

有機化学実験

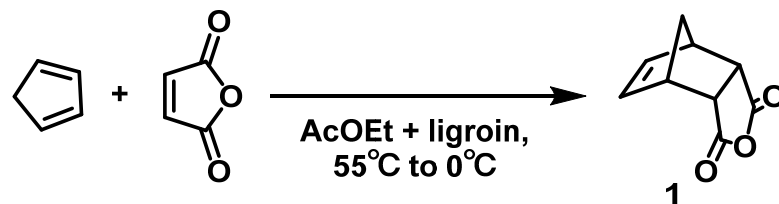
5-B

Diels-Alder Reaction

And

Some Related Reactions

Diels-Alder Reaction



Reagent for reaction 1

Maleic anhydride (mw=98.06) (2.0 g, 20.2 mmol)
Cyclopentadiene (mw=66.10) (2.0 mL, 24.2 mmol)

AcOEt (7 mL)
Ligroin (7 mL)

Preparation of reaction 1

1. Maleic anhydride and ethyl acetate (AcOEt) were placed in a 50 mL Erlenmeyer flask. The mixture was swirled on a hot plate at 55 °C until the maleic anhydride was completely dissolved.
2. The solution was then cooled in an ice bath. After cooling, cyclopentadiene was added, and the mixture was swirled for over 15 minutes at that temperature.
3. After that, the mixture was heated with a hot plate at 90 °C until the resulting precipitate was completely dissolved.
4. Subsequently, the solution was allowed to cool to room temperature, during which crystals formed and were collected by filtration.

・マレイン酸無水物は、廊下側のドラフトの電子天秤ではかりとる。

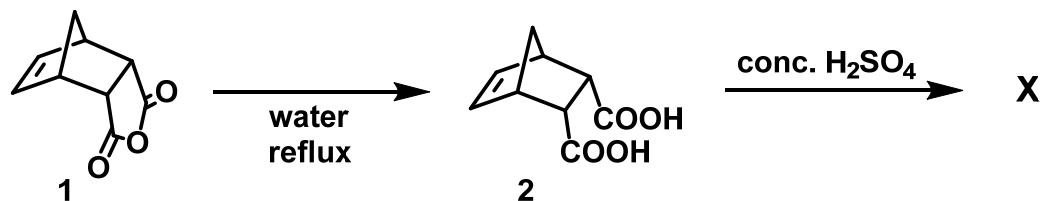
・酢酸エチルは、窓側のドラフトで、メスシリンダーを用いてはかりとる。

・シクロペンタジエンは、ドラフトで共有のシリンジで、マレイン酸無水物を溶かした三角フラスコに加える。

・再結晶後のろ過は、グラスフィルターを用いて行う。

・得られた生成物1は、秤量し次の反応に用いる。

Related formation



Regent for reaction 2

Product 1 (mw=164.16) (1.5 g, 9.1 mmol)
water (20 mL)

Preparation of reaction 2

- Product 1 and 20 mL of water were placed in a 100 mL Erlenmeyer flask. The mixture was stirred with a magnetic stir bar on a hot plate set to 120 °C for 30 min or longer.
- After that, the reaction mixture was allowed to cool to room temperature until crystals began to form. Once crystallization started, the mixture was further cooled in an ice bath to promote crystal growth.
- The resulting crystals were collected by filtration.

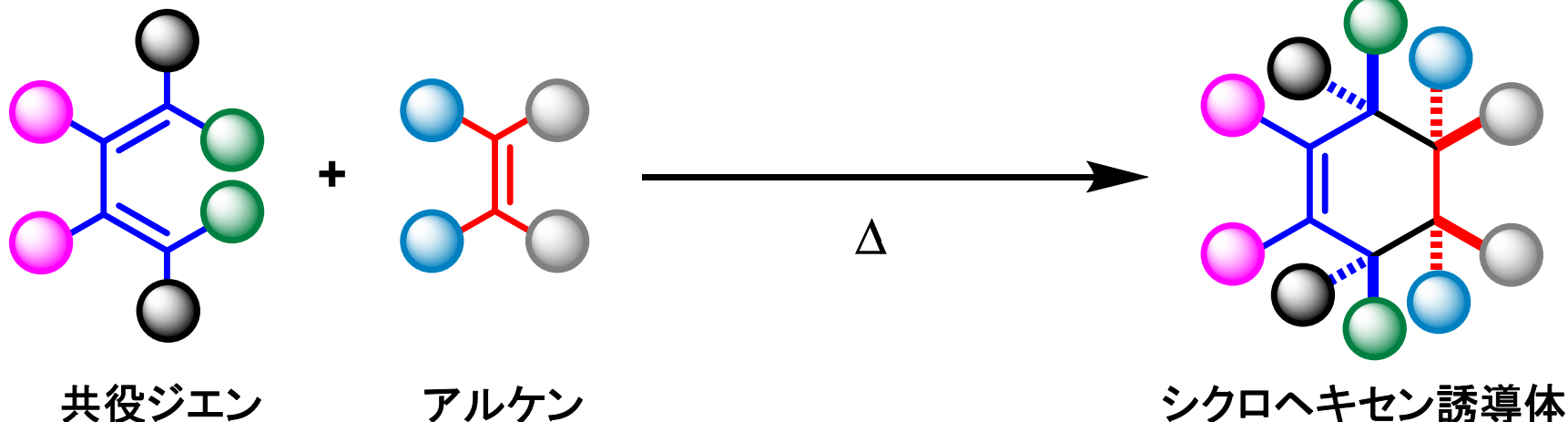
Regent for reaction 3

Product 2 (mw=182.18) (1.0g, 9.1 mmol)
conc.H₂SO₄ (5 mL)

Preparation of reaction 3

- Product 2 and conc. H₂SO₄ were placed in 50 mL Erlenmeyer flask. The mixture was swirled on a hot plate at 120 °C until all precipitate was dissolved.
- The mixture was cooled in an ice bath. After that, ice water was added to the mixture.
- The mixture was heated on a hot plate at 120 °C until all precipitate was dissolved.
- After that, the mixture was cooled in an ice bath.
- Resulting precipitate was filtrate. If crystallization does not occur or is insufficient, the inner wall of the Erlenmeyer flask may be gently scratched with a spatula to induce crystallization.

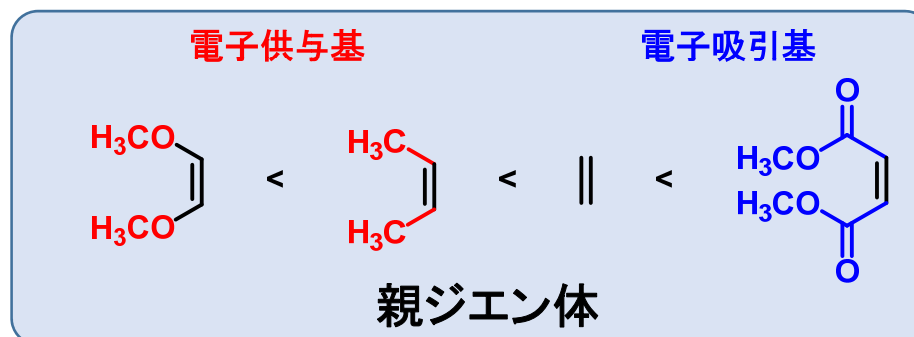
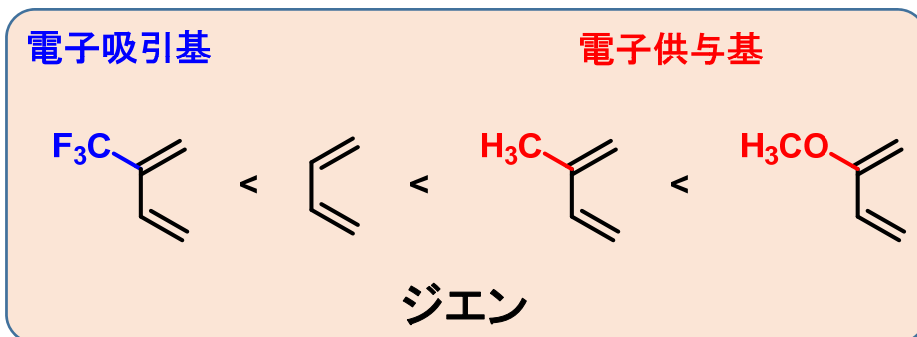
Diels-Alder (D-A) Reaction



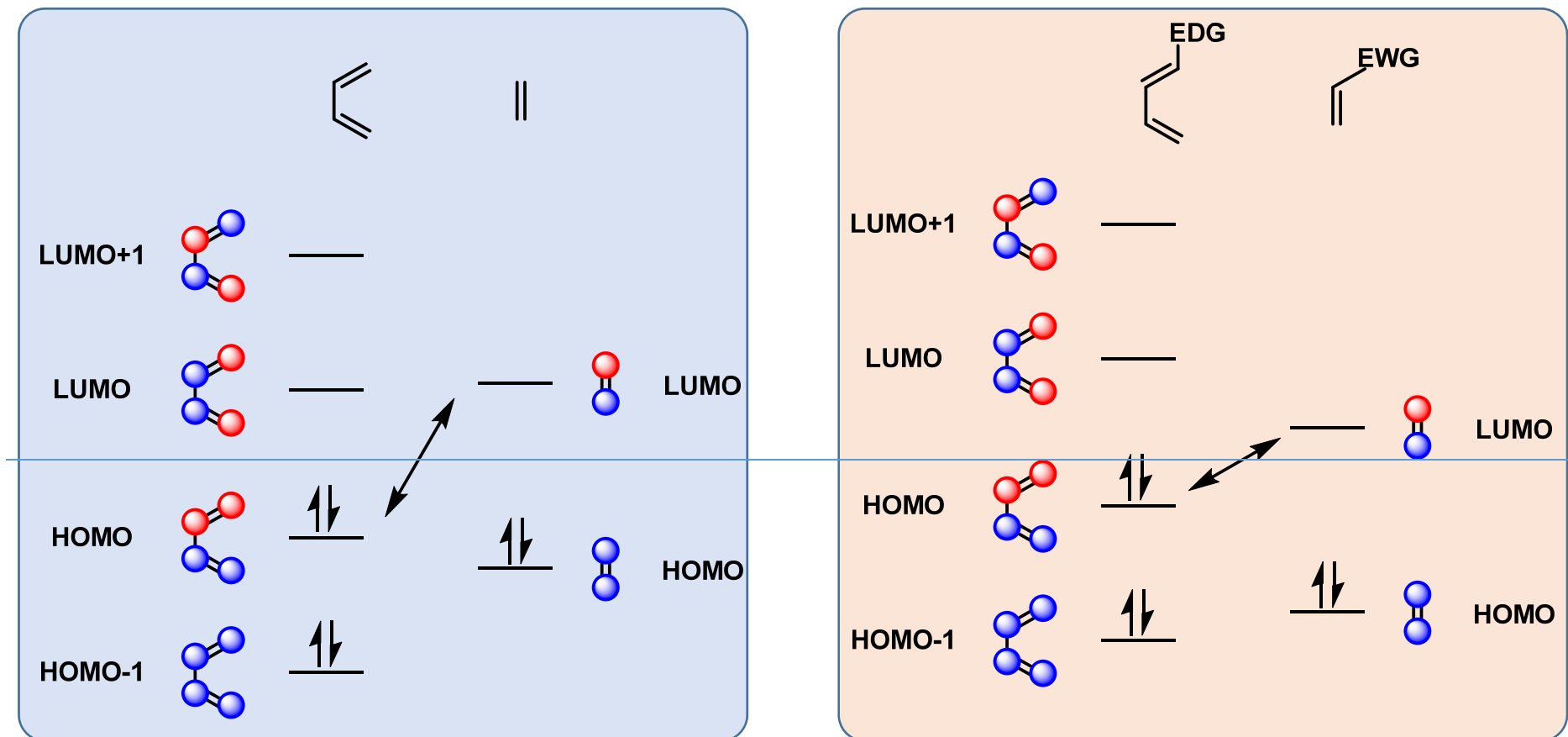
D-A反応: ペリ環状反応の1つで、代表的な付加環化反応

3つの π 結合から、一般的に環状遷移状態を経て、2つの σ 結合と1つの π 結合が協奏的に生じる環化反応。共役したジエン(4電子)とアルケン(2電子)間で起こるために[4+2]付加環化反応とも呼ばれる。

D-A反応における、一般的なジエン、および親ジエン体(アルケン)の反応性

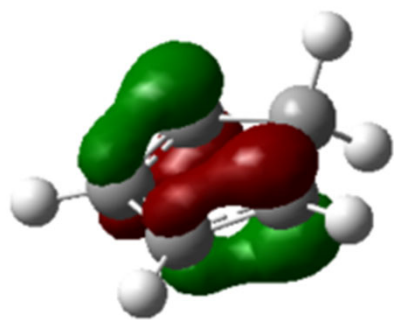
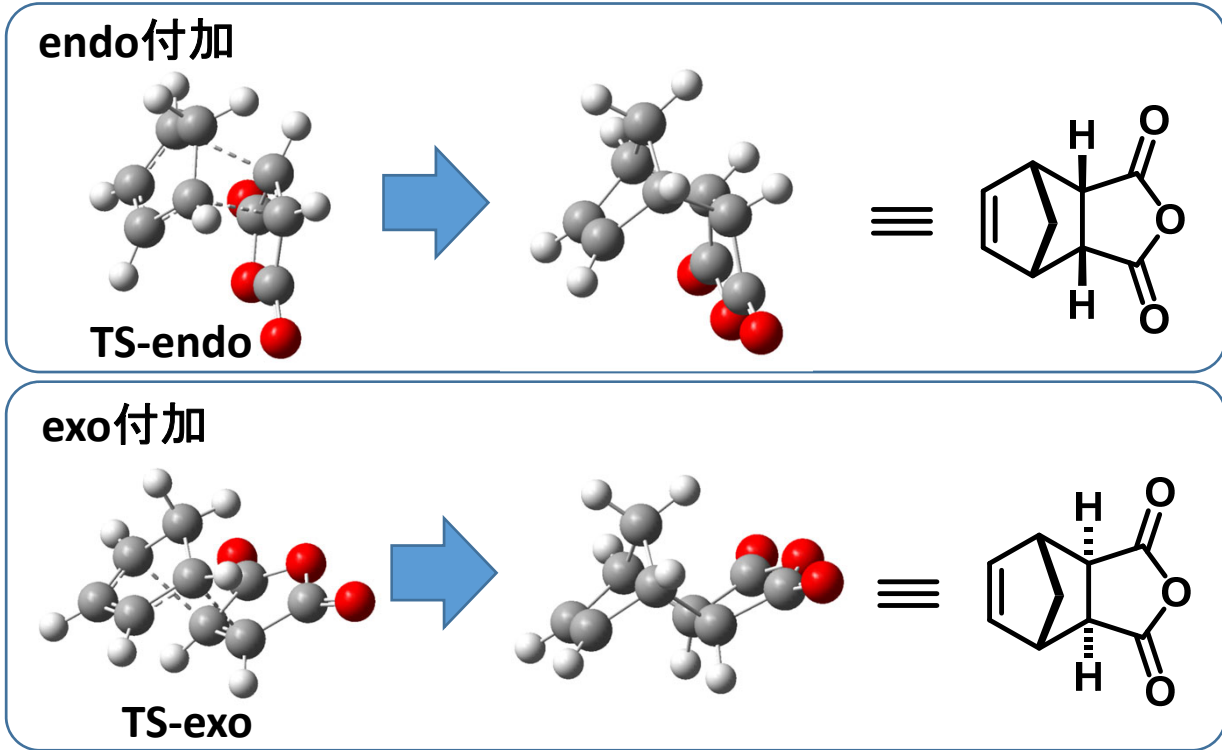
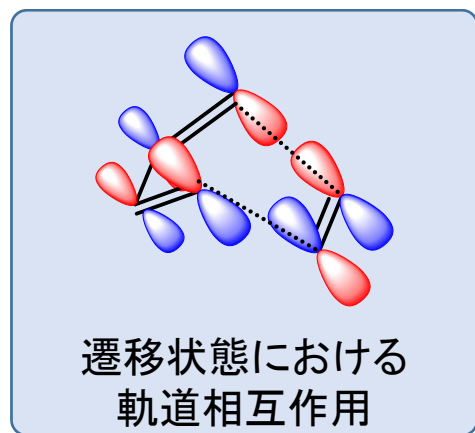


D-A反応における軌道相互作用

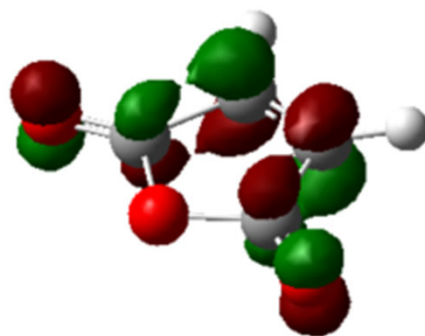


Diels-Alder反応では、一般的にジエンのHOMO(最高被占軌道)と親ジエン体のLUMO(最低空軌道)間の軌道相互作用によって進行する。この時、電子供与基(EDG= electron Donating Group)は、軌道のエネルギーを上げ、電子吸引基(Electron Withdrawing Group)は、逆にエネルギーレベルを押し下げる。この効果によって、ジエンと親ジエン体のHOMOとLUMOのエネルギーギャップを小さくし、より反応が進行しやすくなる。

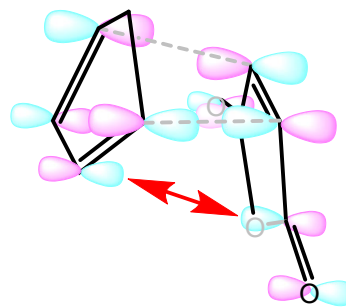
D-A反応における立体化学



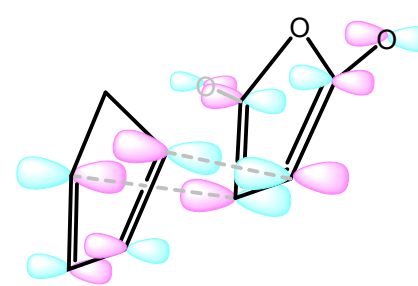
HOMO



LUMO



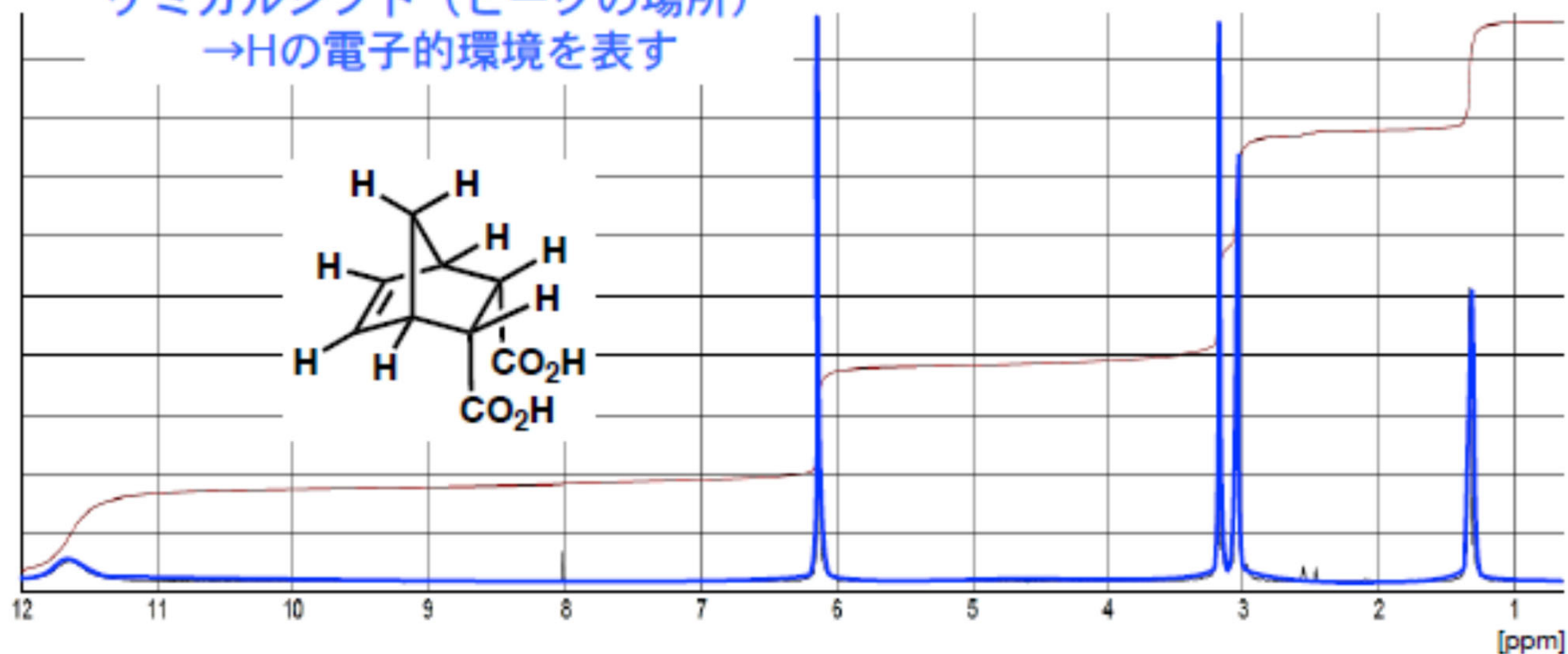
TS-endo



TS-exo

^1H NMR の読み方：化学シフト値

ケミカルシフト（ピーク的位置）
→Hの電子的環境を表す



カルボン酸	アルデヒド	芳香族	アルケン	オキシ メチレン	アルキル
-------	-------	-----	------	-------------	------

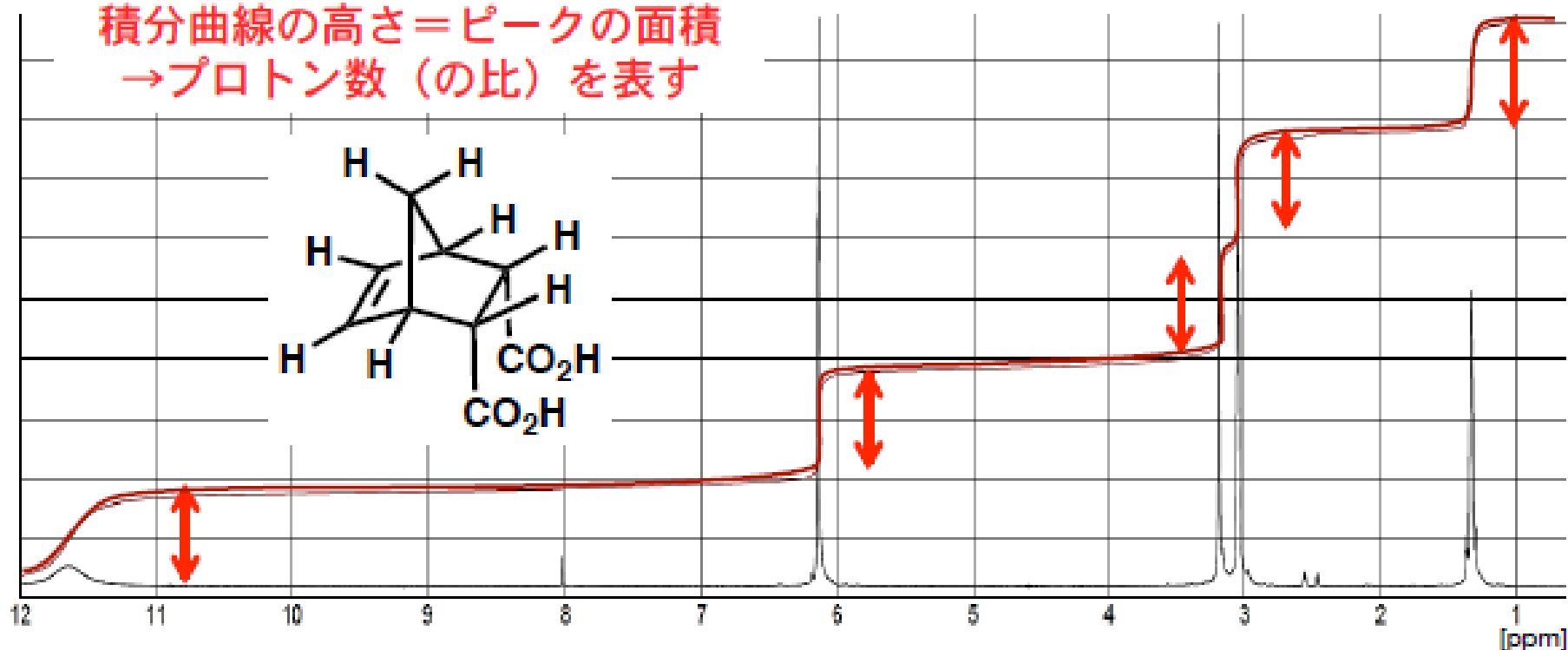
・電子不足
・ π 系



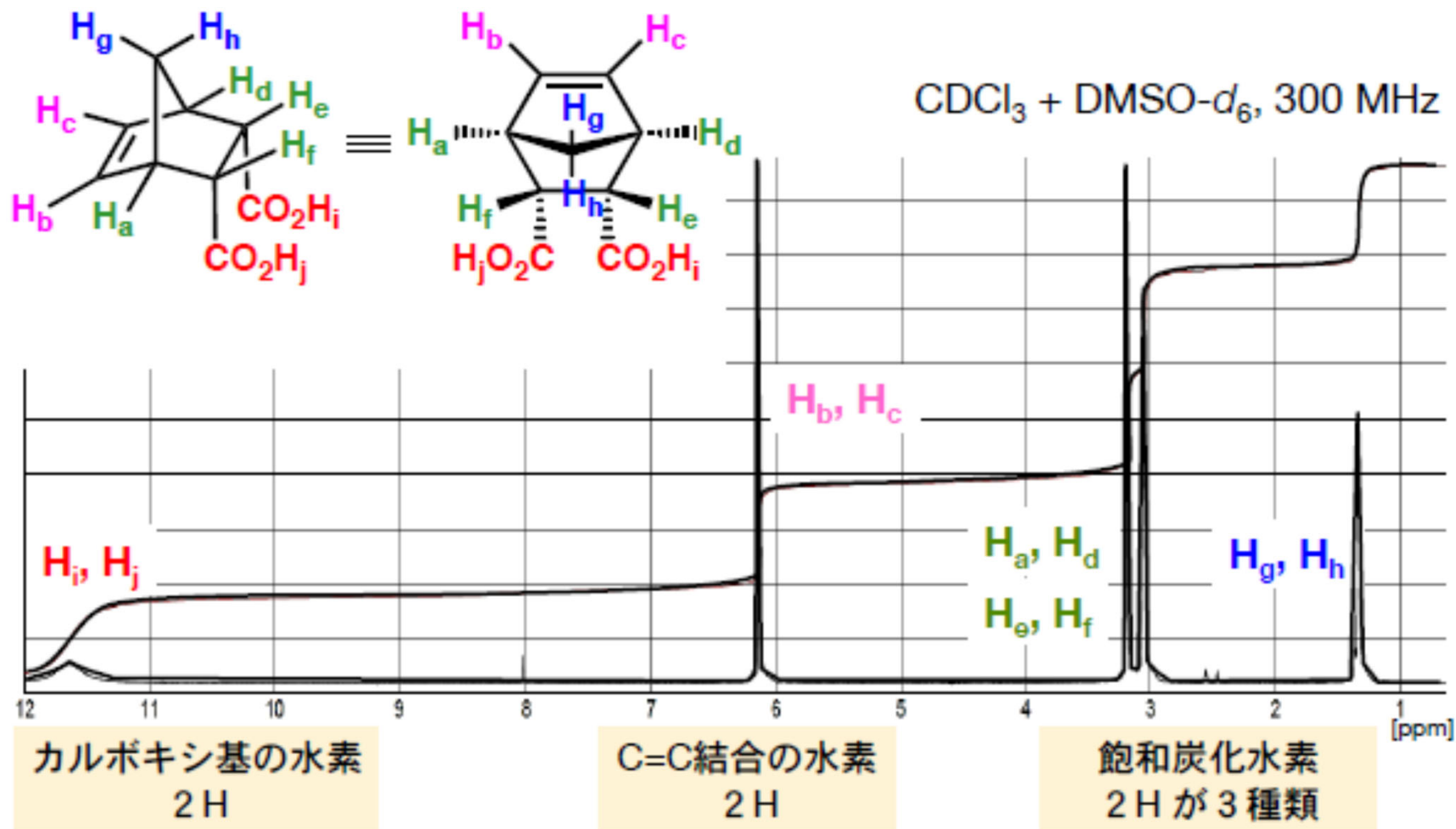
・電子リッチ
・ σ 系

^1H NMR の読み方：積分値

積分曲線の高さ = ピークの面積
→ プロトン数 (の比) を表す

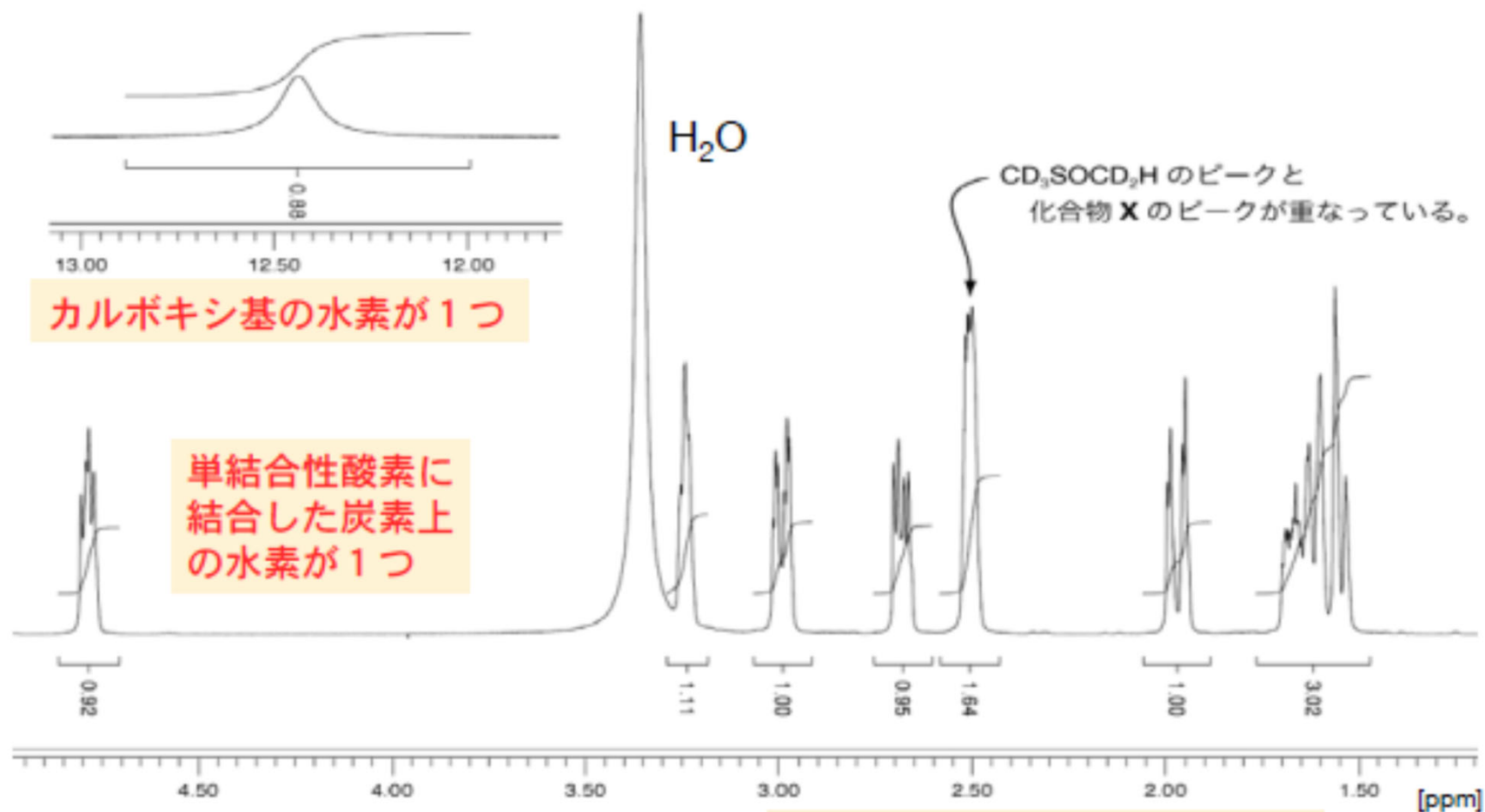


1. 主要なピークが5本ある。
2. \updownarrow が同じ高さである → 全てのピークのプロトン数の比が同じ。
3. 化合物には全部で10個Hがあるので、5本のピークにそれぞれ2Hずつ含まれることになる。



対称な位置に存在する水素同士は、同一の電子的環境下にあるため、化学シフトおよびシグナル形状が等しい。

Compound X の¹H NMR



カルボキシ基の水素が1つ

単結合性酸素に結合した炭素上の水素が1つ

※C=C結合がない

化学シフト値とピーク形状がそれぞれ異なる水素が8つ

化合物XはC=C二重結合がなく、且つ、分子の対称性が崩れている。

IRスペクトル

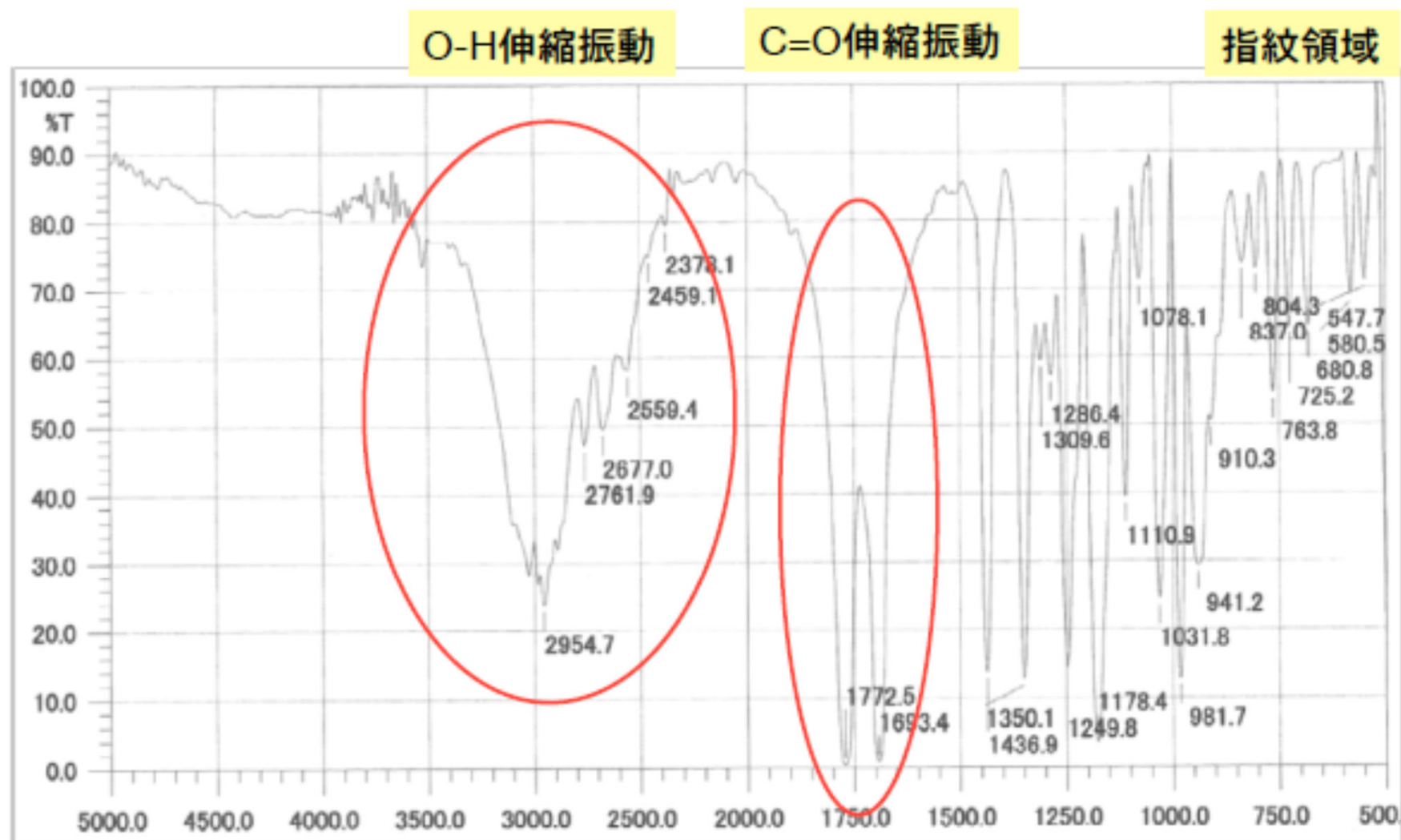


Figure 2. IR spectrum of compound X.