

# Reaktive Zwischenstufen + pericyclische Reaktionen

Vorlesung  
Übung:

Dienstag 8 - 10 Uhr  
Mittwoch 11 - 12 Uhr

Raum S05 T05 B01  
Raum S05 T05 B01

Prof. Thomas Schrader  
Fakultät für Chemie  
S07 S05 C46

[thomas.schrader@uni-due.de](mailto:thomas.schrader@uni-due.de)

[https://www.uni-due.de/chemie/ak\\_schrader/vorlesungen](https://www.uni-due.de/chemie/ak_schrader/vorlesungen)  
Passwort: Carbenium-Ion

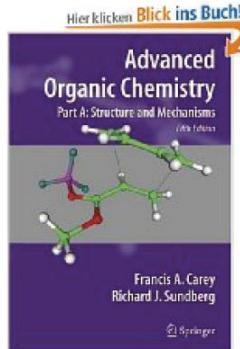
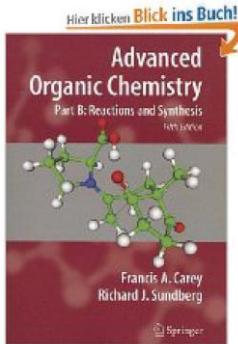
# Vorlesung OC-V

## Themen

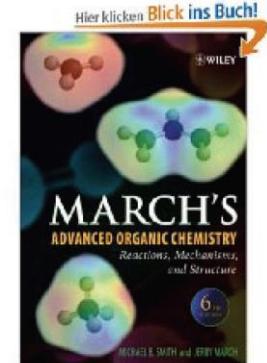
1. Einführung
2. Carbeniumionen
3. Carbanionen
4. Radikale
5. Carbene, Nitrene, Arine
6. Pericyclische Reaktionen

# Literatur

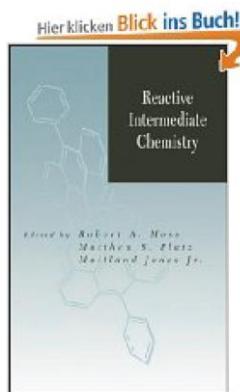
## Vorlesung OC-V



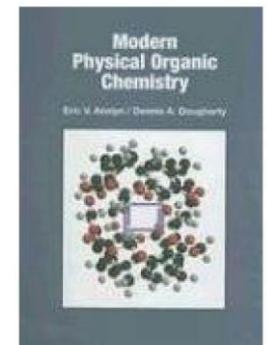
Advanced Organic Chemistry  
Carey /Sundberg, Springer, je 38 Euro



March's Advanced Organic Chemistry  
Reactions, Intermediates, and Structure  
Jerry March, Wiley, 75 Euro



Reactive Intermediate Chemistry  
Robert Moss, Matthew Platz, Maitland Jones Jr.  
Wiley 115 Euro



Modern Physical Chemistry  
Eric Anslyn, D. Dougherty, 82 Euro

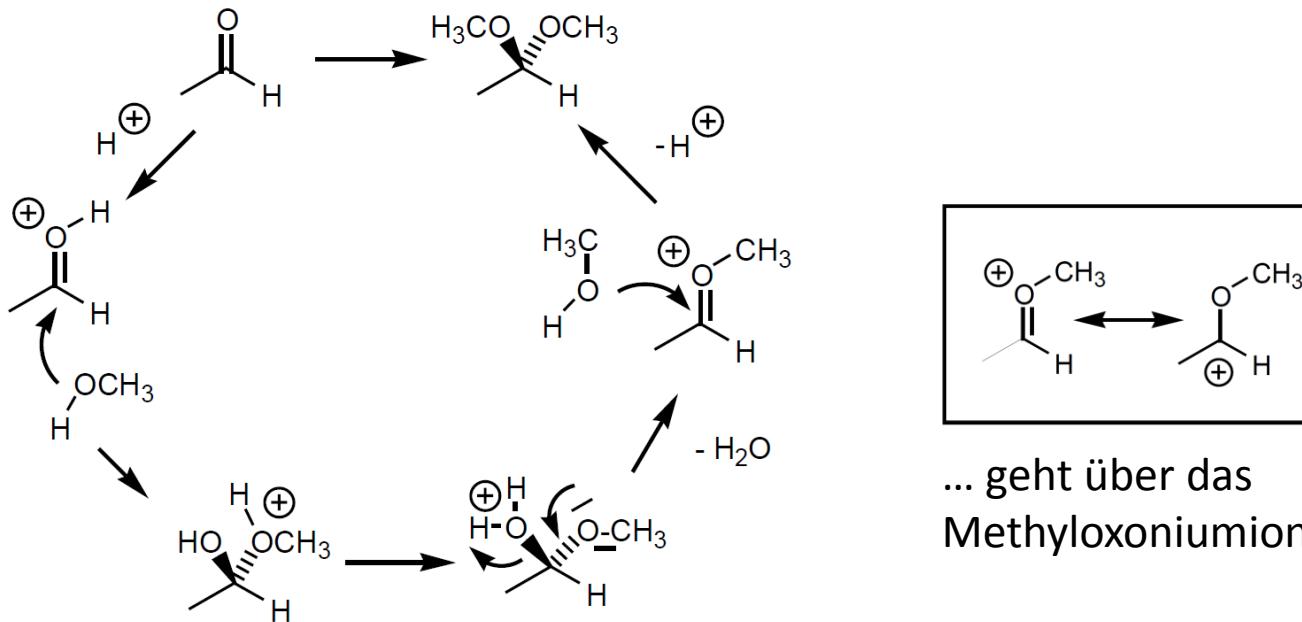
Dazu Originalliteratur (Zitate in der Vorlesung)

Vorlesung OC-V

# Einführung

## Warum sind reaktive Zwischenstufen wichtig?

### 1. Mechanistisches Verständnis

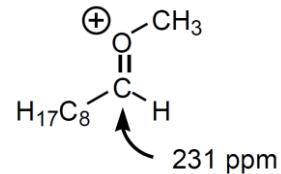


Sauer katalysierte Acetalbildung...

# Vorlesung OC-V

## Warum sind reaktive Zwischenstufen wichtig?

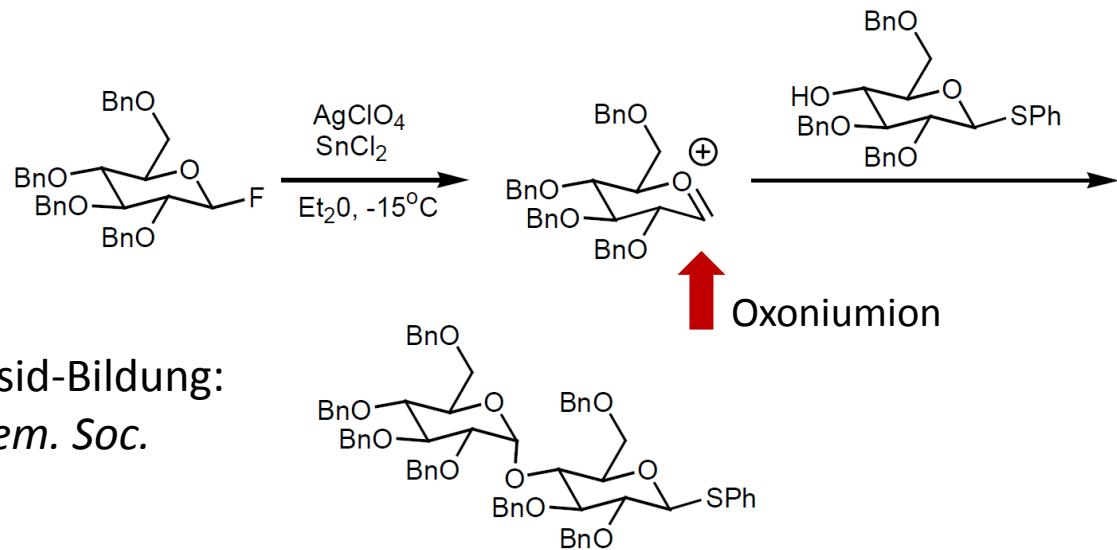
### 2. Charakterisierung von Intermediaten



Erzeugung nach Kationen-Pool-Methode (Elektrooxidation):  
Yoshida et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10244

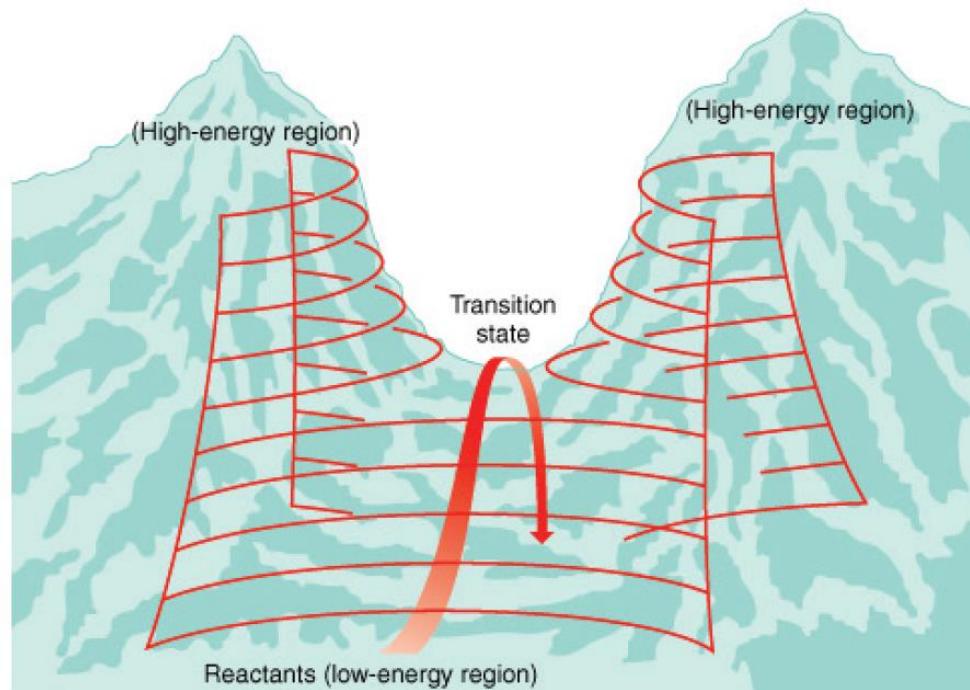
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum  
-80°C,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

### 3. Syntheseplanung



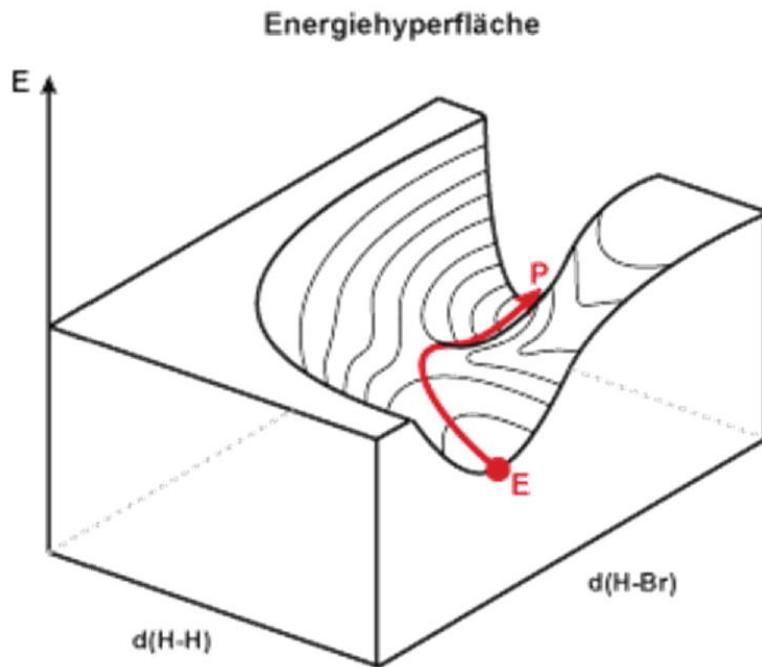
Neue Methode zur Glycosid-Bildung:  
Nicolaou et al., *J. Am. Chem. Soc.*  
**1984**, 106, 4189

## Energieverlauf einer Reaktion



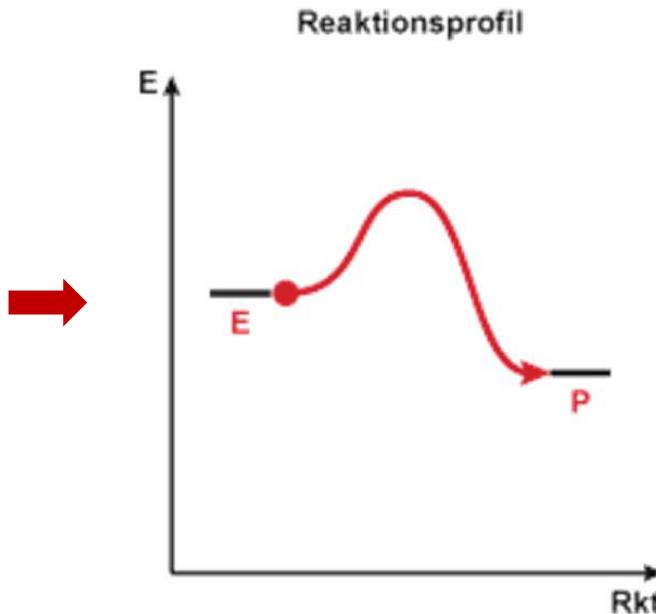
Jede chemische Reaktion nimmt den günstigsten Weg  
- wie ein Wanderer im Gebirge

## Energiediagramme



Dreidimensionale Hyperfläche

N Atome: potenzielle Energie  $E$   
hängt ab von  $3N-6$  unabhängigen  
internen Koordinaten (lineare  
Moleküle:  $3N-5$ )

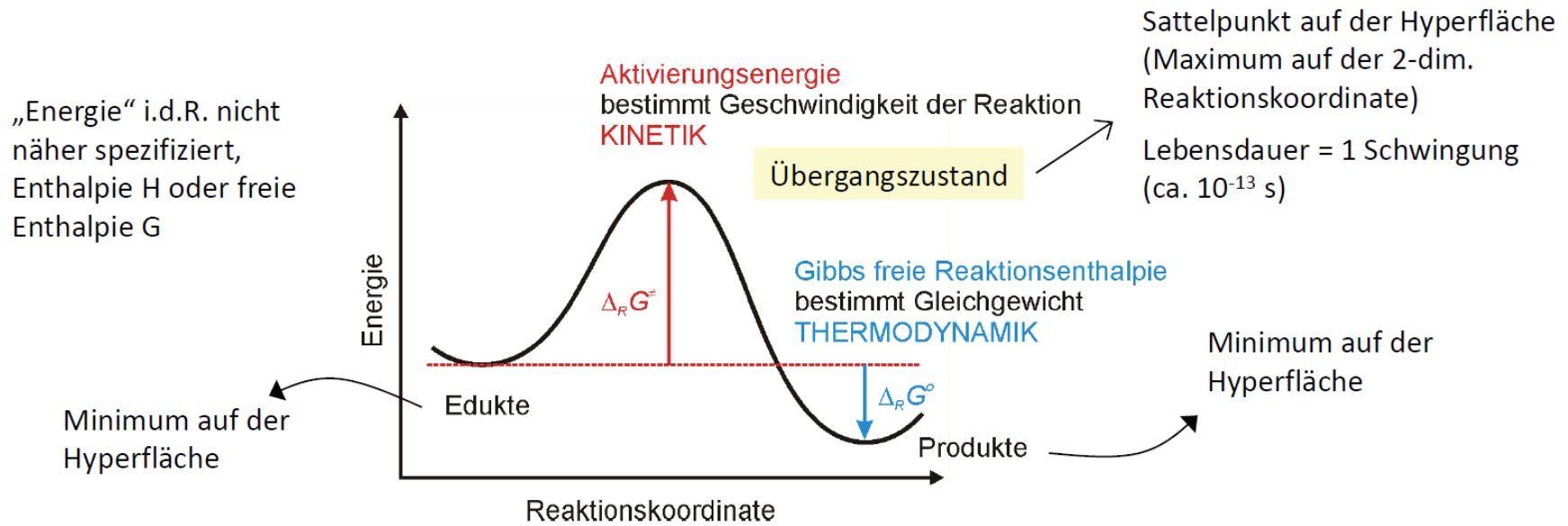


Zweidimensionale Darstellung  
des Reaktionswegs =  
**Reaktionsprofil**

# Vorlesung OC-V

## Aussage eines Energiediagramms

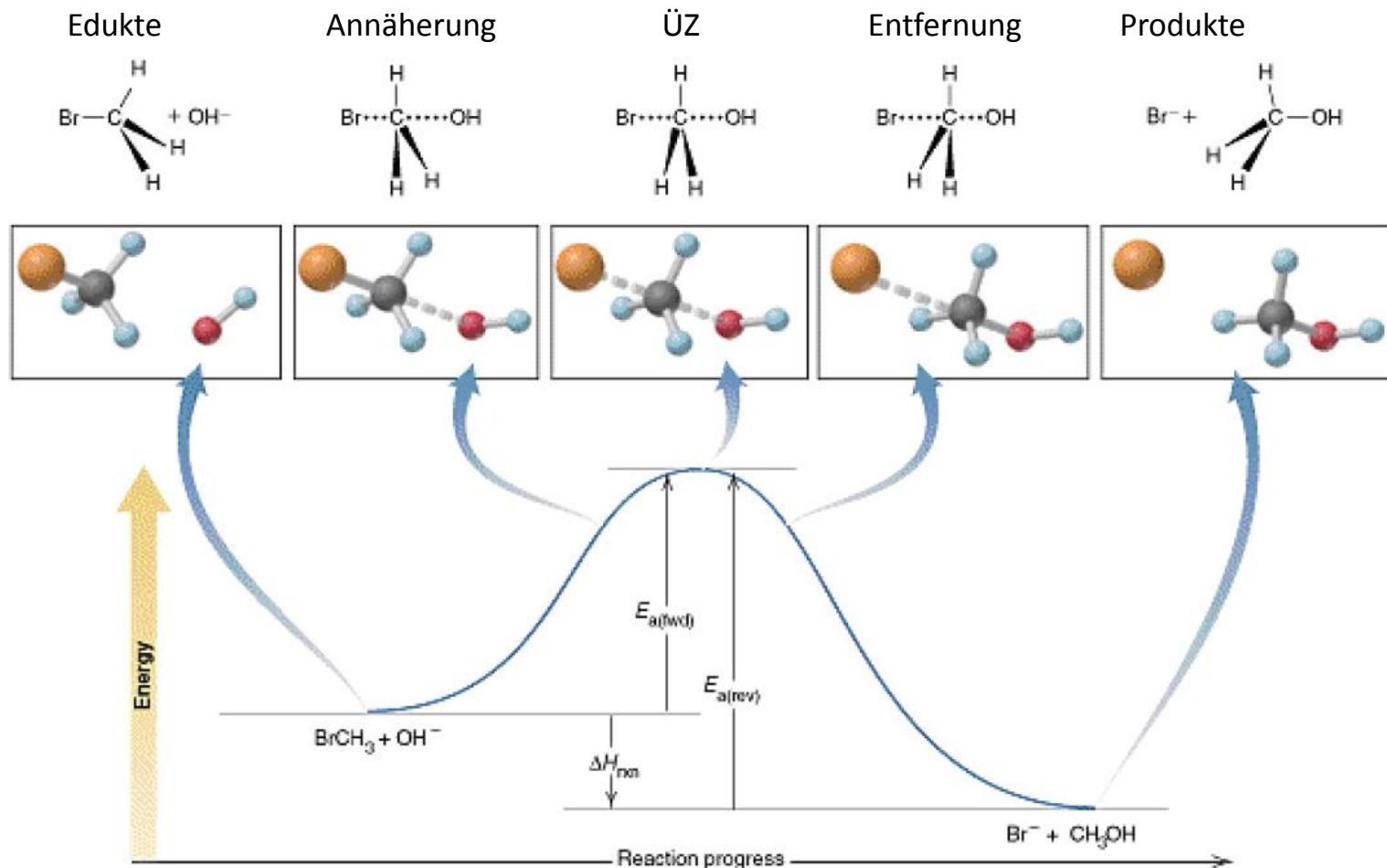
Edukte – Übergangszustand – Intermediat – Produkte



**Thermodynamik:** beschreibt Stabilität von Edukten, Produkten und Intermediaten  
**Kinetik:** beschreibt Übergangszustände (Aktivierungsenergie)

# Vorlesung OC-V

# Energiediagramm der S<sub>N</sub>2-Reaktion

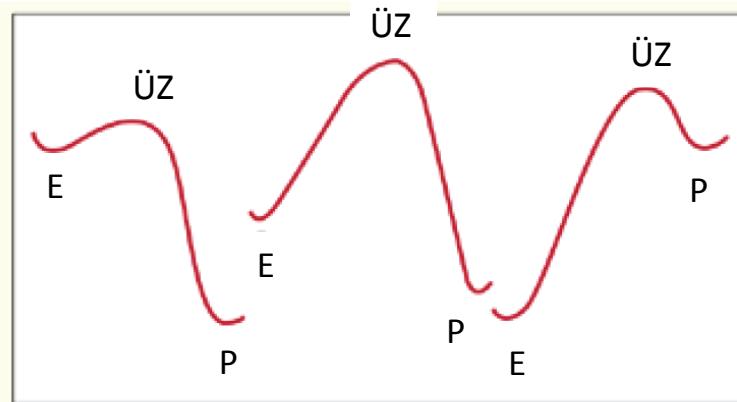
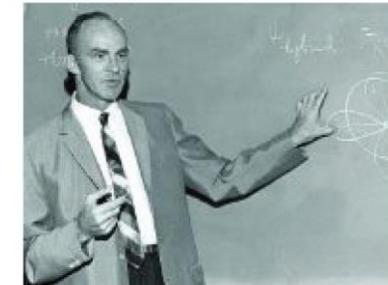


## Thermodynamik: (freie) Reaktionsenthalpie $\Delta H$ , $\Delta G$

### Kinetik: Aktivierungsenergie $E_A$ (fwd) und $E_A$ (rev)

## Hammond-Postulat

In exothermen Reaktionen ist der Übergangszustand strukturell ähnlich den Edukten, in endothermen Reaktionen dagegen ähnlich den Produkten.



In thermoneutralen Reaktionen gilt das Postulat nicht streng.

JACS 1955, 77, 334

Daraus folgt:

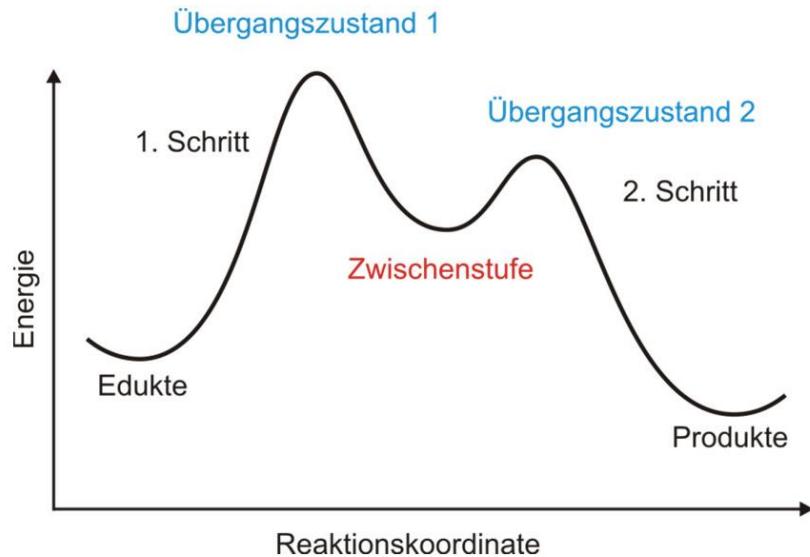
Endotherme Reaktionen haben einen späten Übergangszustand = produkt-ähnlich  
Exotherme Reaktionen haben einen frühen Übergangszustand = edukt-ähnlich

Zentrale Bedeutung für das Verständnis von Reaktivitäten!

## Zweistufige Reaktionen

Folge aus dem Hammond-Postulat:

Bei zweistufigen Reaktionen ist das Zwischenprodukt das beste Modell für den ÜZ!



Reaktive Zwischenstufen =  
Modelle für Übergangszustände!

Wie lange lebt eine Zwischenstufe?  
Lebensdauer  $\tau$  hängt ab von den  
Energiebarrieren links und rechts:

$$\tau = \frac{1}{k} \quad \text{mit} \quad k = 2.1 \cdot 10^{10} \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Geschwindigkeitskonstante  
für Weiterreaktion

Energiebarrieren > 23 kcal/mol → Halbwertszeit bei RT ~ 11 h → isolierbar

Bei RT sind alle Verbindungen/Isomere/Zwischenstufen etc. stabil, deren nächster ÜZ mindestens 23 kcal/mol höher liegt.

## Kurzlebige Intermediate?

### Problem:

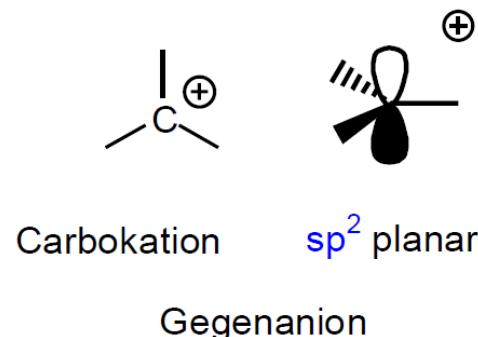
Reaktive Zwischenstufen haben viel kleinere Energiebarrieren (wenige kcal/mol).

Daher ist ihre stationäre Konzentration so gering, dass sie sich nicht direkt spektroskopisch beobachten lassen.

### Lösung:

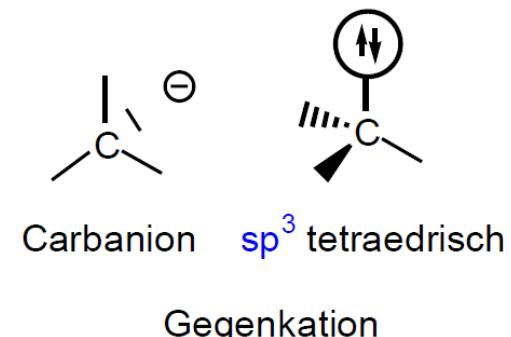
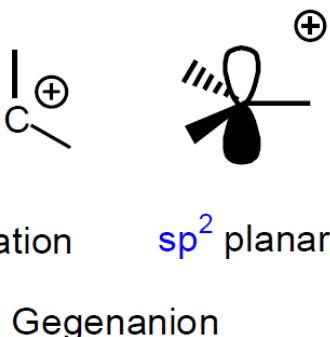
#### 1. Empfindlichkeit:

ESR, CIDNP (chemically induced dynamic nuclear polarization)



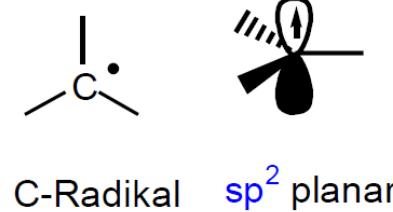
#### 2. Schnelligkeit:

Flash-Photolyse,  
Femtosekunden-  
Spektroskopie, MS



#### 3. Einfrieren:

Kationen-Pool (-80°C),  
Argonmatrix (10 K)



#### 4. Auffangen:

Isotopenstörung

