

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

https://www.uni-due.de/chemie/ak_schrader/vorlesungen

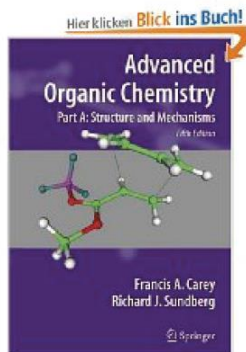
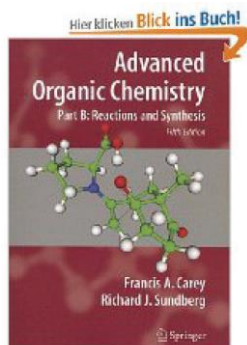
Passwort: Carbenium-Ion

Themen

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

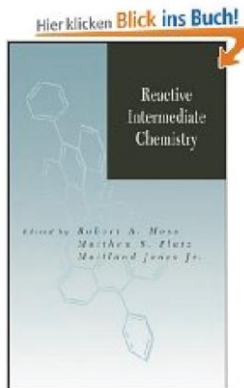
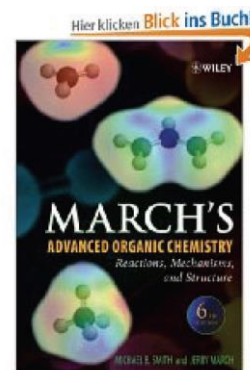
Vorlesung OC-V

Literatur



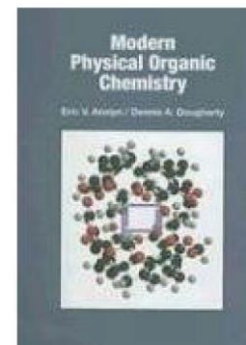
Advanced Organic Chemistry
Carey / Sundberg, Springer, je 38 Euro

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



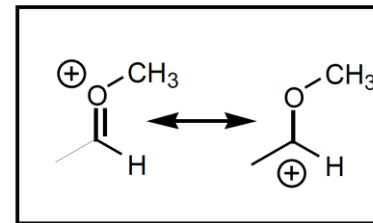
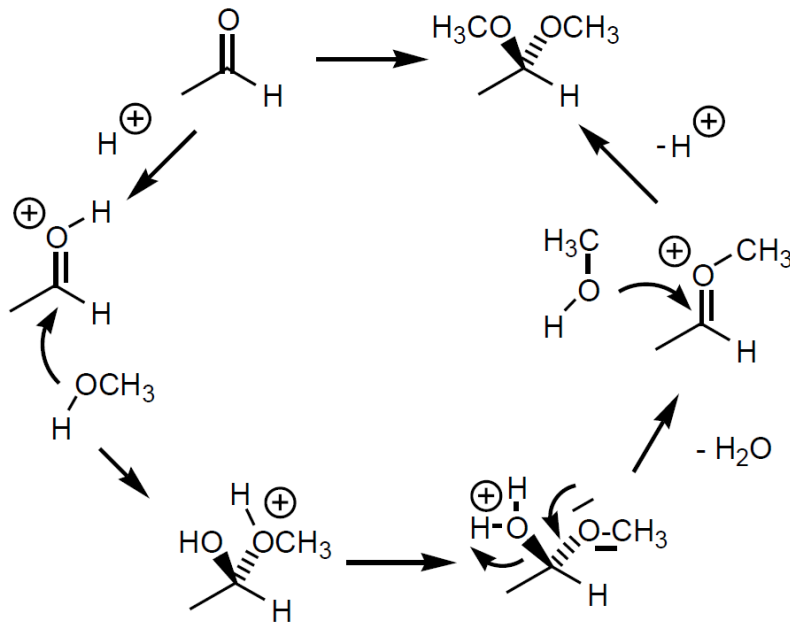
Dazu Originalliteratur (Zitate in der Vorlesung)

Vorlesung OC-V

Einführung

Warum sind reaktive Zwischenstufen wichtig?

1. Mechanistisches Verständnis



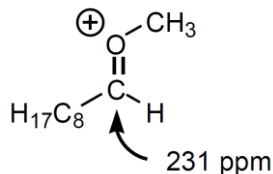
... geht über das
Methyloxoniumium

Sauer katalysierte Acetalbildung...

Vorlesung OC-V

Warum sind reaktive Zwischenstufen wichtig?

2. Charakterisierung von Intermediaten

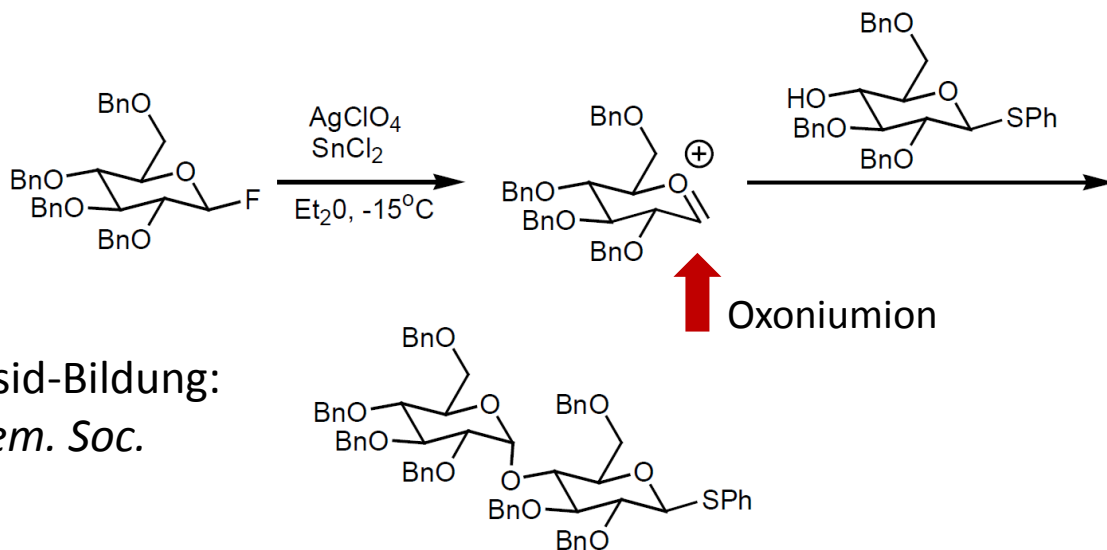


^{13}C -NMR-Spektrum

-80°C , CD_2Cl_2

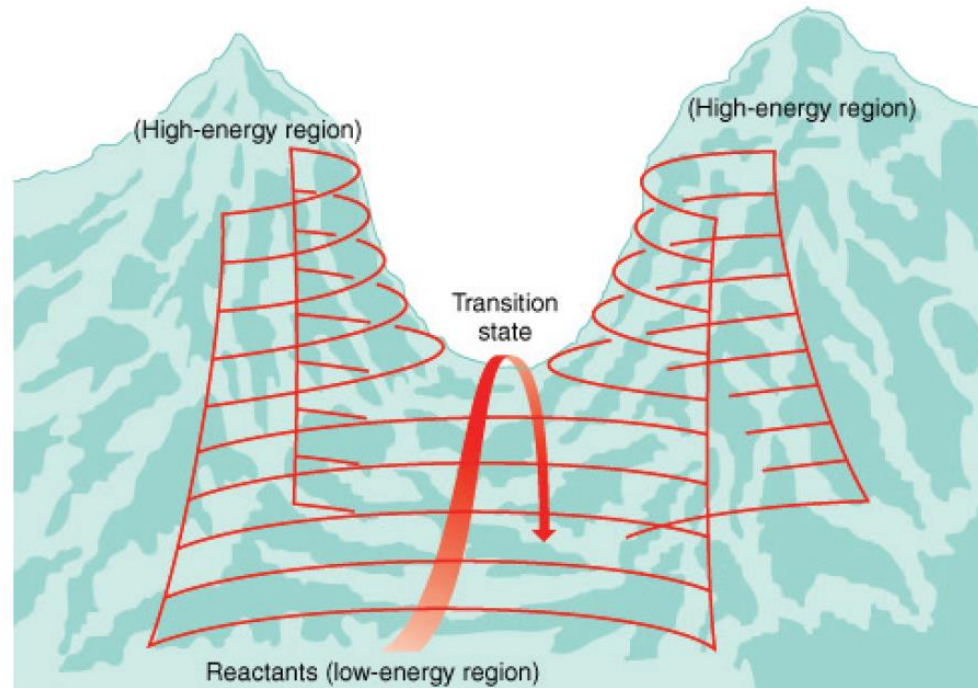
Erzeugung nach Kationen-Pool-Methode (Elektrooxidation):
Yoshida et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10244

3. Syntheseplanung



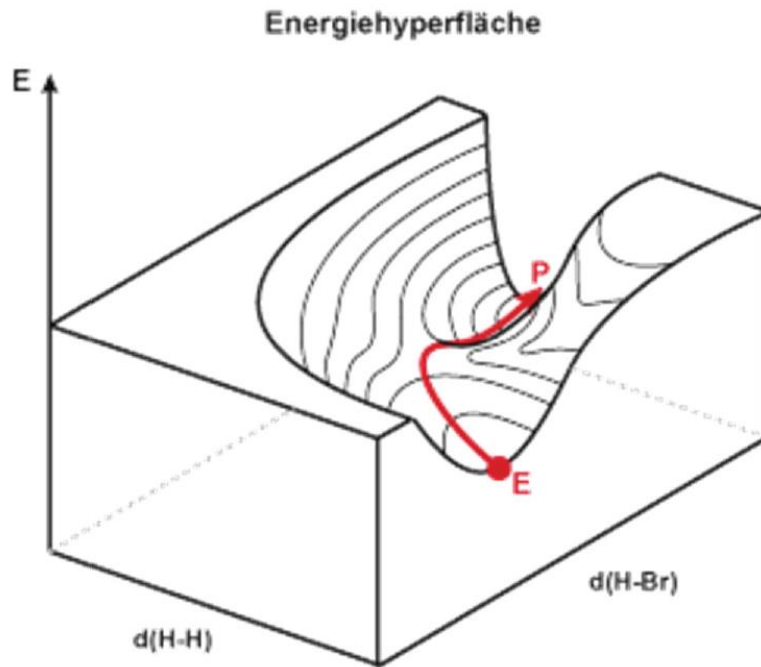
Neue Methode zur Glycosid-Bildung:
Nicolaou et al., *J. Am. Chem. Soc.*
1984, 106, 4189

Energieverlauf einer Reaktion



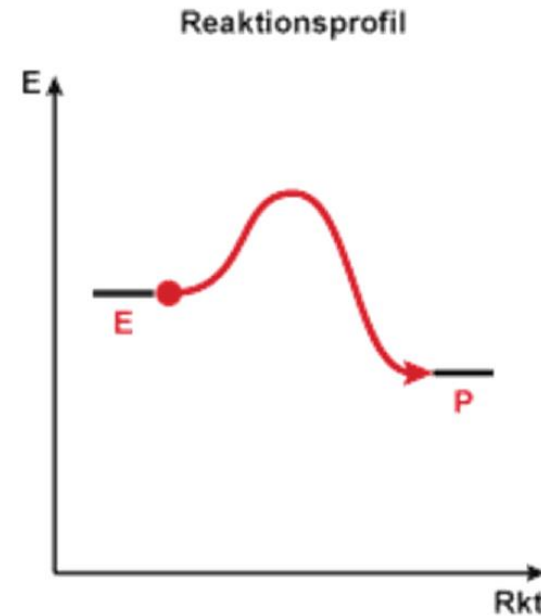
Jede chemische Reaktion nimmt den günstigsten Weg
- wie ein Wanderer im Gebirge

Energiediagramme



Dreidimensionale Hyperfläche

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

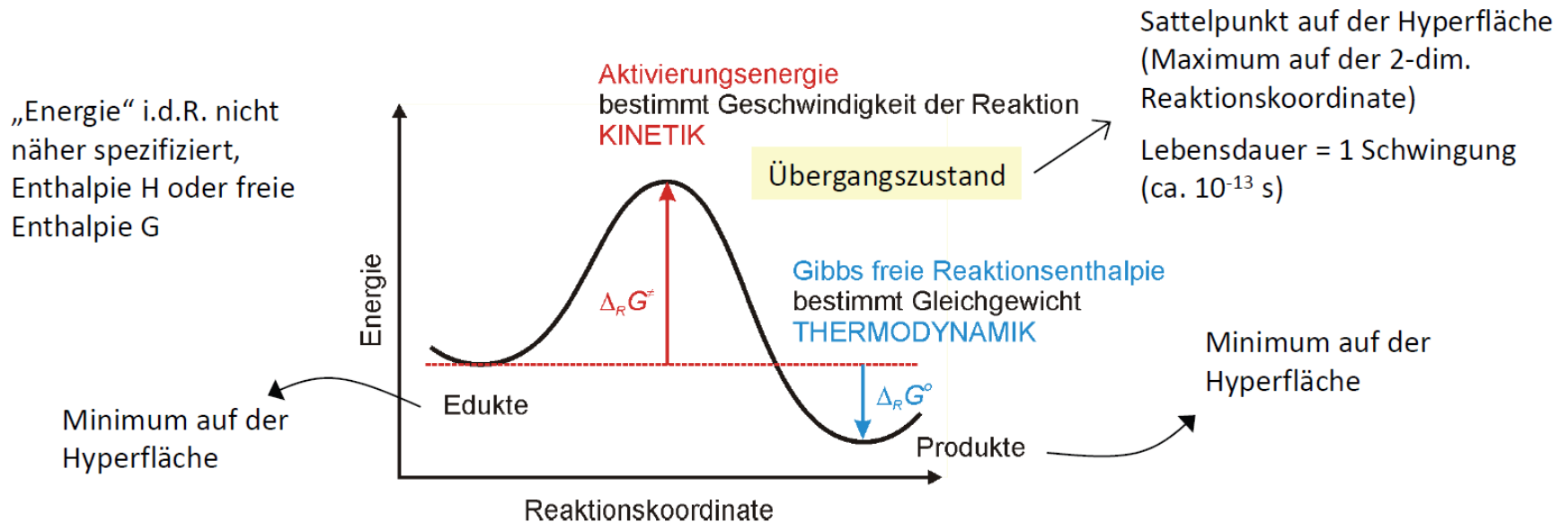


Zweidimensionale Darstellung
des Reaktionswegs =
Reaktionsprofil

Vorlesung OC-V

Aussage eines Energiediagramms

Edukte – Übergangszustand – Intermediat – Produkte

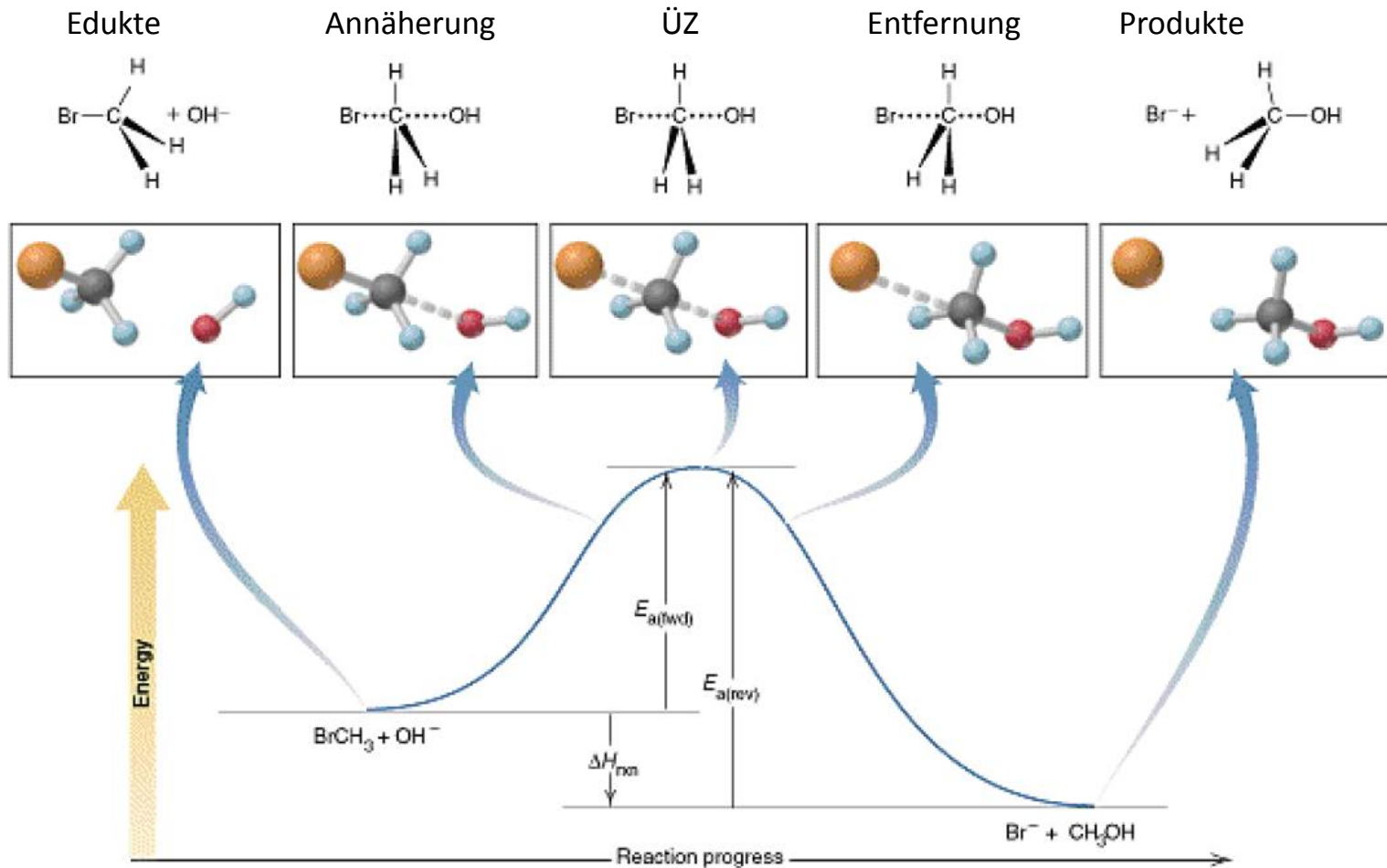


Thermodynamik: beschreibt Stabilität von Edukten, Produkten und Intermediaten

Kinetik: beschreibt Übergangszustände (Aktivierungsenergie)

Vorlesung OC-V

Energiediagramm der S_N2-Reaktion



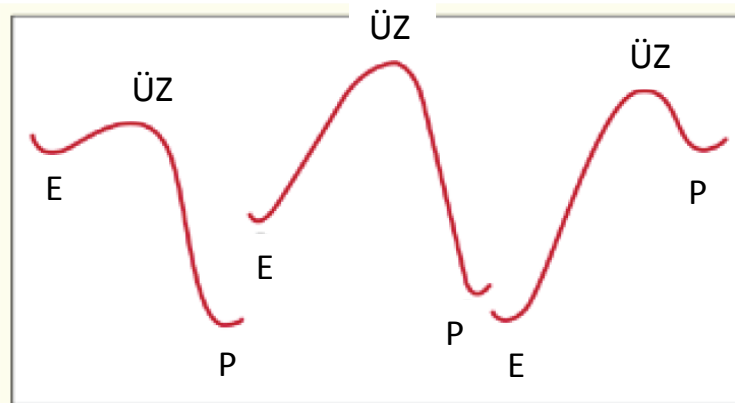
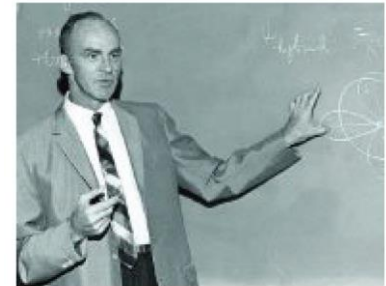
Thermodynamik: (freie) Reaktionsenthalpie ΔH , ΔG

Kinetik: Aktivierungsenergie $E_{A(fwd)}$ und $E_{A(rev)}$

Vorlesung OC-V

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:

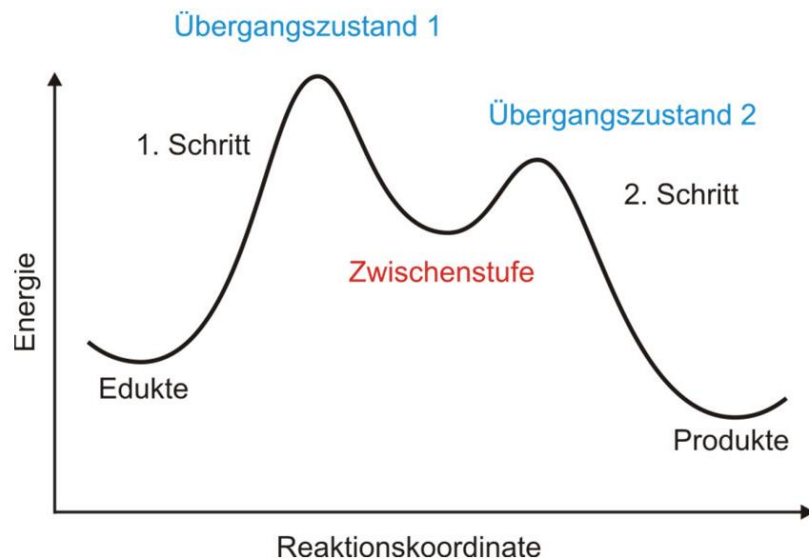
Endotherme Reaktionen haben einen späten Übergangszustand = produkt-ähnlich
Exotherme Reaktionen haben einen frühen Übergangszustand = edukt-ähnlich

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 τ 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.

Vorlesung OC-V

Kurzlebige Intermediate?

Problem:

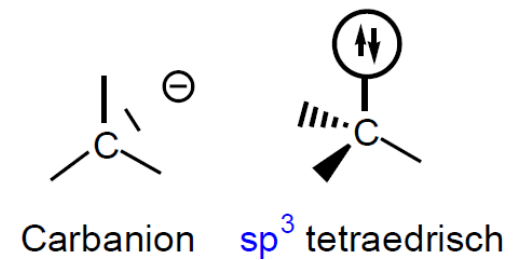
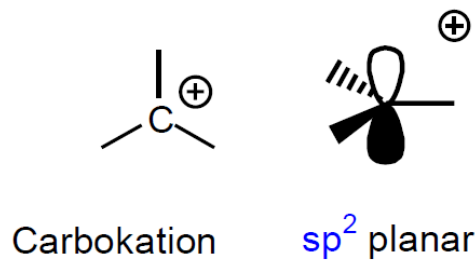
Reaktive Zwischenstufen haben viel kleinere Energiebarrieren (wenige kcal/mol).

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:

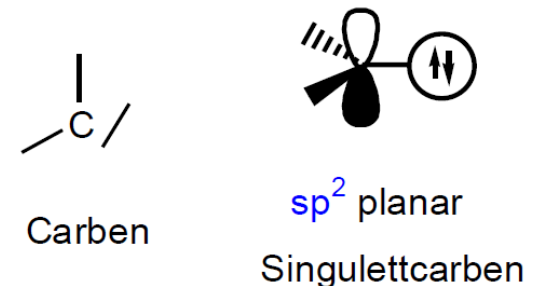
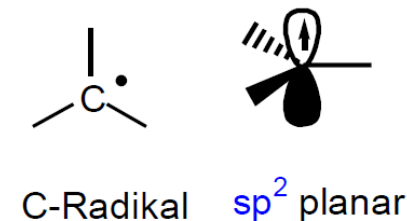
Flash-Photolyse,
Femtosekunden-Spektroskopie, MS

Gegenanion

Gegenkation

3. Einfrieren:

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



4. Abfangen:

Isotopenstörung