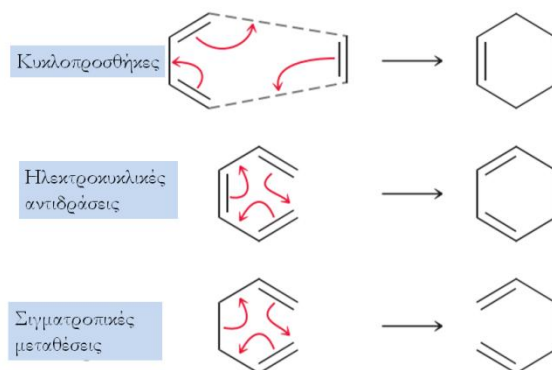


ΠΕΙΡΑΜΑ 3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ DIELS – ALDER

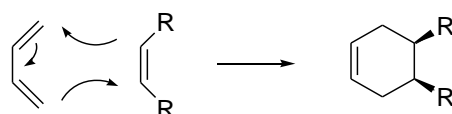
Η αντίδραση Diels-Alder είναι μια από τις σπουδαιότερες αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης στην Οργανική Χημεία και χρησιμοποιείται συχνά σαν κλειδί στην σύνθεση πολύπλοκων κυκλικών μορίων και φυσικών προϊόντων. Το 1950 απονεμήθηκε το Nobel Χημείας στους Otto Diels και Kurt Alder σαν αναγνώριση για την σπουδαία τους ανακάλυψη.

Ανήκει στην κατηγορία των κυκλοπροσθηκών που αποτελούν μέρος της ευρύτερης κατηγορίας των περικυκλικών αντιδράσεων

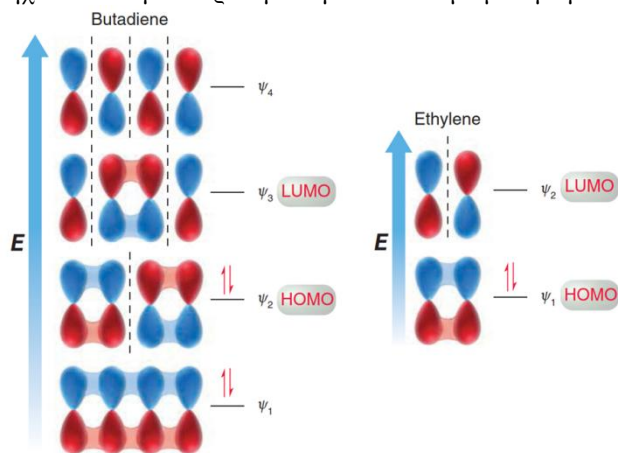


Περιλαμβάνει την αντίδραση ενός συζυγιακού διενίου (4π-ηλεκτρονιακό σύστημα) με ένα αλιένιο-διενόφιλο (2π-ηλεκτρονιακό σύστημα), που έχει σαν αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός εξαμελούς δακτυλίου.

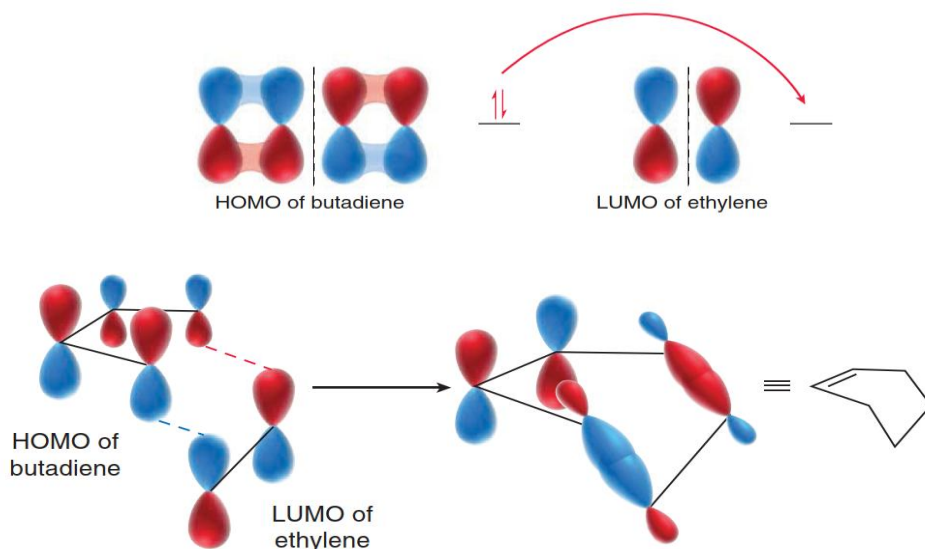
Η αντίδραση, όπως φαίνεται και στο σχήμα, είναι σύγχρονη (σε ένα στάδιο) και συμβαίνει με σ-επικάλυψη των 2p τροχιακών του αλιενίου-διενόφιλου με τα 2p τροχιακά των ανθράκων 1 και 4 του διενίου.



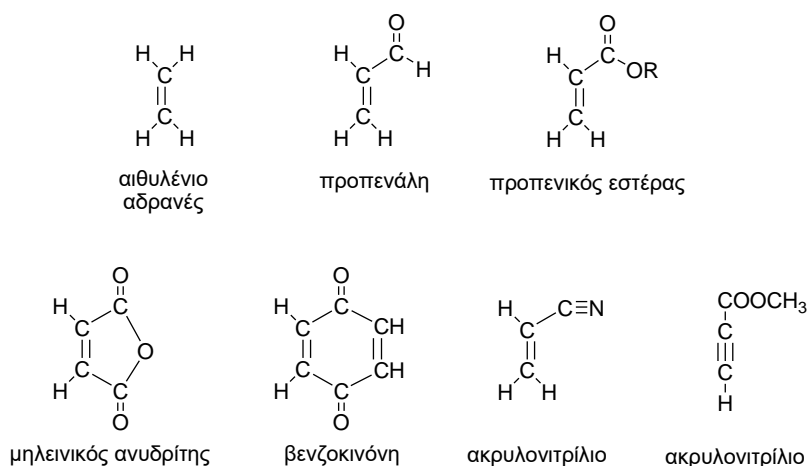
Μηχανιστικά η αντίδραση αυτή αναλύεται με βάση την θεωρία των μοριακών τροχιακών



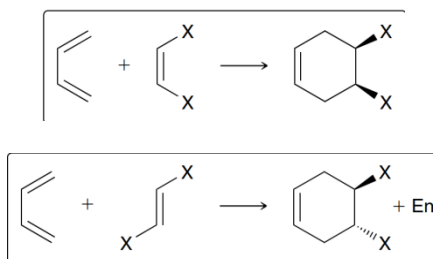
Κατά τη μεταβατική κατάσταση μετατρέπονται δυο π-δεσμοί των αντιδρώντων σε δυο νέους σ-δεσμούς με αλλαγή υβριδισμού δυο ανθράκων από sp^2 σε sp^3 .



Η αντίδραση αυτή, που καλείται και (4+2) κυκλοπροσθήκη, γίνεται γρήγορα και σε υψηλές αποδόσεις εάν το αλκένιο – διενόφιλο φέρει υποκαταστάτες ηλεκτρονιόφιλες ομάδες και το διένιο ηλεκτρονιοδότες ομάδες. Έτσι α,β -ακόρεστοι εστέρες, κετόνες, νιτρίλια κλπ είναι εξαιρετικά διενόφιλα, ενώ το αιθυλένιο είναι φτωχό διενόφιλο και απαιτεί πολύ υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες για να αντιδράσει.

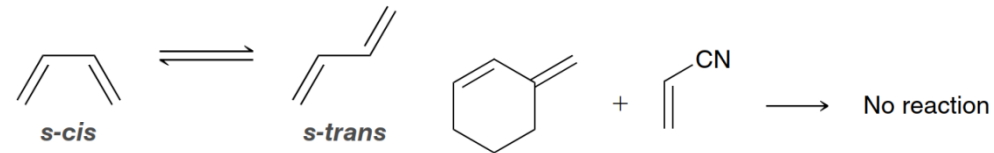
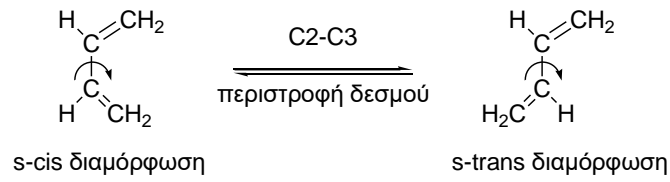


Η αντίδραση Diels-Alder είναι στερεοεπιλεκτική: η στεreoχημεία του αρχικού διενίου διατηρείται στα προϊόντα. Έτσι αν γίνει μια αντίδραση με ένα *cis*-αλκένιο, παράγεται το *cis*-υποκατεστημένο κυκλοεξένιο. Αντίστροφα, Diels-Alder αντίδραση με *trans* αλκένιο δίδει *trans* υποκατεστημένο κυκλοεξενικό παράγωγο.



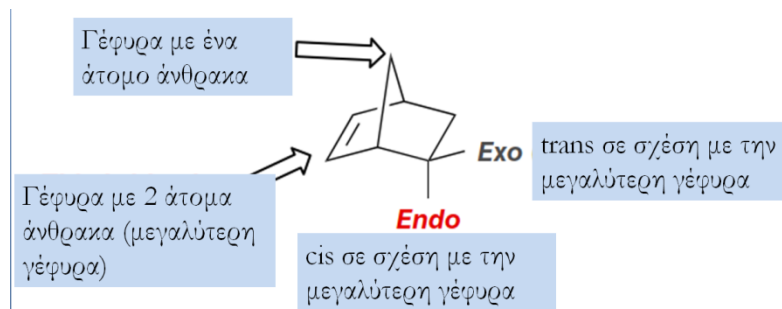
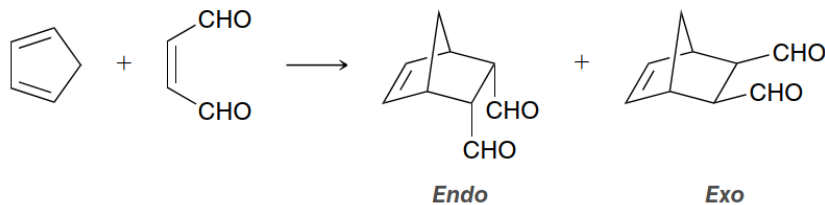
Ένα διένιο για να μπορεί να δώσει Diels-Alder αντίδραση θα πρέπει να μπορεί να πάρει *s-cis* μορφή οι ακραίοι άνθρακες 1 και 4 του διενίου είναι αρκετά κοντά, ώστε να αντιδράσουν μέσω μιας κυκλικής μεταβατικής κατάστασης και να σχηματίσουν ένα νέο δακτύλιο. Στην περίπτωση της

s-trans μορφής τα άκρα του διενίου είναι αρκετά μακριά, ώστε να επικαλύπτουν ικανοποιητικά τα p-τροχιακά του διενόφιλου.

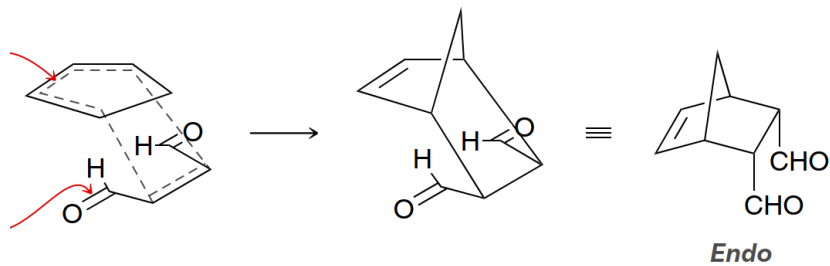


Η αντίδραση του κυκλοπενταδιενίου με μηλεϊνικό ανυδρίτη είναι δυνατόν να δώσει δυο προϊόντα το ενδο και το εξω, διότι υπάρχουν δυο δυνατοί τρόποι προσέγγισης των δυο μορίων. Η ενδο μορφή προτιμάται διότι υπάρχει επικάλυψη όχι μόνο των p-ηλεκτρονίων αλλά και επικάλυψη με τα p-ηλεκτρόνια των καρβονυλομάδων

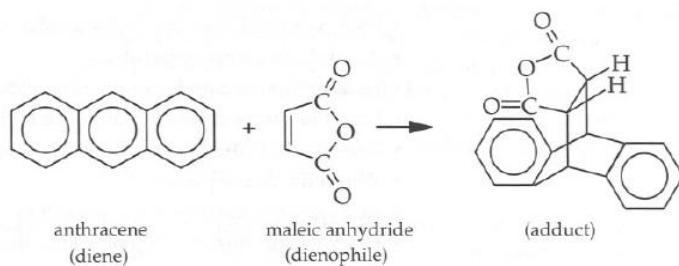
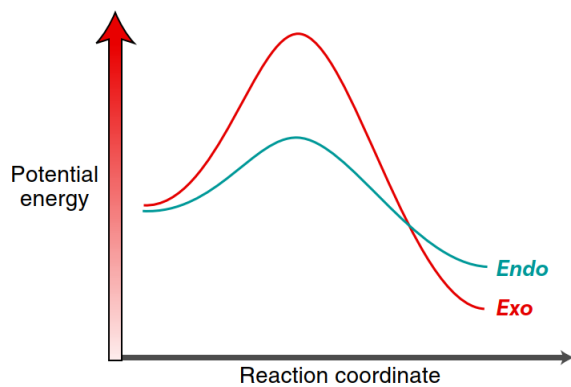
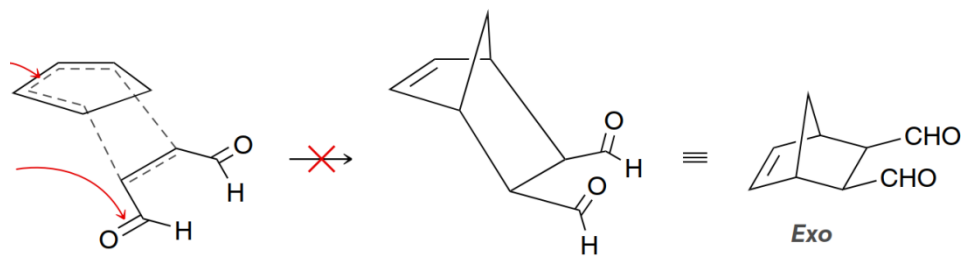
When cyclopentadiene is used as the starting diene, a bridged bicyclic compound is obtained as the product. In such a case, we might expect to obtain the following two products:



transition states leading to the *endo* and *exo* products. During formation of the *endo* product, a favorable interaction exists between the electron-withdrawing substituents and the developing π bond:



The transition state leading to the *exo* product does not exhibit this favorable interaction:



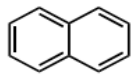
Στο σημερινό πείραμα ως διενόφιλο χρησιμοποιείται ο μηλεινικός ανυδρίτης που είναι ιδιαίτερα δραστήσιος γιατί φέρει 2 ηλεκτρονιοελκτικές ομάδες

Διένιο είναι το ανθρακένιο το οποίο είναι μια αρωματική ένωση.

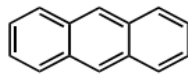
Γενικά σε μια τυπική αντίδραση Diels-Alder, δεν συμμετέχουν αρωματικά συστήματα παρότι έχουν δομές διενίου και ενδεχόμενα να μπορούσαν πχ το βενζόλιο ή το ναφθαλένιο



benzene



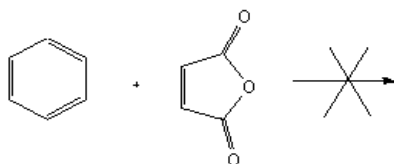
naphthalene



anthracene

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

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

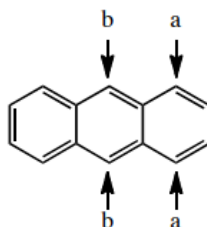


Αντίστοιχα το ναφθαλένιο που έχει σταθεροποίηση λόγω αρωματικότητας 53 kcal/mol δεν ευνοείται να δώσει την Diels-Alder γιατί πάλι η διαδικασία είναι ενδόθερμη

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

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

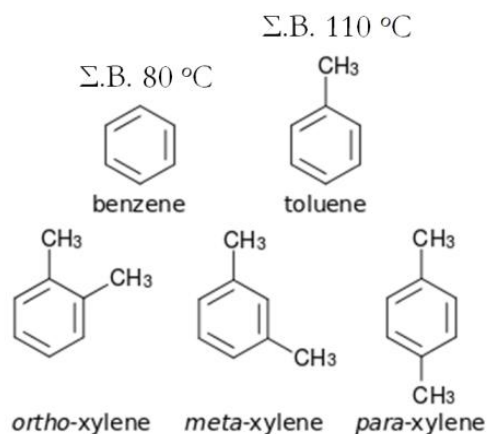
Γιατί να συμβαίνει αυτό και γιατί στις θέσεις 9,10 και όχι 1,4;



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 αρκετά μεγαλύτερη σταθεροποίηση: $\Delta H = -20 \text{ kcal/mole} + 72 \text{ kcal/mol} - (2 \times 32) \text{ kcal/mole} = - 12 \text{ kcal/mole}$

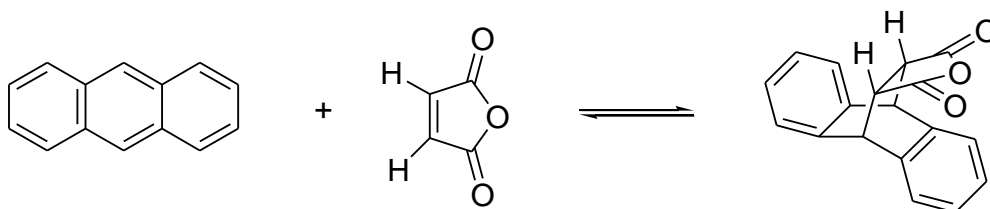
Ή αντίδραση γίνεται σε διαλύτη ξυλόλιο για 4 λόγους:

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



DIELS-ALDER ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΝΘΡΑΚΕΝΙΟΥ ΜΕ ΜΗΛΕΪΝΙΚΟ ΑΝΥΔΡΙΤΗ

Στο πείραμα αυτό παρουσιάζεται η Diels-Alder αντίδραση όπου το διένιο είναι ένα πολυαρωματικό σύστημα.



Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης πειράματος: 2 εργαστηριακές ώρες.
Φυσικές ιδιότητες αντιδρώντων και προϊόντων.

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	σ.τ. (°C)	σ.β. (°C)
Ανθρακένιο	178.24	0.5g	2.8	216	
Μηλεϊνικός ανυδρίτης	98.06	0.28g	2.8	60	
Ξυλόλιο		8 ml			131-135
9,10-α,β σουκινικός ανυδρίτης	276			261-262	

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

0,30 gr Μηλεϊνικό ανυδρίτη,

0,50 gr Ανθρακένιο

Σημ: Ο Μηλεϊνικός 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.

5. Κατόπιν το περιεχόμενο μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης και ψύχεται σταδιακά: α) πετσέτα, β) υδατόλουτρο. Στην συνέχεια –και αφού έχει κρυσώσει η σφαιρική– γίνεται έκπλυση με 5 ml πετρελαιοκού 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 καθαριστεί ο ηθμός). Γίνονται 2 εκπλύσεις με κρύο πετρελαιοκού αιθέρα και στην συνέχεια ο ηθμός αφήνεται 5 min στο κενό για ξήρανση.

7. Ανακρυστάλλωση:

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 (ρεζέρεβα) 10 ml διαλύτη ως ρεζέρεβα

Η ανακρυστάλλωση πρέπει να γίνει γρήγορα με προσθήκη ζεστού διαλύτη από την ρεζέρεβα εφόσον απαιτείται και με προσοχή να μην πέσει διαλύτης στην θερμομαντική πλάκα

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

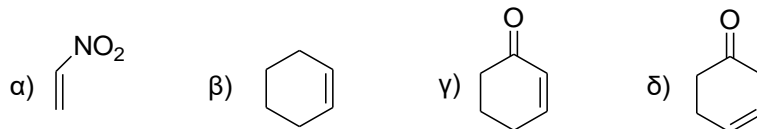
ΔΙΗΘΗΣΗ ξανά υπό κενό

Εκπλύσεις με πετρελαιοκού αιθέρα καλά ώστε να απομακρυνθεί το ξυλόλιο. Υπό κενό για 5 min για ξήρανση.

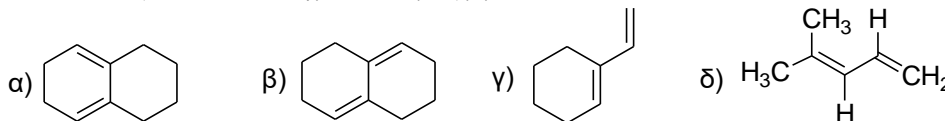
ΞΗΡΑΝΣΗ φούρνος έως σταθερό βάρος (<0,1 gr)

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις θα περιμένατε να είναι καλά διενόφιλα για Diels-Alder και γιατί.

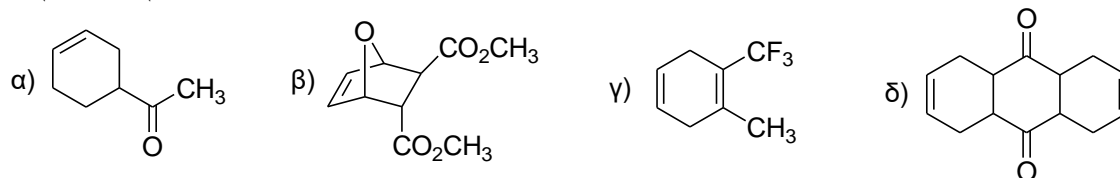


2. Ποια από τα παρακάτω διένια έχουν s-cis μορφή και ποια s-trans;

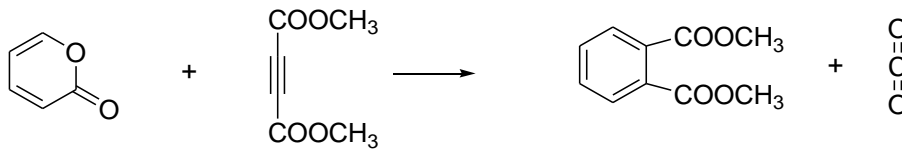


3. Δώστε μια εξήγηση γιατί το ανθρακένιο σχηματίζει ένα προϊόν Diels-Alder αντίδρασης στην 9,10 θέση.

4. Προσδιορίστε το διένο και το διενόφιλο που θα μπορούσε να οδηγήσει σε κάθε ένα από τα παρακάτω προϊόντα.

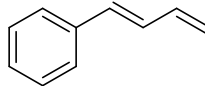


5. Η παρακάτω αντίδραση πραγματοποιείται μέσω δύο αντιδράσεων Diels-Alder μία κανονική και μία αντιστρεπτή. Να γραφούν οι αντιδράσεις αυτές και σχεδιάστε τα μόρια που παίρνουν μέρος.



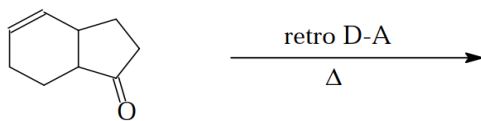
6. Γιατί χρησιμοποιήσαμε ως διαλύτη μίγμα ξυλολίων για την αντίδραση Diels-Alder και όχι τολουόλιο ή βενζόλιο; (σ.β. τολουόλιου = 110°C, σ.β. βενζολίου = 80 °C).

7. Πόσα διαφορετικά προϊόντα θα προκύψουν κατά την προσθήκη 1 ισοδυνάμου HCl στο:



Ποιο προϊόν βρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό και γιατί.

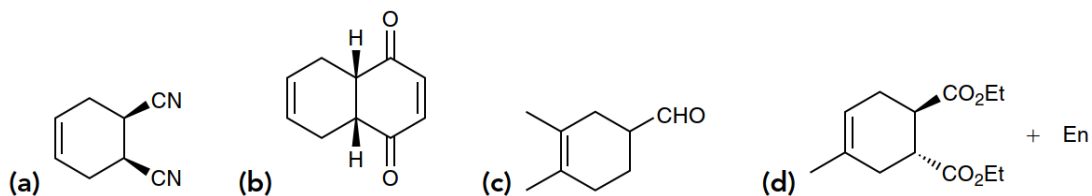
8. Δώστε το αρχικό αντιδραστήριο



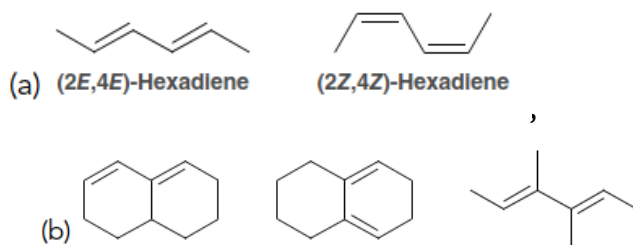
9. Δώστε το προϊόν για την παρακάτω αντίδραση



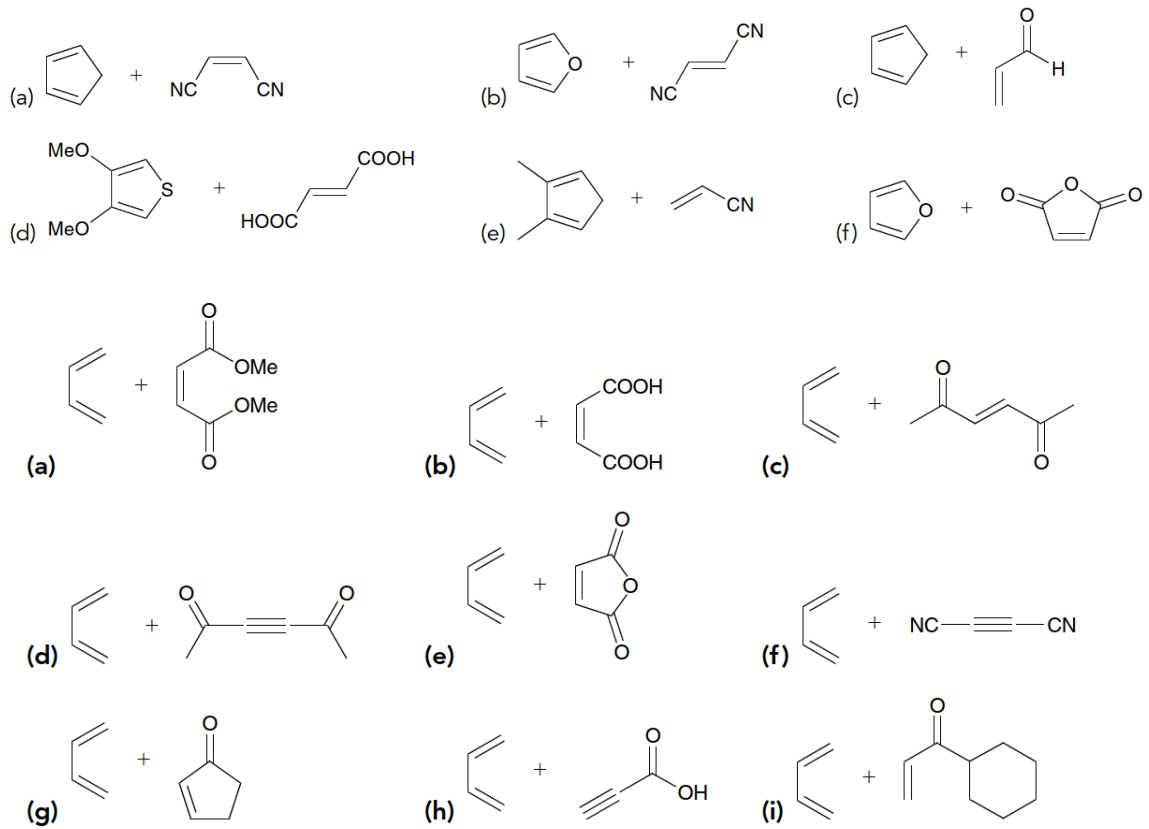
10. Προσδιορίστε τα αντιδραστήρια που απαιτούνται για την σύνθεση των παρακάτω ενώσεων μέσω αντίδρασης Diels-Alder.



11. Σε κάθε μία από τις παρακάτω περιπτώσεις να ταξινομήσετε τις ενώσεις κατ' αύξουσα δραστικότητα διενίου σε σχέση με αντίδραση Diels-Alder.



12. Προσδιορίστε το κύριο προϊόν των παρακάτω αντιδράσεων Diels-Alder.



13. Αποτιμήστε τα φάσματα NMR ^{13}C και ^1H του προϊόντος του πειράματος Diels-Alder .

