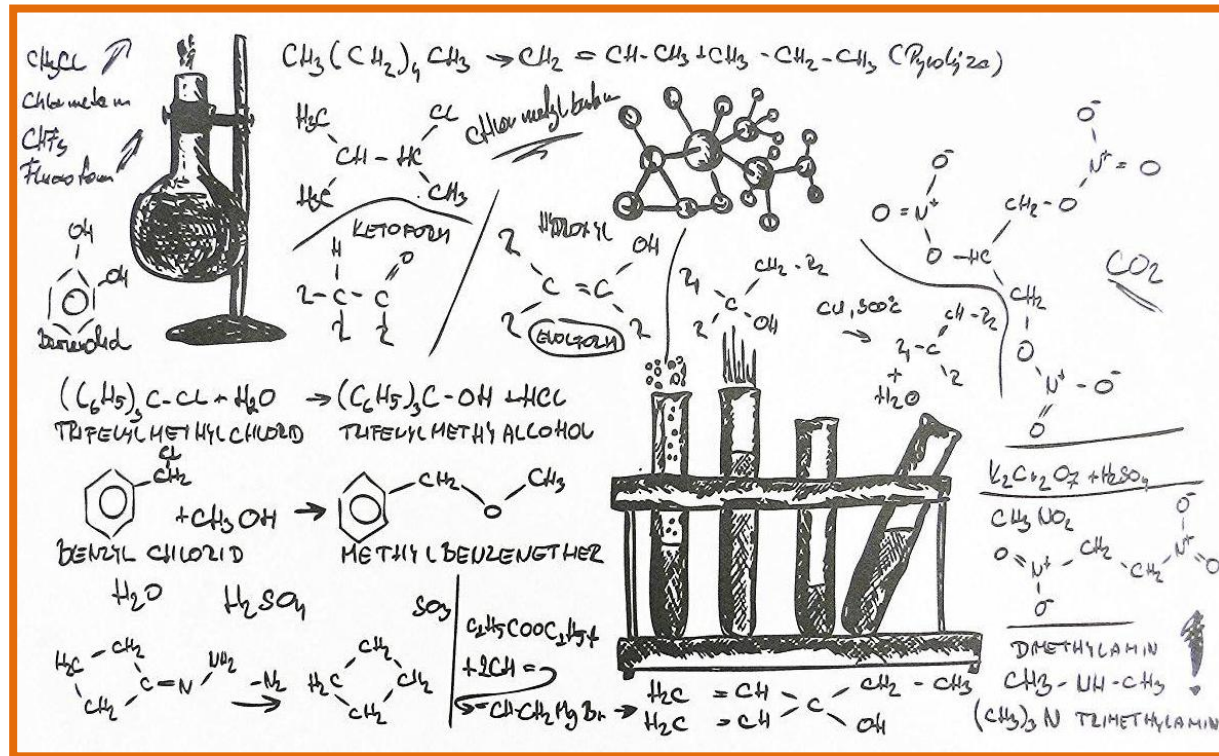


Εργαστήριο Οργανικής Χημείας II

Εαρινό εξάμηνο 2023-2024



Εργαστηριακή Άσκηση 7

Diels-Alder αντίδραση ανθρακενίου με μηλεινικό ανυδρίτη

Δομή της παρουσίασης

1. Πειραματική διαδικασία
 - α. Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης
 - β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης
2. Γενικά για την Diels-Alder
3. Στεreoχημεία
4. Προβλήματα

1. Πειραματική διαδικασία

1. Σε σφαιρική των 25 ml, τοποθετείται μαγνητάκι (προσοχή δεν ξεπλένουμε νε νερό!!) και στην συνέχεια προστίθενται:

0,30 gr Μηλινικό ανυδρίτη

0,50 gr Ανθρακένιο

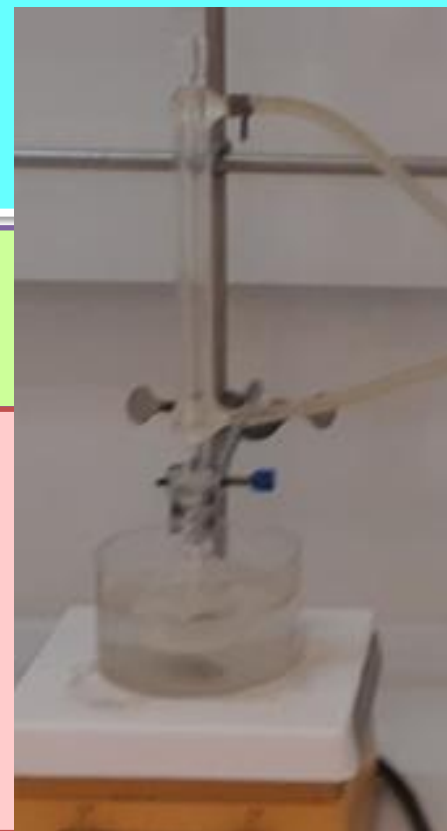
Σημ: Ο Μηλινικός ανυδρίτης υδρολύεται εύκολα

2. Στην συνέχεια μετρώνται με ογκομετρικό κύλινδρο των 10ml **8 ml ξυλόλιο** και προστίθενται στην σφαιρική

3. Η σφαιρική σκουπίζεται ώστε να είναι στεγνή εξωτερικά και τοποθετείται σε ελαιόλουτρο.

Προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας. Θέρμανση στο 4, κανονική ανάδευση. Το μίγμα της αντίδρασης μένει για 1,5 ώρα σε βρασμό

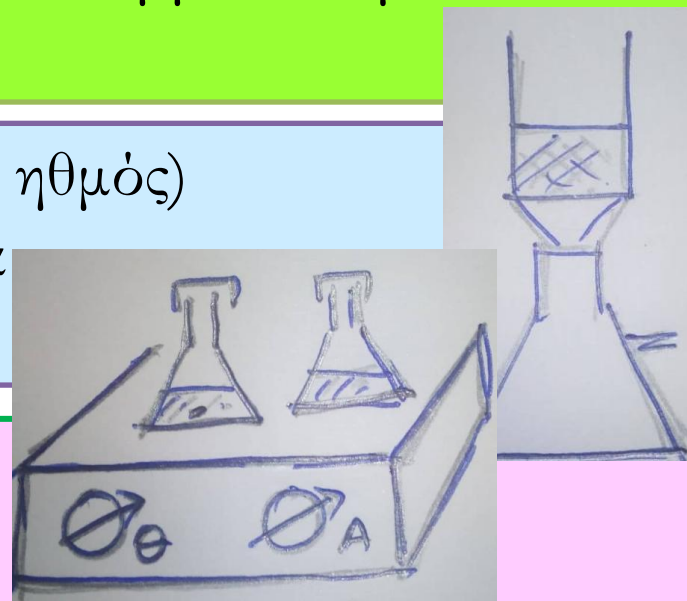
4. Με το πέρας της αντίδρασης οι απαγωγοί γυρνάνε στο 2. Σηκώνεται η σφαιρική, αφήνεται 1 min να στραγγίσει και στην συνέχεια σκουπίζεται με χαρτί.



1. Πειραματική διαδικασία:

5. Κατόπιν το περιεχόμενο μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης και ψύχεται σταδιακά: α) πετσέτα, β) υδατόλουτρο. Στην συνέχεια –και αφού έχει κρυώσει η σφαιρική- γίνεται έκπλυση με 5 ml πετρελαικού αιθέρα τα οποία μεταφέρονται στο επίσης ποτήρι. Η έκπλυση επαναλαμβάνεται με άλλα 5 ml. Κατόπιν η ψύξη συνεχίζεται γ) παγόλουτρο

6. Διήθηση υπό κενό (αφού πρώτα καθαρισθεί ο ηθμός)
Γίνονται 2 εκπλύσεις με κρύο πετρελαικό αιθέρα
5 min στο κενό για ξήρανση



7. Ανακρουστάλλωση:

Χρησιμοποιούνται 2 50άρες κωνικές φιάλες.

Στην πρώτη προστίθεται το στερεό μαζί με μαγνητάκι και 10 ml διαλύτη ξυλόλιο (τα 10 ml θα τοποθετηθούν πρώτα στην σφαιρική, μετά στο ποτήρι και μετά στην κωνική)

Στην δεύτερη (ρεζέρβα) 10 ml διαλύτη ως ρεζέρβα

1. Πειραματική διαδικασία:

7. (συνέχεια). Η ανακρουστικότητα πρέπει να γίνει γρήγορα με προσθήκη ζεστού διαλύτη από την ρεζέρβα εφόσον απαιτείται και με προσοχή να μην πέσει διαλύτης στην θερμαντική πλάκα

ΨΥΞΗ: α) βρεγμένο χαρτί, β) υδατόλουτρο, γ) παγόλουτρο (15°)

ΔΙΗΘΗΣΗ ξανά υπό κενό

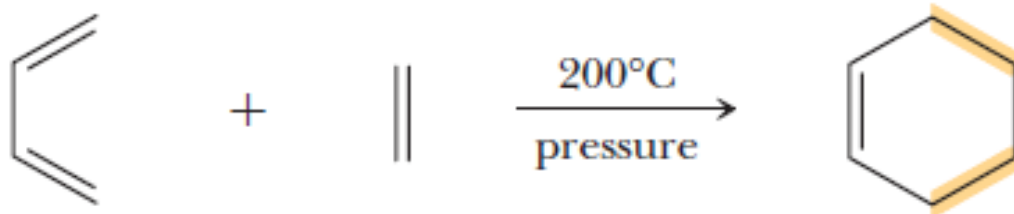
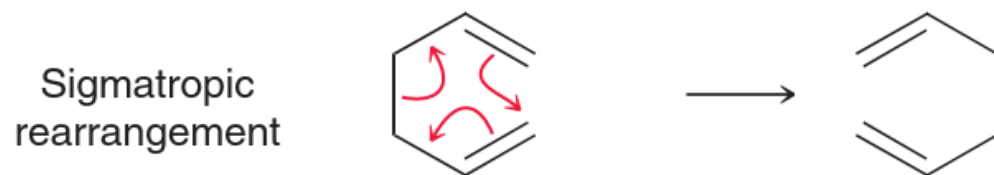
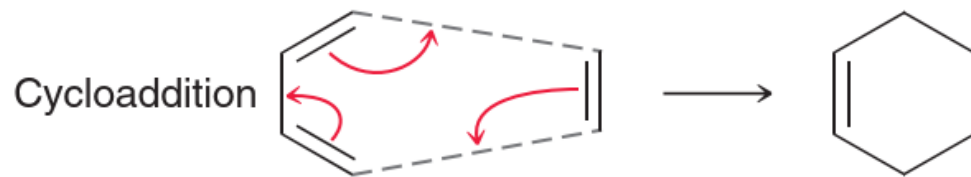
Ειπλύσεις με πετρελαικό αιθέρα καλά ώστε να απομακρυνθεί το ξυλόλιο. Υπό κενό για 5 min για ξήρανση

ΞΗΡΑΝΣΗ φούρνος έως σταθερό βάρος (<0,05 gr)

ΠΑΡΑΔΟΣΗ σε φάκελο (Ημερομηνία/ομάδα-υποομάδα/χημική ουσία)



2. Γενικά για την Diels-Alder



1,3-Butadiene

Ethylene

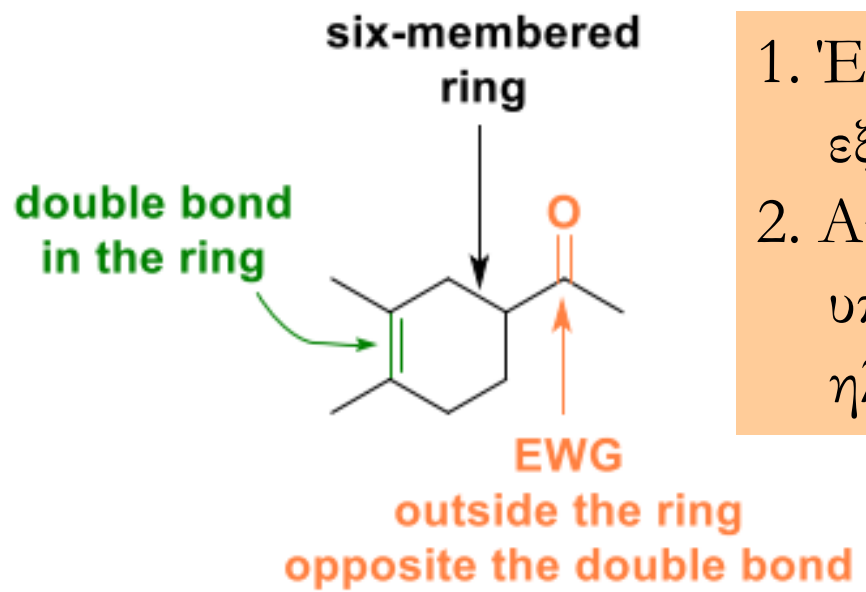
Cyclohexene

Η αντίδραση Diels-Alder είναι από τις πιο χρήσιμες συνθετικά αντιδράσεις, δίνοντας μεγάλη ποικιλία ενώσεων. Ανήκει στην κατηγορία των κυκλοπροσθηκών που αποτελούν μέρος της ευρύτερης κατηγορίας των περικυκλικών αντιδράσεων

Θερμοδυναμικά ευνοείται γιατί σπάνε 2 π δεσμοί και δημιουργούνται 2 σ με αποτέλεσμα να είναι εξώθερμη περίπου κατά 30kcal/mole (στα δικυκλικά προϊόντα είναι γύρω στα 20 λόγω της τάσης των δακτυλίων

2. Γενικά για την Diels-Alder

Όταν ένα προϊόν είναι αποτέλεσμα μιας αντίδρασης D-A φέρει 2 χαρακτηριστικά που μας επιτρέπει να αντιληφθούμε ότι είναι αυτή η αντίδραση

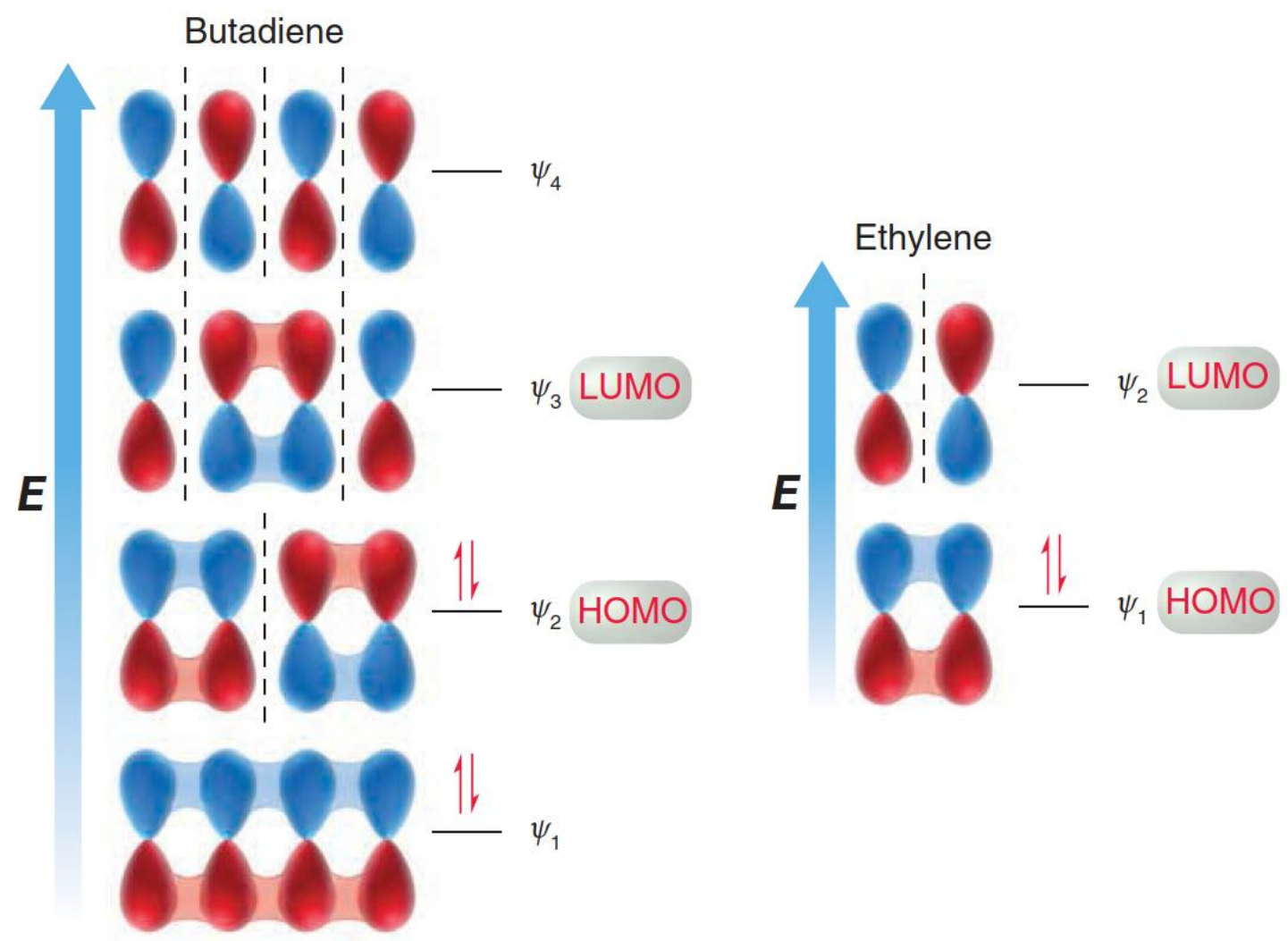


1. Ένας διπλός δεσμός μέσα σε κύκλο-εξενικό δακτύλιο
2. Απέναντι από τον διπλό δεσμό να υπάρχουν 2 άνθρακες με ηλεκτρονιοελκτικές ομάδες



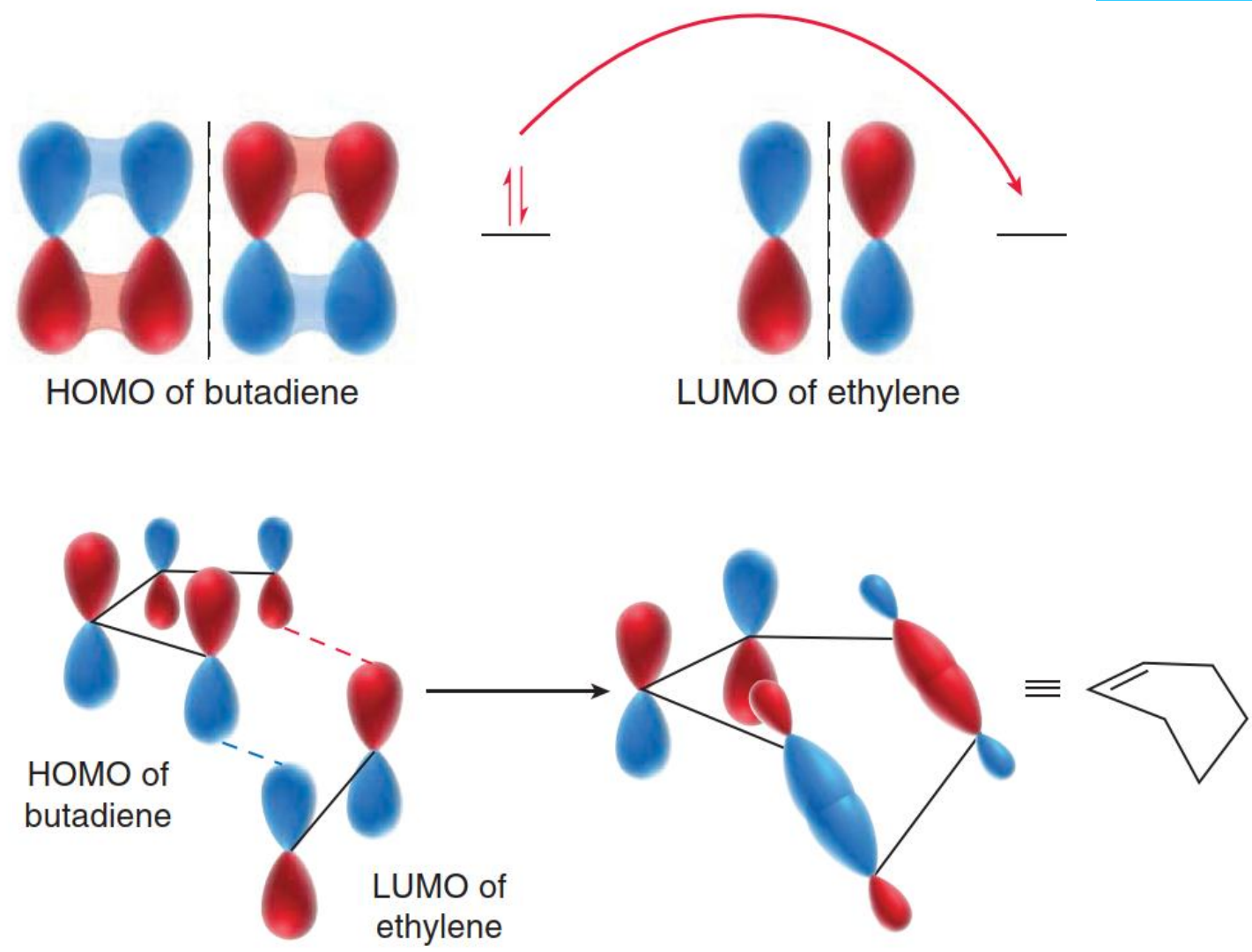
2. Γενικά για την Diels-Alder

Μηχανιστικά η αντίδραση αυτή αναλύεται με βάση την θεωρία των μοριακών τροχιακών



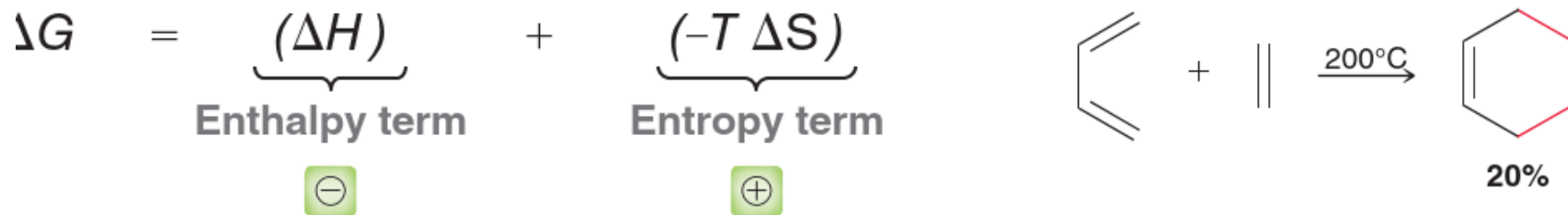
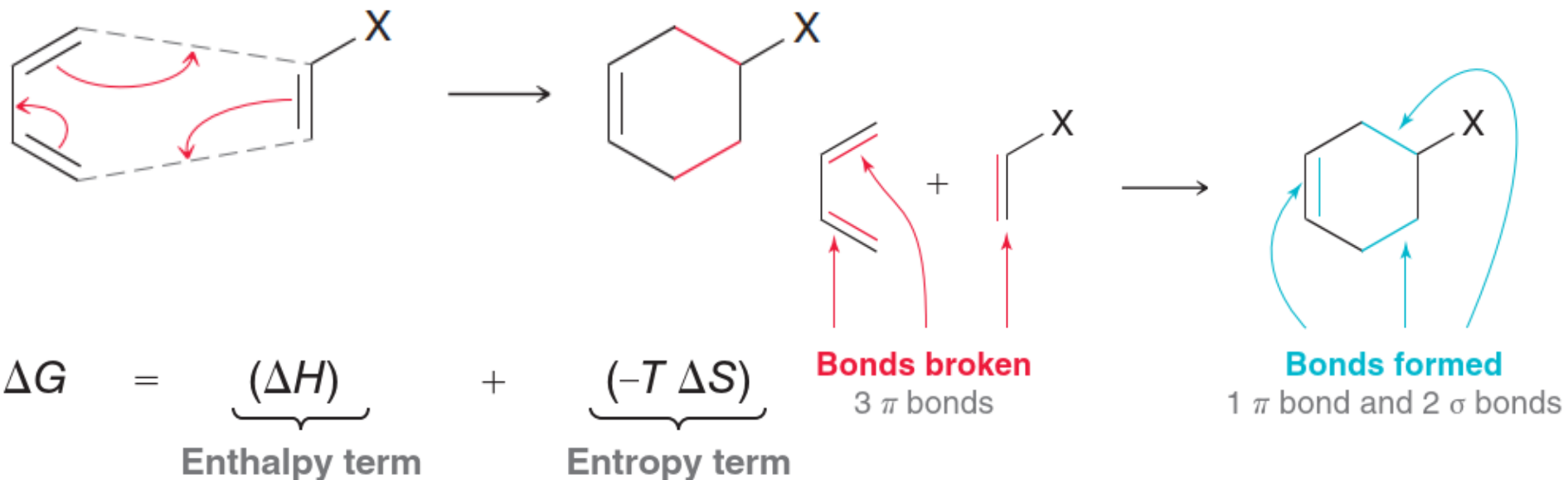
2. Γενικά για την Diels-Alder

Μηχανιστικά η αντίδραση αυτή αναλύεται με βάση την θεωρία των μοριακών τροχιακών



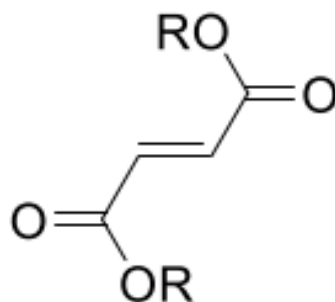
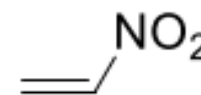
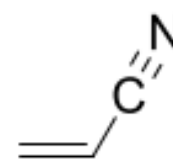
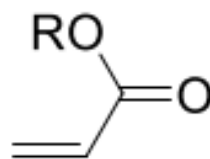
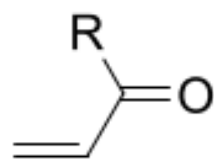
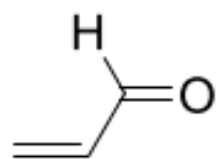
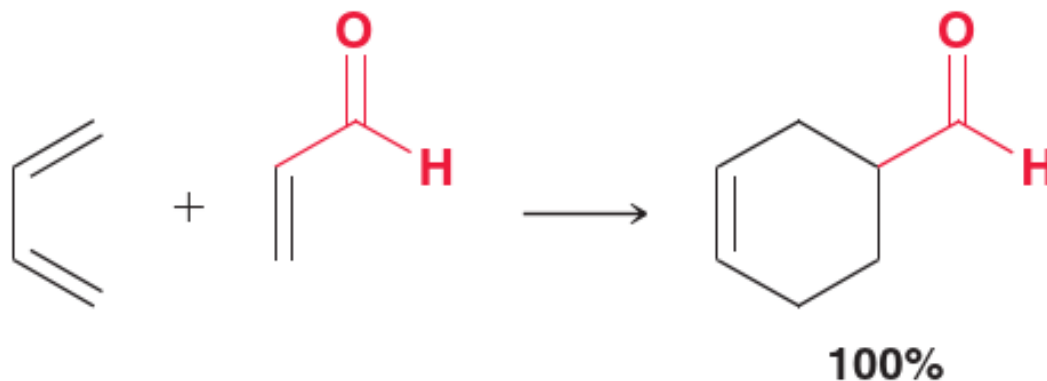
2. Γενικά για την Diels-Alder Ενεργειακές θεωρήσεις

Η αντίδραση Diels-Alder είναι μία [4+2]κυκλοπροσθήκη.

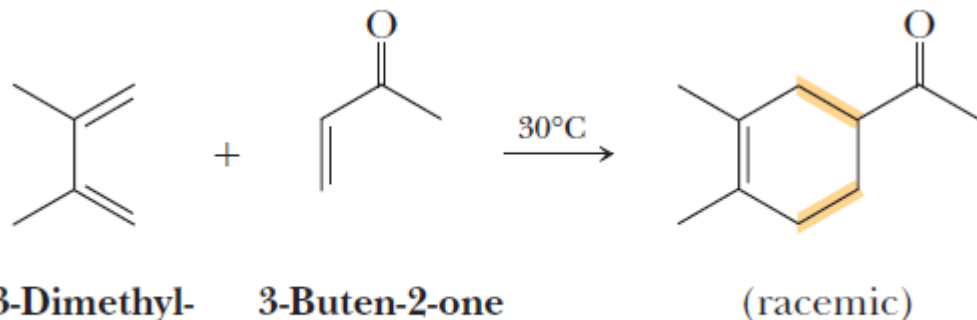


2. Γενικά για την Diels-Alder Ενεργειακές θεωρήσεις

Όταν το διενόφιλο φέρει υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια είναι πιο δραστικό και η αντίδραση γίνεται ευκολότερα



2. Γενικά για την Diels-Alder Ενεργειακές θεωρήσεις



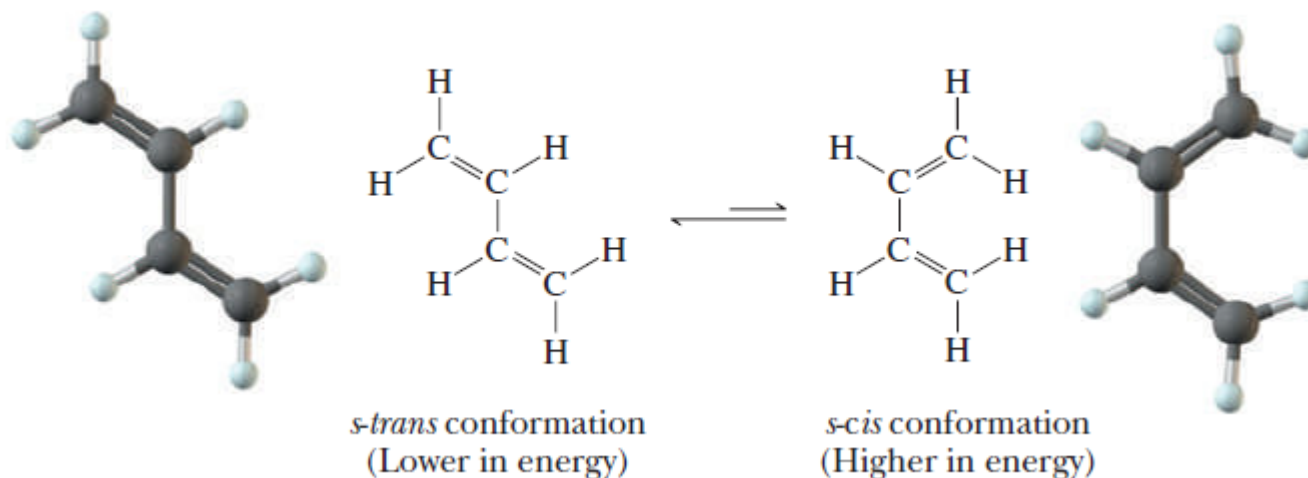
2,3-Dimethyl-
1,3-butadiene

3-Buten-2-one

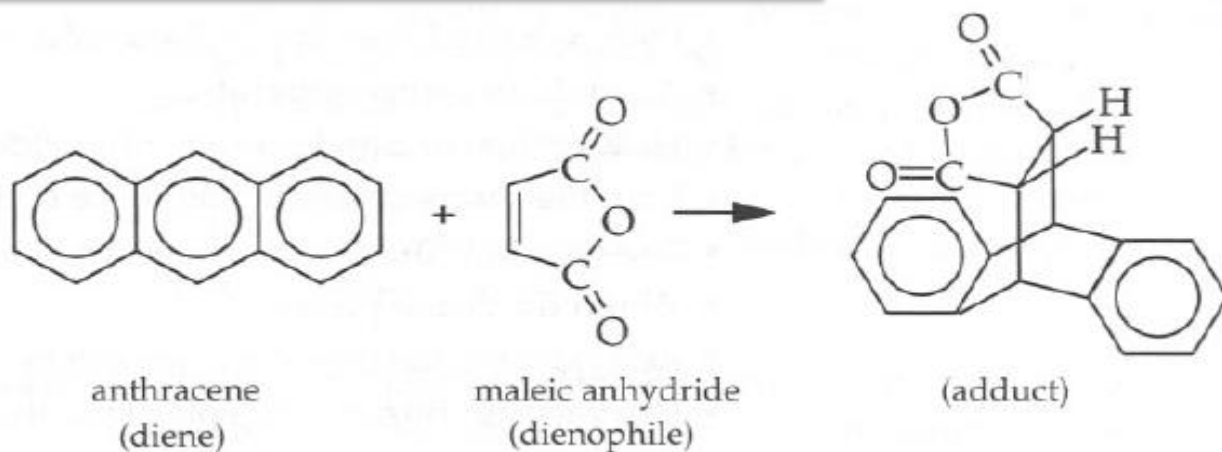
(racemic)

Παρουσία υποκαταστατών που προσφέρουν ηλεκτρόνια αυξάνουν την δραστηριότητα των διενίων

Το διένιο για να αντιδράσει πρέπει να έχει ή να μπορεί να αποκτήσει *s-cis* διαμόρφωση



3. Σχήμα αντίδρασης - μηχανισμός

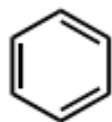


Ως διενόφιλο χρησιμοποιείται ο μηλαινικό ανυδρίτης.

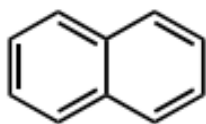
Είναι πολύ καλό διενόφιλο γιατί φέρει 2 ηλεκτρονιοελκτικές ομάδες

Διένιο είναι το ανθρακένιο το οποίο είναι μια αρωματική ένωση.

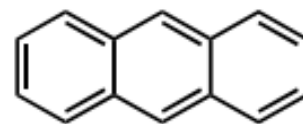
Όμως σε μια τυπική αντίδραση Diels-Alder, δεν συμμετέχουν αρωματικά συστήματα παρότι έχουν δομές διενίου και ενδεχόμενα να μπορούσαν πχ το βενζόλιο ή το ναφθαλένιο



benzene



naphthalene



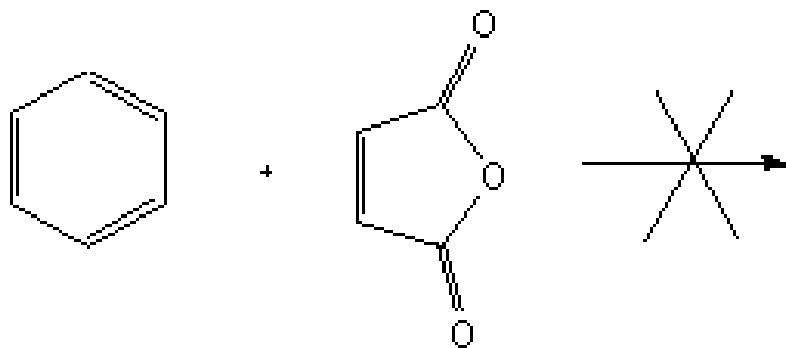
anthracene

3. Σχήμα αντίδρασης - μηχανισμός

Η έλλειψη δραστηριότητας του βενζολίου οφείλεται στην απώλεια της αρωματικότητας που κοστίζει 32 kcal/mol

Συνολικά $\Delta H = -20 \text{ kcal/mole} + 32 \text{ kcal/mole} = + 12 \text{ kcal/mole}$

ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ



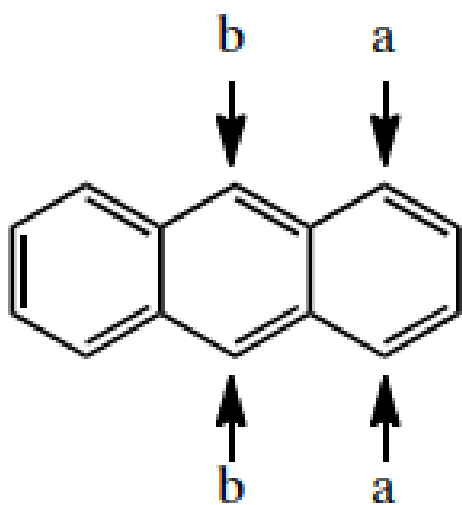
Αντίστοιχα το ναφθαλένιο που έχει σταθεροποίηση λόγω αρωματικότητας 53 kcal/mol δεν ευνοείται να δώσει την Diels-Alder γιατί πάλι η διαδικασία είναι ενδόθερμη

Συνολικά $\Delta H = -20 \text{ kcal/mole} + 53 \text{ kcal/mol} - 32 \text{ kcal/mole} = + 1 \text{ kcal/mole}$ Ελαφρώς ΕΝΔΟΘΕΡΜΗ

3. Σχήμα αντίδρασης - μηχανισμός

Αντίθετα το ανθρακένιο με 72 kcal/mole αρωματική σταθεροποίηση συμμετέχει στην αντίδραση και συγκεκριμένα στις θέσεις 9,10

Γιατί να συμβαίνει αυτό και γιατί στις θέσεις 9,10 και όχι 1,4;

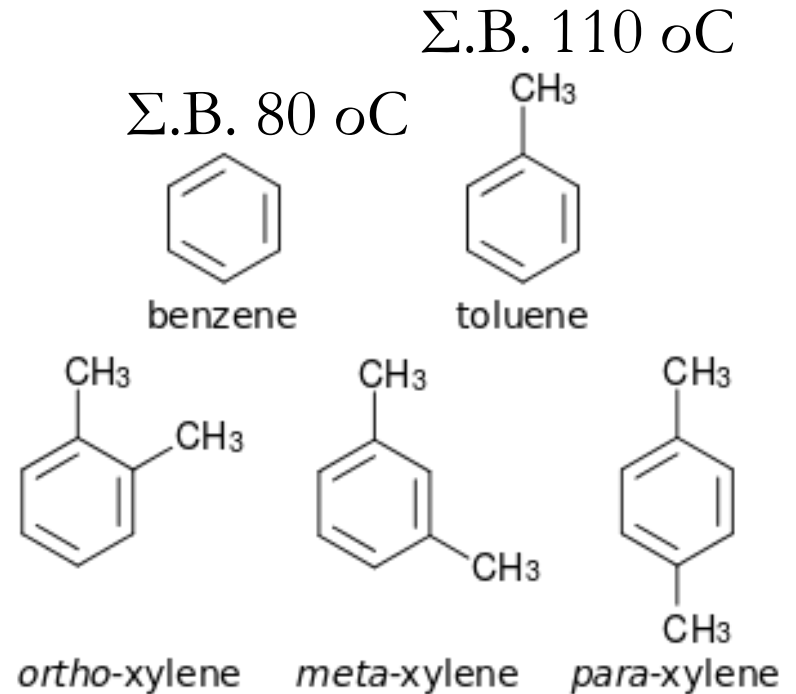


1. Στις θέσεις 1,4 στο προϊόν παραμένει ανέπαφος ένας ναφθαλενικός δακτύλιος, όμως η διαδικασία είναι ελάχιστα εξώθερμη: $\Delta H = -20 \text{ kcal/mole} + 72 \text{ kcal/mol} - 53 \text{ kcal/mole} = -1 \text{ kcal/mole}$
2. Στις θέσεις όμως 9,10 όπως φαίνεται και στο προϊόν μένουν ανέπαφοι 2 βενζολικοί δακτύλιοι με αριετὰ μεγαλύτερη σταθεροποίηση: $\Delta H = -20 \text{ kcal/mole} + 72 \text{ kcal/mol} - (2 \times 32) \text{ kcal/mole} = -12 \text{ kcal/mole}$

3. Σχήμα αντίδρασης - μηχανισμός

Ἡ αντίδραση γίνεται σε διαλύτη ξυλόλιο για τρεις λόγους:

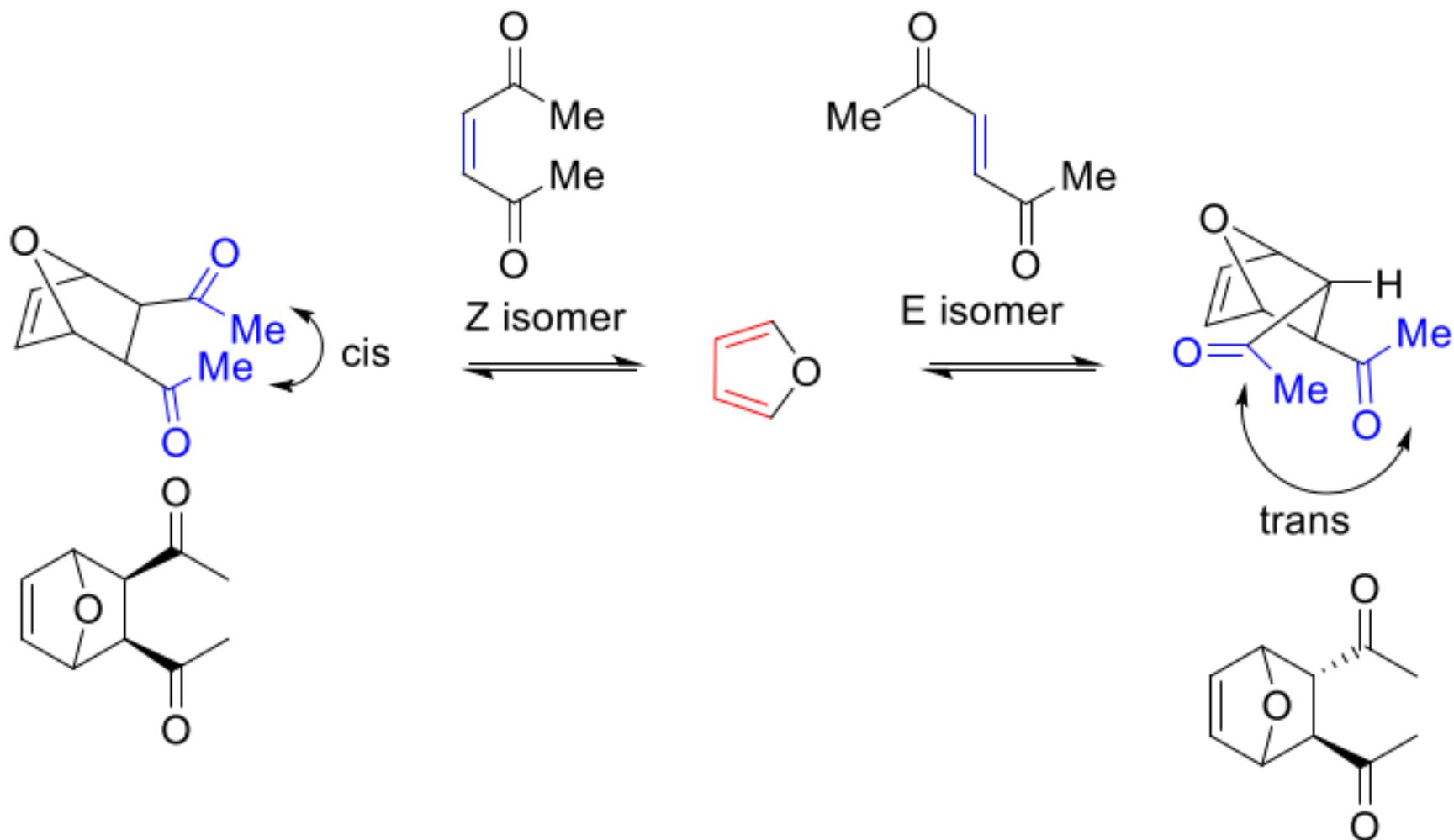
1. Το υψηλό σημείο βρασμού 140°C παρέχει την αναγκαία ενέργεια για να γίνει η αντίδραση
2. Κατά την διαδικασία της ψύξης δεν παγώνει
3. Τα αντιδρώντα διαλύονται καλύτερα σε αυτόν παρά το προϊόν με συνέπεια να πέφτει ως ίζημα.



Επίσης σημαντικό ρόλο παίζει η τοξικότητα που είναι μικρότερη σε σχέση με το βενζόλιο και το τολουόλιο

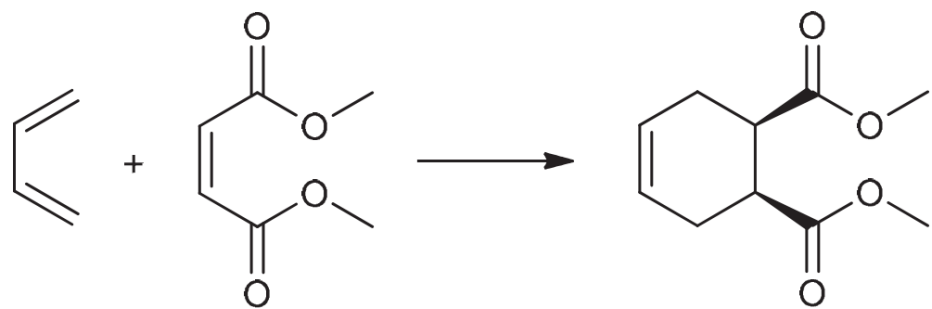
4. Diels Alder στερεοχημεία

Στερεοειδικότητα

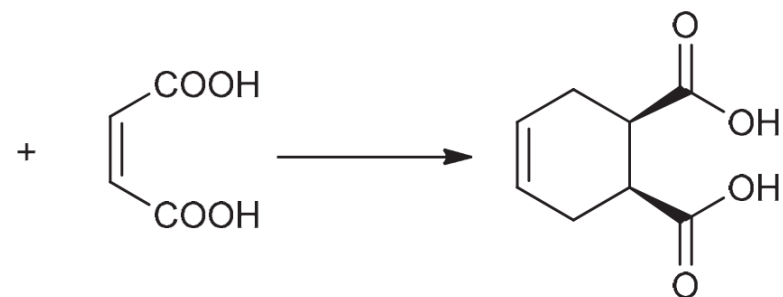


4. Diels Alder στερεοχημεία

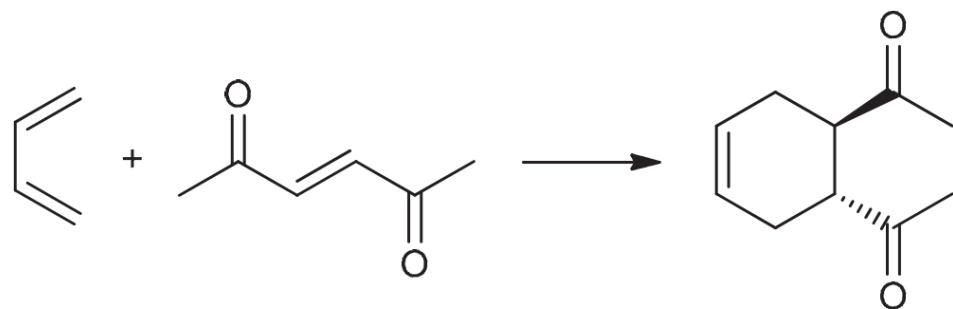
Στερεοειδικότητα



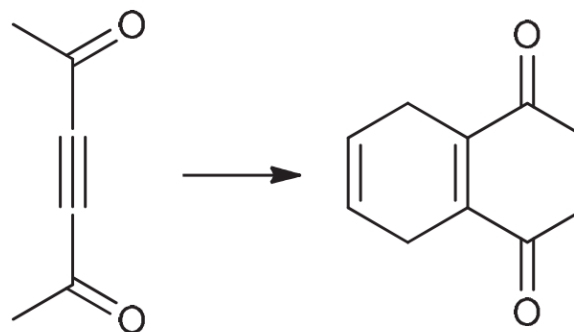
(meso)



(meso)

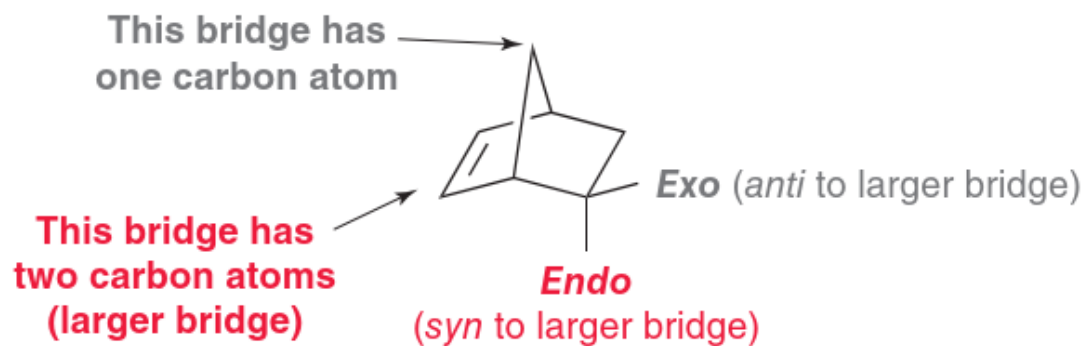
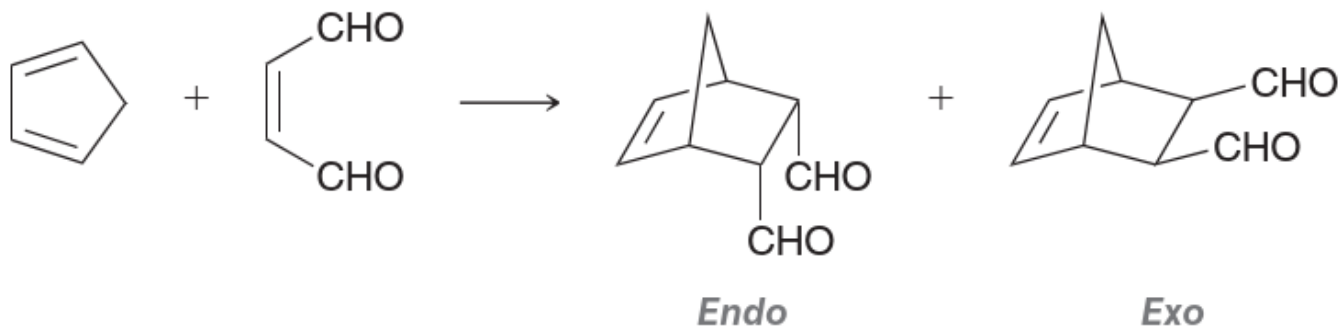


+ En



4. Diels Alder στερεοχημεία

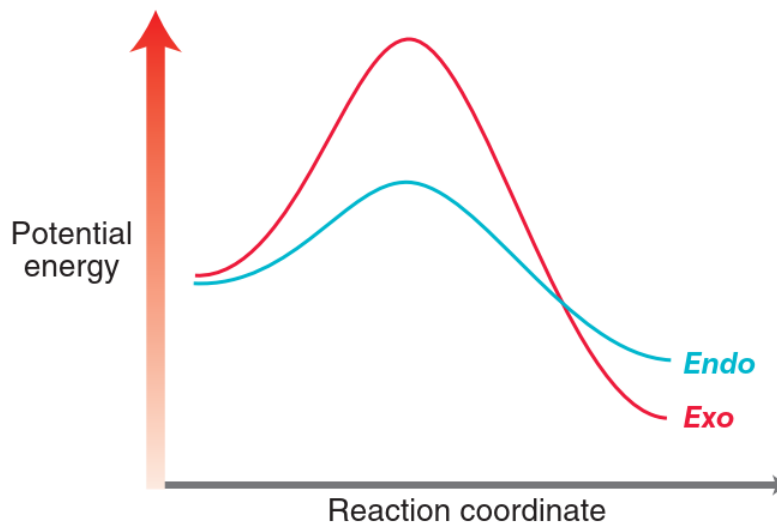
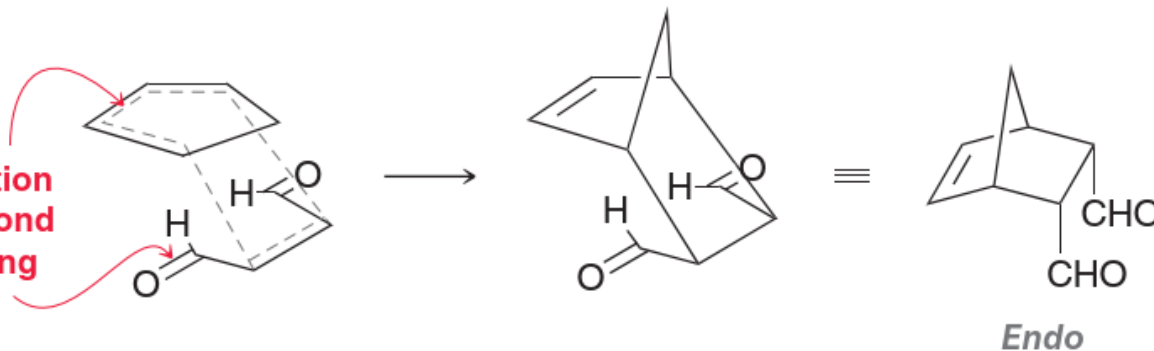
Endo – Exo προτίμηση



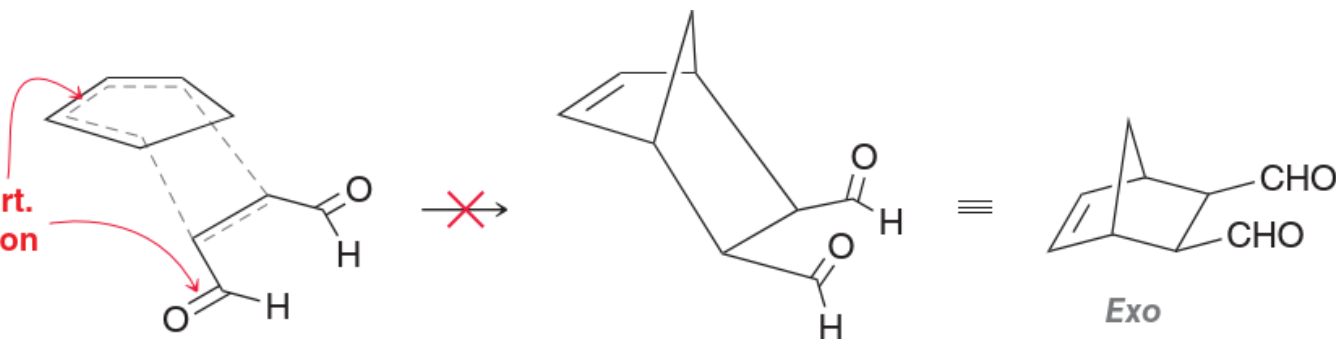
4. Diels Alder στερεοχημεία

Endo – Exo προτίμηση

There is a favorable interaction between the developing π bond and the electron-withdrawing substituents

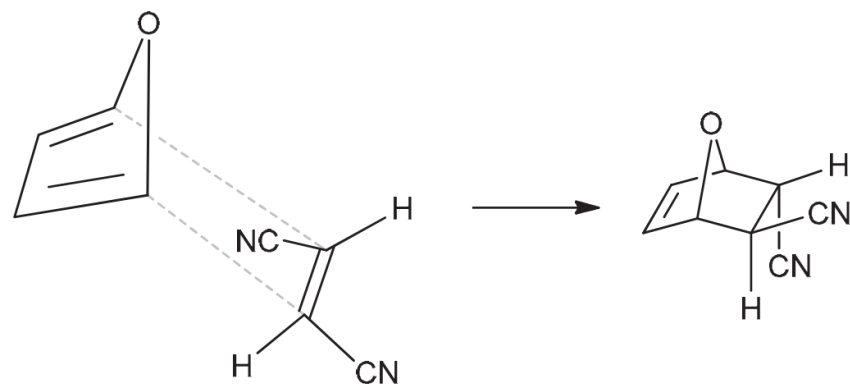
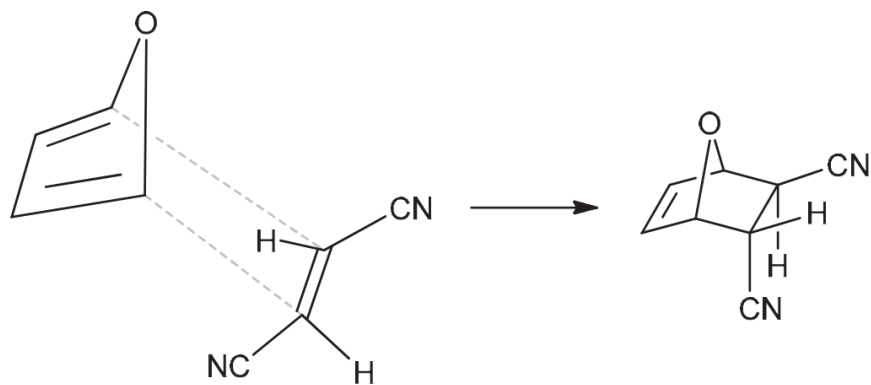
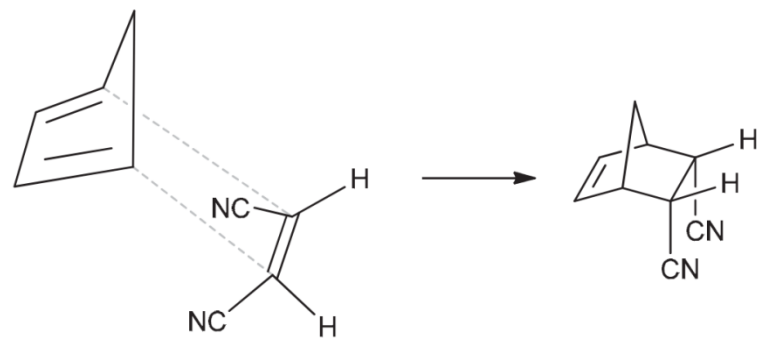
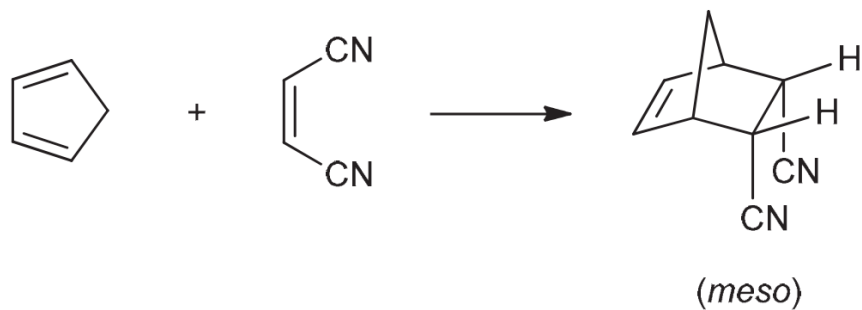


Too far apart. No interaction



4. Diels Alder στερεοχημεία

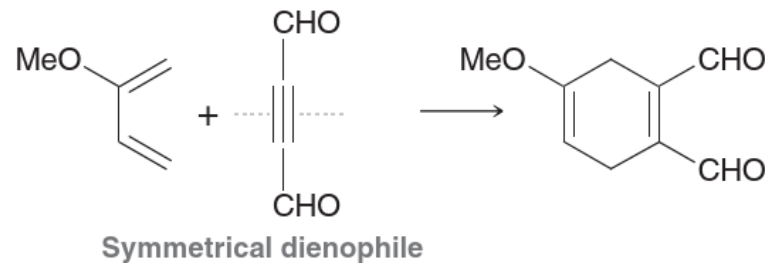
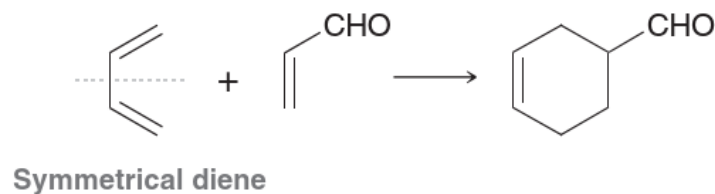
Endo – Exo προτίμηση



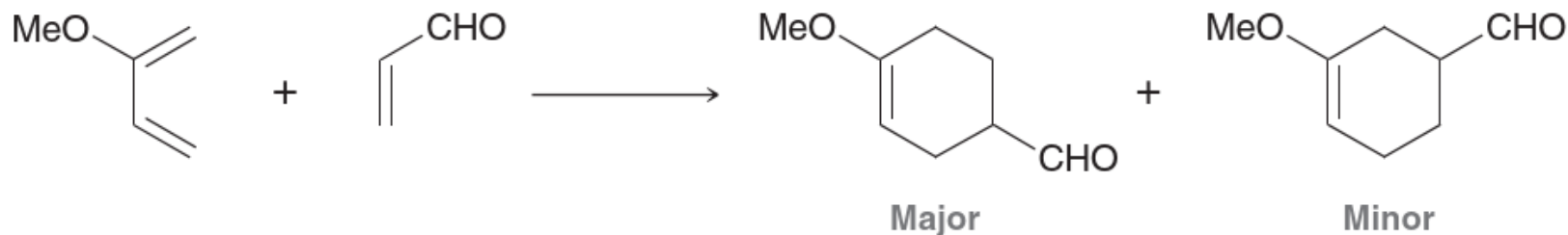
4. Diels Alder στερεοχημεία

Τοποειλεκτικότητα

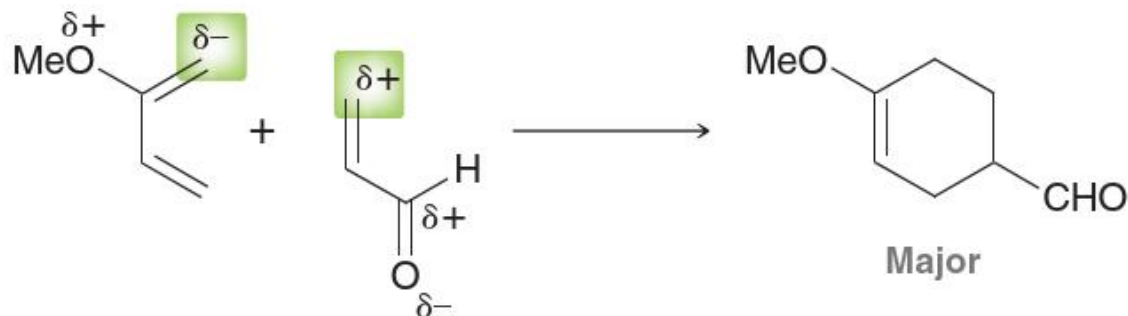
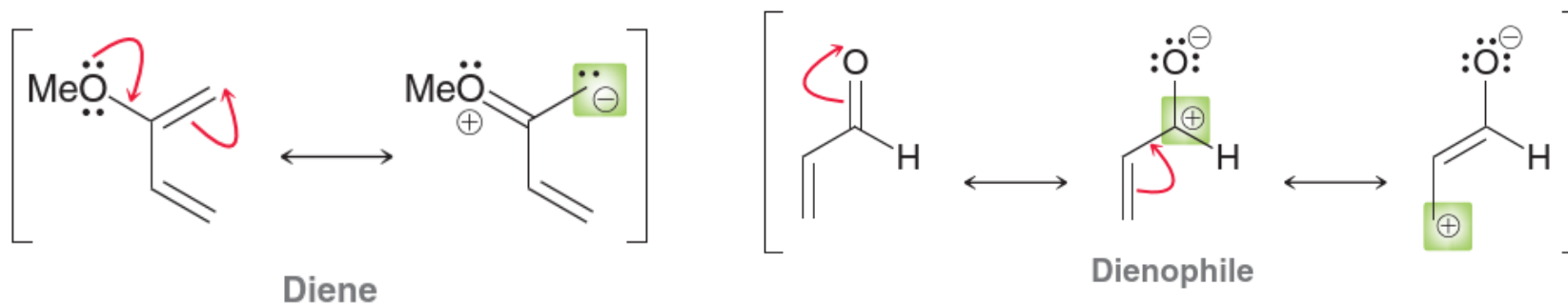
Όταν ένα από τα δύο αντιδρώντα είναι συμμετρικό αναμένεται ένα προϊόν



Σε περίπτωση που και τα δύο είναι μη συμμετρικά τότε σχηματίζονται 2 προϊόντα με διαφορετική προτίμηση

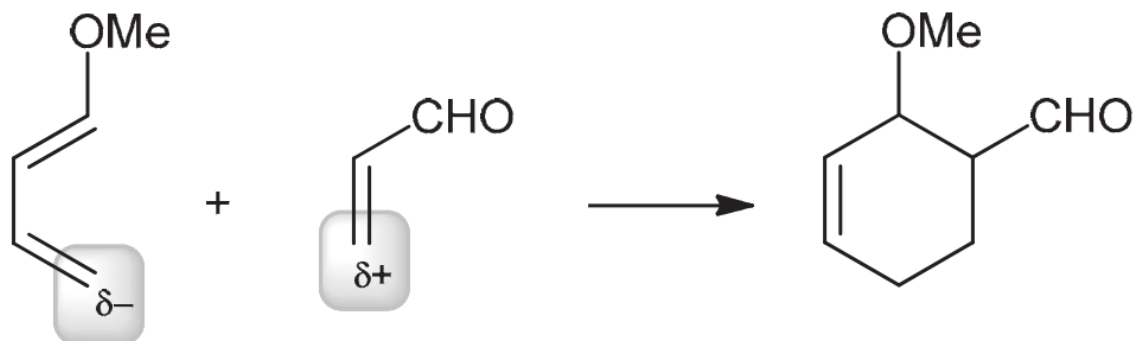
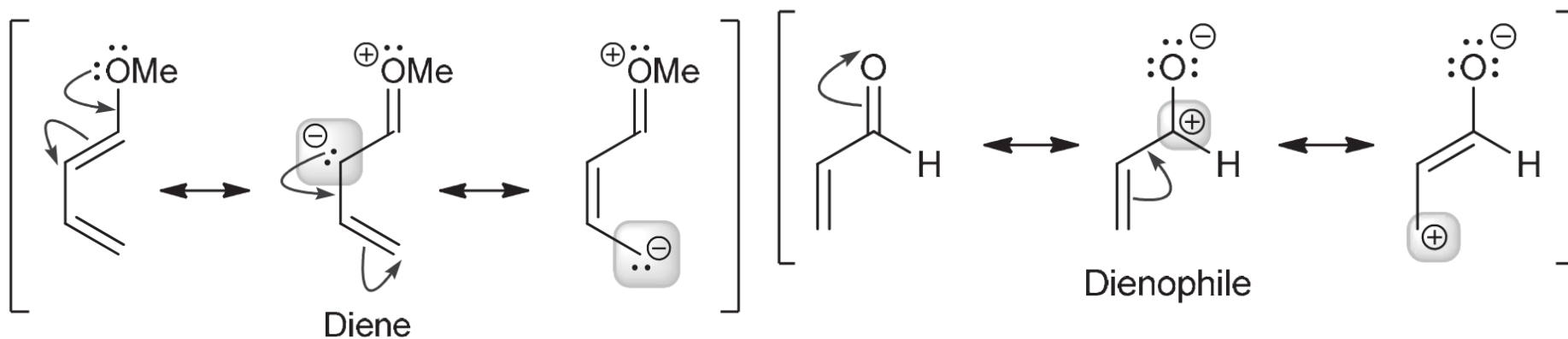
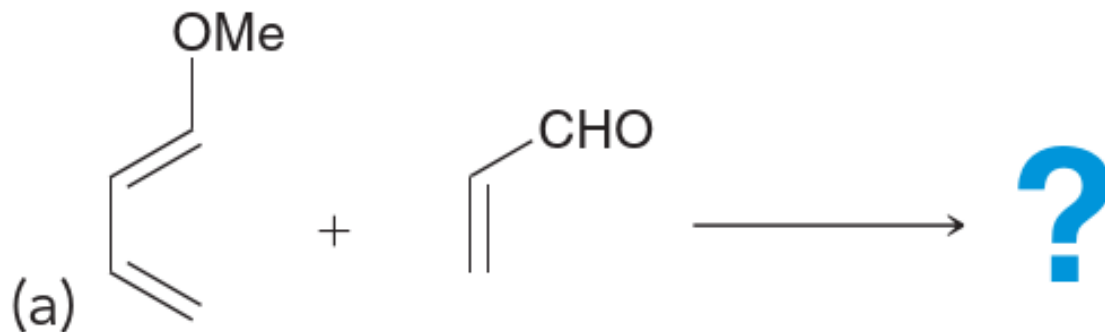


Εξήγηση: πολικός μηχανισμός



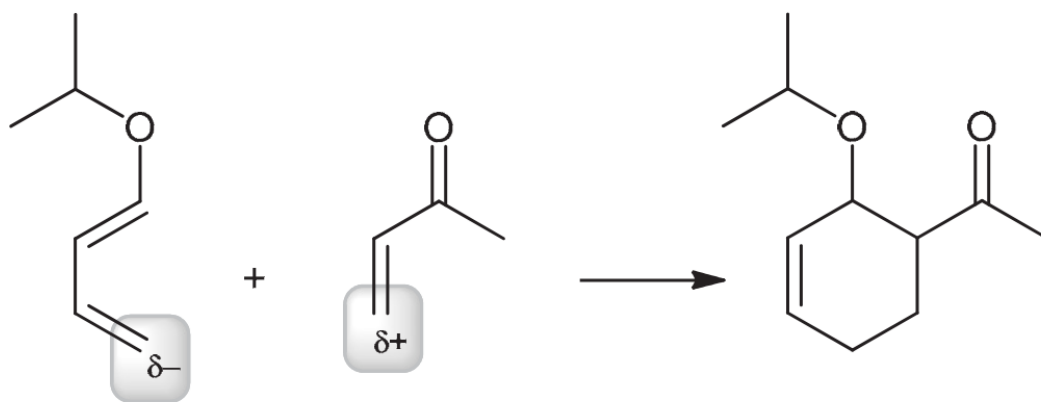
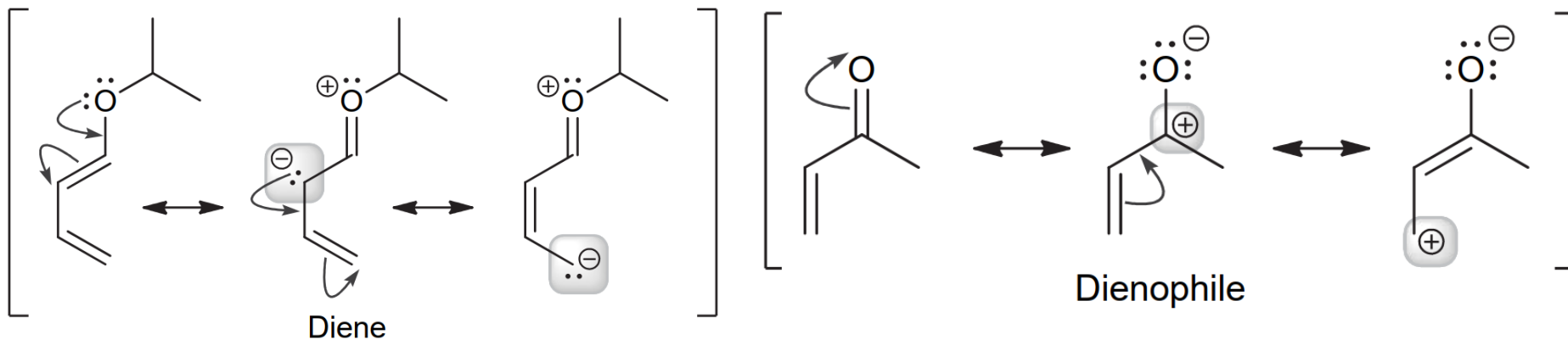
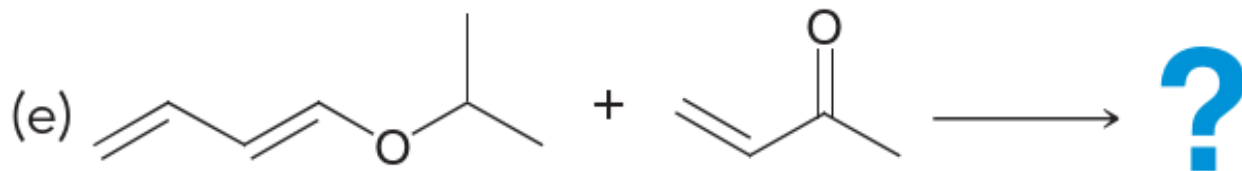
4. Diels Alder στερεοχημεία

Τοποειλεκτικότητα

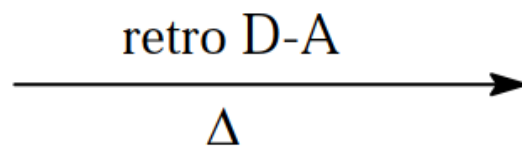
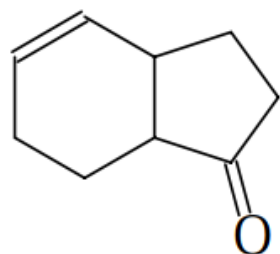


4. Diels Alder στερεοχημεία

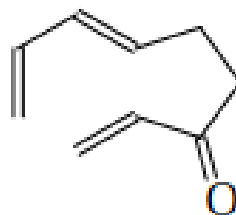
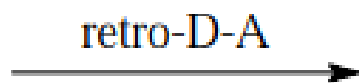
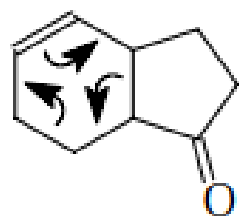
Τοποειλεκτικότητα



Exercise 01



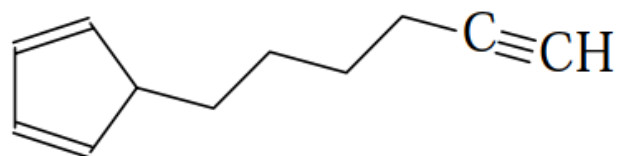
Can you answer? ?



=

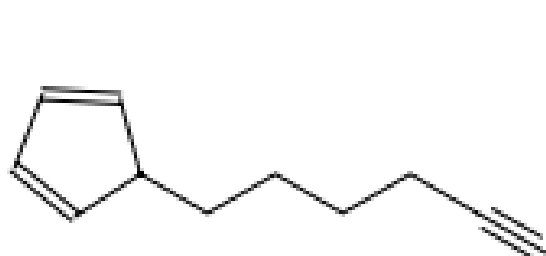


Exercise 02

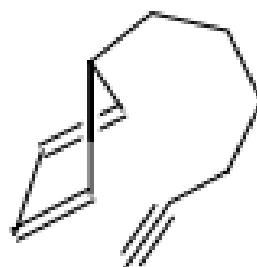


intra D-A

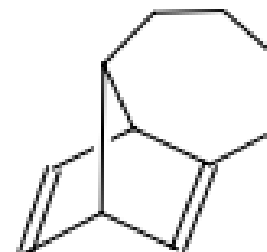
Can you answer? ?



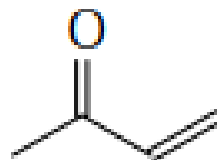
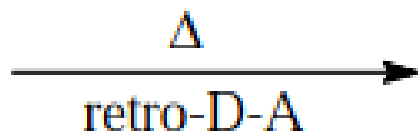
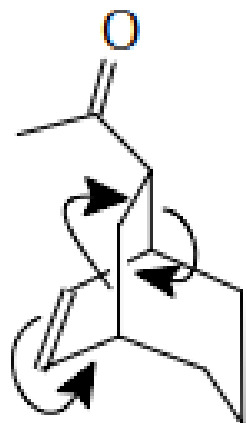
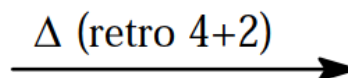
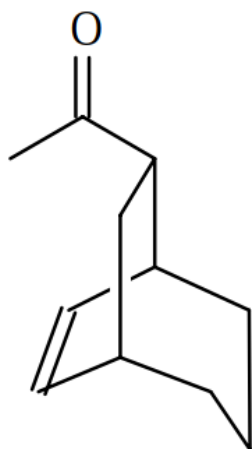
=



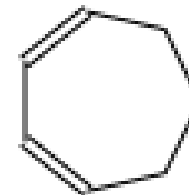
intra-D-A



Exercise 03



+

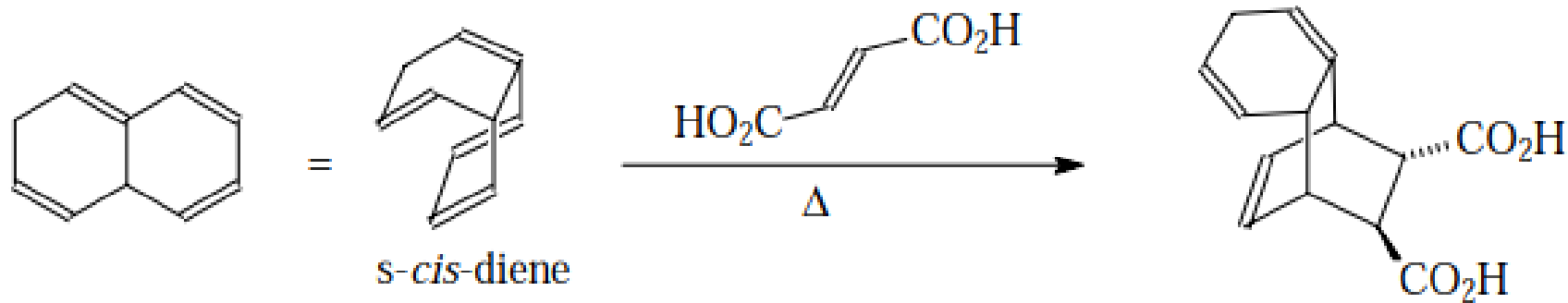
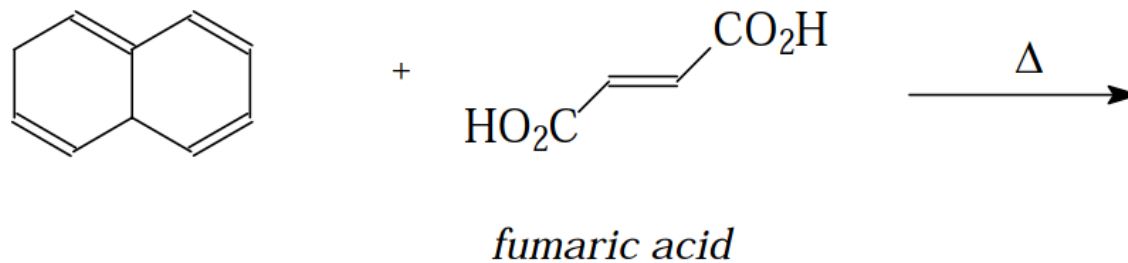


Can you answer? ?



Exercise 04

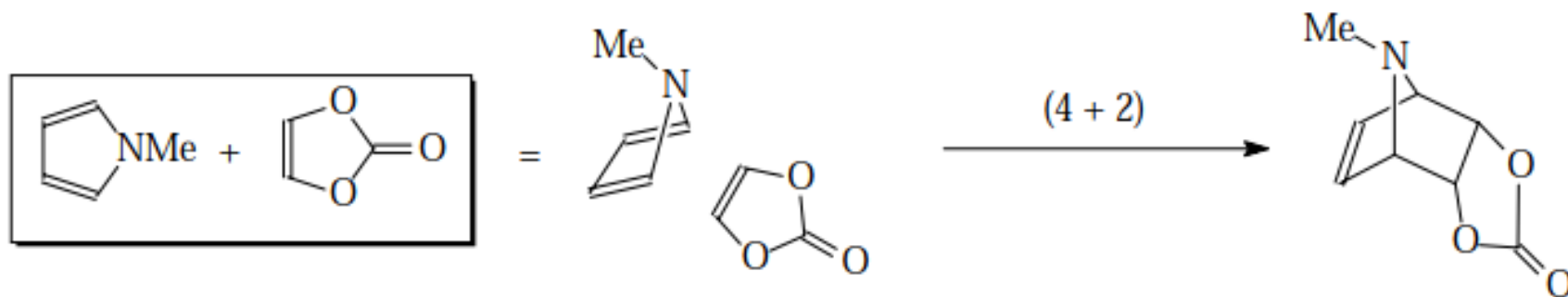
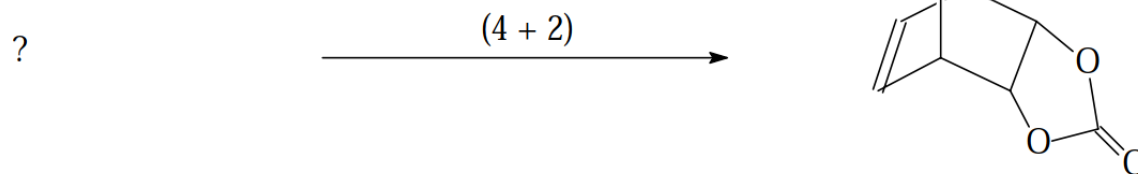
Can you answer?



Exercise 05

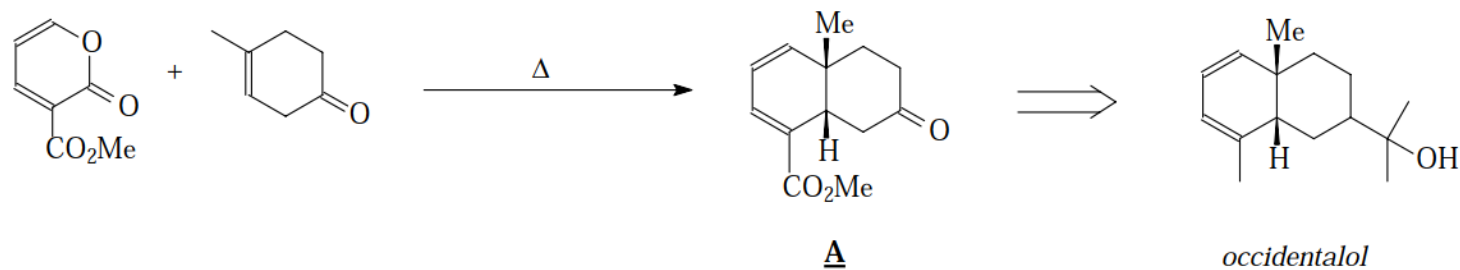
Can you answer? ?

Draw the structures of the starting materials that may be used to synthesize the following product:

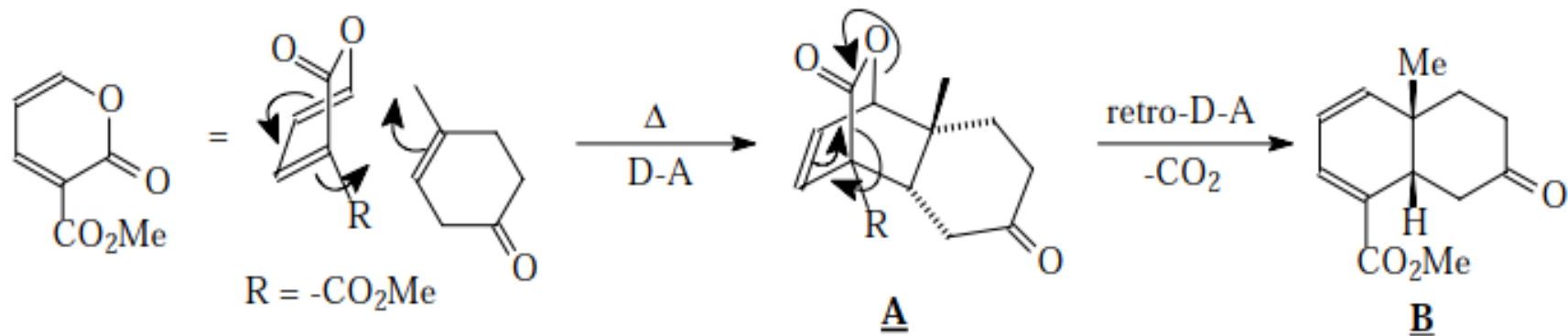


Exercise 06

6. One approach to synthesizing the sesquiterpene *occidentalol*, found in New England white cedar trees, begins with a forward Diels-Alder reaction, followed by a retro-Diels-Alder, to form A. Explain.

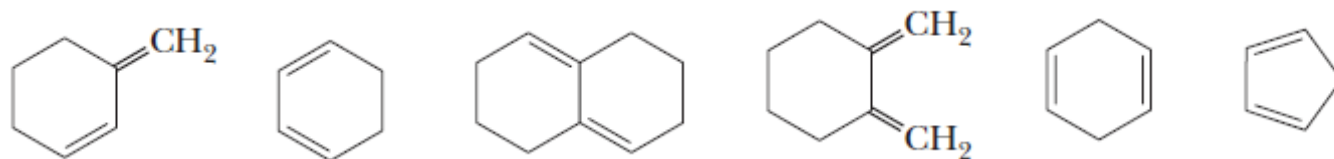


Can you answer?

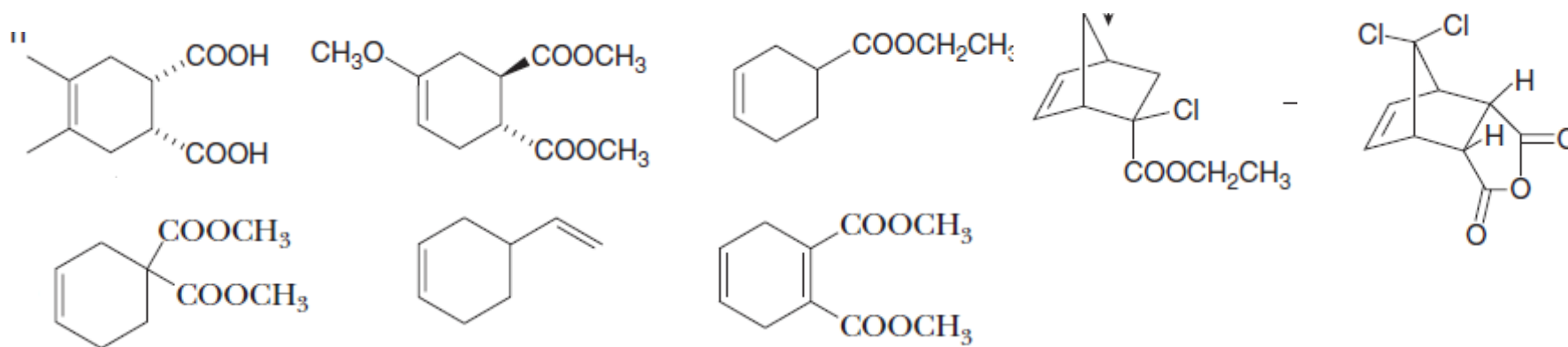


5. Προβλήματα

Ποια από τα παρακάτω μόρια μπορούν να δράσουν ως διένια σε αντιδράσεις Diels-Alder;



Από ποια διένια και διενόφιλα προέκυψαν τα παρακάτω μόρια;



Ποιο το προϊόν Diels-Alder που σχηματίζεται κατά την αντίδραση των παρακάτω ζευγών διένιου-διενόφιλου.

- (α) 1,3-βουταδιένιο και προπενάλη
(β) 2,3-διμέθυλο-1,3-βουταδιένιο και 3-βουτέν-2-ονη