

## **ESTUDIO TEÓRICO DE LA SINTESIS DE ESTRUCTURAS [5] HELICÉNICAS POR MEDIO DE REACCIONES DIELS-ALDER POLARES UTILIZANDO EL MÉTODO DFT. ANALISIS MECANISTICO.**

**Noriega, Pablo**

*Laboratorio de Investigación "Gustavo A. Fester". Área Química Orgánica. Facultad de Ingeniería  
Química. Santiago del Estero 2829. UNL*

**Área:** Ciencias Exactas

**Sub-Área:** Química

**Grupo:** X

**Palabras clave:** Diels-Alder, DFT, Helicenos

### **INTRODUCCIÓN**

La síntesis de moléculas con aplicabilidad medio ambiental constituye una parte fundamental de la química orgánica. En las últimas décadas los sensores para el reconocimiento de iones han atraído la atención debido a la necesidad de detectar y cuantificar especies contaminantes -por ejemplo: la gestión de residuos, la química ambiental, etc-. En esta dirección, resulta de vital importancia la detección y cuantificación rápida y selectiva de los iones metálicos en muestras de agua con el objeto de detectar valores superiores a los regulados. Por este motivo, el desarrollo de nuevos materiales sensores para la detección de cationes metálicos que dispongan de una alta selectividad, sensibilidad y cortos tiempos de respuesta, constituye un área de investigación en pleno desarrollo. Si bien el diseño de este tipo de moléculas es complejo, su síntesis lo es aún más. Para este fin, la reacción de Diels-Alder permite acceder en una sola etapa y utilizando pares reactivos adecuados -electrófilo aromático-nucleófilo-, a una serie de estructuras [5] helicénicas (Ver **Figura 1**) convenientemente sustituidas, para que cumplan con la función precitada.



**Figura 1:** Estructura [5] helicénica base.

La reacción Diels-Alder (DA) es una transformación  $[4\pi + 2\pi]$ , en la cual un dieno conjugado experimenta una reacción de adición estereoespecífica con otro componente, llamado dienófilo, para producir un aducto en forma de anillo de seis miembros. En cuanto al análisis teórico de la reacción DA, los métodos mecánico - cuánticos son potencialmente útiles ya que proporcionan un importante apoyo para la interpretación de los datos experimentales y sobre la posterior programación de

Proyecto: PICT 2014 No.1587- Agencia Nacional de Ciencia y Tecnología (ANCyT) de Argentina

Director del proyecto: Mancini, P.M.E

Director del becario/tesista: Ormachea, Carla

experiencias. En el presente trabajo se efectuaron cálculos teóricos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), para poder estudiar las propiedades electrónicas globales de dienos y dienofilos, también del cicloaducto producto de la reacción que fuera propuesto para el análisis mecanístico de la cicloadición, y finalmente de los productos observables.

Dentro de la teoría DFT han sido definidos los índices de reactividad global que constituyen herramientas útiles para comprender la reactividad química. Los mismos se listan a continuación: Dureza química (1), Potencial químico electrónico (2), Electrofilicidad (3) y Nucleofilicidad (4), los cuales pueden aproximarse en términos de las energías de los orbitales moleculares de frontera (FMO) ( $\epsilon_{HOMO}$  y  $\epsilon_{LUMO}$ ).

$$(1) \quad \eta \approx (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})$$

$$(2) \quad \mu \approx \frac{(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})}{2}$$

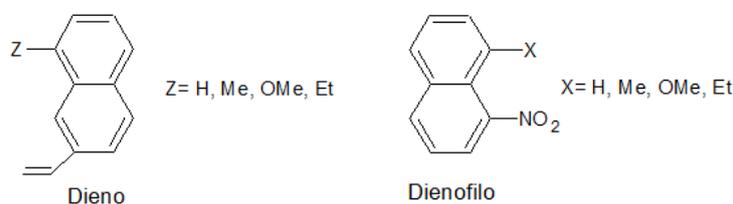
$$(3) \quad \omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$$

$$(4) \quad N = (\epsilon_{HOMO, NU} - \epsilon_{HOMO, TCE})$$

Donde  $\epsilon_{HOMO, TCE}$  es la energía del HOMO del tetracianoetileno, tomado como referencia.

## OBJETIVOS

En este trabajo se analizó la reactividad de cuatro derivados nitro-naftalénicos (actuando como dienófilos) al participar junto a vinilarenos sustituidos (dienes) (**Figura 2**) en reacciones de cicloadición del tipo DA. Considerando la factibilidad de las mismas, se procuró discutir la síntesis potencial de moléculas con estructuras [5] helicénicas. Estas estructuras poseen un gran interés debido a su propiedad quelante de iones y a la consiguiente aplicabilidad a los sistemas de detección y cuantificación de dichas especies. Dentro del mismo estudio se buscó ampliar el conocimiento de este tipo de reacciones analizando los perfiles mecanísticos de las mismas.



**Figura 2:** Reactivos (dieno y dienofilo) propuestos para el estudio.

## METODOLOGÍA

El estudio teórico fue realizado empleando el programa *Gaussian09*. El método de modelado utilizado fue el B3LYP con el set de bases 6-31G(d).

Las geometrías de las moléculas estudiadas fueron optimizadas y en todos los casos se efectuaron cálculos de frecuencias de vibración para asegurar la validez de cada estructura hallada. En primer lugar se estudió la factibilidad de dichas cicloadiciones con todas las combinaciones dieno/dienófilo posibles evaluando el  $\Delta\omega$  entre ambos y considerando que a mayor diferencia de electrofilicidad, mayor será la reactividad esperada.

En cuanto a los estudios mecanísticos, se realizaron las optimizaciones geométricas correspondientes a los reactivos, cicloaducto de la reacción Diels-Alder y productos finales.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Del análisis de la geometría se observa que FREQ, CAMBIANDO LOS SUST CAMBIA EL ANGULO DIEDRO

A continuación, se listan los valores de los índices globales ( $\eta$ ,  $\mu$ ,  $N$ ,  $\omega$ ) para los dienos (**Tabla 1**) y dienofilos (**Tabla 2**) propuestos.

Dieno	Dureza química $\eta$ (eV)	Potencial químico $\mu$ (eV)	Nucleofilicidad Global N(eV)	Electrofilicidad Global $\omega$ (eV)
1-metil-7-vinilnaftaleno (1)	3,48	-3,46	3,92	1,72
2-vinilnaftaleno (2)	3,54	-3,55	3,80	1,78
1-etil-7-vinilbetanaftaleno (3)	3,26	-3,53	3,97	1,91
1-metoxi-7-vinilnaftaleno (4)	3,06	-3,44	4,15	1,93

**Tabla 1:** Índices globales para los dienos.

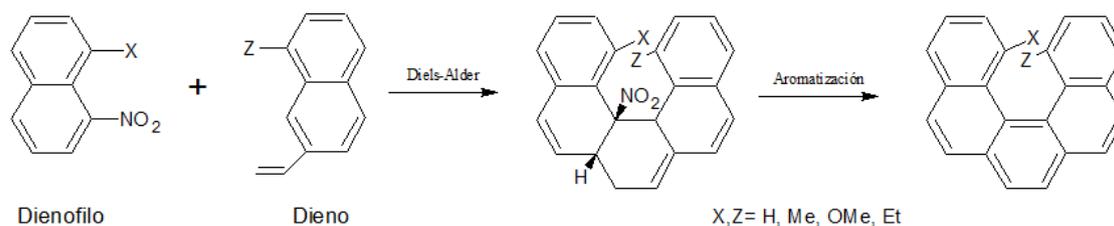
Dienofilo	Dureza química $\eta$ (eV)	Potencial químico $\mu$ (eV)	Nucleofilicidad Global N(eV)	Electrofilicidad Global $\omega$ (eV)
1-nitronaftaleno (5)	2,37	-5,26	2,68	5,85
1-etil-8-nitronaftaleno (6)	2,15	-5,12	2,93	6,11
1-metil-8-nitronaftaleno (7)	2,13	-5,15	2,90	6,21
1-metoxi-8-nitronaftaleno (8)	1,90	-4,90	3,27	6,32

**Tabla 2:** Índices globales para los dienofilos.

Del análisis de las tablas podemos observar que el dieno más nucleofílico es el 1-metil-7-vinilnaftaleno (4,15 eV) mientras que el dienofilo más electrofílico es el 1-metoxi-8-nitronaftaleno (6,32 eV). Lo que indicaría que son los compuestos más reactivos frente a una cicloadición.

Al calcular los  $\Delta\omega$  ( $\omega_{\text{dienófilo}} - \omega_{\text{dieno}}$ ) para los diferentes pares dieno/dienofilo se observa que los valores se encuentran entre 3,92 y 4,61 eV. Dichas diferencias de energía pueden considerarse suficientes para que la reacción sea factible, rindiendo como productos los correspondientes helicenos derivados. El par 1-metil-7-vinilnaftaleno/1-metoxi-8-nitronaftaleno resulta ser el más favorable a la cicloadición al presentar el mayor  $\Delta\omega$ .

Para estudiar el mecanismo de síntesis de los helicenos (**Figura 3**) se calcularon las energías de reactivos, cicloaductos y producto final aromático con pérdida del grupo nitro, las cuales se listan en la **Tabla 3**.



**Figura 3:** Reacción de síntesis propuesta, mediante una cicloadición Diels-Alder y posterior aromatización.

Combinaciones	E. de reactivos (kcal/mol)	E. del cicloaducto (kcal/mol)	E. de productos (kcal/mol)
(1)-(5)	-685641,21	-685612,41	-685671,21
(1)-(6)	-734939,62	-734909,35	-734989,62
(1)-(7)	-710289,97	-710258,63	-710329,97
(1)-(8)	-757479,70	-757451,05	-757519,70
(2)-(5)	-660986,97	-660963,82	-661016,97
(2)-(6)	-710285,38	-710264,05	-710335,38
(2)-(7)	-685635,73	-685613,31	-685675,73
(2)-(8)	-732825,46	-732805,28	-732865,46
(3)-(5)	-710291,04	-710261,89	-710341,04
(3)-(6)	-759589,45	-759556,11	-759629,45
(3)-(7)	-734939,80	-734908,70	-734989,80
(3)-(8)	-782129,52	-782101,05	-782179,52
(4)-(5)	-732829,97	-732803,04	-732869,97
(4)-(6)	-782128,38	-782101,79	-782178,38
(4)-(7)	-757478,73	-757450,80	-757508,73
(4)-(8)	-804668,45	-804641,91	-804698,45

**Tabla 3:** Energías para reactivos, cicloaducto y producto de las posibles combinaciones dieno-dienofilo.

De esta información, se puede ver que la reacción DA entre los reactivos genera un cicloaducto no aromático que es de mayor energía que la suma del dieno y el dienofilo, y posteriormente, este sufre una aromatización, generando el correspondiente producto, el cual al ser aromático posee menor energía que el cicloaducto antes mencionado.

### BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Ma. del M. Real, J. Pérez Sestelo y L. A. Sarandeses, *Tetrahedron Lett.*, **2002**,43, 9111.  
 K. Tanaka, A. Kamisawa, T. Suda, K. Noguchi, y H. , *J. Am Chem. Soc. Communications*, **2007**, 129, 12078.  
 F. Aloui, R. El Abed: Y B. B. Hassine, *Tetrahedron*, **2008**, 49 (9), 1455.  
 T. Caronna, S. Gabbiadini, A. Mele, F. Recupero, *Helv. Chim. Acta*, **2002**, 85, 1.  
 E. J. Corey, *Review, Angew. Chem Int. Ed.*, **2002**, 41, 1650.  
 F. Friguelli, A. Taticchi, in "The Diels-Alder reaction: Selected practical methods", Ed. Wiley, **2002**  
 O. Diels y K. Alder, *Chem. Ber.*, **1929**, 62, 544.  
 O. Diels y K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1931**, 490, 257.  
 A. Maehara, H. Tsurugi, T. Satoh, M. Miura, *Organic Letters*, **2008**, 10, 6, 1159.

