

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan
und 1,4-Dicyanocyclopentadien

1 Einleitung und Wissenschaftlicher Hintergrund

Die Gruppe der pericyclischen Reaktionen fasst verschiedene Reaktionen zusammen, für die lange Zeit kein Mechanismus formuliert werden konnte, weswegen sie auch '*no-mechanism*'-Reaktionen genannt wurden. Zu diesen Reaktionen gehört auch die [4+2]-Cycloaddition, die nach ihren Entdeckern Otto Diels und Kurt Alder auch Diels-Alder-Reaktion genannt wird. Die Aufklärung des Mechanismus durch Otto Diels und Kurt Alder wurde 1950 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet^[1].

Bei der Diels-Alder-Reaktion reagieren ein Dien und ein Dienophil unter Ringschluss miteinander. Dabei bilden sich aus drei π -Bindungen zwei neue Kohlenstoff-Kohlenstoff σ -Bindungen und eine neue π -Bindung. Die Ausbildung der neuen Bindungen findet simultan mit den Bindungsbrüchen statt. Eine solche Reaktion nennt man konzertiert.

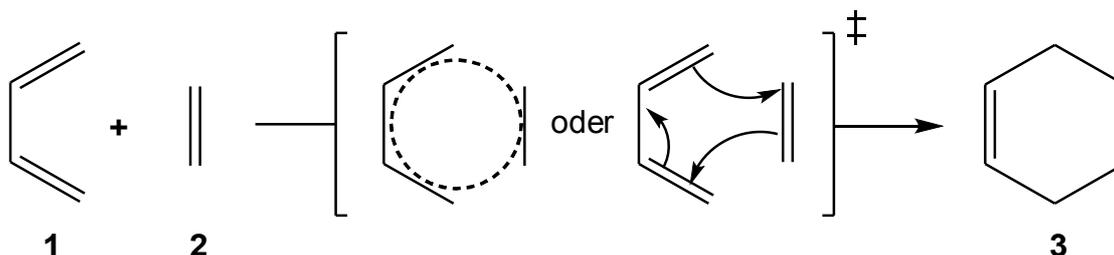


Abb. 1: Diels-Alder-Reaktion zwischen 1,3-Butadien (1) und Ethen (2).

Entscheidend für das Stattfinden einer Cycloaddition ist die bindende Überlappung des HOMO (*highest occupied molecular orbital*) des einen Reaktionspartners mit dem LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) des anderen Reaktionspartners. Besonders günstig ist die Überlappung, wenn HOMO und LUMO energetisch ähnlich sind, da so ein großer Energiegewinn erzielt werden kann. Eine Annäherung der Energieniveaus der Orbitale kann durch Substituenten erreicht werden, wobei elektronenschiebende Substituenten die Orbitale energetisch anheben und elektronenziehende Substituenten die Orbitale energetisch absenken. Bei einer Diels-Alder-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf überlappt das HOMO eines elektronenreichen Diens mit dem LUMO eines elektronenarmen Dienophils. Es ist jedoch auch eine Diels-Alder-Reaktion zwischen einem elektronenarmen Dien und einem elektronenreichen Dienophil möglich (inverser Elektronenbedarf). Bei einer solchen Reaktion überlappt das LUMO des Diens mit dem

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan
und 1,4-Dicyanocyclopentadien

HOMO des Dienophils.

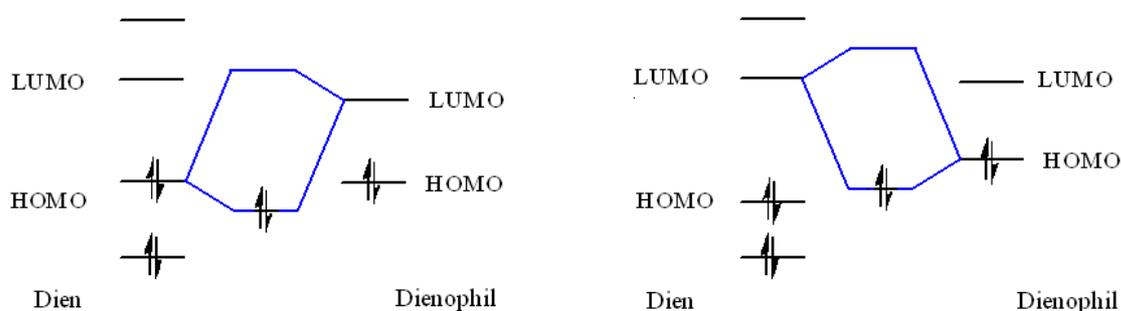


Abb. 2: Orbitaldiagramm einer Diels-Alder-Reaktion bei a) normalem Elektronenbedarf und b) inversem Elektronenbedarf^[2].

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Diels-Alder-Reaktion ist die Stereospezifität. Grundsätzlich sind zwei stereoisomere Produkte denkbar, die als *endo*- und *exo*-Produkt bezeichnet werden. Das *endo*-Produkt ist dabei das Produkt, bei dem sich Dien- und Dienophilkomponente auf der gleichen Seite des Moleküls befinden, also *cis* zueinander stehen. Im *exo*-Produkt stehen Dien- und Dienophilkomponente *trans* zueinander, die Dienophilkomponente ist vom Dien weggeklappt. Das *exo*-Produkt ist das sterisch günstigere und somit thermodynamisch kontrollierte Produkt. Es hat sich allerdings gezeigt, dass in vielen Reaktionen das *endo*-Produkt eine geringere Aktivierungsenergie aufweist und somit das kinetisch kontrollierte Produkt ist. Bis vor kurzem wurde angenommen, dass für dieses Phänomen sekundäre Orbitalwechselwirkungen verantwortlich sind. Neuere Erkenntnisse haben jedoch gezeigt, dass dies lediglich 0,3 % der Stabilisierungsenergie ausmacht. Eine abschließende Erklärung der *endo*-Selektivität bei kinetischer Reaktionskontrolle steht bisher noch aus.

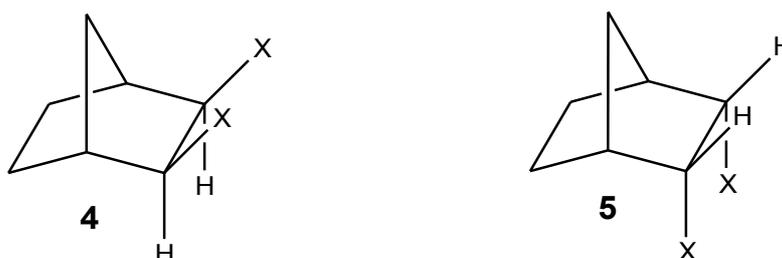


Abb. 3: Bei einer Diels-Alder-Reaktion sind zwei verschiedene Produkte möglich: Das *exo*-Produkt **4** und das *endo*-Produkt **5**.

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan
und 1,4-Dicyanocyclopentadien

2 Reaktionsübersicht

Bei der Diels-Alder Reaktion zwischen 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan (**7**) und 1,4-Dicyano-cyclopentadien (**6**) sind insgesamt 4 Produkte möglich. Allerdings ist zu beachten, dass die Produkte **8** und **9**, sowie **10** und **11** jeweils Enantiomerenpaare sind. Da Enantiomere gleiche physikalische Eigenschaften haben, haben sie auch dieselbe Energie. Aus diesem Grund wurde nur jeweils ein Enantiomer berechnet. Da sich am Dienophil **7** elektronenschiebenden Substituenten befinden und Edukt **6** elektronenarm ist handelt es sich bei der vorliegenden Reaktion um eine Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf.

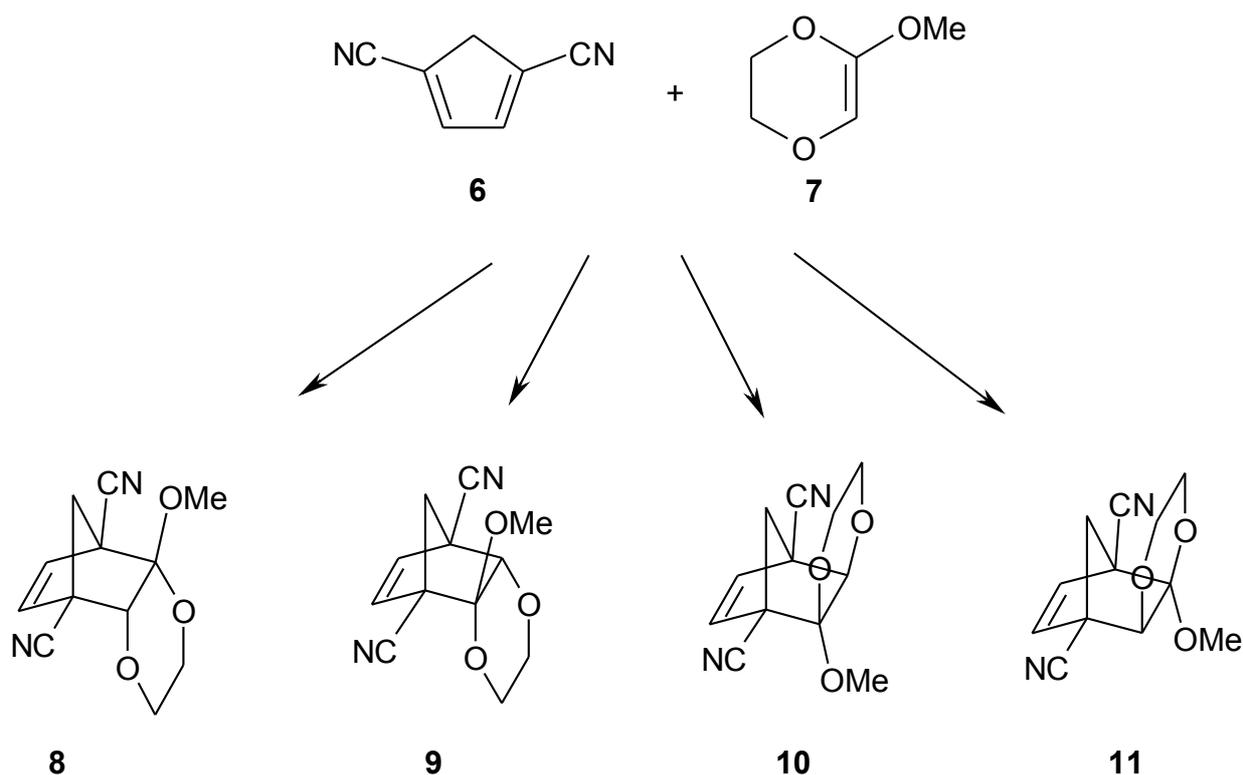


Abb. 4: Reaktionsübersicht der Diels-Alder-Reaktion zwischen 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan (**7**) und 1,4-Dicyano-cyclopentadien (**6**).

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan
und 1,4-Dicyanocyclopentadien

3 Aufgabenstellung

Es sollen die Strukturen und Energien der Edukte und Produkte, sowie der Übergangszustände auf semiempirischem (PM3) und dichtefunktionalem (B3LYP/6-31G*) Niveau berechnet werden. Für die Berechnungen auf semiempirischem Niveau sind die Bildungsenthalpien, für die Berechnung auf dichtefunktionalem Niveau die absoluten Energien, die Nullpunktsenergien, sowie die freie Gibbs'sche Energie absolut und relativ bezogen auf die Edukte anzugeben. Des Weiteren sollen die Anzahl der imaginären Frequenzen und die niedrigste negative Frequenz angegeben werden. Die Ergebnisse sollen graphisch in einem Energiediagramm dargestellt werden und Rückschlüsse darauf gezogen werden, welches Produkt unter thermodynamischer, bzw. kinetischer Kontrolle bevorzugt gebildet wird.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Zunächst wurden sämtliche zu berechnende Strukturen in HyperChem Professional^[3] gezeichnet und auf semiempirischem Niveau (PM3) optimiert. Wiesen die Vibrationsspektren der Edukte und Produkte keine negativen Frequenzen mehr auf, wurde eine exaktere Berechnung auf dichtefunktionalem Niveau mit dem Programm Gaussian^[4] durchgeführt. Wiesen die mit HyperChem Professional optimierten Strukturen der Übergangszustände genau eine negative Frequenz auf, die zudem die für die Produktbildung relevante Schwingung beschrieb, wurde ebenfalls eine exaktere Berechnung auf höherem Niveau (B3LYP/6-31G*) mit Gaussian durchgeführt.

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan
und 1,4-Dicyanocyclopentadien

4.2 Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan (7) und 1,4-Dicyanocyclopentadien (6)

4.2.1 Berechnung auf PM3 Niveau

	$\Delta_B H / \text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta_R H / \text{kcal mol}^{-1}$	$E_A / \text{kcal mol}^{-1}$
Dien 6	101,3222		
En 7	-98,7391		
Σ Edukte	2,5830		
TS exo	46,4889		
TS endo	46,9242		
exo-Produkt 10	-2,6206	-5,2	43,91
endo-Produkt 8	0,4975	-2,09	44,34

Tab. 1: Gezeigt sind die Ergebnisse der Berechnungen auf PM3-Niveau.

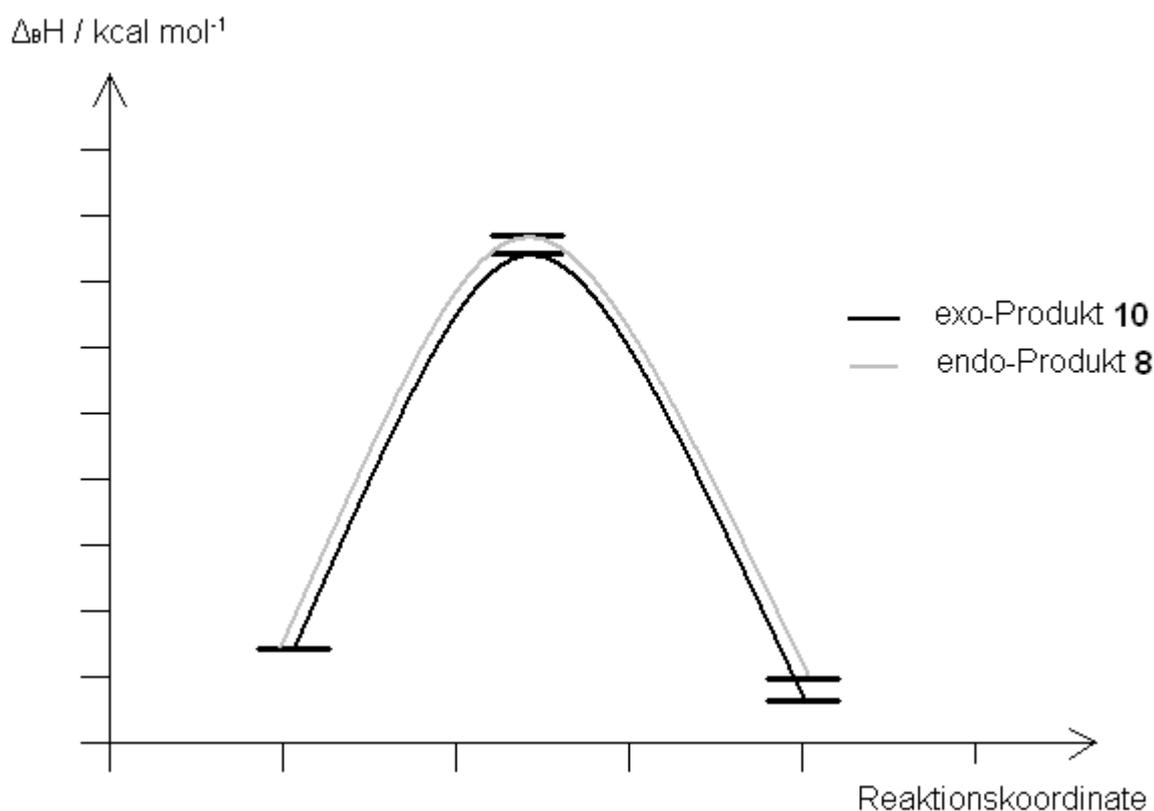


Abb. 5: Energiediagramm der Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan (7) und 1,4-Dicyanocyclopentadien (6) nach den Berechnungen auf PM3-Niveau.

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan
und 1,4-Dicyanocyclopentadien

Aus der Berechnung auf semiempirischem Niveau geht hervor, dass das *exo*-Produkt **10** sowohl das thermodynamisch, als auch das kinetisch kontrollierte Produkt ist. Beide Produkte liegen aber energetisch günstiger als die Summe der Edukte, sodass theoretisch beide Produkte gebildet werden können.

4.2.1 Berechnung auf B3LYP/6-31G* Niveau

	abs. E / kcal mol ⁻¹	abs. E rel / kcal mol ⁻¹	N Imag	neg. Freq. / cm ⁻¹
Dien 6	-237571,1729		0	
En 7	-264152,8265		0	
Σ Edukte	-501723,9995	0		
TS <i>exo</i>	-501693,8791	30,1203	1	-519,74
TS <i>endo</i>	-501699,0904	24,9091	1	-454,51
<i>exo</i> -Produkt 10	-501728,5766	-4,5772	0	
<i>endo</i> -Produkt 8	-501729,9384	-5,9389	0	

	E ₀ / kcal mol ⁻¹	E ₀ rel / kcal mol ⁻¹	G / kcal mol ⁻¹	Δ _R G / kcal mol ⁻¹
Dien 6	-237514,2396		-237534,1404	
En 7	-264069,9346		-264089,9509	
Σ Edukte	-501584,1742	0	-501624,0913	0
TS <i>exo</i>	-501553,6841	30,4901	-501580,2572	43,8340
TS <i>endo</i>	-501558,5454	25,6287	-501585,3802	38,7111
<i>exo</i> -Produkt 10	-501585,6620	-1,4878	-501611,0705	13,0208
<i>endo</i> -Produkt 8	-501587,1699	-2,9957	-501612,6512	11,4401

Tab. 2: Gezeigt sind die Ergebnisse der Berechnungen auf B3LYP/6-31G* Niveau.

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan
und 1,4-Dicyanocyclopentadien

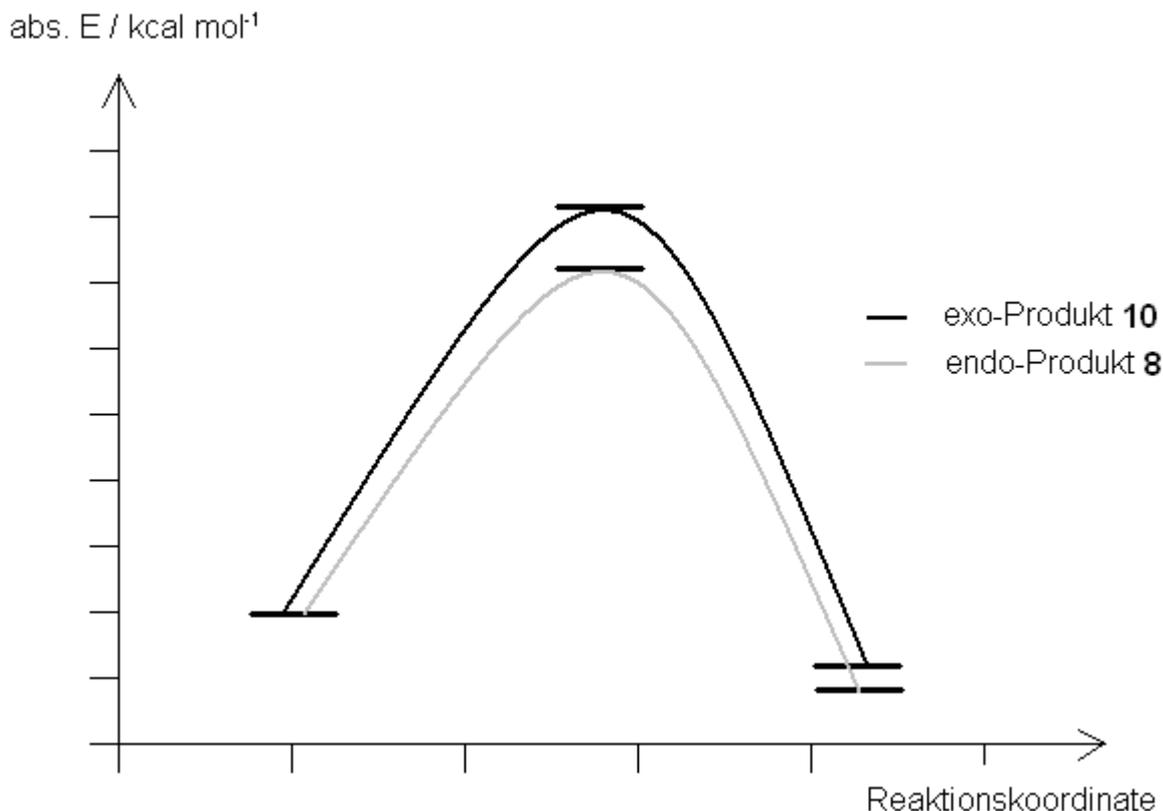


Abb. 6: Energiediagramm der Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan (**7**) und 1,4-Dicyanocyclopentadien (**6**) nach den Berechnungen auf B3LYP-Niveau.

Aus den Berechnungen auf dichtefunktionalem Niveau geht hervor, dass das *endo*-Produkt **8** das sowohl thermodynamisch als auch kinetisch kontrollierte Produkt ist. Beide Produkte liegen energetisch günstiger als die Summe der Edukte, jedoch ist fraglich ob überhaupt eine Reaktion stattfinden würde, da der Energiegewinn bei beiden Produkten recht gering ist. Zudem sind die Werte für $\Delta_R G$ bei beiden Produkten positiv, was ebenfalls darauf hindeutet, dass die Reaktion nicht freiwillig abläuft.

5 Fazit

Die Ergebnisse der beiden Rechnungen auf semiempirischem und dichtefunktionalem Niveau stimmen wenig überein. Zwar ist die Reaktion nach beiden Berechnungen für sowohl das *endo*- als auch das *exo*-Produkt mit einem Energiegewinn verbunden, jedoch ist nach der Berechnung auf PM3-Niveau das *exo*-Produkt **10** sowohl das thermo-

Berechnung der Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-5,6-dihydro-1,4-dioxan
und 1,4-Dicyanocyclopentadien

dynamisch als auch kinetisch kontrollierte Produkt, nach der Berechnung auf B3LYP-Niveau jedoch das *endo*-Produkt **8** sowohl kinetisch als auch thermodynamisch bevorzugt. Die Berechnung auf dichtefunktionalem Niveau stimmt besser mit der chemischen Intuition überein, da hier das *endo*-Produkt **8** das kinetisch kontrollierte Produkt ist, was auch nach der Theorie zu erwarten ist. Dass das *endo*-Produkt **8** zugleich das thermodynamisch kontrollierte Produkt ist, ist nicht unbedingt zu erwarten, aber durchaus möglich. Da die Reaktion bei beiden Berechnungen nur einen geringen Energiegewinn und eine relativ hohe Aktivierungsenergie für beide Produkte zeigt, ist fraglich, ob die Reaktion überhaupt freiwillig abläuft. Die auf B3LYP-Niveau berechneten Werte für $\Delta_{\text{R}}G$ sprechen eher gegen die Freiwilligkeit der Reaktion. Ob die Reaktion stattfindet und welches Produkt bevorzugt gebildet wird, kann letztendlich nur im Labor überprüft werden.

6 Literatur

- [1] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98-122.
- [2] U. Lüning, *Organische Reaktionen*, 2. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, **2007**.
- [3] Hyperchem Professional 7.52, Hypercube, Inc., Gainesville, Florida, USA.
- [4] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks et. al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.