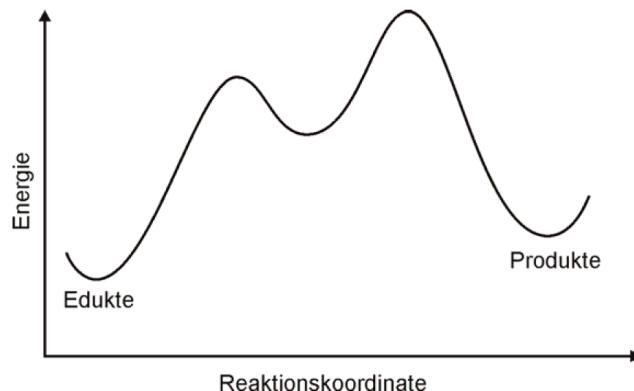


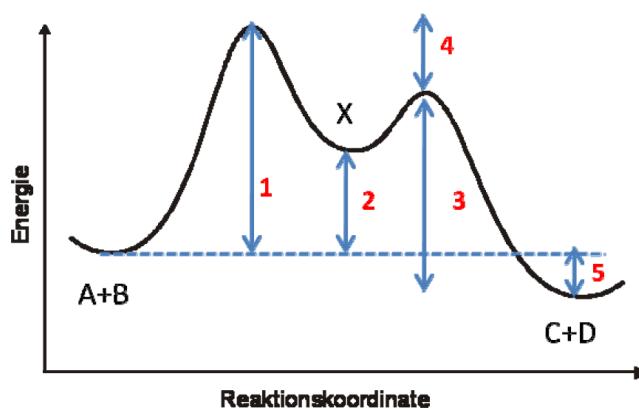
Übung 1 - Lösungen

1. Welche Aussagen zum gezeigten Reaktionsenergiendiagramm treffen zu?



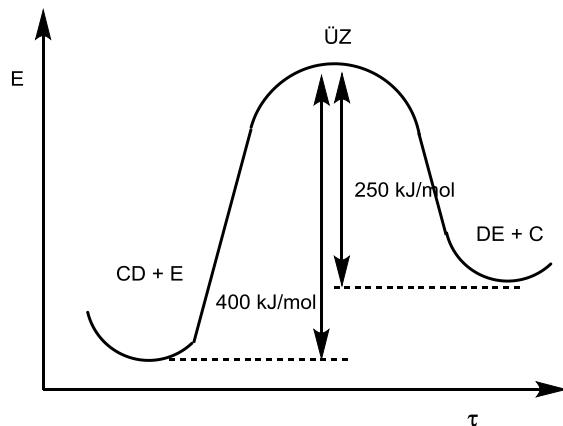
- a) Es handelt sich um eine mehrstufige Reaktion. (richtig)
- b) Der zweite Reaktionsschritt ist geschwindigkeitsbestimmend. (falsch, der erste)
- c) Die Reaktion ist exotherm (bei Verwendung der Enthalpie H als Energiegröße). (falsch, endotherm)
- d) Die Reaktion ist endergonisch (bei Verwendung von G als Energiegröße). (richtig)
- e) Es tritt im Reaktionsverlauf ein kurzlebiges Intermediat auf. (richtig)

2. Welche Aussagen zum gezeigten Reaktionsenergiendiagramm treffen zu?

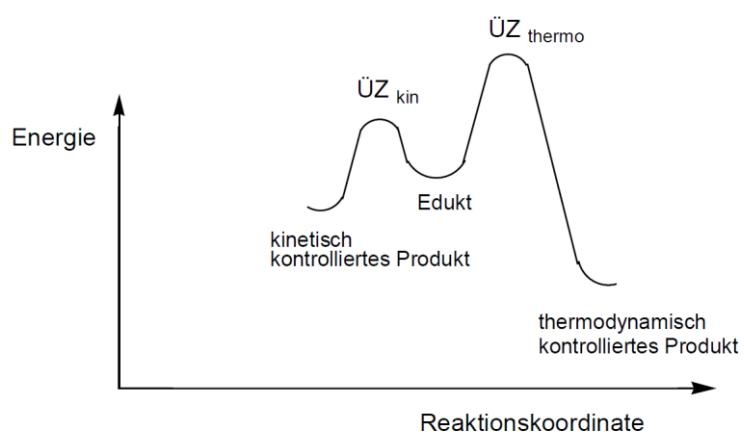
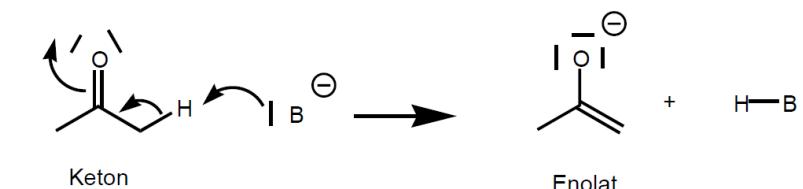
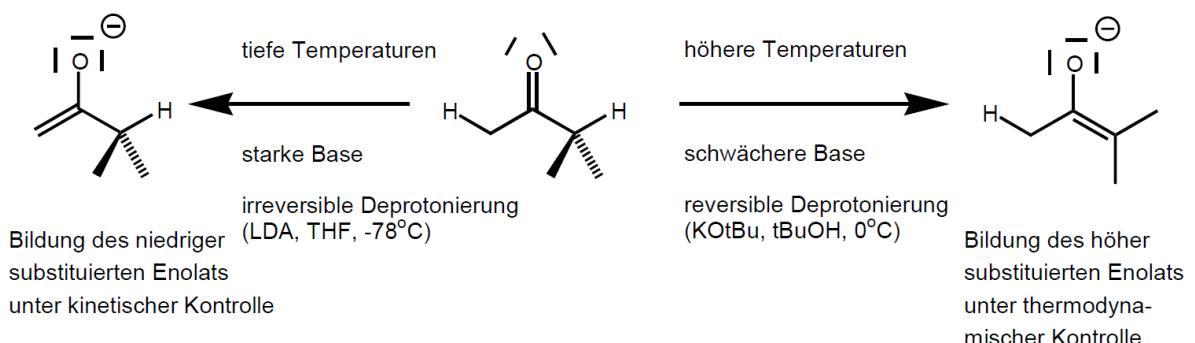


- a) 1 gibt den Energiegehalt der Zwischenstufe an. (falsch, ÜZ)
- b) 1 gibt die Aktivierungsenergie der Reaktion $A+B \rightarrow X$ an. (richtig)
- c) 1 bestimmt die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion. (richtig, langsamer Schritt)
- d) 2 gibt den Energiegehalt der Zwischenstufe an. (falsch, kein Absolutwert)
- e) 2 gibt den Energieunterschied zwischen $A+B$ und X an. (richtig: Reaktionsenergie von $A+B$ zu X)
- f) 3 gibt die Aktivierungsenergie der Reaktion $X \rightarrow C+D$ an. (falsch)
- g) 3 gibt die Aktivierungsenergie der Reaktion $C+D \rightarrow X$ an. (richtig: Rückreaktion)
- h) 4 die Aktivierungsenergie der Reaktion $X \rightarrow C+D$ an. (falsch)
- i) 5 gibt die Reaktionsenergie der Reaktion $A+B \rightarrow C+D$ an. (richtig)
- j) 5 bestimmt wieweit die Reaktion abläuft. (richtig, wenn $E = G$)

3. Zeichnen Sie ein Energiediagramm der Reaktion $C-D + E \rightarrow C + D-E$. Die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von C-D betrage 400 kJ/mol, die von D-E 250 kJ/mol.



4. Beschreiben Sie die thermodynamische und kinetische Kontrolle der regioselektiven Enolationen-Erzeugung aus 2-Methylcyclohexanon. Wählen Sie die typischen Reaktionsbedingungen und stellen Sie beide Reaktionspfade in einem Energiediagramm dar. Lösung am Beispiel von 3-Methylbutan-2-on:



5. Welche 4 Wege werden heute beschritten, um das Problem zu lösen, daß reaktive Zwischenstufen bei RT sehr instabil sind und sich im allgemeinen nicht direkt spektroskopisch beobachten lassen?

Lösung 1: Empfindlichkeit

Mit sehr empfindlichen Methoden lassen auch die geringe Konzentrationen an Zwischenstufe nachweisen:

Radikale: ESR, CIDNP (chemical induced dynamic nuclear polarisation)

Lösung 2: Schnelligkeit

Mit einem Lichtblitz viel Zwischenstufe erzeugen und dann sehr schnell messen.

(Ultra)Kurzzeitspektroskopie

Flash-Photolyse

Massenspektrometrie

Molekularstrahlen

Femtosekundenspektroskopie

Lösung 3: Einfrieren

Erzeugung und Anreicherung der reaktiven Zwischenstufe bei tiefen

Temperaturen – 80°C oder darunter

Kationen-Pool

Matrixtechnik: photochemische Erzeugung reaktiver Zwischenstufen in einer

Argonmatrix bei 10K (Schmelzpunkt von Argon 30K)

Lösung 4: Kombinieren und chemischer Eingriff

Kinetische Untersuchungen Isotopenstörung Auffangen der Zwischenstufe

Stereochemischer Verlauf

(Woodward Hoffmann Regeln)

6. Was ist eine Supersäure? Nennen Sie zwei Beispiele und stellen Sie mit Ihnen das t-Butylkation aus geeigneten Vorstufen her. (Vorschlag: t-Butylchlorid, t-Butanol, Pivaloylfluorid).

Supersäuren haben einen niedrigeren pK-Wert als 100%ige Schwefelsäure (pK = -3). Fluorsulfonsäure (pK= -6) ist eine solche Supersäure. Ihre Kombination mit einer starken Lewissäure ergibt die magische Säure, die sogar Paraffin unter Bildung von T-Butylcarbeniumionen auflöst:

