol}$  on the pathway **B**. The formation of **TS<sub>A</sub>** and **TS<sub>B</sub>** complexes coincides with the system entropy ( $\Delta S^\ddagger$ ), which is reduced by  $46.6\text{ cal/molK}$  and  $45.0\text{ cal/molK}$ , respectively. This is typical for concerted [2+3] cycloadditions proceeding via highly rigid transition complexes.

In both **TS**'s new  $\sigma$  bonds form simultaneously. Their degree of advancement ( $l$ ), however, is different. The C5-O1 bond is more advanced. Its length is  $1.789\text{\AA}$  ( $l_{\text{C5-O1}}=0.757$ ) for **TS<sub>A</sub>** and  $1.782\text{\AA}$  for **TS<sub>B</sub>** ( $l_{\text{C5-O1}}=0.760$ ). The other  $\sigma$  bonds (C3-C4), formed in the **TS<sub>A</sub>** and **TS<sub>B</sub>** complexes, have the length of  $2.491\text{\AA}$  ( $l_{\text{C3-C4}}=0.431$ ), and  $2.418\text{\AA}$  ( $l_{\text{C3-C4}}=0.452$ ) respectively. Both complexes are polar, as confirmed by their dipole moments ( $m_D>5.5\text{D}$ ) and the degree of charge transfer between the substructures ( $t=0.15-0.16\text{e}$ ). However, polarity of the structures is not sufficient, to induce zwitterionic reaction mechanism.

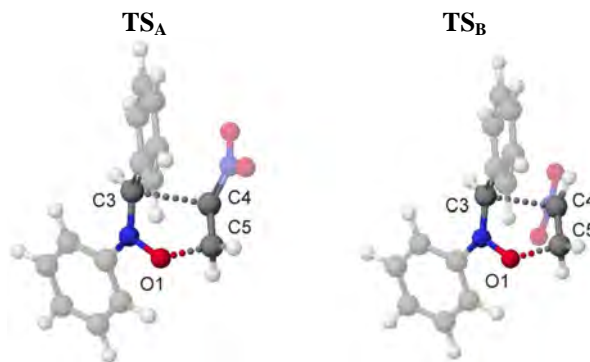


Fig. 2. Views of the **TS** structures of  $\mathbf{1}+\mathbf{2}$  reaction

### Conclusion

The analysis of reactivity indexes indicates polar character of the [2+3] cycloaddition reaction of nitroethene to (*Z*)-C,N-diphenylnitron. Their regioselectivity is determined by the attack of the nucleophilic oxygen atom in  $>\text{C}=\text{N}(\text{O})-$  moiety of the nitron on  $\beta$  carbon atom in nitrovinyl moiety of the nitroethene. This is confirmed by the B3LYP/6-31G(d) simulations of the reaction pathways. Although the transition complexes, involved in the reaction mechanism, are considerably asymmetric and polar, the cycloaddition proceeds via the concerted mechanism.

### References

- [1] R. Jasiński, Coll. Czech. Chem. Commun, vol.74, pp.1341-1349, 2009.
- [2] R. Jasiński, M. Kwiatkowska, A. Barański, J. Mol. Struct (TheoChem), vol.910, pp.80-87, 2009.
- [3] R. Jasiński, K. Wąsik, M. Mikulska, A. Barański, J. Phys. Org. Chem., vol.22, pp717-725, 2009.