

JOTCSA, volume 2, issue 2, 2015



TURKISH CHEMICAL SOCIETY
Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry

Owned by the Turkish Chemical Society

Correspondence e-mail: jotcsa@turchemsoc.org

Founded in February, 2014

AN INSIGHT INTO CYCLOPROPENIUM ACTIVATED BECKMANN REARRANGEMENT MECHANISMS: A COMPUTATIONAL STUDY

SİKLOPROPENYUM AKTİVASYONLU BECKMANN YENİDEN DÜZENLENMESİ TEPKİME MEKANİZMALARI ÜZERİNE HESAPSAL BİR ÇALIŞMA

F.A. Sungur Konuklar^{1*}, M.M. Demirkızak¹

¹Istanbul Technical University Informatics Institute, Computational Science and Engineering
Program, Maslak, Istanbul 34469, Turkey

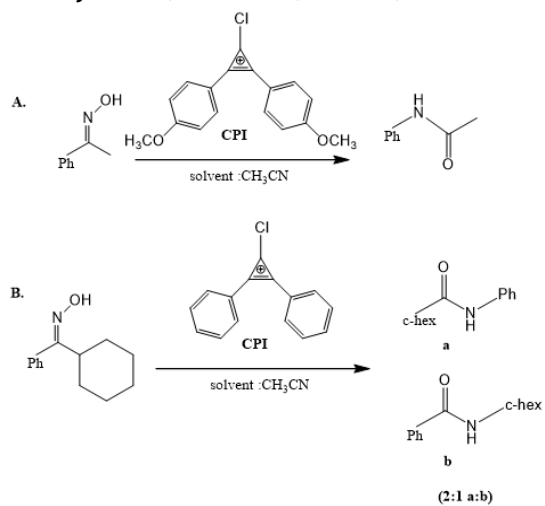
*Corresponding author. konuklar@itu.edu.tr

ABSTRACT

The Beckmann rearrangement (BKR) is an acid-induced rearrangement to produce amides and lactams from oximes. However, the traditional reagents used in the experimental studies suffer from several problems including poor reactivity, hazardous byproduct formations.

In a recent study on BKR by Yadav et al., the product was obtained with a better yield and high stereoselectivity with an efficient organocatalysis process.⁽¹⁾ In the study, cyclopropenones are used as an organocatalyst that are the precursors of the cyclopropenium ion. The stability of these three membered ring structures derived from the delocalization of the two- π electrons over three 2p orbitals and possessing an ionic charge that leads to high reactivity towards anions. An organocatalytic mechanism via formation of a Meisenheimer complex is suggested since neither imidoyl chloride nor 2,3-diphenylcyclopropenone were observed during the experiment. After a short while Lambert et al. published a study similar to Yadav et al. based on the organocatalyzed BKR with cyclopropenium ion and its products.⁽²⁾ In the study, experiments were conducted at room temperature and in the presence of nitromethane or acetonitrile solvents. Lambert et al. proposed two different mechanisms based on experimental results: organocatalytic and self-propagating mechanisms as distinct from the previous studies. Another study by Lambert et al. proposed that the reaction may be self-propagating rather than organocatalytic. The mechanism of the organocatalytic BKR is not clarified completely.

In this theoretical study, the role of the cyclopropenium ion is investigated and the different mechanisms are designed based on the experimental findings. The geometrical structures of all stationary points in the energy profile are optimized at the M062X/6-31+G(d,p) level of theory including solvent effects. The alterations in the oxime and cyclopropenone ring substituents should have an impact on the efficiency of the reaction. Therefore different oximes and cyclopropenes are studied. (Scheme 1) The ultimate aim of this study is to elucidate the mechanism of the cyclopropenium activated BKR reactions with a computational approach.



Scheme 1: Modeled cyclopropenium ion catalyzed Beckmann Rearrangement.

Keywords

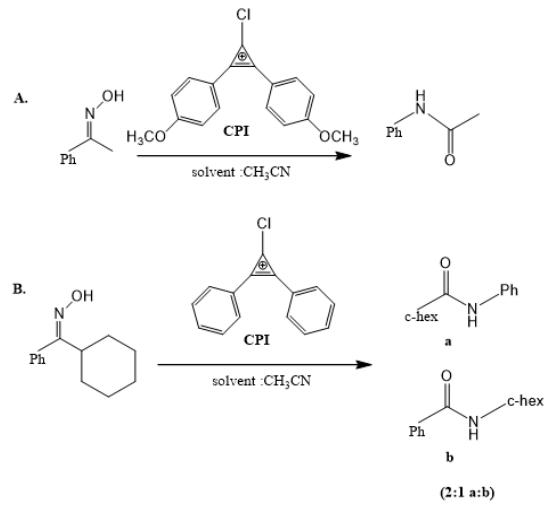
Cyclopropenium, Beckmann Rearrangement.

ÖZET

Beckmann Yeniden Düzenlenmesi, oksimlerden amid ve laktam eldesinde yüksek sıcaklık ve kuvvetli asidik koşullar altında gerçekleşen bir tepkimedir. Geleneksel yöntemlerle gerçekleşen sentezlerde düşük verimle ürün elde edilirken aynı zamanda çok miktarda zararlı yan ürün oluşur.

Son zamanlarda Yadav ve arkadaşları tarafından siklopropenon organik katalizörü kullanılarak Beckmann yeniden düzenlenmesi tepkimesi gerçekleştirilmiş ve bu çalışmanın sonucunda Beckmann yeniden düzenlenmesi tepkimesi ürünleri çok daha yüksek bir verim ile elde edilmiştir. ⁽¹⁾ Siklopropenonlar siklopropenyum iyonunun öncüleridir ve siklopropenyum iyonu, iki pi elektronunun üç adet 2p orbitali üzerinde delokalizasyonu sonucunda pozitif yüklü ve yüksek termodinamik stabiliteye sahip bir moleküldür. Deney sırasında ne imidoyil klorür ne de 2,3-difenilsiklopropenon gözlemlenmediğinden, Meisenheimer kompleksinin oluşumu üzerinden ilerleyen organokatalitik bir mekanizma yapısı önerilmiştir. Kısa bir süre sonra Lambert ve arkadaşları tarafından da siklopropenyum iyonu varlığında Beckmann yeniden düzenlenmesi tepkimesi gerçekleştirilmiştir. ⁽²⁾ Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş olup nitrometan ve asetonitril çözücüleri kullanılmıştır. Elde edilen deneysel veriler ışığında diğer çalışmalardan farklı olarak organokatalitik ve kendiliğinden ilerleyen olmak üzere iki çeşit mekanizma önerilmiştir. Gerçekleştirilen diğer çalışmaların sonucunda ise mekanizmanın kendiliğinden ilerleyen yol üzerinden gidebileceğinin daha olası olduğu savunulmuştur. Bu nedenle tepkime mekanizması tam olarak aydınlatılabilmemiş değildir.

Bu teorik çalışma ile siklopropenyum iyonunun rolü araştırılmış ve deneysel sonuçlara bağlı olarak farklı mekanizmalar tasarlanmıştır. Çalışma kapsamında hesaplamalar asetonitril ortamında M062X fonksiyoneli kullanılarak 6-31+G(d,p) baz seti ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın amacı siklopropenyum aktivasyonlu Beckmann yeniden düzenlenme tepkime mekanizmalarını hesapsal bir yaklaşımla aydınlatabilmektir. Bu amaçla siklopropenon halkası ve oksim yapısı üzerinde değişikliğe gidilmiş ve ortaya çıkan tüm bu farklılıkların olası mekanizmalar üzerindeki etkilerinin araştırılabilmesi için Şema 1'de belirtilen tepkimeler modellenmiştir.



Şema 1: Çalışma kapsamında modellenen tepkimeler.

Anahtar Kelimeler

Siklopropenyum, Beckmann Yeniden Düzenlenmesi.

Kaynaklar / References

- [1] Srivastava, V.P., Patel, R., Garima and L.D.S. Yadav, Chem. Commun., 2010.
- [2] Vanos C.M., Lambert T.H., Chem. Sci., 2010.