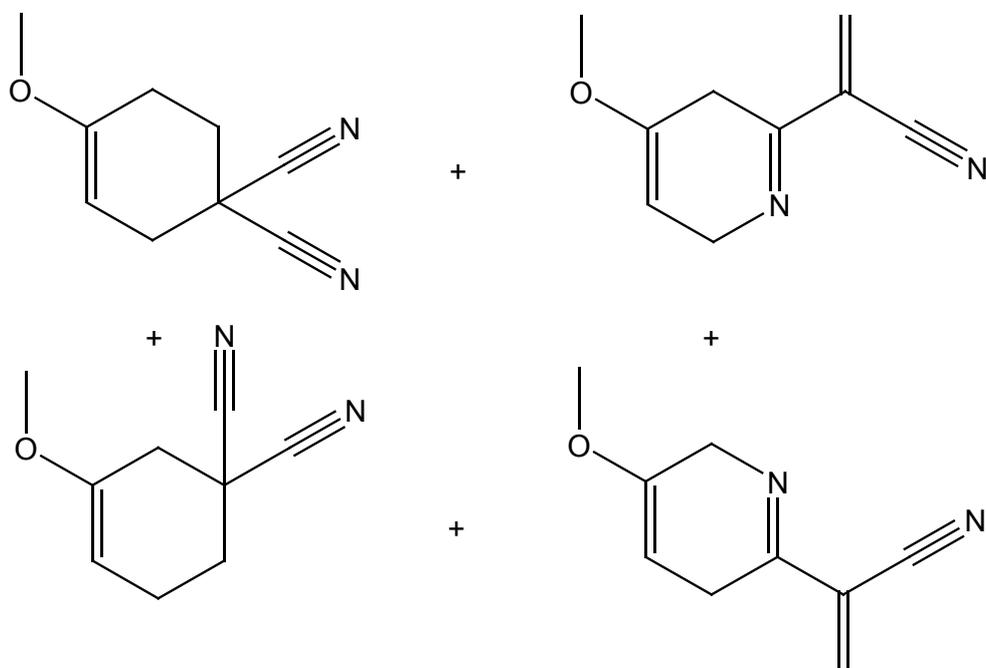


OC-F Assistent (Datum, Unterschrift): _____

**Rechenstufe einer Diels-Alder-Reaktion
von 2-Methoxy-butadien mit 1,1-Dicyanoethylen**



**Protokoll
zum
Organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene 1**

unter Anleitung von
Dr. Thorsten Winkler
Dr. Felix Köhler
AK Prof. Dr. Herges

bearbeitet und vorgelegt von
Christian Müller

CAU Kiel
SS 2009

1 Einleitung und wissenschaftlicher Hintergrund^[1]

Bei der Diels-Alder-Reaktion handelt es sich um die wichtigste bekannte [4+2]-Cycloaddition in der org. Chemie mit sehr hohem synthetischen Wert. Dabei reagiert ein elektronenarmes, konjugiertes *cis*-Dien mit einer Doppel- oder Dreifachbindung mit einem elektronenarmen Dienophil. Der umgekehrte Fall ist ebenfalls möglich, wobei man von einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf spricht. Die Diels-Alder-Reaktion verläuft konzertiert über einen Übergangszustand mit delokalisiertem π -Elektronensystem. Die Bildung der neuen Bindungen erfolgt durch die Überlappung der p -Orbitale des Dienophils mit den terminalen p -Orbitalen des Diens. Dabei erfolgt eine Umhybridisierung der sp^2 - zu sp^3 -Orbitalen. Durch die beiden internen p -Orbitale des Diens, bildet sich die neue π -Bindung. Die Diels-Alder-Reaktion ist stereospezifisch und bei der Reaktion eines cyclischen Diens wird bevorzugt das *endo*-Produkt gebildet.

Bei der Reaktion reagiert das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) des Dienophils mit dem HOMO (highest occupied molecular orbital) des elektronenreichen Diens. Diese Reaktion wird durch elektronenziehende Substituenten am Dienophil begünstigt. Bei der Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf reagiert stattdessen das LUMO des Diens mit dem HOMO des Dienophils.

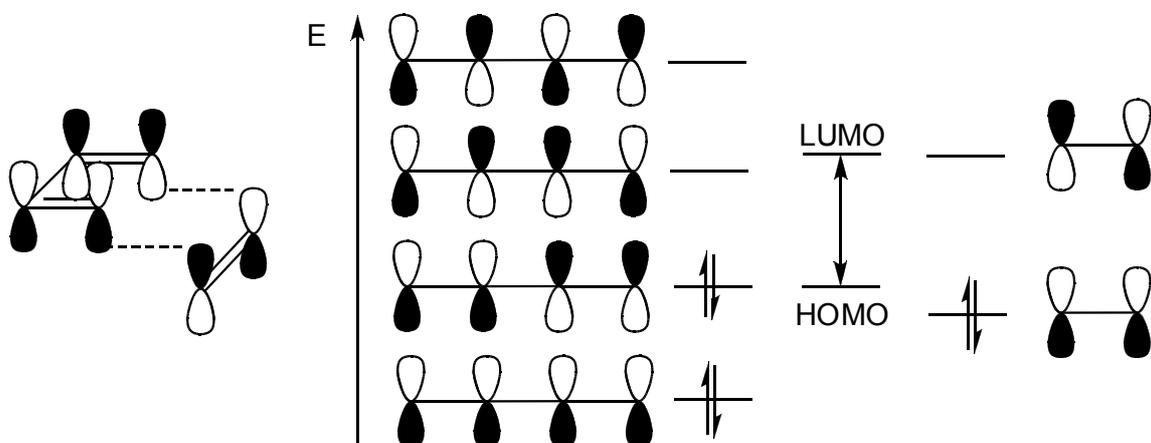


Abb. 1: Atomorbitalmodell der Diels-Alder-Reaktion.

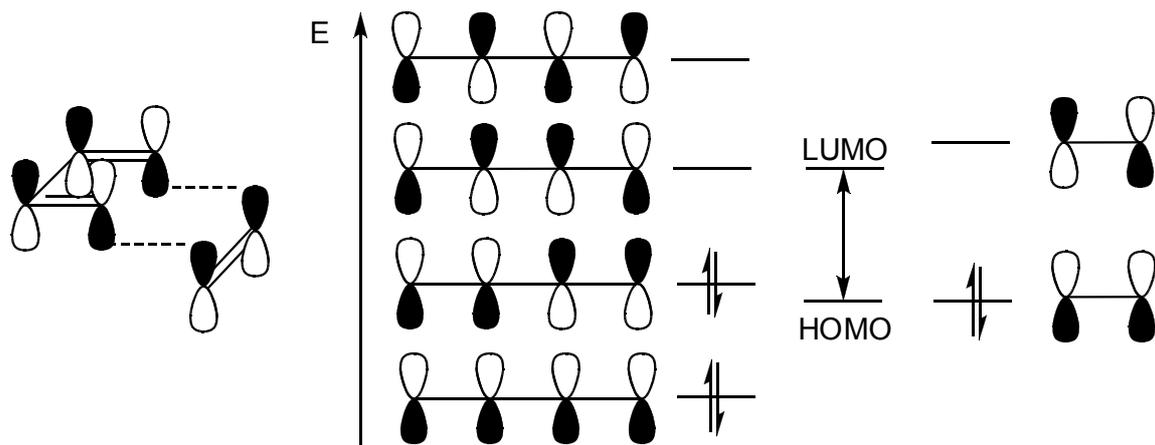


Abb. 2: Atomorbitalmodell der Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf.

2 Reaktionsübersicht

Die zu rechnende Diels-Alder-Reaktion wird durch die Reaktion von 2-Methoxybutadien (**1**) mit 1,1-Dicyanoethylen (**2**) dargestellt. Dabei fungiert das 2-Methoxybutadien (**1**) als Dien und 1,1-Dicyanoethylen (**2**) also Dienophil. Es entstehen vier mögliche Produkte **3-6**.

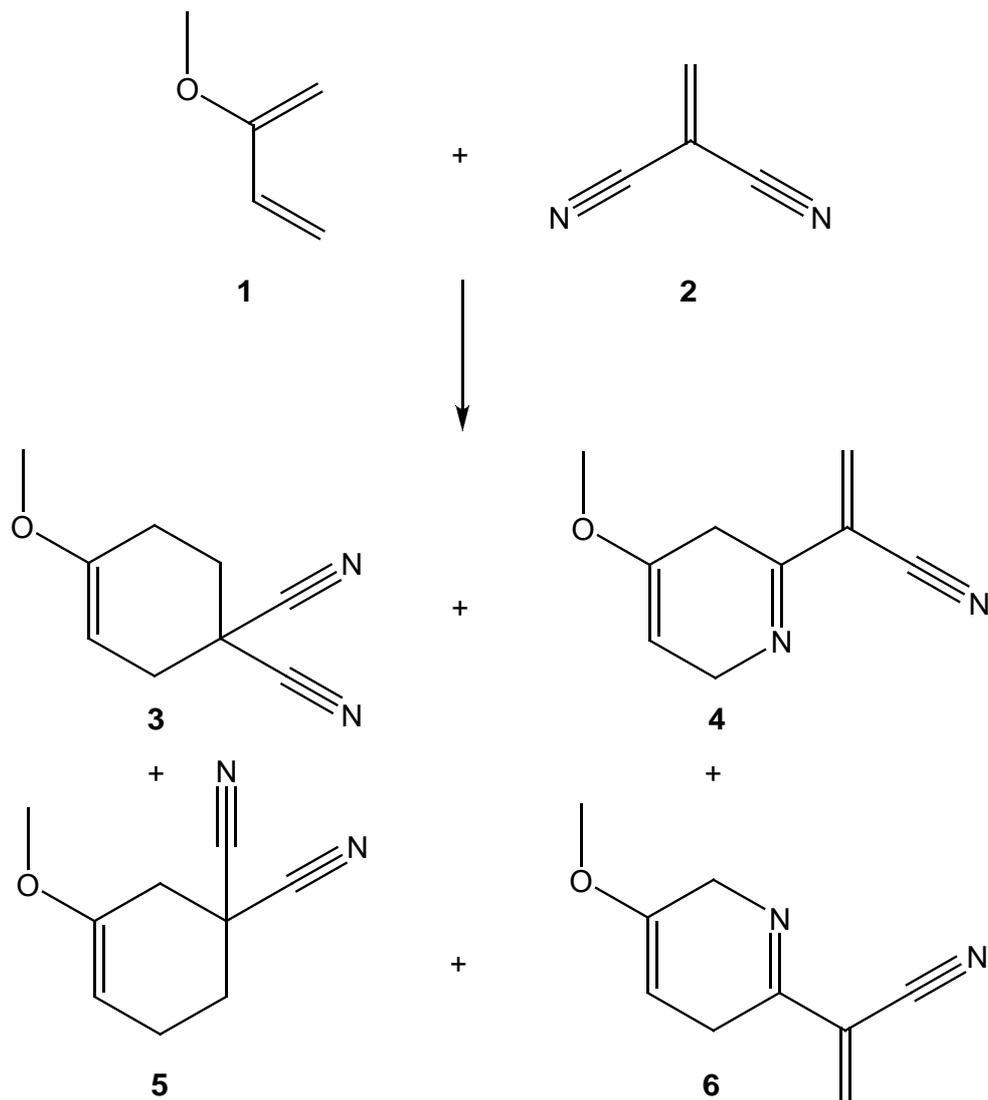


Abb. 3: Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-butadien (1) mit 1,1-Dicyanoethylen (2).

3 Aufgabenstellung

Es sollen die möglichen Produkte der Diels-Alder-Reaktion gefunden werden. Dabei sind die Strukturen der Edukte, Produkte und Übergangszustände auf semiempirischem Niveau (PM3) und dichtefunktionalem Niveau (B3LYP/6-31G*), sowie für das semiempirische Niveau die Bildungsenthalpien zu berechnen. Mit der Rechnung auf dichtefunktionalem Niveau sollen die absoluten Energien, die

Nullpunktsenergien und die Freie Energie absolut und relativ bezogen auf die Edukte bestimmt werden. Ausserdem sollen die relativen Energien in einem Energieschema dargestellt werden. Aus der Frequenzrechnung sollen die imaginären und die niedrigsten Frequenzen angegeben werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Ergebnisse der Rechnung auf semiempirischem Niveau (PM3)^[2]

Tab. 1: Ergebnisse der PM3-Rechnung

	Bildungsenthalpie / kcal/mol	Bildungsenthalpie (rel.) / kcal/mol
Edukt 1	- 6,353116989	
Edukt 2	88, 33398438	
Produkt 3	37,687222534	-44,29364486
Produkt 4	42,10312271	-39,87774468
Produkt 5	38,30782318	-43,67304421
Produkt 6	41,65394211	-40,32692528
Übergangszustand 3	105,721817	23,74094961
Übergangszustand 4	116,4655991	34,48473171
Übergangszustand 5	110,1249542	28,14408681
Übergangszustand 6	117,9962769	36,01540951

4.2 Ergebnisse der Rechnung auf dichtefunktionalem Niveau (B3LYP)^[3]

Tab. 2.1: Ergebnisse der B3LYP-Rechnung

	HF / Hartree	PG	Nimag	low freq	E ₀ / Hartree
1	-270,5175394	C01	0	111,7369	-270,398395
2	-263,0626842	C01	0	141,9829	-263,012881
3	-533,6340685	C01	0	58,6021	-533,457568
4	-533,6198669	C01	0	34,7237	-533,444270
5	- 533,632338	C01	0	29,2582	-533,456164
6	-533,6192476	C01	0	44,7665	-533,443620
ÜZ3	-533,5636416	C01	1	-354,1073	-533,392242
ÜZ4	-533,5365026	C01	1	-438,0422	-533,365646
ÜZ5	-533,5569256	C01	1	-405,7464	-533,385501
ÜZ6	-533,53218	C01	1	-476,2059	-533,361429

Tab. 2.2: Ergebnisse der B3LYP-Rechnung

	G / Hartree	G (rel.) / kcal/mol	H / Hartree	zp correction / Hartree
1	-270,428575		-270,390706	0,119144
2	-263,042007		-263,006339	0,049803
3	-533,495256	-15,4831694	-533,444971	0,176500
4	-533,482766	-7,645575748	-533,431665	0,175596
5	-533,494756	-15,16941465	-533,443401	0,176174
6	-533,482055	-7,199416494	-533,430997	0,175627
ÜZ3	-533,431870	24,29214776	-533,378600	0,171400
ÜZ4	-533,405080	41,10312727	-533,352394	0,170857
ÜZ5	-533,424355	29,00788166	-533,372189	0,171425
ÜZ6	-533,400759	43,81459582	-533,348184	0,170751

Tab. 3: Relative Nullpunktsenergien

	E_0 / Hartree	E_0 (rel.) / kcal/mol
1	-270,398395	
2	-263,012881	
3	-533,457568	-29,04866977
4	-533,444270	-20,70404844
5	-533,456164	-28,16764644
6	-533,443620	-20,29616727
ÜZ3	-533,392242	11,94401582
ÜZ4	-533,365646	28,63325849
ÜZ5	-533,385501	16,17405736
ÜZ6	-533,361429	31,27946605

4.3 Graphische Darstellung der relativen Bildungsenthalpien

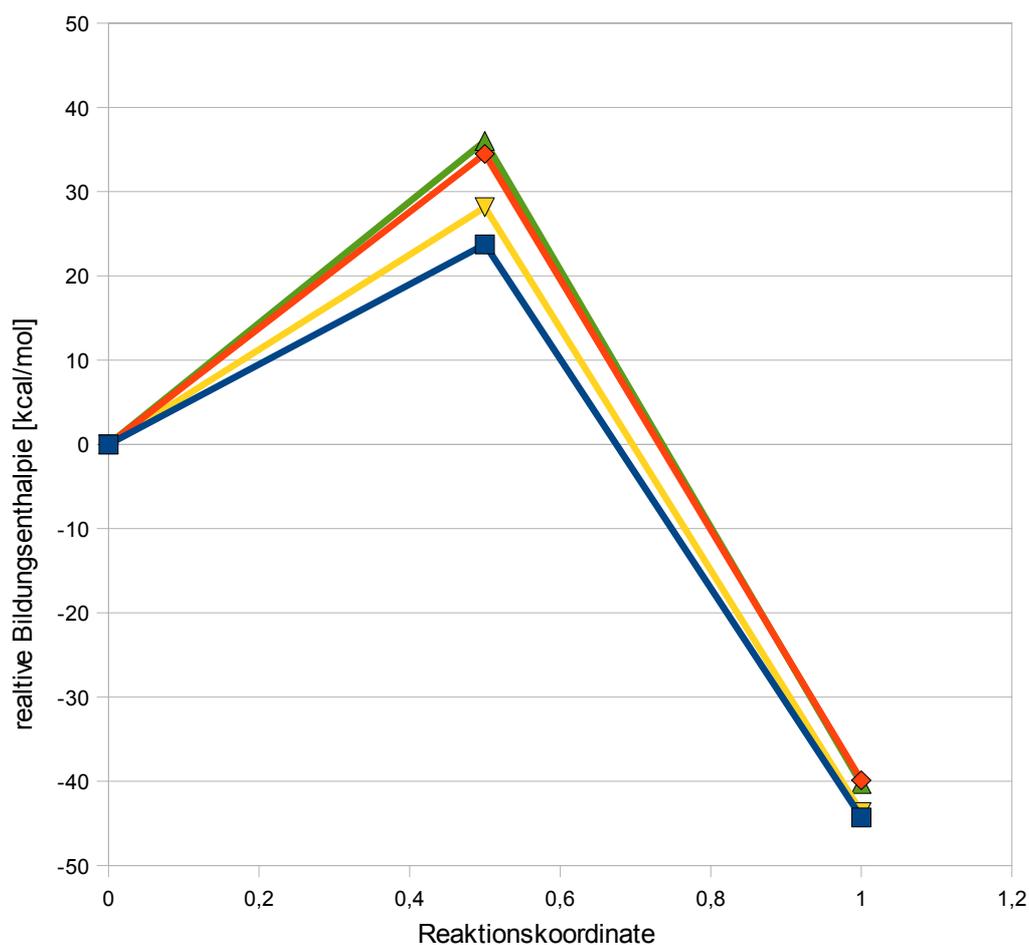


Abb. 4: Relative Nullpunktsenergien für das PM3-Niveau (■: Produkt 3, ◆: Produkt 4, ▼: Produkt 5, ▲: Produkt 6)

4.4 Graphische Darstellung der relativen Nullpunktsenergien

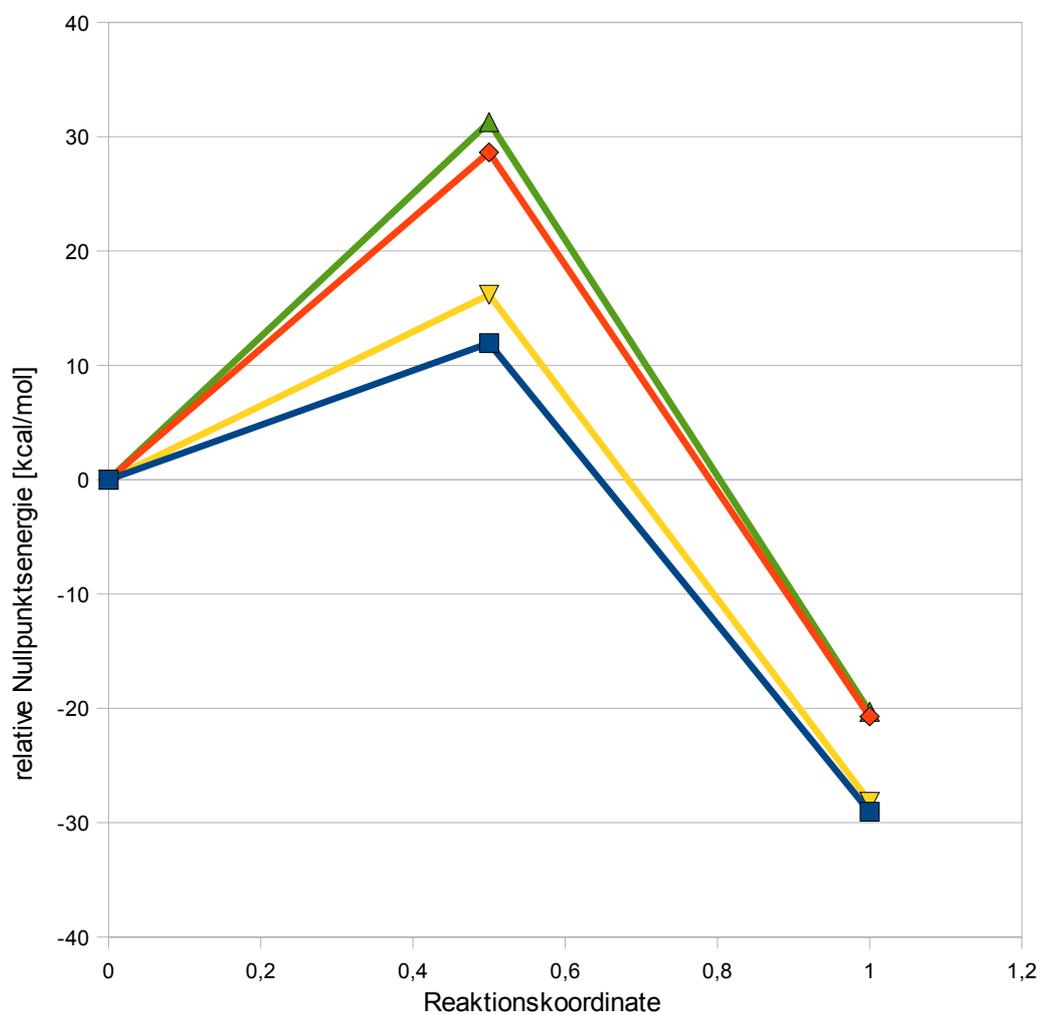


Abb. 5: Relative Nullpunktsenergien für das B3LYP-Niveau (■: Produkt 3, ◆: Produkt 4, ▼: Produkt 5, ▲: Produkt 6)

5 Fazit

Zur Bestimmung eines thermodynamisch und kinetischen Produkts werden die Bildungsenthalpien untersucht. Als thermodynamisches Produkt erwartet man eine Verbindung die energetisch günstig ist. Wie aus Tab. 1 zu erkennen, ist das Produkt **3** am energetisch günstigsten, wird also unter thermodynamischer Kontrolle am ehesten gebildet. Am energetisch ungünstigsten sind Produkt **4** und **6**.

Um das kinetisch kontrollierte Produkt zu bestimmen, werden die Übergangszustände untersucht. Dabei fällt sofort auf dass die Differenz von Produkt **5** zu Produkt **4** ungefähr 12,5 kcal/mol beträgt. Dies zeigt dass es nicht zu einer Bildung der Produkte **4** und **6** kommen wird, da sich vorher die Produkte **3** und **5** bilden. Das Produkt mit dem energetisch niedrigsten Übergangszustand wird bevorzugt gebildet. In diesem Fall ebenfalls Produkt **3**. Damit wird sowohl unter thermodynamischer, als auch unter kinetischer Kontrolle bevorzugt Produkt **3** gebildet. Dies war zu erwarten, da die beiden Nitrilgruppen den größtmöglichen Abstand zur Methoxygruppe am Ring haben und somit kaum eine sterische Hinderung auftritt. Allerdings verläuft der Mechanismus über einen asymmetrischen Übergangszustand, was darauf schließen lässt, dass die Reaktion nicht konzertiert verläuft, sondern über einen mesomeriestabilisierten Übergangszustand, wie in der folgenden Abb. 6 gezeigt:

Diels-Alder-Reaktion von 2-Methoxy-butadien mit 1,1-Dicyanoethylen

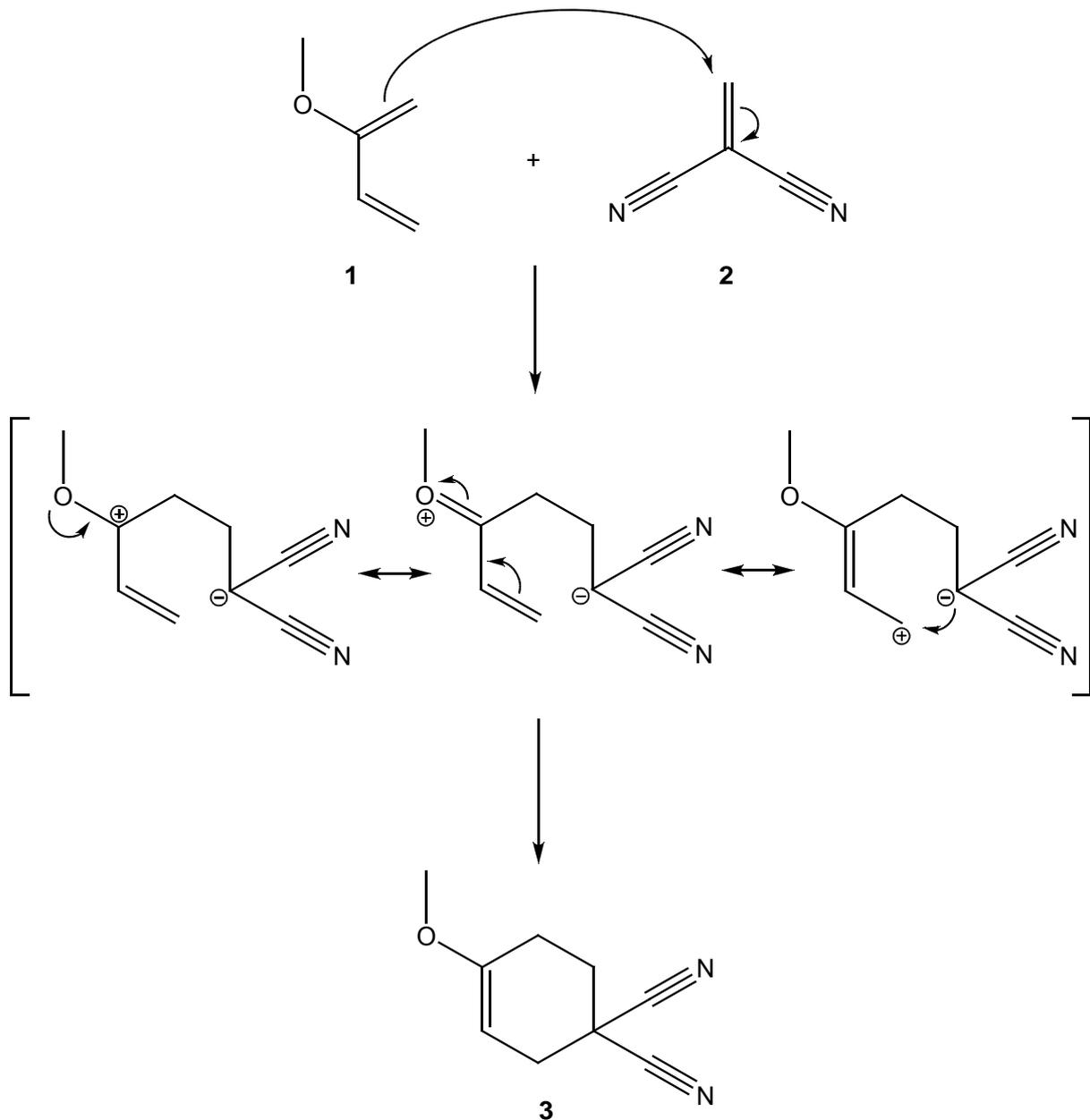


Abb. 6: Möglicher Mechanismus der Diels-Alder-Reaktion für Produkt 3.

Das Molekül **5** wird im Gegensatz zu den den Produkten **4** und **6** ebenfalls unter thermodynamischer und kinetischer Kontrolle gebildet. Durch die beiden elektronenziehenden Nitrilgruppen ist das Dienophil bei Produkt **3** und **4** sehr elektronenarm und daher für eine Diels-Alder-Reaktion bevorzugt. Bei der Reaktion zu **4** und **6** ist dies nicht der Fall.

Aus Tab. 1 ist zu erkennen das die Produkte energetisch tiefer liegen als die Edukte. Es muss sich also um eine exotherme Reaktion handeln.

6 Literatur

[1] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, **2003**, S. 703-710.

[2] Hyperchem 7.52, Hypercube Inc., Gainsville, Florida, USA

[3] Gaussian 03.DO2, Gaussian Inc., Pittsburgh, Pennsylvania, USA