

Theoretische Betrachtung der Diels—Alderschen Reaktion auf Grund der LCAO—MO-Theorie

Von

N. Tyutyulkov und P. Markov

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Bulgarischen Akademie der
Wissenschaften, Sofia, und dem Organisch-chemischen Institut der Universität
Sofia

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 10. September 1965)

Vorliegende Arbeit bietet eine theoretische Betrachtung der *Diels—Alderschen* Reaktion mit Hilfe der LCAO—MO-Methode in der *Hückelschen* Näherung unter der grundsätzlichen Voraussetzung der dem aktiven Komplex vorausgehenden π -Komplexbildung zwischen dem Dien und Dienophil. Die als Resultat der Wechselwirkung zwischen Dien und Dienophil auftretende, im Bereich des Energieminimums berechnete Delokalisationsenergie steht in linearer Korrelation zur Aktivierungsenergie.

Am Beispiel der Wechselwirkung des Cyclopentadiens mit unterschiedlichen Dienophilen wird gezeigt, daß die Delokalisationsenergie in *endo*-Stellung des Diens und Dienophils stets kleiner ist als in *exo*-Stellung, was den Satz von *Alder* erklärt.

The *Diels—Alders* reaction has been studied theoretically using the conventional *Hückel* LCAO—MO method. The investigation is based on regarding the formation of a π -complex from the diene and dienophil as a forerunner of the transition state. A linear correlation exists between the energy of delocalization resulting from the diene—dienophil interaction and calculated for the region of the energy minimum and the energy of activation. The interaction of cyclopentadiene with various dienophils is used as an example showing that the delocalization energy of the *endo* situated diene and dienophil is always lower than the delocalization energy of the *exo* oriented ones, a fact that explains *Alders* rule.

Sieht man von den phänomenologischen theoretischen Betrachtungen der *Diels—Alderschen* Reaktion ab, so ist die Paralokalisationskonzept-

tion von *Brown*¹, die sich auf die Theorie der Moleküleigenfunktionen (*LCAO—MO* in der *Hückelschen* Näherung) stützt, als die einzige Theorie anzusehen, die uns über die quantitativen Abhängigkeitsverhältnisse zwischen den Parametern, die die Prozeßkinetik charakterisieren, und den für die Reaktionskomponenten kennzeichnenden Energiegrößen unterrichtet.

Trotz der guten linearen Korrelation zwischen Aktivierungs- und Paralokalisationsenergie haften den Untersuchungen von *Brown* nachstehende Mängel an.

Durch die Paralokalisationsmethode kann der Einfluß des Dienophils nicht ermittelt werden, da die Paralokalisationsenergie nur für das Dien bestimmt wird und vom zweiten Reaktionspartner unabhängig ist, d. h. bei unterschiedlichen Dienophilen und demselben Dien ist die Voraussage unmöglich, welches der verschiedenen Dienophile schneller reagieren würde.

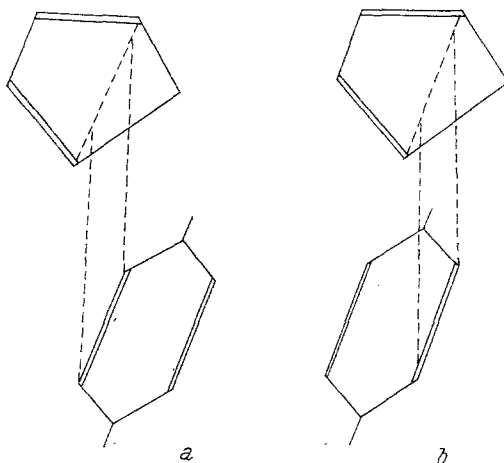


Abb. 1. Endo (a)- und exo (b)-Stellung des *p*-Benzochinons in Bezug auf Cyclopentadien

Andererseits ist die Paralokalisationstheorie nicht imstande, die Stereospezifität der Reaktion, d. h. die Bevorzugung der *endo*-Stellung durch die Komponente, zu erklären (Abb. 1; *Alderscher Satz*²). Auch bietet sie keine Möglichkeit, für gewisse ganz allgemeine Gesetzmäßigkeiten, die sich durch Zusammenfassung des ziemlich umfangreichen experimentellem Materials ergeben, eine richtige Deutung zu finden.

In vorliegender Arbeit wird versucht, den Vorgang der Diensynthese vom theoretischen Gesichtspunkt aus zu untersuchen, um nicht nur die quantitativen Wechselbeziehungen aufzudecken, die zwischen den die Kinetik charakterisierenden Größen und der Molekülstruktur bestehen, sondern auch manche jener Gesetzmäßigkeiten, die bei der Zusammenfassung der zahlreichen experimentellen Ergebnisse hervortreten, sowie den Mechanismus des Prozesses aufzuklären.

¹ *R. D. Brown*, *J. Chem. Soc. [London]* **1950**, 690, 3249; **1951**, 1950; *Austral. J. Sci. Research* **2 A**, 564 (1949).

² *K. Alder* und *G. Stein*, *Angew. Chem.* **50**, 510 (1937).

Bei der theoretischen Untersuchung der Reaktion der Diensynthese ließen wir uns von folgenden drei Grundsätzen leiten:

a) Man untersucht in der π -LCAO—MO-Näherung, d. h. unter Vernachlässigung der Änderung der σ -Elektronenenergie im Verlauf des Prozesses, und der σ — π -Wechselwirkung. Hierbei wird die LCAO—MO-Methode in der Hückelschen Näherung angewendet.

b) Der Bildung des aktiven Komplexes (Übergangszustandes) geht die des π -Komplexes voraus.

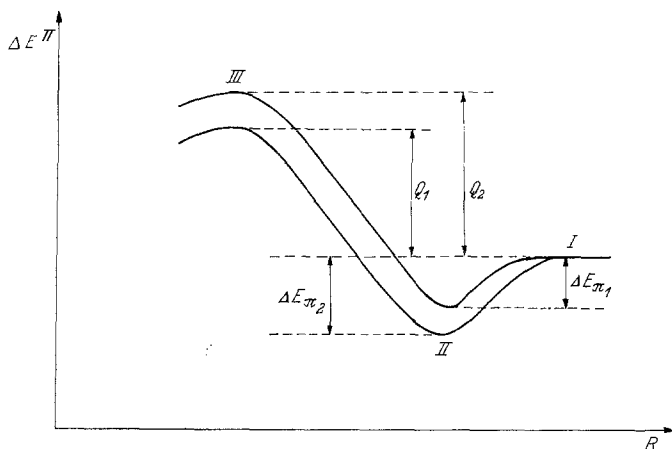


Abb. 2.

c) Da es an einem hinreichend begründeten und zuverlässigen Modell des aktiven Komplexes mangelt, vergleicht man die Energiekurven zweier Reaktionen vom Anfangspunkt I bis zum aktiven Komplex III (Abb. 2), d. h. im Bereich des Energieminimums, das dem Maximum des aktiven Komplexes vorangeht. Hierbei wird vorausgesetzt, daß sich die Energiekurven von zwei gleichartigen Reaktionen nicht schneiden.

Als grundlegendes Moment in der vorliegenden Untersuchung des Reaktionsmechanismus der Diensynthese gilt unserer Auffassung nach die Vorstellung, daß sich zwischen den reagierenden Dien- und Dienophil-molekeln der π -Komplex bildet. Die Bildung von Molekelkomplexen der polycyclischen aromatischen Kohlenstoffe mit Maleinanhydrid³ und des Cyclopentadiens mit p-Chinonen⁴ wurde experimentell nachgewiesen. Abgesehen davon kann die π -Komplexbildung, d. h. das Vorliegen eines energetischen, dem aktiven Komplex vorausgehenden Minimums lediglich durch die LCAO—MO-Methode begründet werden, wie in einer folgenden vollständigeren Untersuchung dieser Frage gezeigt werden soll.

³ L. J. Andrews und R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3776 (1953).

⁴ B. A. Arbusov und A. I. Kononov, Izvest. Akad. Nauk UdSSR, OChN **1959**, 2130; **1960**, 68.

Ist die Wellenfunktion des Systems Dien (**A**) — Dienophil (**B**) in der Form

$$\Psi = \sum_{\mu} C_{\mu}^{\mathbf{A}} \varphi_{\mu} + \sum_{\nu} C_{\nu}^{\mathbf{B}} \varphi_{\nu}$$

dargestellt, wo die 2pz-*AOs* sind, dann bekommt die Matrix des *Hamilton-Operators* das Aussehen:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \mathbf{A} & \mathbf{AB} \\ \hline \mathbf{AB} & \mathbf{B} \\ \hline \end{array} \quad (1)$$

Stehen die beiden Systeme nicht in Wechselwirkung zueinander, dann nimmt die Matrix (1) eine quasidiagonale Form

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \mathbf{A} & 0 \\ \hline 0 & \mathbf{B} \\ \hline \end{array} \quad (1')$$

an, da die Matrixelemente (**AB**), die die Wechselwirkung zwischen den beiden Systemen ausdrücken, gleich Null werden.

Hierbei wird die Gesamtenergie des Systems der Summe der π -Elektronenenergie des Diens ($E_{\mathbf{A}}^{\pi}$) und des Dienophils ($E_{\mathbf{B}}^{\pi}$) gleich sein:

$$E_0^{\pi} = E_{\mathbf{A}}^{\pi} + E_{\mathbf{B}}^{\pi} = E_{\text{Dien}}^{\pi} + E_{\text{Dienophil}}^{\pi} = 2 \sum_i^m \varepsilon_{\mathbf{A}i}^{\pi} + 2 \sum_i^n \varepsilon_{\mathbf{B}i}^{\pi}$$

Im vorstehenden Ausdruck vollzieht sich die Summierung nach allen bindenden *MOs* des Diens (m) und Dienophils (n).

Bei kleineren Abständen, wenn die Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigt werden kann, ist für die Energie des Systems nachstehende Form möglich:

$$E^{\pi} = E_0^{\pi} + \Delta E^{\pi} = 2 \sum_i^{m+n} \varepsilon_i$$

Die Energie E_0 bzw. E kann leicht auf dem üblichen Wege zur Ermittlung der Eigenwerte der energetischen Matrizen (1) und (1') berechnet werden, wenn man allerdings die Abhängigkeit der die Wechselwirkung zwischen Dien und Dienophil darstellenden Resonanzintegrale vom Abstand als bekannt voraussetzt.

Die Delokalisationsenergie ΔE^{π}

$$\Delta E^{\pi} = E^{\pi} - E_0^{\pi}, \quad (2)$$

die sich aus der Wechselwirkung zwischen Dien und Dienophil ergibt, haben wir für einen bestimmten, für den gegebenen Reaktionstyp gleichbleibenden Abstand zwischen dem Dien und dem Dienophil berechnet und der Aktivierungsenergie der Prozesse gegenübergestellt.

In der vorliegenden ersten Mitteilung wird die Wechselwirkung des als Dien auftretenden Cyclopentadiens mit den Dienophilen Äthylen, Cyclopentadien, Acrolein, p-Benzochinon und p-Naphthochinon untersucht. Die Wechselwirkung jedes Paares wird bei *endo*- und *exo*-Orientierung des Dienophils in bezug auf das Dien verfolgt, wie dies in Abb. 2 gezeigt ist. Als Dienkomponente wurde das Cyclopentadien gewählt wegen der planaren *cis*-artigen Lage seines Systems von konjugierten Doppelbindungen, was das verhältnismäßig leichte Modellieren des π -Komplexes ermöglicht. Ferner geben die vorliegenden kinetischen Daten über diese Reaktion die experimentelle Grundlage ab für Vergleiche mit den von uns erhaltenen Resultaten.

Bei der Berechnung der Energien der Wechselwirkung zwischen Dien und Dienophilen bedienen wir uns des nachstehenden Modells:

a) Die Dien- und Dienophilmoleküle liegen sich gegenüber in zwei zueinander parallelen Ebenen, deren Abstand voneinander wir mit R bezeichnet haben.

b) Die Reaktionszentren 1 und 2 des Diens bzw. 3 und 4 des Dienophils liegen gleichfalls in einer Ebene (Abb. 3a und 3b), die senkrecht zu den Ebenen steht, in denen das Dien und Dienophil liegen, so daß das Vierzentren-System die Symmetrieebene C_{2v} besitzt.

Die Berechnungen führten wir aus unter vorausgesetzter realer Geometrie der Molekeln von Cyclopentadien⁵, Äthylen⁵, Acrolein (*trans*)⁵ und p-Benzochinon. Für das p-Naphthochinon, über welches experimentelle Angaben fehlten, wurde die in Abb. 4 angeführte Geometrie angenommen.

Die Delokalisationsenergie ΔE^π wurde für zwei Abstände zwischen den Ebenen, in denen das Dien und Dienophil liegen, berechnet: $R_1 = 1,92 \text{ \AA}$ und $R_2 = 2,18 \text{ \AA}$.

Bei Berechnungen der Energie der isolierten Moleküle und des π -Komplexes wurde die Beziehung der Resonanzintegrale nach dem Ausdruck⁶ ermittelt

$$\beta_{\mu\nu} = \beta_0 \frac{S_{\mu\nu}}{S_0}$$

wo: $\beta_{\mu\nu}$ das Resonanzintegral zwischen dem μ -ten und dem ν -ten Atom ist, β_0 das Resonanzintegral beim Äthylen ($R = 1,34 \text{ \AA}$), $S_{\mu\nu}$ das

⁵ Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, London W. 1, Burlington House (1958).

Überlappungsintegral zwischen dem μ -ten und ν -ten $2p_z$ -AO. Während man für die Dien- und Dienophilmoleküle die Resonanzintegrale nur zwischen benachbarten Atomen berechnete, wurden die Resonanzintegrale, die die Wechselwirkung zwischen dem $2p_z$ -AO des Diens und Dienophils ausdrücken, zwischen allen Atomen berücksichtigt, deren

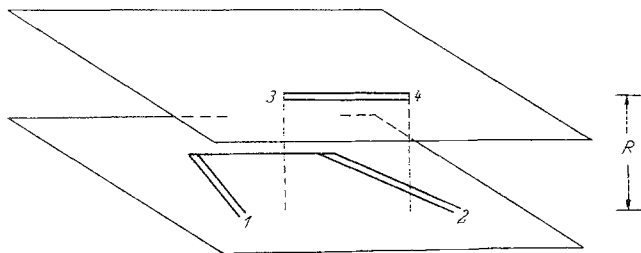


Abb. 3 a

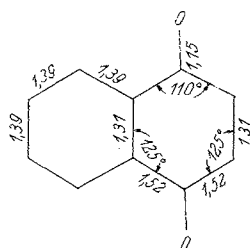
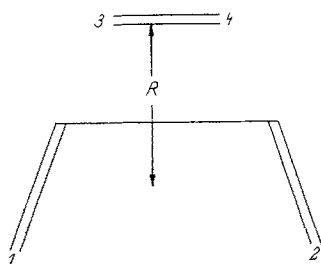


Abb. 4.

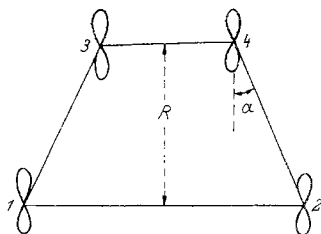


Abb. 3 b

angehenden Resonanzintegrale vom Abstand aus der Beziehung von *Mulliken*⁶ abgeleitet. Hierbei hatte das Überlappungsintegral zwischen den $2p_z$ -Atomorbitalen des Diens und Dienophils (Abb. 3b) die Form

$$S = \sin^2 \alpha S_{\pi\pi} + \cos^2 \alpha S_{\sigma\sigma}$$

wo α den Winkel zwischen Richtungsachsen der $2p_z$ -AOs und der die Zentren beider Atome verbindenden Geraden bedeutet (Abb. 3b).

⁶ R. S. Mulliken, J. Physic. Chem. **56**, 295 (1952).

Sämtliche Überlappungsintegrale wurden bei effektiver C-Atom-Ladung $z = 3,18$ berechnet.

Tab. 1 gibt die nach Gleichung (2) berechnete Delokalisationsenergie ΔE^π des Cyclopentadiens mit unterschiedlichen Dienophilen wieder.

Tabelle 1

Dienophil	ΔE^π — <i>endo</i> *		ΔE^π — <i>exo</i>		Q kCal/mol ⁷
	R = 1,92 Å	R = 2,18 Å	R = 1,92 Å	R = 2,18 Å	
Äthylen	1,20626	0,75306	1,20626	0,75306	
Cyclopentadien	1,47782	0,89594	1,23990	0,76186	16,7 ± 0,6
<i>trans</i> -Acrolein	1,62366	1,01578	1,36866	0,85410	15,2 ± 1,0
p-Benzochinon	1,96053	1,29127	1,38653	0,88181	11,0 ± 1,0
p-Naphthochinon	1,95242	1,26387	1,38122	0,87677	10,0 ± 1,0

* Die Delokalisationsenergie ist in β -Einheiten angegeben.

ΔE^π ist, wie aus der Tab. ersichtlich, in allen Fällen (mit Ausnahme des Äthylens), in der *exo*-Stellung kleiner als in der *endo*-Stellung. Die auf umfangreicher experimenteller Erfahrung fußende Regel von Alder⁷,

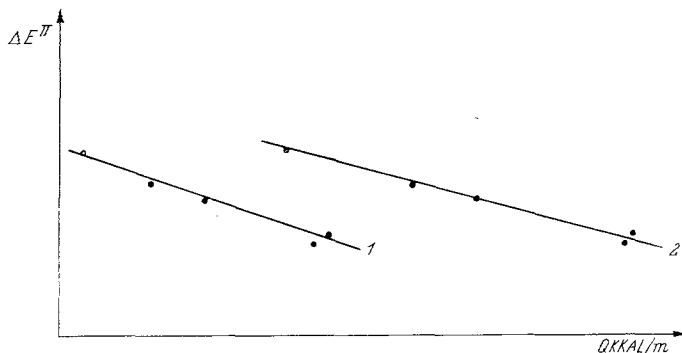


Abb. 5. Korrelationsabhängigkeit der berechneten Delokalisationsenergie (ΔE^π) und der Aktivierungsenergie (Q) · (1) R = 1,92 Å; (2) R = 2,18 Å

wonach bei der Diensynthese die reagierenden Komponenten sich zueinander in *endo*-Stellung befinden, geht unmittelbar aus der dritten Annahme hervor. Beim Vorliegen von zwei Möglichkeiten zur Bildung des intermediären π -Komplexes müßte die Reaktion über die Bildung eines π -Komplexes verlaufen, bei dem die Delokalisationsenergie größer ist, da in diesem Falle entsprechende Aktivierungsenergie kleiner sein würde, d. h., wenn

⁷ A. Wassermann, Trans. Faraday Soc. **34**, 128 (1938).

$$\Delta E_{exo}^{\pi} < \Delta E_{endo}^{\pi}, \text{ dann } Q_{exo} > Q_{endo}$$

Nach *Wassermann*⁸ ist die Komponentenorientierung, die einem *endo*-Produkt der Wechselwirkung des Benzochinons mit dem Cyclopentadien entspricht, energetisch um 3—4 kcal vorteilhafter im Vergleich zur *exo*-Orientierung. Unsere Berechnungen zeigen, daß diese Differenz gleich 0,574 β bei einem Abstand zwischen beiden Komponenten 1,92 Å ist.

Die Korrelation zwischen ΔE^{π} und der Aktivierungsenergie Q , die, wie ersichtlich, linear ist, veranschaulicht Abb. 5. Auf Grund dieser Korrelationsabhängigkeit wurde der kinetische Wert der Aktivierungsenergie der Umsetzung des Cyclopentadiens mit dem Äthylen ermittelt: 23,4 kcal/mol. Der experimentell bestimmte Wert der Aktivierungsenergie der Umsetzung des Butadiens mit dem Äthylen beträgt 27,4 kcal/mol⁹. Der Differenzbetrag von 4,0 kcal/mol stellt möglicherweise die Energie vor, die zur Umwandlung des *trans*-Butadiens in sein *cis*-Isomeres erforderlich war.

Die Ergebnisse der Untersuchungen an anderen aromatischen Systemen, und zwar an unterschiedlichen aromatischen Kohlenwasserstoffen, mit Maleinanhydrid sollen der nächsten Mitteilung vorbehalten sein.

⁸ *A. Wassermann*, J. Chem. Soc. [London] **1935**, 828, 832, 1511; **1936**, 432; **1942**, 612.

⁹ *J. K. Syrkin* und *I. I. Moiseev*, Uspechi Chimii **27**, 1321 (1958).