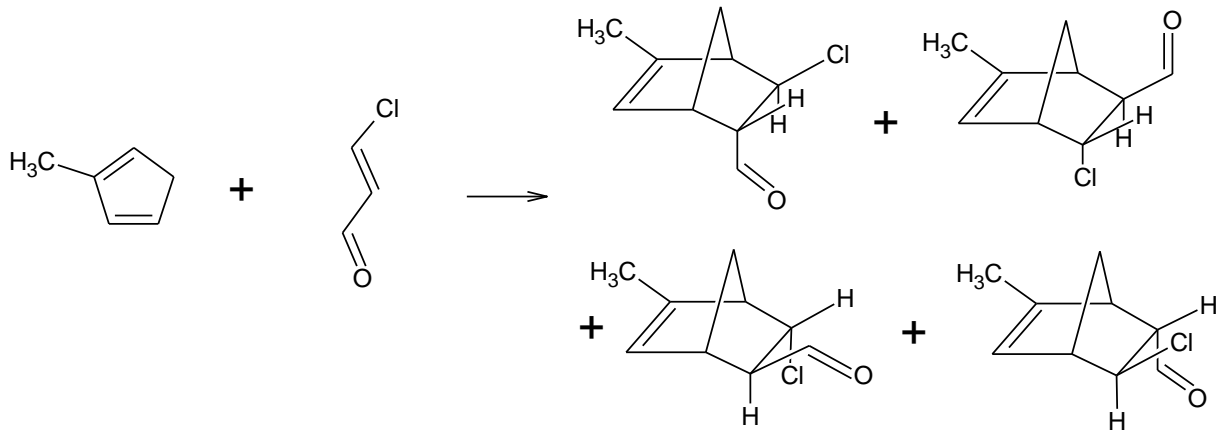


OC-F Assistent (Datum, Unterschrift): _____

**Berechnung der Diels-Alder-Reaktion
von 1-Methyl-cyclopentadien und 3-Chlor-propenal**



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

unter Anleitung von
Torsten Winkler und Felix Köhler
AK Prof. Dr. Herges

bearbeitet und vorgelegt von
Carmen Schüler

**CAU Kiel
SS 2009**

1 Einleitung und wissenschaftlicher Hintergrund

Die Diels-Alder-Reaktion, deren Reaktionsprinzip 1928 von Otto Diels und Kurt Alder entdeckt wurde, ist einer der bekanntesten Vertreter der Klasse der Cycloadditionen. Cycloadditionen dienen der Synthese von cyclischen Verbindungen, wobei es einen großen Vorteil darstellt, dass die Reaktionen zumeist regio- und stereoselektiv verlaufen. Des Weiteren eignen sie sich zur Herstellung von Heterocyclen. Nach dem Prinzip von Hoffmann klassifiziert man Cycloadditionen nach der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen in den Edukten, womit die Diels-Alder-Reaktion eine [4 + 2]-Cycloaddition darstellt.

Die Diels-Alder-Reaktion zählt zu den pericyclischen Reaktionen, was bedeutet, dass sie konzertiert verläuft. Es existieren also keine Zwischenstufen, Bindungsbruch und -bildung gehen gleichzeitig vonstatten. Ein Dien (**1**, vier an der Reaktion beteiligte Elektronen) reagiert dabei mit einem En bzw. Dienophil (**2**, zwei an der Reaktion beteiligte Elektronen). Im Übergangszustand (**3**) sind die Elektronen – im Gegensatz zum Zeitpunkt vor und nach der Reaktion – cyclisch delokalisiert. Man erhält das cyclische Produkt (**4**).

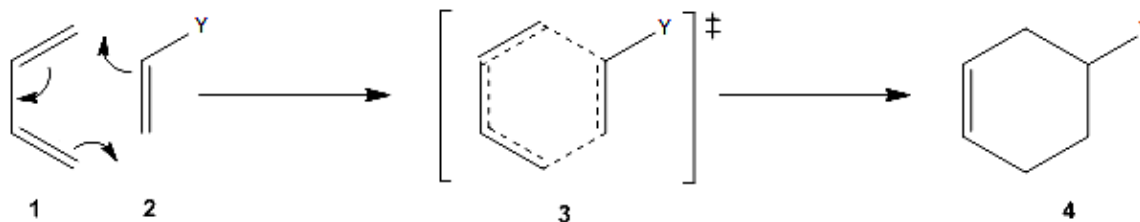


Abb. 1: Gezeigt ist das allgemeine Reaktionsschema der Diels-Alder-Reaktion, die über einen Übergangszustand (**3**) verläuft.

Dabei verläuft die Reaktion umso schneller, je elektronenreicher das Dien und je elektronenärmer das En ist, was durch Substituenten mit mesomeren bzw. induktiven Effekten beeinflusst wird. Grund für diese Abhängigkeit von den Substituenteneigenschaften ist der molekulare Hintergrund der Reaktion, der mittels der Molekülorbitaltheorie erläutert werden kann. Betrachtet werden das HOMO (**5**) des Diens sowie das LUMO (**6**) des Dienophils, da nur Orbitale gleichen Vorzeichens überlappen können. Die terminalen p-Orbitale beider Molekülorbitale überlappen dabei zur neu ausgebildeten σ -Bindung. Je geringer die energetische Distanz

zwischen beiden Molekülorbitalen ist, desto leichter geht die Reaktion vonstatten, das heißt sie ist begünstigt, wenn das LUMO abgesenkt (durch elektronenziehende Gruppen am En, wie z.B. $-\text{CHO}$ oder $-\text{CN}$) bzw. das HOMO angehoben wird (durch elektronschiebende Gruppen am Dien, etwa $-\text{NH}_2$ oder $-\text{OH}$). Ist es andersherum, spricht man von einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf.

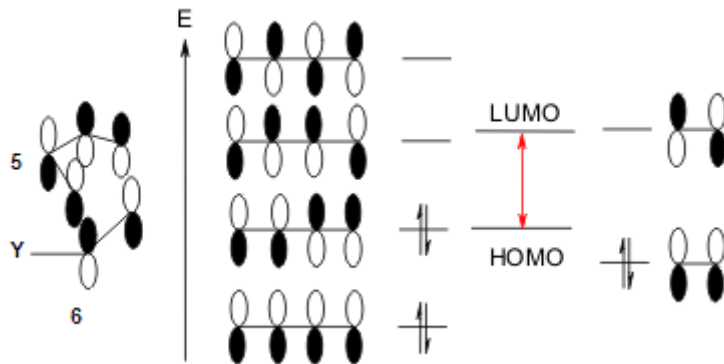


Abb. 2: Dargestellt ist die HOMO-LUMO-Wechselwirkung einer Diels-Alder-Reaktion. Je geringer der Energieunterschied ausfällt (roter Pfeil), desto begünstigter ist die Reaktion.^[1]

Wie bereits erwähnt, sind Cycloadditionen, und damit auch die Diels-Alder-Reaktion, stereoselektiv. Neben der endo/exo-Selektivität, vgl. Abb. 4, ist insbesondere die faciale Selektivität von großer Bedeutung für viele Reaktionen. Hierbei ist entscheidend, ob die Addition zweier Moleküle auf der gleichen Seite des π -Systems erfolgt, wie es bei der Diels-Alder-Reaktion der Fall ist, oder ob dies auf entgegengesetzten Seiten geschieht. Die Diels-Alder-Reaktion verläuft demnach suprafacial (wohingegen der entgegengesetzte Fall antarafacial heißt), was zur Folge hat, dass beispielsweise ein trans-Edukt nicht zum cis-Produkt reagieren kann.



Abb. 3: Die faciale Selektivität umfasst allgemein zwei Fälle: Links ist der antarafaciale Angriff dargestellt, rechts der suprafaciale Angriff, nach dem Diels-Alder verläuft.^[2]

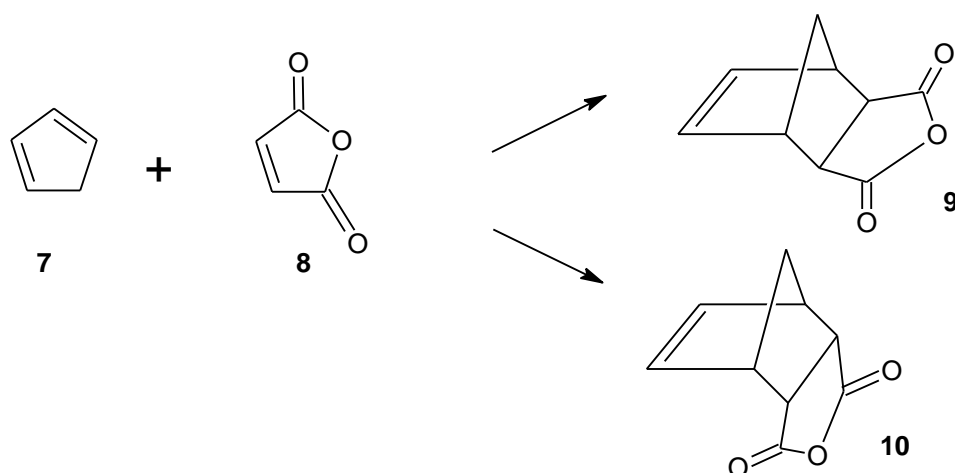


Abb. 4: Es ist die endo/exo-Selektivität der Diels-Alder-Reaktion veranschaulicht, die zum Tragen kommt, wenn ein cyclisches Dien (7) eingesetzt wird. Das endo-Produkt (10) wird gegenüber dem exo-Produkt (9) bevorzugt gebildet, was mit elektronischen Anziehungskräften (sekundären Orbitalwechselwirkungen) begründet wird. Allerdings stellt die endo- keine strenge Auswahlregel dar.

2 Reaktionsübersicht

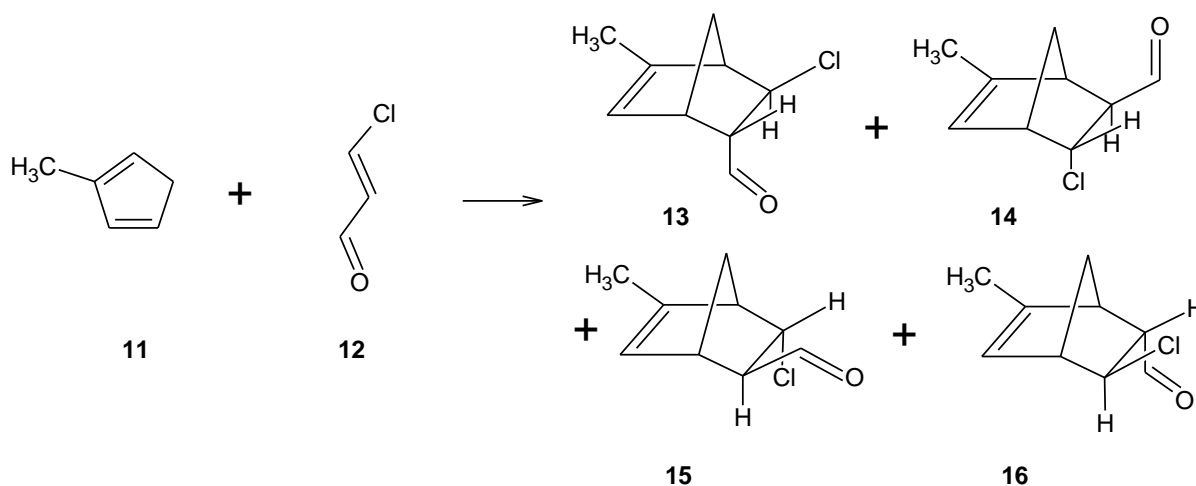


Abb. 5: Die Diels-Alder-Reaktion von 1-Methyl-cyclopentadien (11) mit 3-Chlor-propenal (12).

Die Reaktion des Diens **11** mit dem Dienophil **12** erfolgt nach der klassischen Diels-Alder-Reaktion, da es sich bei der Verbindung **11** um ein verhältnismäßig elektronenreiches Dien handelt (verstärkt durch den (+I)-Effekt der Methylgruppe) und bei der Verbindung **12** um ein elektronenarmes Dienophil, denn die Substituenten (Aldehydgruppe bzw. Halogen) am En sind aufgrund ihres (-M)- bzw. (-I)-Effektes elektronenziehende Gruppen. Die Reaktion verläuft, wie bereits erwähnt, konzertiert über einen Übergangszustand, in dem die an der Reaktion beteiligten

Elektronen cyclisch delokalisiert sind hin zu den vier möglichen Produkten **13**, **14**, **15** und **16**, bei denen es sich um trans-Verbindungen handelt, da auch das eingesetzte Alken **12** eine trans-Anordnung aufweist. Der suprafaciale Verlauf der Diels-Alder-Reaktion untersagt die Bildung eines cis-Produktes streng. Die vier unterschiedlichen Produkte resultieren aus der Asymmetrie beider Edukte **11** und **12**.

3 Aufgabenstellung

Es sollte in dieser Stufe mittels zweier verschiedener Ansätze die Diels-Alder-Reaktion des cyclischen Diens **11** mit dem unsymmetrischen En **12** rechnerisch erfasst werden. Mit Hilfe geeigneter Programme sollten auf semiempirischem Niveau (PM3) die Bildungsenthalpie, auf dichtefunktionalem Niveau (B3LYP/6-31G*) die absolute Energie, die Nullpunktsenergie sowie die Gibbssche freie Energie ermittelt werden, und zwar für die Edukte, alle möglichen Produkte und die entsprechenden Übergangszustände. Überdies waren auf dem letztgenannten Weg die Anzahl der imaginären Frequenzen sowie die niedrigste (negative) Frequenz gesucht. In beiden Fällen sollten die energetischen Daten in einem Profil veranschaulicht werden.

4 Berechnung

4.1 Allgemeines

Auf semiempirischem Niveau wurde das Programm HyperChem Professional^[3] verwendet. Nachdem die Strukturen gezeichnet worden waren, wurden sie geometrisch optimiert und mittels kleiner Veränderungen von Bindungswinkeln u.Ä. so lange geringfügig variiert, bis die Berechnung des Schwingungsspektrums als kleinste Frequenz einen positiven Wert (für Edukte und Produkte) bzw. negativen Wert (für Übergangszustände) ergab. Erbrachte weitere geometrische Optimierung keine Verbesserung dieses Wertes, konnte die Bildungsenthalpie, die das Programm angab, notiert werden.

Ebenfalls mit Hilfe von HyperChem wurden die Übergangszustände gezeichnet, wobei das Unterprogramm MovieMaker verwendet wurde. Auch diese wurden nach dem oben beschriebenen Vorgehen bis zur endgültigen Optimierung behandelt.



~~Auf dichtefunktionalem Niveau kam das Programm Gaussian^[4] hinzu. In HyperChem wurden die Input-Dateien der Strukturen aller Verbindungen geschrieben, woraufhin Gaussian die Strukturen sehr viel intensiver optimierte und berechnete.~~

4.2 Semiempirisches Niveau (PM3)

Man erhielt bei dieser Optimierung die folgenden Werte für alle an der Reaktion beteiligten Substanzen:

Substanz	ΔH_f [kcal/mol]	ν_{\min}
Edukt 11	21,58	68,98
Edukt 12	-24,6354	71,01
Summe		
Edukte	-3,0554	
Produkt 13	-23,359	43,91
ÜZ 13	30,6846	-833,95
Produkt 14	-23,0375	46,25
ÜZ 14	31,7436	-835
Produkt 15	-23,1538	51,31
ÜZ 15	31,8825	-823,58
Produkt 16	-23,2665	32,38
ÜZ 16	31,4907	-842,5

Tab.1: Aufgeführt sind die Bildungsenthalpien der Edukte (sowie deren Summe) und des Weiteren der Produkte und ihrer zugehörigen Übergangszustände. Überdies sind die minimalen Frequenzen aller Substanzen aufgelistet. Alle Werte wurden auf semiempirischem Niveau ermittelt.

Damit konnten die folgenden Werte für die Aktivierungsenergie und die Reaktionsenthalpie der gebildeten Produkte ermittelt werden:

Substanz	E_A [kcal/mol]	$\Delta_R H$ [kcal/mol]
Produkt 13	33,74	-20,3036
Produkt 14	34,799	-19,9821
Produkt 15	34,9379	-20,0984
Produkt 16	34,5461	-20,2111

Tab.2: Dargestellt sind die Aktivierungsenergien und die Reaktionsenthalpien der bei der Diels-Alder-Reaktion gebildeten Produkte, berechnet auf semiempirischem Niveau.

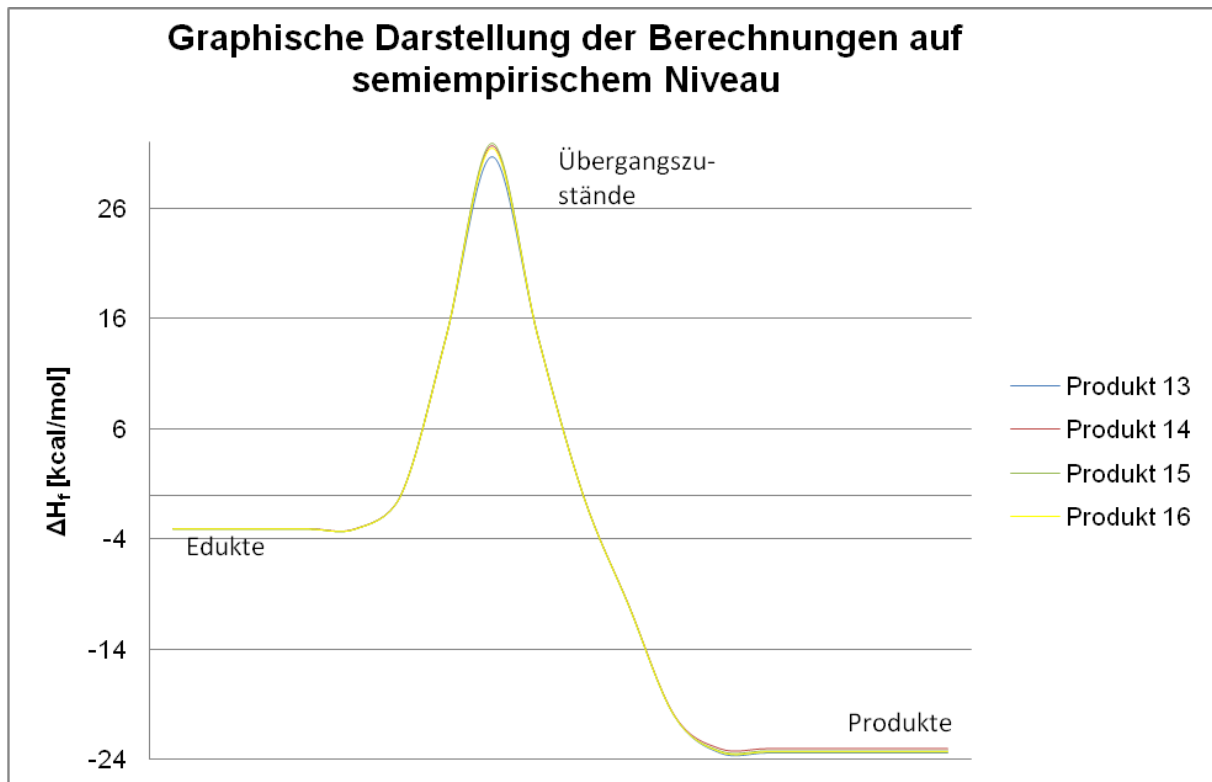


Abb.6: Gezeigt ist das Energieprofil der Bildung der vier verschiedenen trans-Produkte, berechnet auf semiempirischem Niveau.

4.3 Dichtefunktionales Niveau (B3LYP/6-31G*)

Man erhielt bei dieser Optimierung die folgenden Werte für alle an der Reaktion beteiligten Substanzen:

Substanz	HF [kcal/mol]	E ₀ [kcal/mol]	G [kcal/mol]	Nimag	V _{min}
Edukt 11	146474,2401	-146398,381	-146416,45	0	158,3718
Edukt 12	408827,5927	-408794,454	-408812,65	0	135,379
Summe	-	-	-	-	-
Edukte	555301,8328	-555192,834	-555229,1	-	-
Produkt 13	-555321,061	-555207,343	-555229,89	0	77,1148
ÜZ 13	555282,4859	-555171,986	-555195,56	1	-460,0993
Produkt 14	555319,9332	-555206,243	-555229,09	0	47,6578
ÜZ 14	555281,8747	555171,3237	-555194,98	1	-451,6991
Produkt 15	-555321,949	-555208,067	-555230,53	0	72,3608
ÜZ 15	555284,9495	-555174,198	-555197,39	1	-421,7889
Produkt 16	555321,5966	-555207,872	-555230,32	0	81,8286
ÜZ 16	555282,0719	-555171,419	-555194,75	1	-466,211

Tab.3: Dargestellt sind die errechneten absoluten Energien, Nullpunktsenergien, Gibbs-Energien, die Zahl der imaginären Frequenzen und die niedrigste Frequenz für alle an der Reaktion beteiligten Substanzen sowie die auftretenden Übergangszustände, berechnet auf dichtefunktionalem Niveau.

Damit konnten die folgenden Werte für die Aktivierungsenergie und die Reaktionsenthalpie der gebildeten Produkte ermittelt werden:

Substanz	E _A [kcal/mol]	Δ _R H [kcal/mol]
Produkt 13	19,3468709	-19,22820885
Produkt 14	19,9580651	-18,10038603
Produkt 15	16,8833314	-20,11619754
Produkt 16	19,7609017	-19,76378821

Tab.4: Aufgelistet sind die Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien der vier trans-Produkte, berechnet auf dichtefunktionalem Niveau.

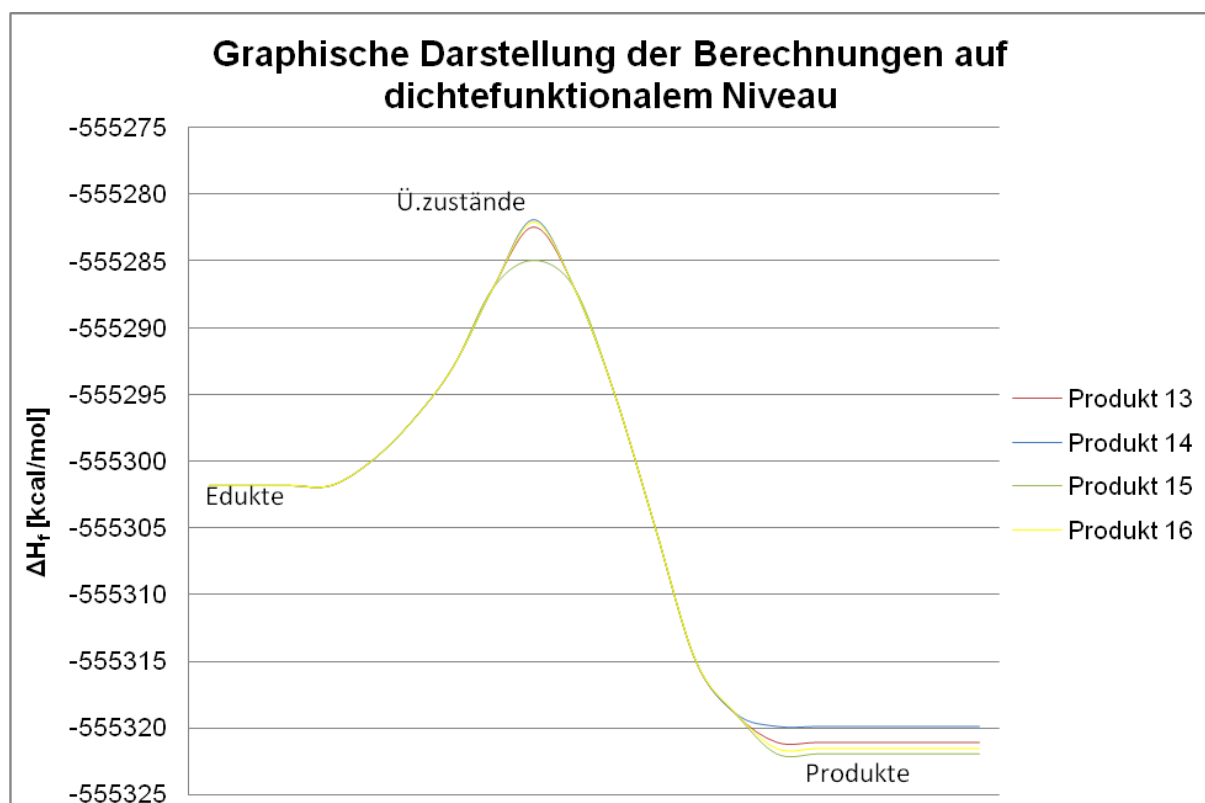


Abb.7: Gezeigt ist das Energieprofil der Bildung der vier verschiedenen trans-Produkte, berechnet auf dichtefunktionalem Niveau.

5 Fazit

Beide Wege, sowohl die Berechnung auf semiempirischem als auch die Berechnung auf dichtefunktionalem Niveau, ergaben einen exothermen Verlauf der Reaktion für alle vier Produkte, womit man von einer qualitativen Ähnlichkeit sprechen kann. Auch quantitativ sind beide Ansätze vergleichbar, insbesondere die ermittelten Reaktionsenthalpien ähneln sich stark und die Werte der Aktivierungsenergien sind in der gleichen Größenordnung.


Grundsätzlich kann also die Berechnung auf semiempirischem Niveau durchaus Sinn machen, da sie zeitsparend ist, aber dennoch ein recht genaues Resultat erbringt.

In einem wichtigen Punkt unterscheiden sich allerdings beide Rechnungen: Während nach der PM3-Kalkulation Produkt **13** die energetisch niedrigste Zielverbindung mit der geringsten Aktivierungsenergie und damit das kinetisch und thermodynamisch bevorzugte Produkt darstellt, ist dies laut B3LYP-Daten Produkt **15**. Betrachtet man beide Moleküle, so erscheint das Ergebnis der dichtefunktionalen Berechnung

durchaus sinnvoll: Während bei Produkt **13** die recht große und sperrige Aldehydgruppe nah am Molekül bleibt, da sie in axialer Stellung vorliegt, weist sie in Produkt **15** vom Molekül weg. Diese sterische Hinderung wird also erst bei der aufwendigeren Berechnung konstatiert, womit durchaus gerechtfertigt ist, diese zusätzliche Bearbeitungszeit in Kauf zu nehmen, da hier die Daten schlicht verlässlicher sind.

6 Literatur

[1] <http://www.organische-chemie.ch>

[2] <http://www.chemgapedia.de> 

[3] Hyperchem Professional 7.52, Hypercube, Inc., Gainesville, Florida, USA.

[4] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.