

# Молекулярний механізм реакції Дільса-Альдера між циклопентадієном і Е-2-арилнітроетиленами крізь призму обчислювального дослідження теорії функціонала щільності (DFT)

Ян Соха, Радомір Ясінські,  
Анджей Бараньскі

Інститут органічної хімії і технології, Краківський технологічний університет,  
ПОЛЬЩА, Краків, вул. Варшавська 24,  
E-mail: jbsocha@o2.pl

Реакції Дільса-Альдера між циклопентадієном і простими алкенами відбуваються у вигляді одноетапного погодженого механізму. Проте, у випадку сильноелектрофільних дієнофілів (які містять Е-2-арилнітроетилену), двоетапний механізм, який відбувається за посередництвом цвіттер-іона, може конкурувати з узгодженим механізмом. Тому, для ознайомлення з природними реакціями між циклопентадієном і Е-2-арилнітроетиленами, проведено дослідження DFT конкуруючих шляхів.

Виявлено, що профілі енергії на шляхах реакції дуже подібні. Між мінімумом енергії субстратів (1+2а або 1+2g) і мінімум енергії циклоадукта, завжди є лише один перехідний стан (TS), який попереджає поверховий мінімум (LM), що відповідає передреакційному комплексу. Усі спроби виявити цвіттер-іонного посередника на шляхах реакції не були успішними.

Утворення перед-реакційного комплексу LM не вимагає проходження через будь-який бар'єр активації, тому що відповідна зміна ентальпії не перевищує 0,3 ккал/мол. Слід зазначити, що при 298K LM мають виключно ентальпійну природу. Окрім того, відстань між областями реакції в перед-реакційних комплексах складає більш, ніж 3,5Å, що набагато перевищує типові довжини при перехідному стані. Жоден з LM не має характеру СТ-комплексу.

Перехідні стани мають біпланарну структуру. Нові з'єднання в межах TS формуються між областями реакції С4-С5 і С1-С6. Попереднє сполучення С1-С6 завжди формується швидше ніж останнє. Проте, сполучення С4-С5 є лише трохи менш розвинуте. Отже, міра симетрії проаналізованих комплексів може розглядатися як висока.

Переклад виконано в Агенції перекладів PIO  
www.pereklad.lviv.ua

# Molecular mechanism of Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and E-2-arylnitroethenes in the light of DFT computational study

Jan Socha, Radomir Jasiński,  
Andrzej Barański

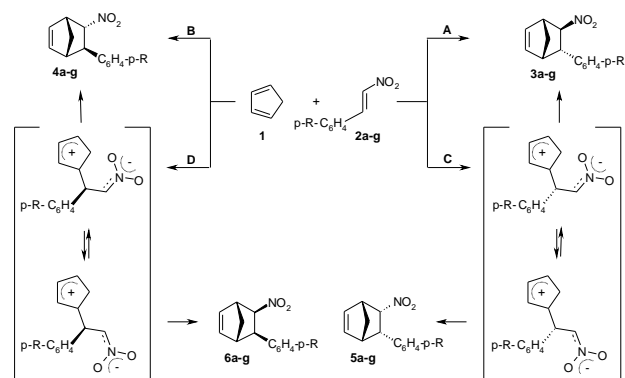
Institute of Organic Chemistry and Technology,  
Cracow University of Technology,  
POLAND, Kraków, Warszawska 24  
E-mail: jbsocha@o2.pl

*The mechanism of the Diels-Alder reaction between cyclopentadiene and E-2-arylnitroethenes were examined using the B3LYP/6-31G(d) (PCM) algorithm. It was found, that on both, competition paths, the reaction proceeds according to a one-step mechanism.*

**Keywords** – Diels-Alder reaction, Nitroalkenes, Cyclopentadiene, B3LYP/6-31G(d) calculation, Mechanism.

## I. Introduction

The Diels-Alder reactions between cyclopentadiene and simple alkenes proceed via a one-step, concerted mechanism [1]. However, in the case of strongly electrophilic dienophiles (which include E-2-arylnitroethenes), the two-step mechanism (paths C and D), proceeding via a zwitterionic intermediate, may compete with the concerted mechanism (paths A and B) [2]. Therefore, in order to gain an insight into the nature of the reaction between cyclopentadiene and E-2-arylnitroethenes, DFT studies of the competitive paths were undertaken.



R=NO<sub>2</sub> (a), COOCH<sub>3</sub> (b), Br (c), Cl (d),  
H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> (f), CH<sub>3</sub>O (g)

We expected that in this way we will better understand the mechanism of the reaction studied.

## II. Computational procedure

The quantumchemical simulations were carried out using B3LYP/6-31g(d) algorithm in an analogous manner as in the case of previously analyzed DA reaction of cyclopentadiene with E-2-phenyl-1-cyanonitroethene [3].

The reaction path simulations were performed taking into account toluene ( $\epsilon=2.38$ ) as the dielectric medium. The calculations were performed for pairs of substrates with largest (**1+2a**,  $\Delta\omega=2.87\text{eV}$ ) and smallest (**1+2g**,  $\Delta\omega=1.59\text{eV}$ ) difference in electrophilicity.

### III. Results and discussion

It has turned out that the energy profiles on the reaction paths are very similar. Between the energy minimum of substrates (**1+2a** or **1+2g**) and the energy minimum of the cycloadduct, there is always only one transition state (**TS**), preceded with a shallow minimum (**LM**) corresponding to the pre-reaction complex. The all attempts to detect a zwitterionic intermediates on the reaction paths were not successful.

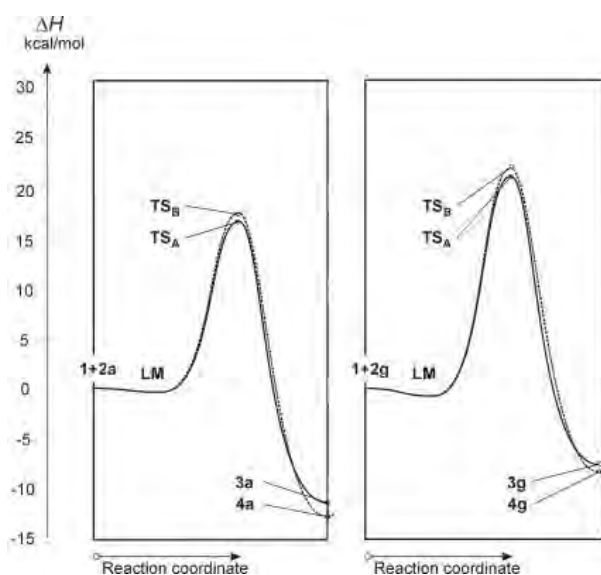


Fig. 1. The enthalpy profiles for the Diels-Alder reaction between cyclopentadiene **1** and E-2-arylnitroethenes **2a,g** in toluene solution

Formation of the pre-reaction complex **LM** does not require passing through any activation barrier, because the corresponding enthalpy change does not exceed 0.3 kcal/mol. It has to be pointed out that at 298K the **LMS** are exclusively enthalpic in nature because the entropy factor ( $T\Delta S$ ) makes the free energy change ( $\Delta G$ ) greater than zero, that excludes existence of **LMS** as stable intermediates. Moreover, the distance between the reaction sites in the pre-reaction complexes is more than  $3.5\text{\AA}$ , which is far beyond typical bond lengths in transition states. None of the **LMS** has the character of a CT-complex.

The transition states (**TS**) have biplanar structure, characteristic for concerted Diels-Alder reactions [1]. New  $\sigma$ -bonds within the **TS** are formed between C4-C5 and C1-C6 reaction sites. The former bond C1-C6 always forms faster than the latter one. However, the C4-C5 bond

is only slightly less advanced. Hence, the degree of symmetry of the complexes analyzed can be considered as high. The **TS** symmetry is determined to some extent by the type of substituent in the phenyl ring at the reaction site C6. This is reflected in the set of asymmetry indices ( $D_I$ ), calculated from the relationship proposed in the ref. [4]. The indices are 0.01 for the **TS<sub>A</sub>** and **TS<sub>B</sub>** transition complexes of the reaction with more electrophilic nitroalkene (**2a**), and, 0.13 and 0.14 for the corresponding transition states of the reaction with less electrophilic nitroalkene (**2g**). Despite high symmetry the transition state complexes are polar in nature, as indicated by the magnitude of their dipole moment ( $\mu > 5\text{D}$ ) and charge transfer index ( $t = 0.21\text{-}0.25\text{e}$ ).

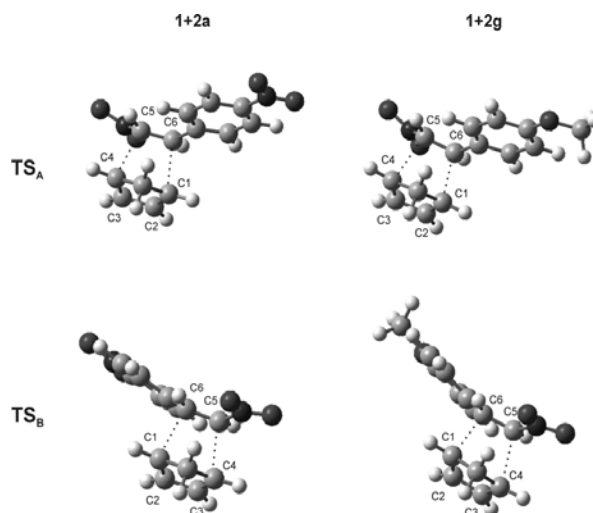


Fig. 2. Views of the **TS** structures of the Diels-Alder reaction between cyclopentadiene **1** and E-2-arylnitroethenes **2a,g** in toluene solution.

### Conclusion

The B3LYP/6-31G(d) calculations indicate that electrophilicity of E-2-arylnitroethenes is not sufficient to induce a zwitterionic mechanism of their Diels-Alder reactions with cyclopentadiene. This conclusion correlates well with experimental data [5].

### References

- [1] F. Fringuelli, A. Taticchi, "Diels-Alder Reaction; Selected Practical Methods", J. Wiley & Sons, New York 2002.
- [2] R. Jasiński, M. Kwiatkowska, A. Barański, *Wiad. Chem.*, vol.61, pp.485-514, 2007.
- [3] R. Jasiński, M. Kwiatkowska, A. Barański, *J. Mol. Struct (TheoChem)*, vol.910, pp.80-87, 2009.
- [4] R. Jasiński, K. Wąsik, M. Mikulska, A. Barański, *J. Phys. Org. Chem.*, vol.22, pp717-725, 2009.
- [5] R. Jasiński, M. Kwiatkowska, A. Barański, *J. Phys. Org. Chem.*, 2011 – in press: DOI:10.1002/poc.1853