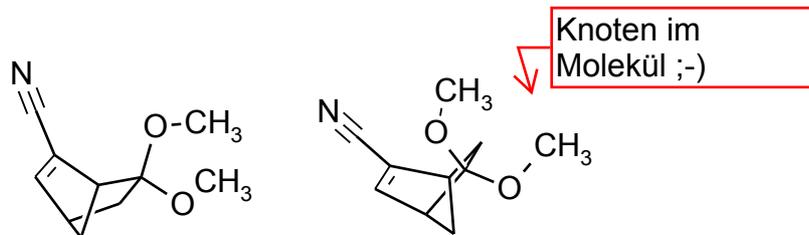


OC-F-Assistent (Datum, Unterschrift): _____

Rechenstufe einer Diels-Alder-Reaktion



Protokoll zum organisch-chemischen Praktikum für Fortgeschrittene I

unter Anleitung von

**Dr. Thorsten Winkler,
Dr. Felix Köhler**

AK Herges

bearbeitet und vorgelegt von

Joss Wiese



1 Einleitung und wissenschaftlicher Hintergrund

Die Diels-Alder-Reaktion stellt eine [4+2]-Cycloaddition dar, welche zwischen einem Dien und einem Dienophil vonstatten geht, wobei im klassischen Fall ersteres elektronenreich und letzteres elektronenarm vorliegt.

Der Ringschluss erfolgt über einen perizyklischen Übergangszustand und, bei genügend geringem Einfluss der Substituenten, konzertiert und somit stereospezifisch.

Dieser synthetisch äußerst wertvollen und im Allgemeinen bei milden Temperaturen durchführbaren Reaktion liegt die Neubildung zweier σ -Bindungen aus π -Bindungen der Edukte sowie die Verschiebung einer π -Bindung innerhalb des Diens zugrunde.

So überlappt das LUMO des Dienophils mit dem HOMO des Diens oder, im Falle von gegensätzlichen Elektronendichteverhältnissen, genau umgekehrt (inverser Elektronenbedarf).

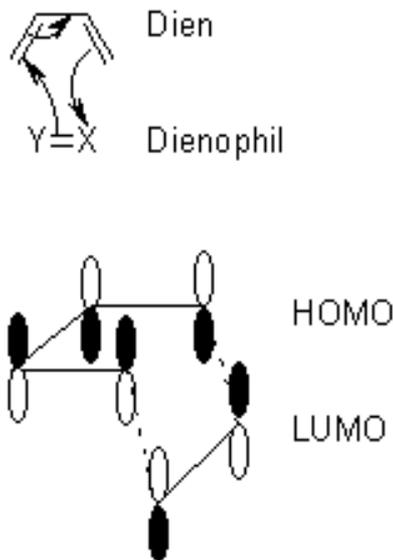


Abb. 1. Entstehung der neuen σ -Bindungen durch Überlappen von HOMO und LUMO

Je nach Substituenten, welche an die beteiligten sp_2 -hybridisierten C-Atome von Dien und Dienophil gebunden sind, kann die Eigenschaft der Stereospezifität verloren gehen, sodass die Cycloaddition nicht konzertiert sondern in zwei Schritten über radikalische oder ionische Intermediate verläuft.

2 Reaktion

Im Folgenden wird die Reaktion von Cyanocyclopenta-(1,2)-dien (**1**) und 1,1-Dimethoxyethylen (**2**) zu den Produkten **3** und **4** betrachtet, wobei Strukturen und Energien aller vier Verbindungen berechnet wurden.

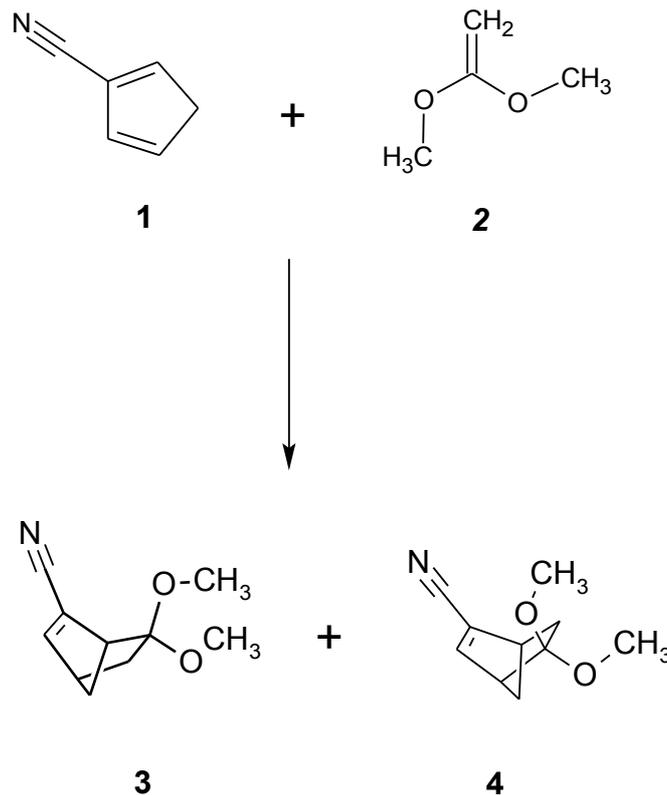


Abb. 2. Thermische Umsetzung von Dien und Dienophil zu zwei verschiedenen Produkten

Tatsächlich entstehen bei der Reaktion vier planar chirale Verbindungen, die zwei Enantiomerenpaare darstellen.

Aufgrund der identischen physikalischen Eigenschaften zweier Enantiomere wurden die Berechnungen nur für je ein Produkt pro Enantiomerenpaar durchgeführt.

3 Aufgabenstellung

Es waren Berechnungen auf semiempirischem (PM3) und dichtefunktionalem (B3LYP/6-31G*) Niveau auszuführen, um die physikalischen Parameter Standardbildungsenthalpie (H), absolute Energie (H_f), Nullpunktsenergie (E_0), Gibbs-Energie (G) sowie die Anzahl der imaginären Frequenzen (N_{imag}) und die niedrigste ~~negative~~ Frequenz (freq_{low}) zu ermitteln.

Außerdem sollten Aussagen gemacht werden über thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Produktbildung.

4 Experimenteller Teil

4.1 Resultate der semiempirischen Rechnung

relative Werte
angeben in
neuer Spalte

| Verbindung | H / kcal · mol ⁻¹ |
|--------------------|------------------------------|
| Edukt 1 | 65.9578 |
| Edukt 2 | -55.6523 |
| Produkt 3 | -18.2630 |
| Produkt 4 | -17.7004 |
| Übergangszustand 3 | 39.2700 |
| Übergangszustand 4 | 39.8238 |

4.2 Resultate der dichtefunktionalen Rechnung

| Verbindung | H_f / a.u. | E_0 / a.u. | G / a.u. | N_{imag} | freq_{low} |
|------------|--------------|--------------|-------------|-------------------|----------------------------|
| Edukt 1 | -286.3467727 | -286.255074 | -286.284606 | 0 | 161.1840 |
| Edukt 2 | -307.6164966 | -307.498680 | -307.527898 | 2 | -182.2879 |
| Produkt 3 | -594.011132 | -593.793584 | -593.831356 | 0 | 64.7287 |
| Produkt 4 | -594.0102292 | -593.792659 | -593.836233 | 0 | 68.6419 |
| ÜZ 3 | -593.938787 | -593.726961 | -593.766441 | 1 | -554.3951 |
| ÜZ 4 | -593.946702 | -593.734334 | -593.775455 | 1 | -360.1037 |

relative Energien:

mit $\Delta X = X - \sum X(\text{Edukte})$;

627.5095 · a.u. = kcal/mol

| Verbindung | $\Delta H_f / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta E_0 / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta G / \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|------------|--|--|--|
| Produkt 3 | -30.0343 | -24.9937 | -11.8298 |
| Produkt 4 | -29.4678 | -27.1128 | -14.8922 |
| ÜZ 3 | 15.3629 | 16.8129 | 28.9050 |
| ÜZ 4 | 10.3961 | 12.1862 | 23.2486 |

4.3 Graphische Darstellung der relativen Nullpunktenergien

Unter der Annahme, dass sich der Übergangszustand in der Mitte zwischen Edukten und Produkt auf der Reaktionskoordinate befindet folgt für die Auftragungen der relativen E_0 -Werte gegen den Reaktionsfortschritt q :

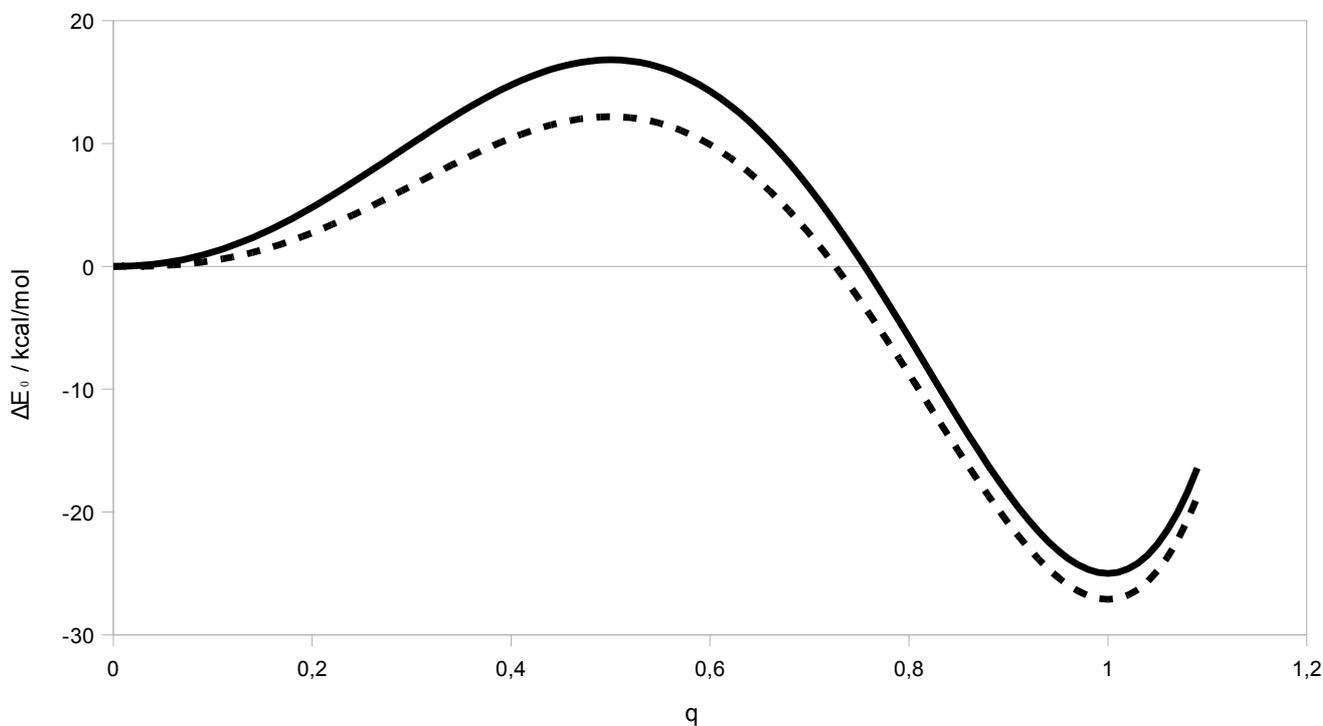


Abb. 3. Darstellung relativen Nullpunktenergien für die Reaktion zum Produkt 3 (durchgezogen) und zum Produkt 4 (gestrichelt)

5 Fazit

An den Graphen ist zu erkennen, dass Produkt **4** sowohl kinetisch als auch thermodynamisch günstiger gebildet wird, da dessen Energiebarriere des Übergangszustandes und die Nullpunktsenergie des Produkts selbst niedriger sind als für Produkt **3**.

Folglich erhält man bei dieser Reaktion stets einen Überschuss an Produkt **3**, es wird bei thermodynamischer und kinetischer Kontrolle bevorzugt.

6 Literaturangaben

[1] Mechanismus (z.B. aus Lüning)

[2] Hyperchem 7.52, Hypercube Inc., ...

[3] Gaussian 03.D02, (siehe Gaussian Logfile)