



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Anions of acenaphthylene: reactions, NMR spectroscopy and quantum chemical calculations

Loo, M.E. van

Citation

Loo, M. E. van. (2000, February 3). *Anions of acenaphthylene: reactions, NMR spectroscopy and quantum chemical calculations*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/569>

Version: Not Applicable (or Unknown)

License: [Leiden University Non-exclusive license](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/569>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Summary

Acenaphthylene is one of the smallest polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In contrast to much other PAHs, acenaphthylene is not mutagenic or carcinogenic. Because PAHs are widely spread in the environment it is important to synthesise PAHs and establish the relation between structure and reactivity. Acenaphthylene can be used as building block in the synthesis of larger PAHs. A very useful and efficient step in the synthesis is the reductive alkylation. In this reaction a PAH is converted into its dianion or hydroanion and subsequently reacted with an electrophile. In this thesis the influence of electrophiles (Part I) and substituents (Part II) on the reactivity of the acenaphthylene anions is extensively studied.

Despite its small size, acenaphthylene can be easily converted into its dianion. Because in liquid ammonia protonation can occur, the acenaphthylene dianion is prepared in pure THF using ultrasonic vibration to activate the sodium. The dianion can be converted into the 5-hydroacenaphthylene anion by addition of one equivalent of methanol. In Chapter 2, the reactivity of the acenaphthylene dianion and the 5-hydroacenaphthylene anion towards methyl iodide is related to the ^{13}C NMR spectra and quantum chemical calculations. The acenaphthylene dianion reacts with methyl iodide selectively at position 5, the 5-hydroacenaphthylene anion is methylated at carbon atom 1.

In Chapter 3 the reactions of the 5-hydroacenaphthylene anion with allyl bromide, propargyl bromide and (bromomethyl)cyclopropane are described. Next to the major product, 1-substituted acenaphthenes, 1,1-disubstituted acenaphthenes are isolated. The formation of these products was ascribed to the equilibrium of 5-hydroacenaphthylene anion and 1-allyl-5-hydroacenaphthyleneanion. The reaction with (bromomethyl)cyclopropane proved that the reaction proceeds via the $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanism.

The reaction of the 5-hydroacenaphthylene anion with benzyl bromide proceeds at both positions 1 and 2a in a ratio of 1:1. In Chapter 4 the mechanism of this reaction was investigated. The product ratio was independent of the leaving group (Cl, Br, I) and could thus not be the result of the hard-soft effect of the leaving group. The results were however consistent with the single electron transfer (SET) reaction mechanism. After transfer of one electron to the electrophiles, the resulting 5-hydroacenaphthylene radical reacts at the positions with the highest spin density.

Electron scavengers (*p*DNB), radical scavengers (di-*tert*-butylnitroxide, TEMPO) and more sterically hindered electrophiles were used to obtain experimental evidence for the SET mechanism. In case of a 100% SET reaction substitution occurs at positions 1 and 2a in a ratio of 1:1. Reaction of the 5-hydroacenaphthylene anion with ethyl bromide and ethyl iodide proceed via S_N2 as well as SET in a ratio of 3:1 and 2:1, respectively.

In Chapter 5 reactions of the 5-hydroacenaphthylene anion with electrophiles containing a second functional group are described. These reactions provide easy and fast routes to novel 1-substituted acenaphthenes. These acenaphthene derivatives containing cyano alkyl, ester alkyl and alkyl bromides can be used for the synthesis of larger PAHs. 3-Bromopropionitrile, 1,4-dibromobutane and 1,5-dibromopentane, and their iodo-analogs, gave rise to 1,1-disubstitution products, in the case of the dihaloalkanes resulting in spiro-fused rings. The use of diphenyl disulfide and methyl thiocyanide as electrophiles lead to the creation of carbon-sulfur bonds. The disubstitution products undergo spontaneous elimination of thiophenol or methane thiol yielding the 1-substituted acenaphthylene derivatives.

The reactivity of the acenaphthylene dianion towards a variety of electrophiles is examined in Chapter 6. The dianion reacts with (bromomethyl)cyclopropane via the S_N2 mechanism selectively at position 5. With more readily reducible electrophiles such as allyl bromide the reaction proceeds via the SET mechanism and gives, due to the role of the acenaphthylene radical anion as reaction intermediate, rise to the formation of 1-, 5-, 1,2-di- and 1,5-disubstitution products. Electrophiles containing a second functional group (e.g., ethyl bromoacetate, diphenyl disulfide) undergo a double electron transfer, resulting in acenaphthylene and the reduced electrophile. When bromobenzene was used as electrophile in the reaction with the acenaphthylene dianion, a mixture of phenyl substituted acenaphthene was isolated. This is the result of the occurrence of a chemically driven S_{RN}1 reaction. It is the first time that this kind of reaction is documented for dianions of PAHs.

The syntheses of acenaphthylenes with electron-withdrawing (cyano, nitro) and electron-donating (methyl, methoxy) groups at position 1 or 5 are described in Chapter 7. Using the procedure described for acenaphthylene, 5-methyl-, 1-methyl-, 5-methoxy-, 1-methoxy-, 5-cyano- and 1-cyanoacenaphthylene were converted into the corresponding acenaphthenes via the dianion. Both 1- and 5-bromoacenaphthylene

were debrominated during the formation of the dianion and yielded acenaphthene after work-up. The nitroacenaphthylene could not be converted into stable dianions. With cyclic voltammetry the effect of substituents on the reduction potential of acenaphthylene was examined: electron-withdrawing groups lower the reduction potential, whereas electron donors result in an increase of the the reduction potential. A linear correlation between the half wave reduction potential and the calculated LUMO energy of the substituted acenaphthylenes was found.

In Chapter 8 the reactivities of the dianions of 1- and 5-cyanoacenaphthylene are related to the ^{13}C NMR spectra and *ab initio* calculations. Introduction of the cyano group at position 1 of the acenaphthylene dianion changes the reactivity towards methyl iodide to position 1 and, to a less extent, to the nitrogen of the cyano group. ^{13}C NMR spectroscopy and *ab initio* calculation indicate that the highest charge is found at carbon atom 1. The very high charge at the nitrogen counts for the reaction at this position. Protonation of the 1-cyanoacenaphthylene dianion takes place initially at position 1, but the hydroanion rearranges via a 1,2-H-shift to the thermodynamically more stable 2-hydro analog. The 1-cyano-2-hydroacenaphthylene anion reacts with methyl iodide selectively at position 1. This is in accordance with the predictions based on ^{13}C NMR and *ab initio* calculations of the hydroanion.

Protonation of the 5-cyanoacenaphthylene dianion proceeds selectively at position 1, resulting in the 5-cyano-1-hydroacenaphthylene anion. Reaction of the latter with methyl iodide gives substitution at positions 2 and 5, yielding 5-cyano-2-methylacenaphthene and, after elimination of HCN, 5-methylacenaphthylene. This is, again, in accordance with the ^{13}C NMR of the hydroanion and the calculations.

^{15}N NMR spectroscopy was used to show that indeed more charge is present on the nitrogen atom of the cyano group in the hydroanion than in the neutral parent compound.

The influence of the methyl group on the charge distribution in the dianion is less pronounced than the effect of the cyano group (Chapter 9). Although initial protonation of the 1-methylacenaphthylene dianion takes place at position 5 and 6 in a ratio of 5:3, the 6-hydro-1-methylacenaphthylene anion is formed selectively after addition of one equivalent of methanol. In the 5-methylacenaphthylene dianion the highest charge is located at position 6. This high charge in combination with steric hindrance at carbon atom 5 results in protonation at position 6 and, after addition of methyl iodide in the selective synthesis of 2,5-dimethylacenaphthene.

Samenvatting

Polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAKs) komen overal in het milieu voor en van vele is bekend dat zij mutaties in DNA of kanker kunnen veroorzaken. Het is daarom belangrijk zuivere PAKs te synthetiseren die als referentiemateriaal kunnen dienen om de relatie tussen structuur en biologische activiteit te bepalen. Acenaftyleen is één van de kleinste PAKs. Acenaftyleen zelf is niet mutageen of carcinogeen, maar het kan worden gebruikt om grotere of gesubstitueerde PAKs te maken. Een zeer geschikte en efficiënte synthesesmethode is reductieve alkylering. In deze reactie wordt een PAK omgezet in zijn dianion of hydroanion en vervolgens behandeld met een elektrofiel. In dit proefschrift worden de invloeden van elektrofielen (Deel I) en substituenten (Deel II) op de reactiviteit van de anionen van acenaftyleen bestudeerd.

Ondanks het feit dat acenaftyleen klein is, kan het gemakkelijk worden omgezet in zijn dianion. Het acenaftyleen-dianion werd gemaakt in zuivere THF, met behulp van ultrasone vibratie om het natrium te activeren, omdat in vloeibare ammoniak protonering kan optreden,. Het dianion kan worden omgezet tot het 5-hydroacenaftyleen-anion door het toevoegen van één equivalent methanol. In hoofdstuk 2 wordt de reactiviteit van het acenaftyleen-dianion en het 5-hydroacenaftyleen-anion ten opzichte van methyljodide gerelateerd aan de ^{13}C NMR spectra en aan kwantumchemische berekeningen. Het acenaftyleen-dianion reageert met methyljodide selectief op positie 5, het 5-hydroacenaftyleen-anion wordt gemethyleerd op koolstofatoom 1.

In hoofdstuk 3 worden de reacties van het 5-hydroacenaftyleen-anion met allylbromide, propargylbromide en (broommethyl)cyclopropaan beschreven. Naast de hoofdproducten, 1-gesubstitueerde acenaftenen, worden 1,1-digesubstitueerde acenaftenen geïsoleerd. De vorming van deze producten wordt toegeschreven aan het evenwicht van het 5-hydroacenaftyleen-anion en het 1-allyl-5-hydroacenaftyleen-anion. Uit de reactie met (broommethyl)cyclopropaan blijkt dat deze via het $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanisme verloopt.

De reactie van het 5-hydroacenaftyleen-anion met benzylbromide vindt zowel plaats op positie 1 als op positie 2a, in een verhouding van 1:1. In hoofdstuk 4 wordt het mechanisme van deze reactie onderzocht. De productverhouding is onafhankelijk van de vertrekkende groep (Cl, Br, I) en kan dus niet het gevolg zijn van het hard-zacht effect. De resultaten zijn echter in overeenstemming met het één-elektron-overdracht (SET) reactiemechanisme. Na overdracht van één elektron aan het elektrofiel reageert het overblijvende 5-hydroacenaftyleen-radicaal op de posities met de hoogste spindichtheid. Elektronvangers (*p*DNB), radicaalvangers (di-*tert*-butylnitroxide, TEMPO) en sterisch gehinderde elektrofielen zijn gebruikt om het

optreden van het SET-mechanisme experimenteel aan te tonen. Als de reactie 100% via SET gaat, vindt de substitutie op posities 1 en 2a in een verhouding van 1:1 plaats. De reactie van het 5-hydroacenaftyleen-anion met ethyljodide en ethylbromide gebeurt zowel via S_N2 als via SET in een verhouding van 3:1, respectievelijk 2:1.

In hoofdstuk 5 worden reacties van het 5-hydroacenaftyleen-anion met elektrofielen die een tweede functionele groep hebben, beschreven. Hiermee is het mogelijk om snel en gemakkelijk nieuwe 1-gesubstitueerde acenaftenen te synthetiseren. Deze acenaftenderivaten met een cyaanalkyl-, esteralkyl- of broomalkylsubstituent kunnen worden gebruikt in de synthese van grotere PAKs. 3-Broompropionitril, 1,4-dibroombutaan en 1,5-dibroompentaan, en hun jodiumanaloga, geven tevens 1,1-digesubstitueerde producten, die, in het geval van de dihaloalkanen, spiro-gefuseerde ringen bevatten. Het gebruik van difenyldisulfide en methylthiocyanide als elektrofiel leidt tot de vorming van koolstof-zwavel-bindingen. De digesubstitueerde verbindingen ondergaan spontane eliminatie van thiofenol of methaanthiol resulterend in 1-gesubstitueerde acenaftyleenderivaten.

De reactiviteit van het acenaftyleen-dianion ten opzichte van verschillende elektrofielen wordt onderzocht in hoofdstuk 6. Het dianion reageert met (broommethyl)cyclopropan via het S_N2 mechanisme selectief op positie 5. Met gemakkelijker te reduceren elektrofielen, zoals allylbromide, vindt de reactie plaats via het SET mechanisme en geeft aanleiding, door het optreden van het acenaftyleen-radicaalanion als reactie-intermediair, tot de vorming van 1-, 5-, 1,2-di- en 1,5-disubstitutieproducten. Elektrofielen met een tweede functionele groep (b.v. ethylbroomacetaat, broompropionitril) ondergaan een dubbele elektronoverdracht, hetgeen resulteert in acenaftyleen.

Als broombenzeen wordt toegepast als elektrofiel in de reactie met het acenaftyleen-dianion, wordt een mengsel van fenyl-gesubstitueerde acenaftenen geïsoleerd. Dit is het resultaat van het optreden van een thermische $S_{RN}1$ reactie. Het is de eerste keer dat een dergelijke reactie voor dianionen van PAKs wordt beschreven.

De syntheses van acenaftylenen met elektronenzuigende (cyaan, nitro) en elektronenstuwende (methyl, methoxy) groepen op positie 1 of 5 worden beschreven in hoofdstuk 7. Gebruikmakend van de procedure zoals beschreven voor het acenaftyleen-dianion, worden 5-methyl-, 1-methyl-, 5-methoxy-, 1-methoxy-, 5-cyaan- en 1-cyaanacenaftyleen via hun dianionen gereduceerd tot de overeenkomstige acenaftenen. Zowel 1- als 5-broomacenaftyleen worden gedebromeerd tijdens de vorming van het dianion, hetgeen na het opwerken tot de isolatie van acenaftenen leidt. De nitroacenaftylenen konden niet worden omgezet in stabiele dianionen.

Met cyclische voltammetrie worden de effecten van substituenten op de reductiepotentiaal van acenaftyleen onderzocht: elektronenzuigende groepen verlagen

de reductiepotentiaal, terwijl elektronenstuwars een verhoging van de reductiepotentiaal tot gevolg hebben. Er is een lineaire correlatie tussen de reductiepotentiaal en de berekende LUMO energie van de gesubstitueerde acenaftylene.

In hoofdstuk 8 worden de reactiviteiten van de dianionen van 1- en 5-cyaanacenaftylene gerelateerd aan de ^{13}C NMR spectra en *ab initio* berekeningen. De introductie van de cyaangroep op positie 1 van het acenaftyleen-dianion stuurt de reactie met methyljodide naar positie 1 en, in mindere mate, naar de stikstof van de cyaangroep. ^{13}C NMR spectroscopie en *ab initio* berekeningen duiden erop dat de hoogste lading wordt gevonden op koolstofatoom 1. De zeer hoge lading op stikstof zorgt ervoor dat ook op deze positie reactie plaatsvindt. Protonering van het 1-cyaanacenaftyleen-dianion vindt oorspronkelijk plaats op positie 1, maar het gevormde hydroanion legt via een 1,2-H-verhuizing om naar het thermodynamisch meer stabiele 2-hydroanalogon. Het 1-cyaan-2-hydroacenaftyleen-anion reageert met methyljodide selectief op positie 1. Dit is in overeenstemming met de voorspellingen gebaseerd op ^{13}C NMR spectroscopie en *ab initio* berekeningen voor het hydroanion.

Protonering van het 5-cyaanacenaftyleen-dianion gebeurt selectief op positie 1, hetgeen resulteert in de vorming van het 5-cyaan-1-hydroacenaftyleen-anion. Reactie van het hydroanion met methyljodide geeft substitutie op posities 2 en 5 en dit leidt tot 5-cyaan-2-methylacenaftelen en, na eliminatie van HCN, tot 5-methylacenaftyleen. Dit is wederom in overeenstemming met het ^{13}C NMR spectrum van het hydroanion en met de kwantumchemische berekeningen.

Met ^{15}N NMR spectroscopie werd aangetoond dat er inderdaad meer lading aanwezig is op het stikstofatoom van de cyaangroep in het hydroanion dan in het neutrale molecuul.

De invloed van de methylgroep op de ladingsverdeling in het dianion is minder uitgesproken dan het effect van de cyaangroep (hoofdstuk 9). Ofschoon protonering van het 1-methylacenaftyleen-dianion in eerste instantie plaatsvindt op posities 5 en 6 in een verhouding van 5:3, wordt het 6-hydro-1-methylacenaftyleen-anion selectief gevormd na het toevoegen van één equivalent methanol.

In het 5-methylacenaftyleen-dianion bevindt zich de hoogste lading op positie 6. Deze grote lading in combinatie met sterische hindering op koolstofatoom 5 leidt tot protonering op positie 6. Na toevoegen van methyljodide aan het gevormde hydroanion wordt selectief 2,5-dimethylacenaftelen gevormd.

