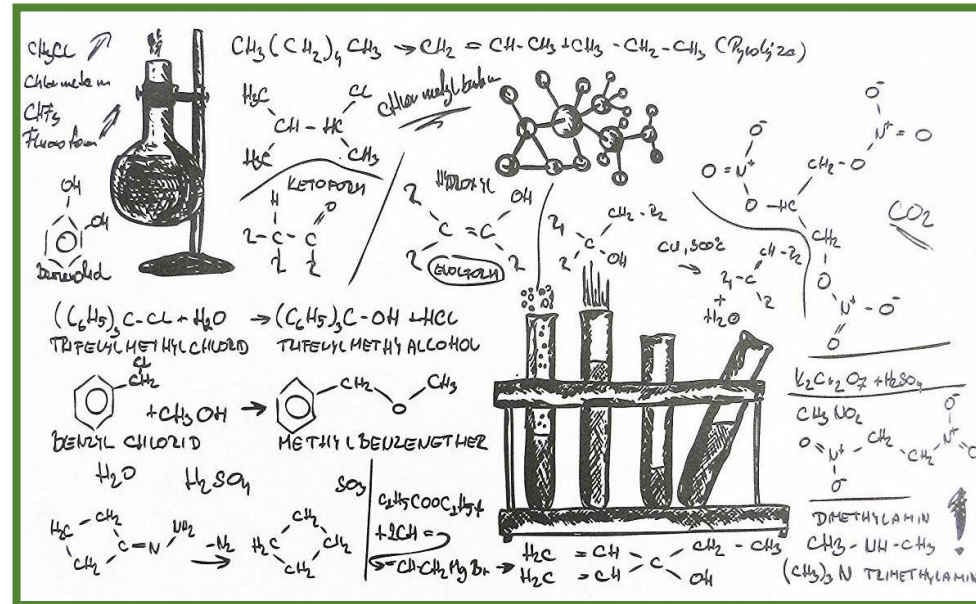


Εργαστήριο Οργανικής Χημείας II

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 3



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ DIELS-ALDER



Photo from the Nobel Foundation archive.

Otto Paul Hermann Diels

Prize share: 1/2



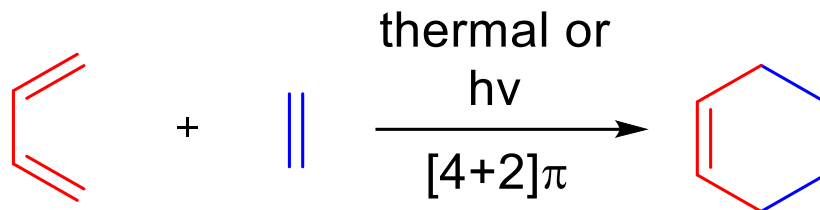
Photo from the Nobel Foundation archive.

Kurt Alder

Prize share: 1/2

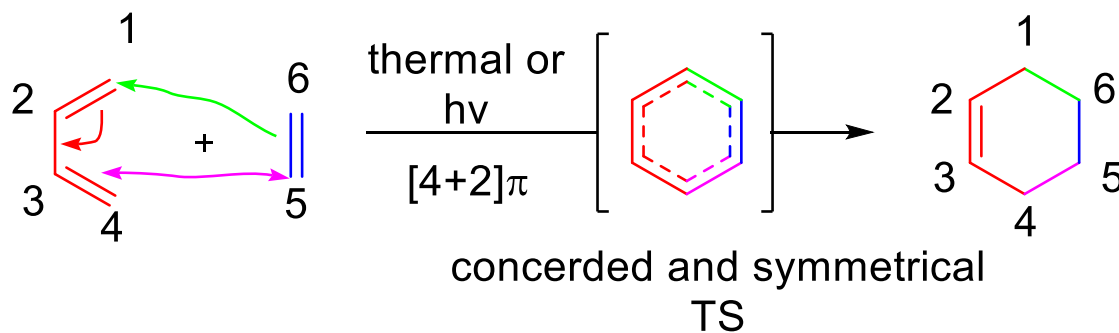
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ DIELS-ALDER

Ίσως η πιο όμορφη αντίδραση στην Οργανική Χημεία



The Nobel Prize in Chemistry 1950 “for their discovery and development of the diene synthesis”.

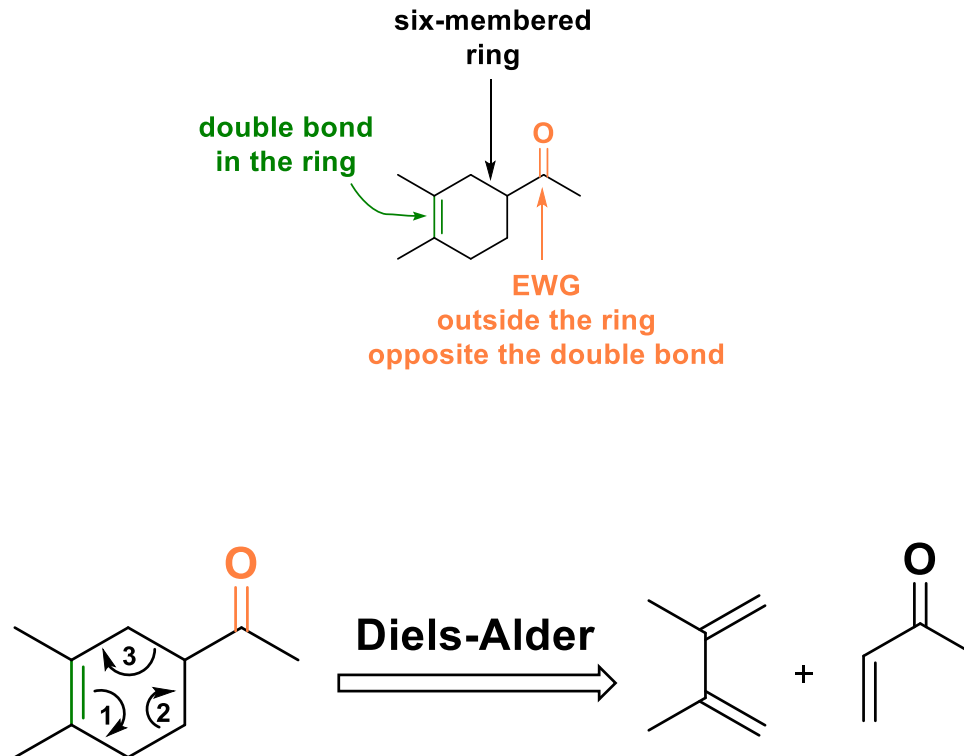
Η αντίδραση Diels-Alder υπόκειται στην τρίτη κατηγορία θεμελιωδών αντιδράσεων, τις περικυκλικές. Πιο συγκεκριμένα είναι μια αντίδραση κυκλοπροσθήκης, αλλά όχι με έναν απολύτως σύγχρονο μηχανισμό.



Προσεγγίζοντας την αντίδραση DA

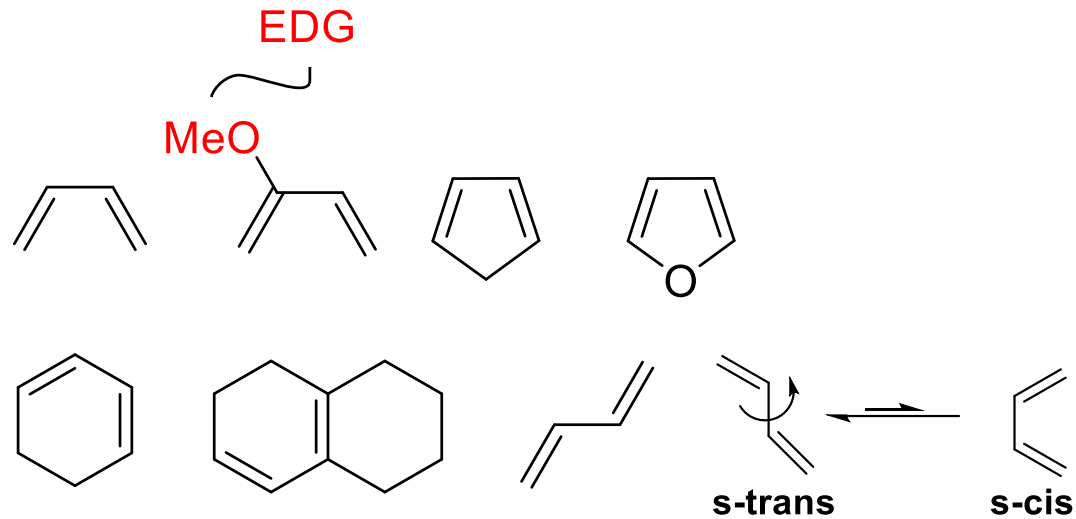
Two group disconnection reaction: η αντίδραση μπορεί να γίνει όταν υπάρχουν δύο χαρακτηριστικά. Όταν βλέπουμε αυτά τα χαρακτηριστικά το μυαλό μας πάει σε αντίδραση D-A.

- i) Ένας διπλός δεσμός μέσα σε κυκλο-εξενικό δακτύλιο.
- ii) Απέναντι από τον διπλό δεσμό είναι ενωμένο δύο άνθρακες που φέρουν 1 ή 2 ηλεκτρονιελκτικές ομάδες (EWG).

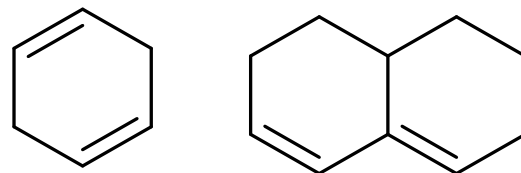


Χαρακτηριστικά της αντίδρασης D-A: Διένιο

Συζυγιακά **διένια** (ή πολυένια) σε s-cis διαμόρφωση είναι ιδανικά για την αντίδραση DA. Ειδικότερα, διένια που φέρουν ομάδες δότες ηλεκτρονικής πυκνότητας (EDG) αυξάνουν την δραστηκότητά τους.

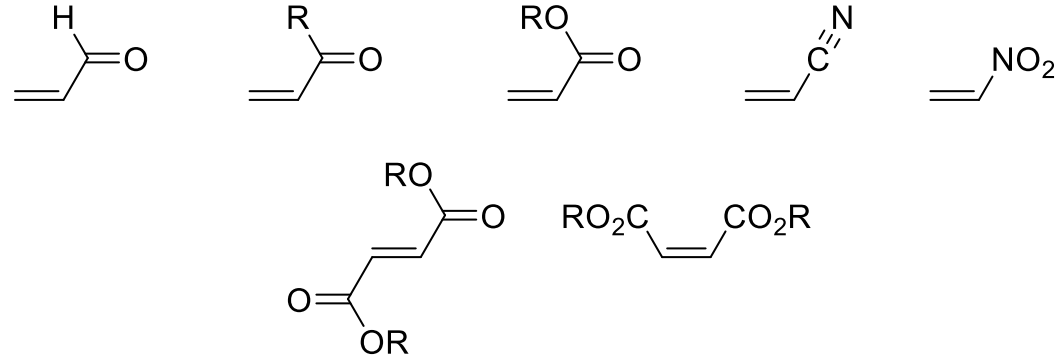


Μη δραστικά διένια, είτε μη συζυγιακά είτε δεν μπορούν να βρεθούν σε s-cis διαμόρφωση.

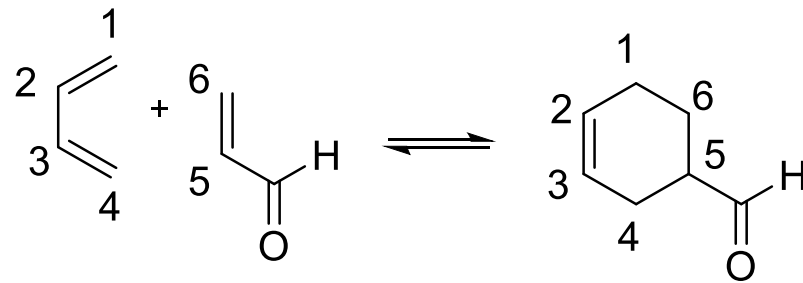


Χαρακτηριστικά της αντίδρασης D-A: Διένιο

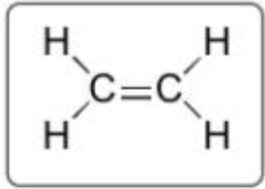
Διενόφιλο < διεν + φίλος: φίλος του διενίου. Διενόφιλα που φέρουν ομάδες δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας (EWG) είναι περισσότερο δραστικά και η αντίδραση κυκλοπροσθήκης ευνοείται.



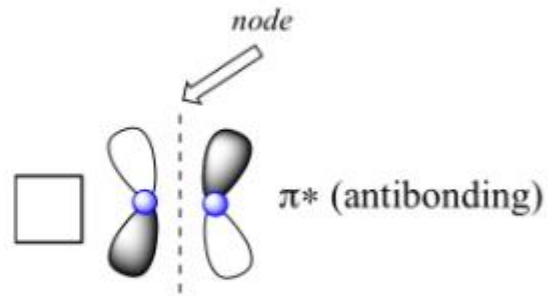
Μηχανιστικά η αντίδραση αυτή αναλύεται με βάση τη θεωρία των μοριακών τροχιακών.



ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ DIELS-ALDER

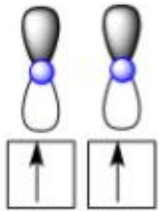


molecular orbitals

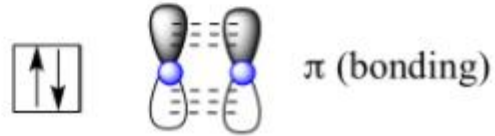


Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO).

atomic orbitals



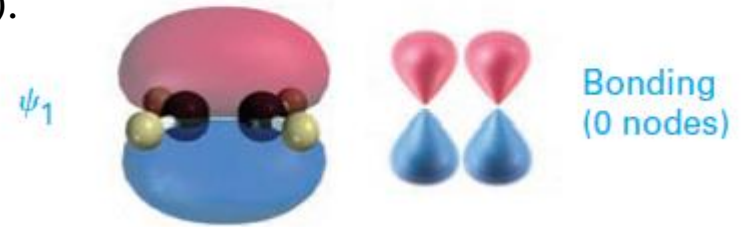
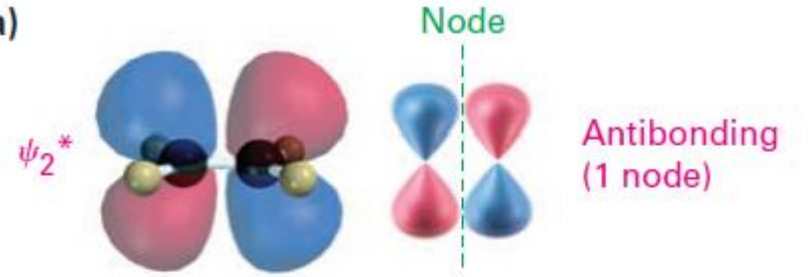
p



π (bonding)

Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO).

(a)

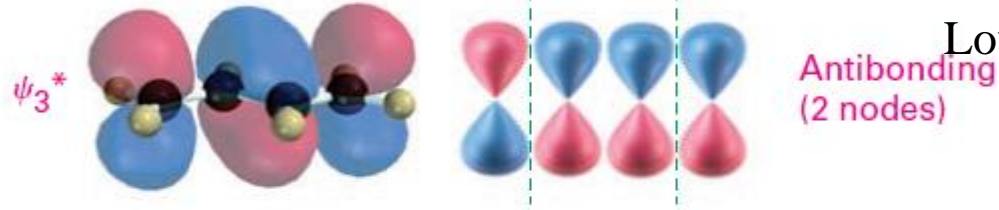
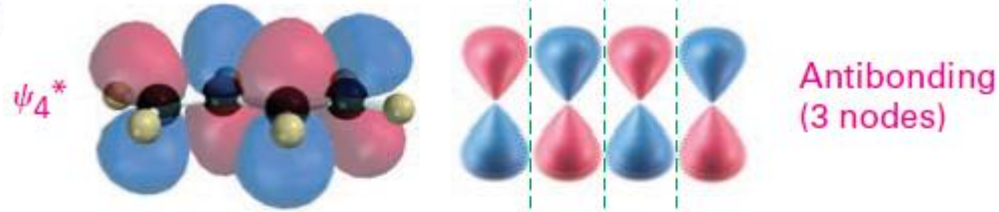


Ethylene

energy ↑

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ DIELS-ALDER

(b)



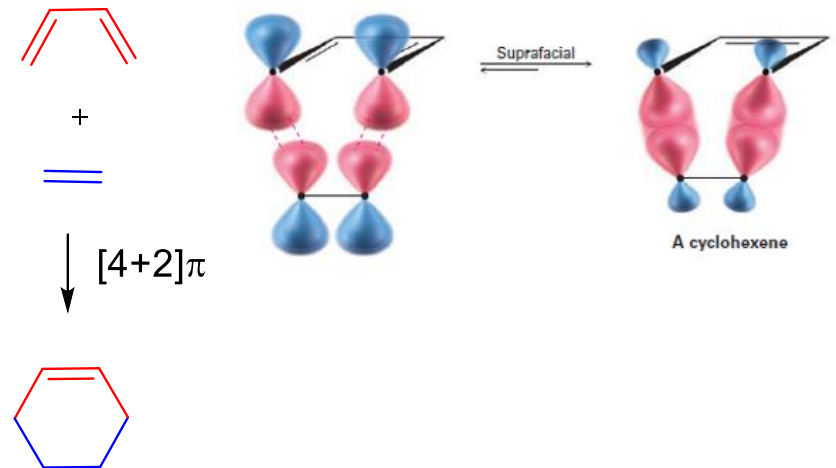
Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO).



Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO).



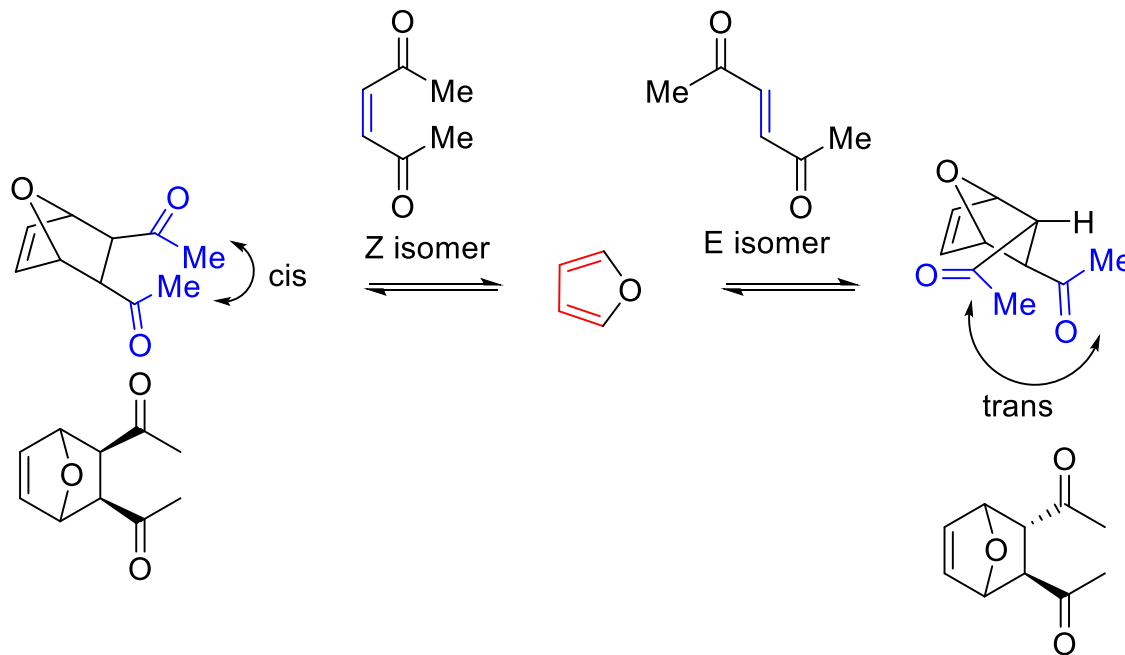
1,3-Butadiene



Χαρακτηριστικά της αντίδρασης D-A: Στερεοχημεία

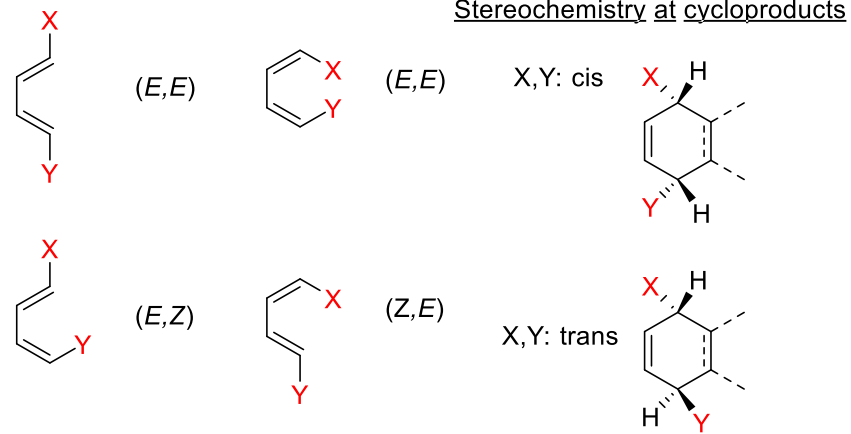
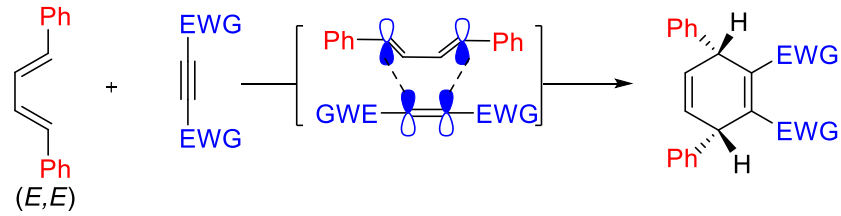
Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό της αντίδρασης DA είναι ότι είναι **στερεοειδική**. Η στερεοχημεία στα αντιδρώντα, δηλαδή ο τρόπος διάταξης των υποκαταστατών στα αντιδρώντα, διατηρείται στο προϊόν.

Διάταξη υποκαταστατών στο διενόφιλο

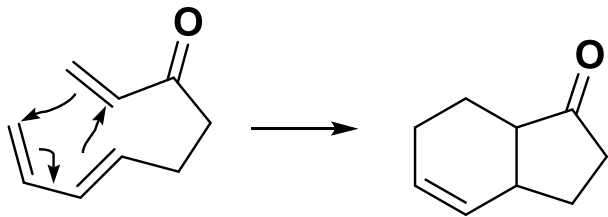
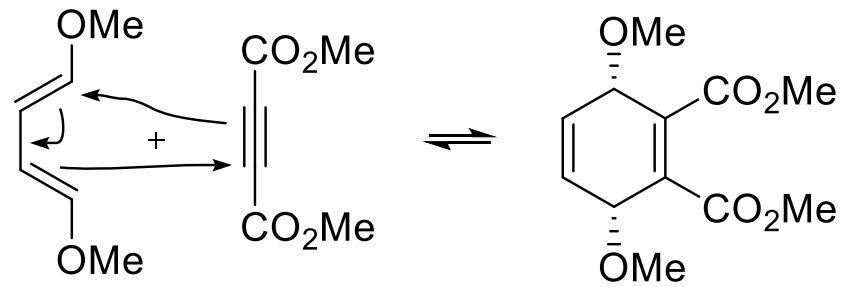
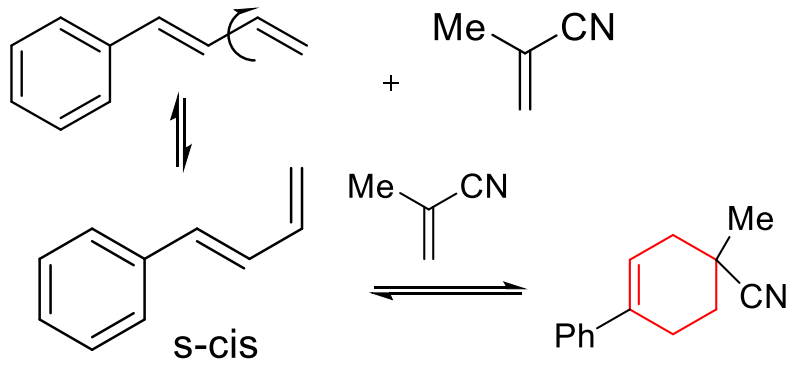
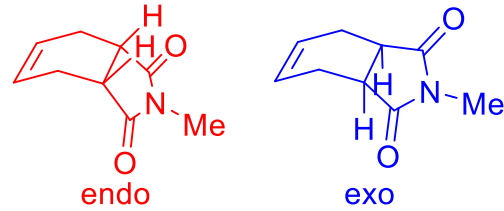
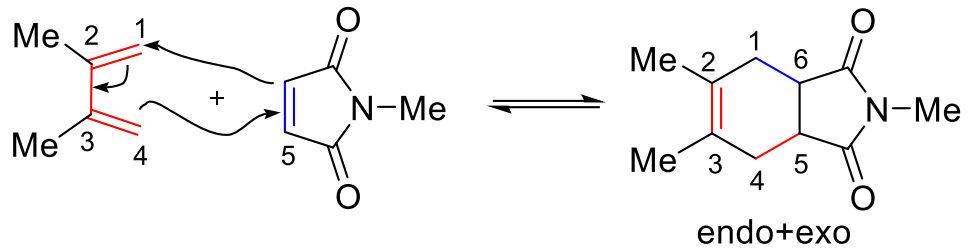


Χαρακτηριστικά της αντίδρασης D-A: Στερεοχημεία

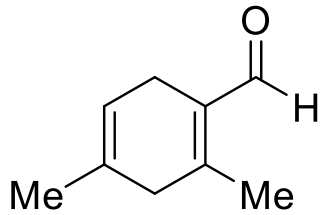
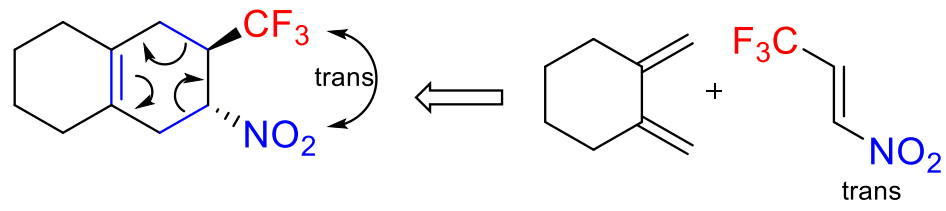
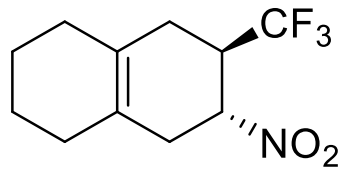
Διάταξη υποκαταστατών στο διένιο



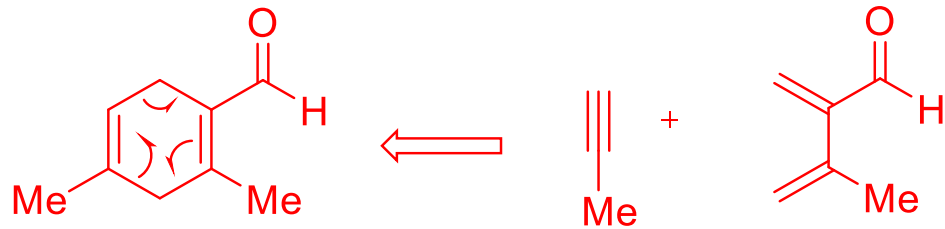
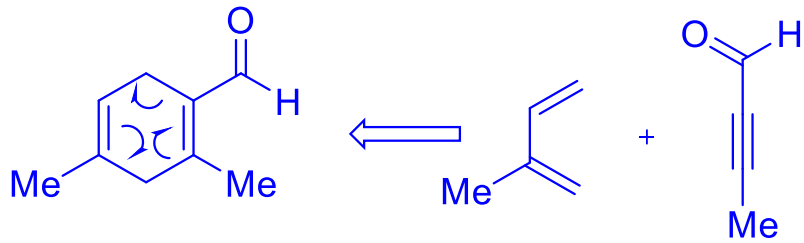
DA: Μερικά παραδείγματα



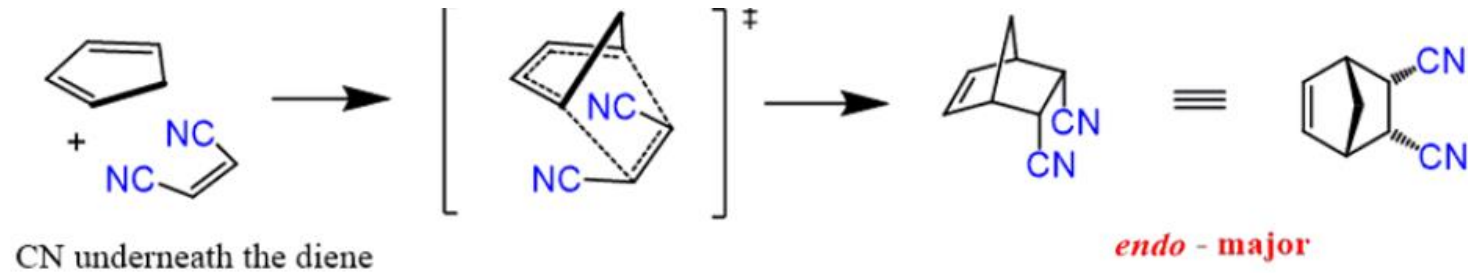
DA: Μερικά παραδείγματα



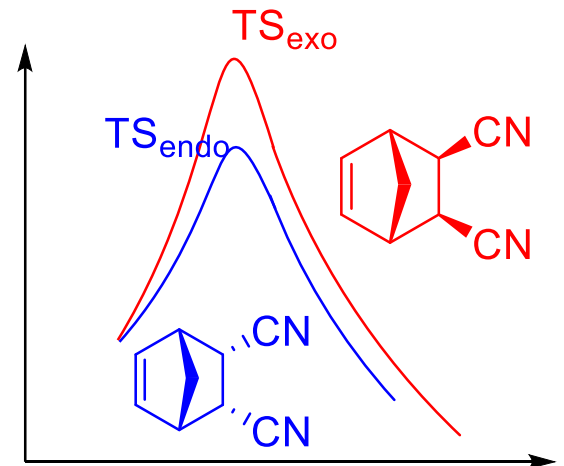
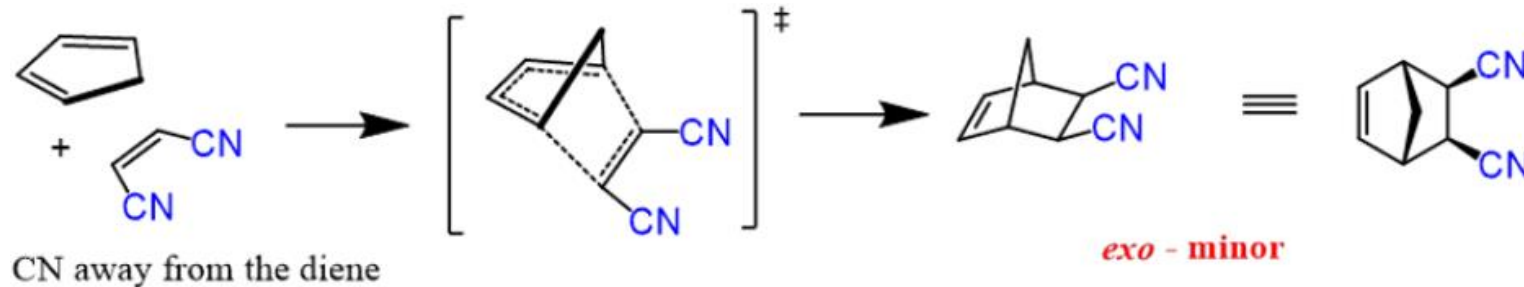
2 επιλογές



Χαρακτηριστικά της αντίδρασης D-A: Στερεοχημεία



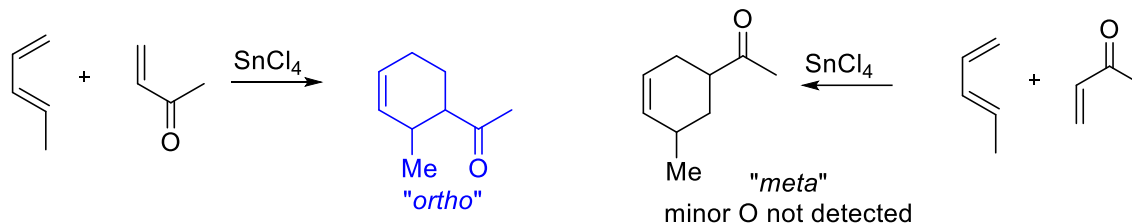
Secondary orbital interactions between the cyano groups and the diene stabilize the TS_{endo} . Hence, the endo product is the kinetically favored.



The exo product lacks the stabilization via SOI. The TS is of higher energy contrary to the final product which is thermodynamically favored.

Χαρακτηριστικά της αντίδρασης D-A: Τοποεκλεκτικότητα

Τι γίνεται στην περίπτωση κατά την οποία το διένιο είναι μη συμμετρικό;

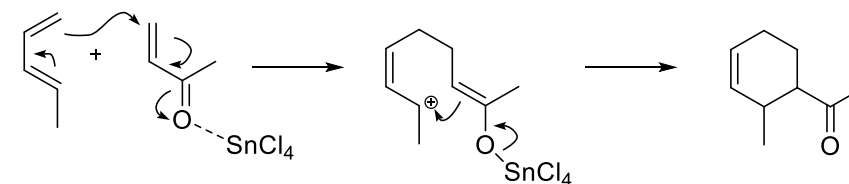
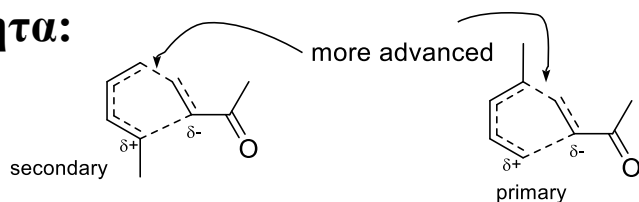


Γενικά: όταν υπάρχει επιλογή μεταξύ «ortho» και «meta» σχηματίζεται το «ortho» προϊόν. Γιατί;

Η αντίδραση D-A είναι μεν περικυκλική αντίδραση, μπορεί όμως να λάβει χώρα μέσω μιας σύγχρονης αλλά μη συμμετρικής μεταβατικής κατάστασης. Κατά την πρόοδο της αντίδρασης οι δεσμοί σπάνε και σχηματίζονται ταυτόχρονα αλλά όμως μπορεί να ένας δεσμός να σχηματίζεται περισσότερο και ο άλλος λιγότερο. Δηλαδή, μπορεί να έχουμε την ανάπτυξη μερικών φορτίων ($\delta^{+/-}$).

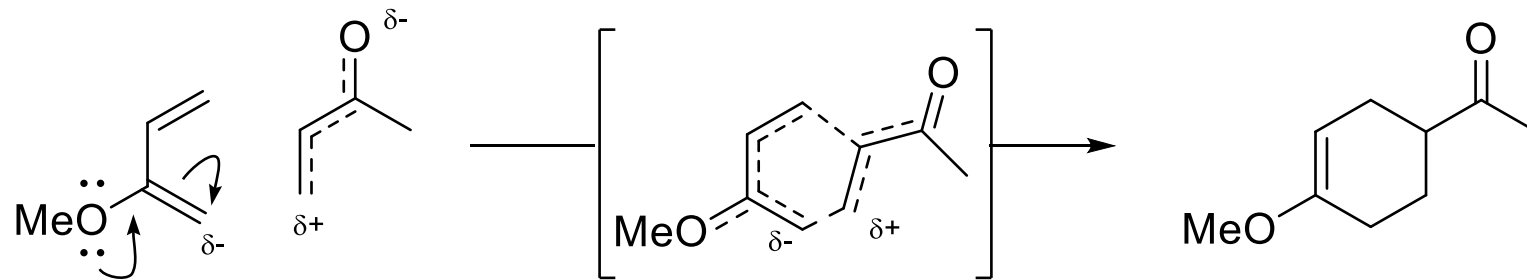
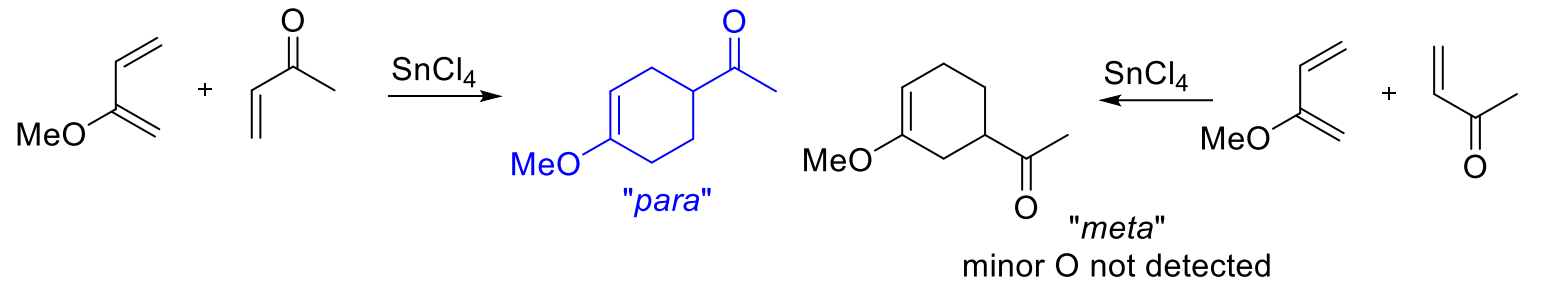
Σημείωση: Πολλές φορές προστίθενται οξέα κατά Lewis καταλυτικά (π.χ. SnCl_4). Το οξύ κατά Lewis συναρμόζεται στο O του καρβονυλίου κάνοντας εντονότερη την ανάπτυξη των φορτίων. Υποθετικός δίπολος Μηχανισμός

Το δευτεροταγές καρβοκατιόν είναι σταθερότερο από το πρωτοταγές. Για ηλεκτρονικούς λόγους λοιπόν προκύπτει το «ortho». **Πραγματικότητα:**

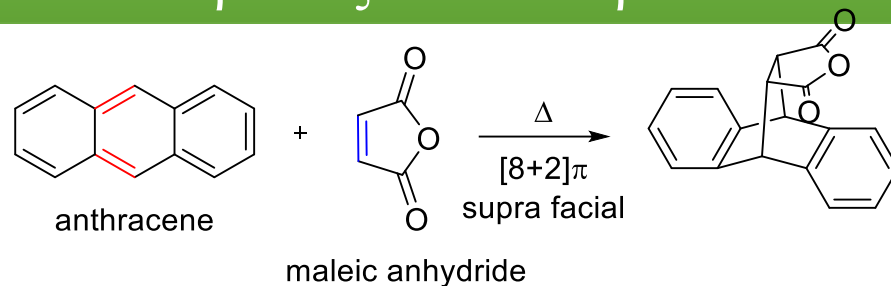


Χαρακτηριστικά της αντίδρασης D-A: Τοποεκλεκτικότητα

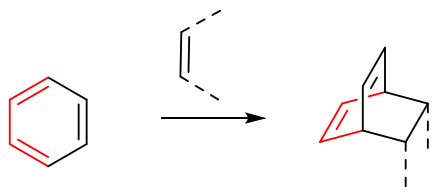
Παρόμοια και στην κάτωθι περίπτωση:



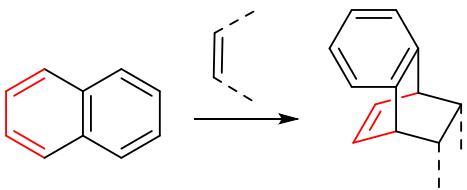
Χαρακτηριστικά της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης: Το παράδοξο του ανθρακενίου



Ανθρακένιο: Αρωματική ένωση με εκτεταμένη συζυγία. Σε αντίθεση με άλλες αρωματικές ενώσεις (υποκατεστημένα βενζόλια και ναφθαλένια) συμμετέχει σε αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης. Γιατί;



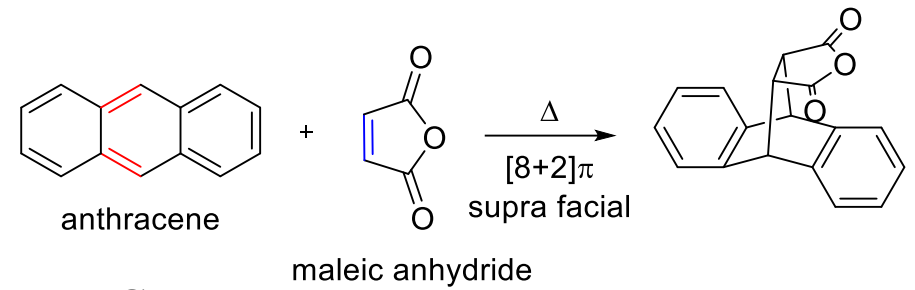
Η έλλειψη δραστηριότητας οφείλεται στην απώλεια της αρωματικότητας. Ενεργειακά κοστίζει 32 kcal/mol (ενδόεργη αντίδραση).



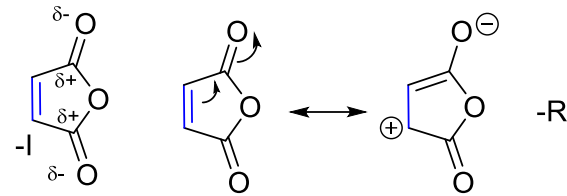
Ενεργειακά η απώλεια της αρωματικότητας κοστίζει 53 kcal/mol (ελαφρά ενδόεργη αντίδραση).

Ανθρακένιο: Η αντίδραση ευνοείται ενεργειακά και λαμβάνει χώρα στους C9, 10. Οι θέσεις αυτές είναι πλουσιότερες ηλεκτρονικά (στις δομές συντονισμού οι διπλοί δεσμοί στις θέσεις αυτές υπάρχουν πάντα). Πρακτικά η αντίδραση αυτή είναι αντίδραση [8+2] π ηλεκτρονίων και όχι [4+2] π . Η εκτεταμένη έκταση της συζυγίας ευνοεί περισσότερο την αντίδραση. Στο προϊόν διατηρούνται δύο βενζολικοί δακτύλιοι. Θερμοδυναμικά λοιπόν, ευνοούμενο προϊόν.

Χαρακτηριστικά της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης

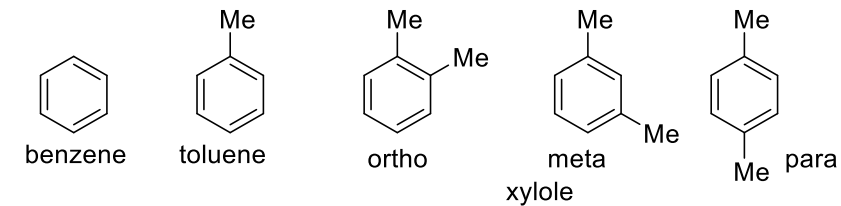


Μαλεϊκός ανυδρίτης: πολύ δραστικό διενόφιλο, δεδομένης της ύπαρξης δύο EWGs.

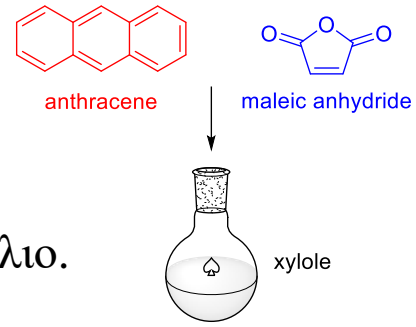


Ως διαλύτης χρησιμοποιείται **ξυλόλιο** (μείγμα o, m, p). Συγκριτικά με άλλους αρωματικούς διαλύτες π.χ. βενζόλιο ή τολουόλιο, το ξυλόλιο έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού. Άρα:

1. έχουμε περιθώριο να αυξήσουμε την θερμοκρασία της αντίδρασης, ευνοώντας την να ολοκληρωθεί γρηγορότερα.
2. Κατά την διαδικασία της ψύξης δεν παγώνει.
3. Τα αντιδρώντα διαλύονται καλύτερα σε σχέση με το προϊόν, το οποίο καθιζάνει ως ίζημα.

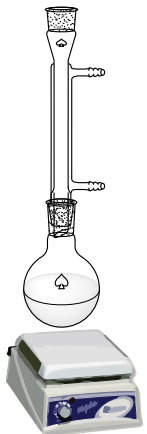


ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

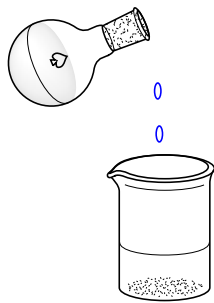


1. Σε επίπεδη σφαιρική φιάλη των 50 mL:
0.5 gr Ανθρακενίου + 0.25 gr μηλαινικού ανυδρίτη + διαλύτη ξυλόλιο.

2. Προσαρμόζουμε ψυκτήρα!
Η σφαιρική τοποθετείται στην θερμαντική (ένδειξη 4).



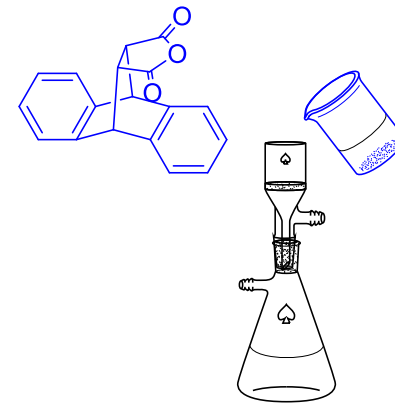
3. Μετά από 1.5 h μεταφέρουμε το μείγμα σε ποτήρι ζέσεως.
Η σφαιρική εκπλένεται με 5 mL p.e. Ο οποίος προστίθεται στο ποτήρι.



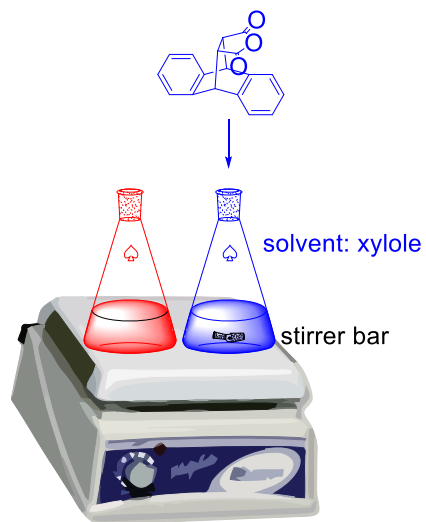
4. Το ποτήρι ζέσεως ψύχεται με υδατόλουτρο και παγόλουτρο.
Καθιζάνει λευκό κρυσταλλικό στερεό.



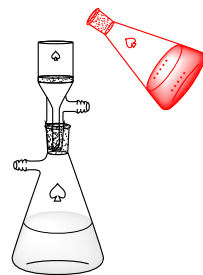
5. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό.
Το στερεό προϊόν εκπλένεται με p.e. (απομάκρυνση ξυλολίου).



6. Προχωράμε σε ανακρυστάλλωση. Στην κωνική με το στερεό προσθέτουμε 8 mL ξυλόλιο, δίπλα άλλη μια κωνική με 10 mL ξυλολίου (ρεζέρβα).



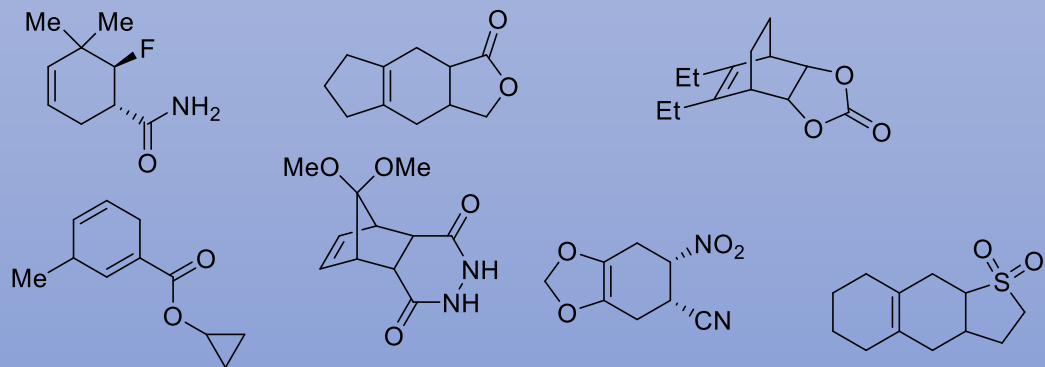
7. Η κωνική ψύχεται με υδατόλουτρο και παγόλουτρο. Ακολουθεί διήθηση υπό κενό. Έκπλυση του στερεού με p.e.



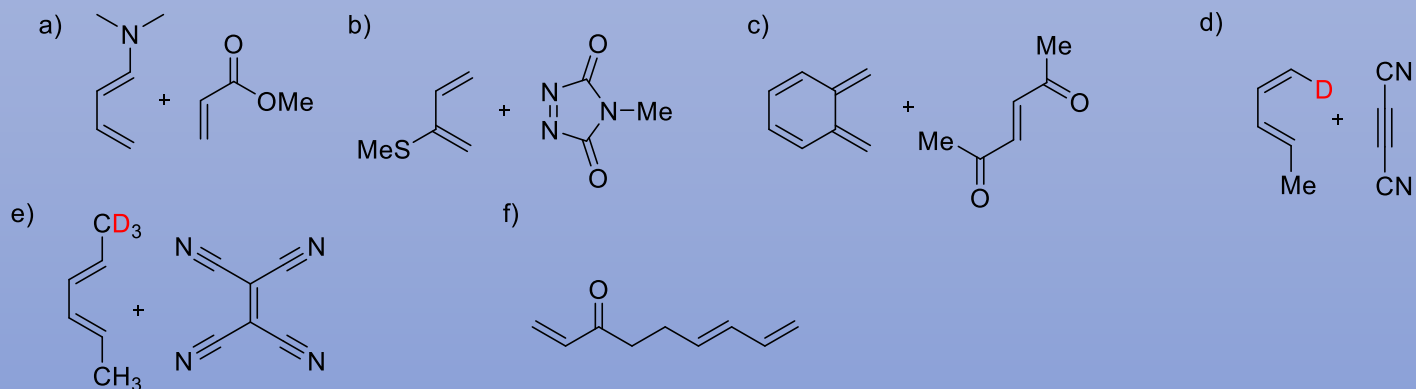
**Τα απόβλητα
αποχύνονται στα
Οργανικά μη
χλωριωμένα!!!**

Ασκήσεις σελ. 34 εργ. οδηγού

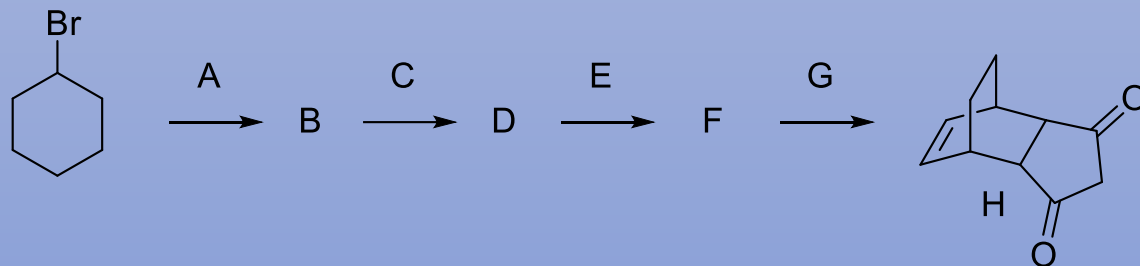
1. Από ποια διένια και διενόφιλα προέκυψαν τα κάτωθι μόρια;



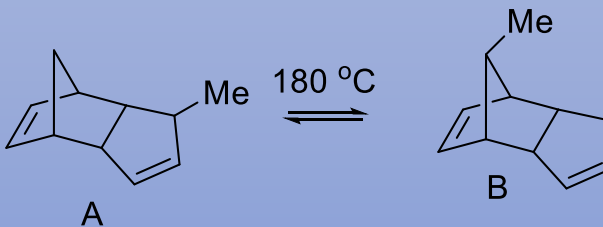
2. Ποια είναι τα προϊόντα των παρακάτω αντιδράσεων; Εξηγήστε όπου χρειάζεται στερεοχημεία/τοποχημεία.



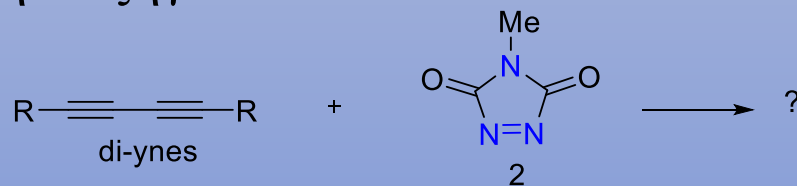
3. Με σκοπό την σύνθεση της ένωσης H ξεκινήσατε με βρώμοκυκλοεξάνιο. Ποια είναι τα αντιδραστήρια A, C, E και G που χρησιμοποιήσατε και ποιες οι δομές των ενδιάμεσων ενώσεων B, D και F;



4. Υπό θερμικές συνθήκες οι ενώσεις A και B απαντούν σε ισορροπία. Εξηγείστε.



5. Ένας υποψήφιος διδάκτορας πρότεινε ως θέμα της διδακτορικής του διατριβής την μελέτη συζυγιακών δι-υνίων ως εναλλακτικά διένια σε αντιδράσεις Diels-Alder με το ισχυρό διενόφιλο 2. Είναι όμως η πρόταση ρεαλιστική? Εξηγείστε.



6. Το 1991 ερευνητές από το πανεπιστήμιο Rice (USA) ανέφεραν ότι παγίδευσαν την ασταθή ένωση A, χρησιμοποιώντας την αντίδραση Diels-Alder με περίσσεια 1,3-κυκλοπενταδιενίου. Ποια είναι η δομή της A;

