

Vorlesung OC-V

# Reaktive Zwischenstufen + pericyclische Reaktionen

Vorlesung  
Übung:

Dienstag 8 - 10 Uhr  
Mittwoch 11 - 12 Uhr

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)

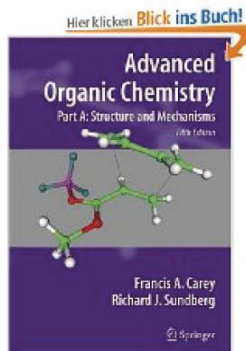
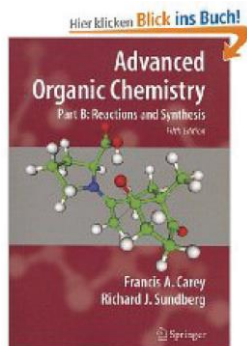
# Vorlesung OC-V

## Themen

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

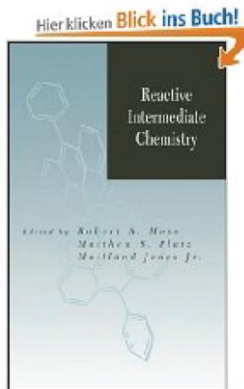
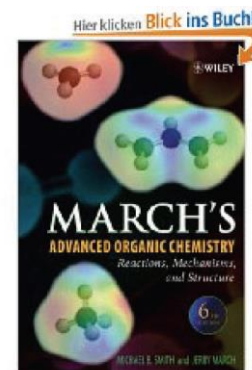
## Vorlesung OC-V

### Literatur



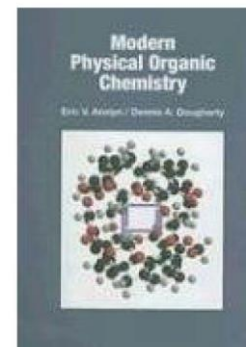
Advanced Organic Chemistry  
Carey / Sundberg, Springer, je 38 Euro

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)

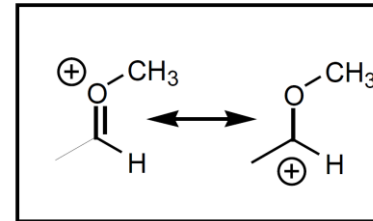
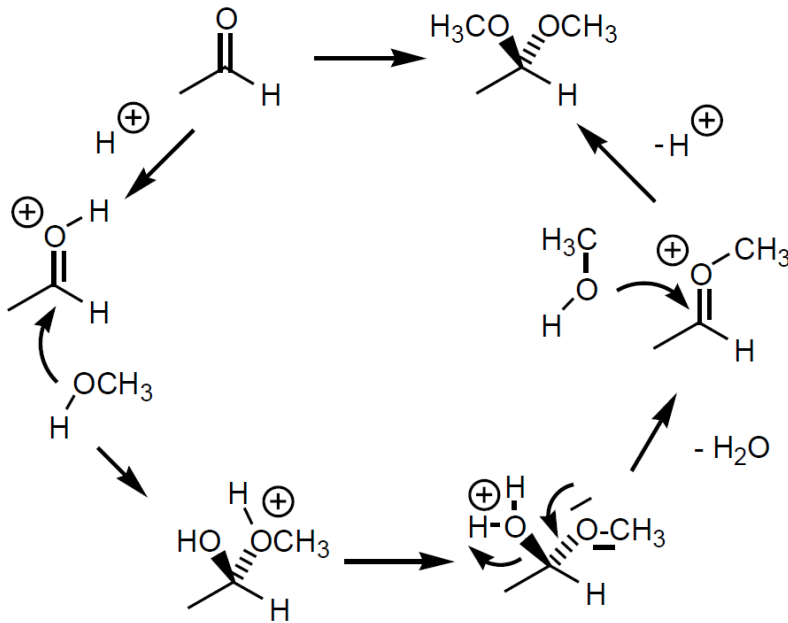
Vorlesung OC-V

# Einführung

# Vorlesung OC-V

## Warum sind reaktive Zwischenstufen wichtig?

### 1. Mechanistisches Verständnis



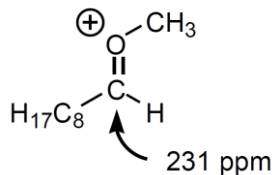
... geht über das  
Methyloxoniumion

Sauer katalysierte Acetalbildung...

# Vorlesung OC-V

## Warum sind reaktive Zwischenstufen wichtig?

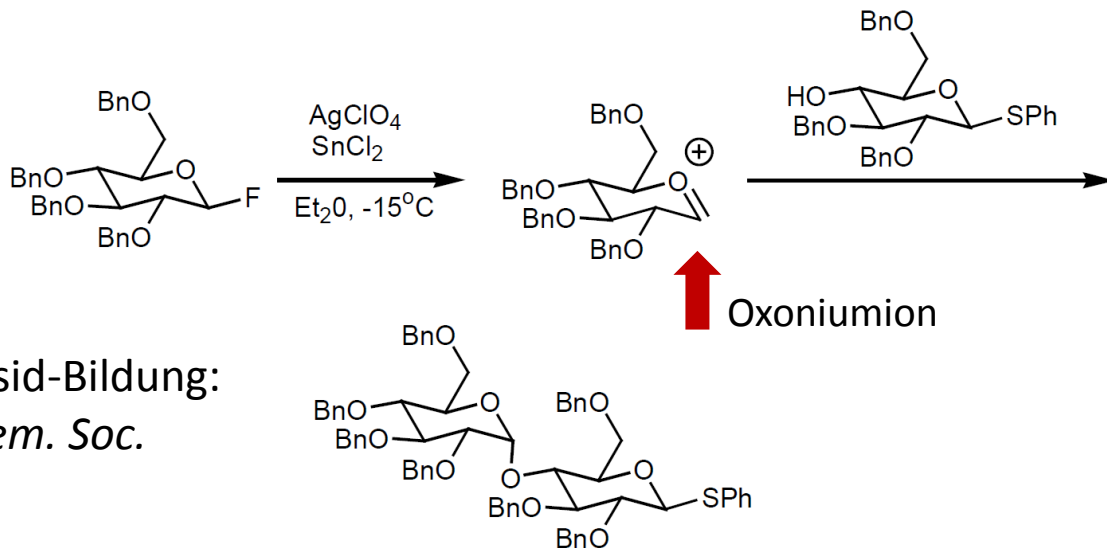
### 2. Charakterisierung von Intermediaten



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

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

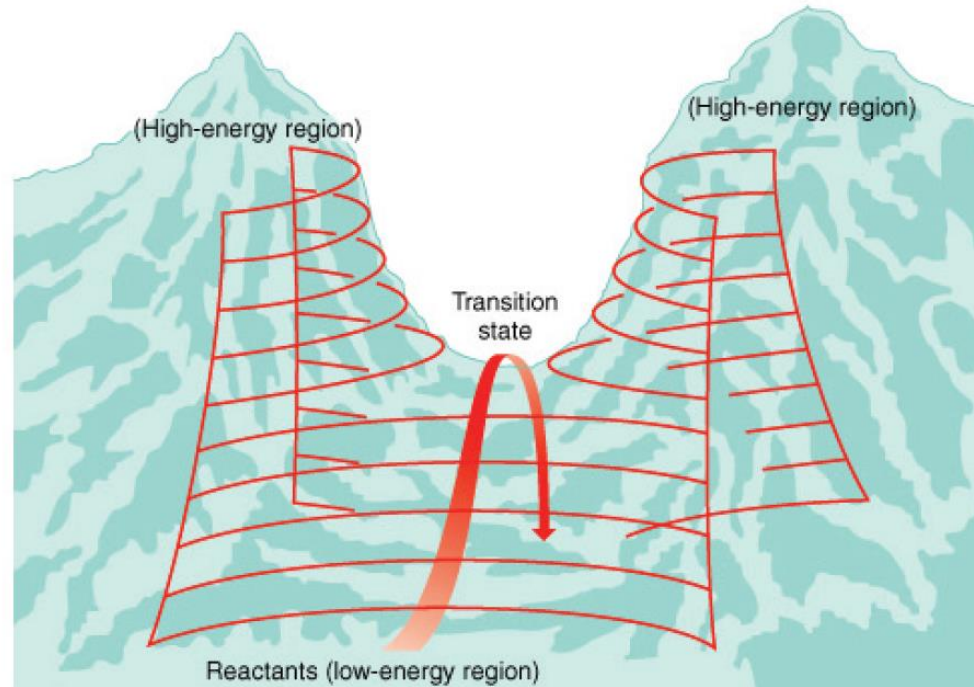
### 3. Syntheseplanung



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

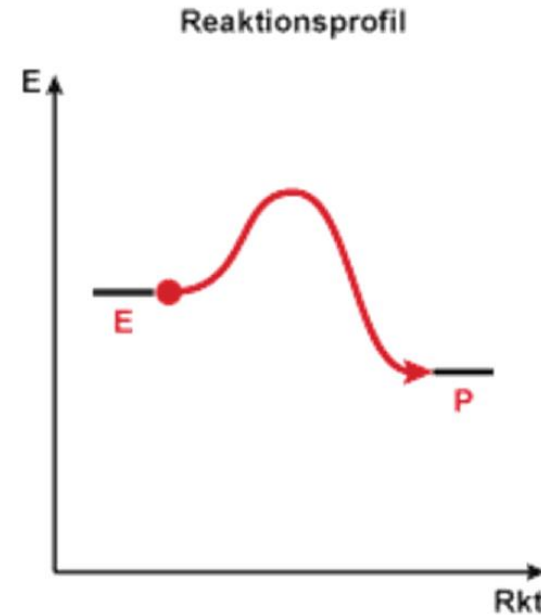
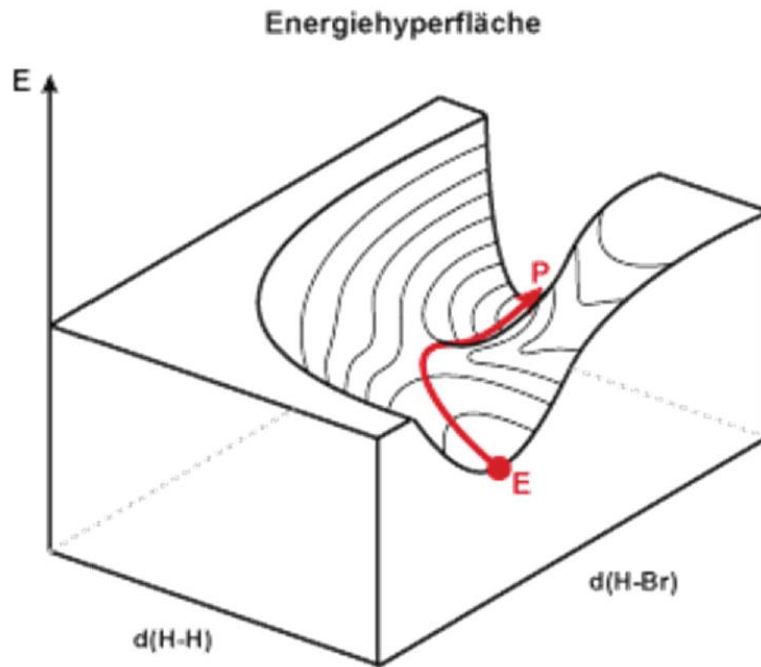
## Vorlesung OC-V

### 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:  $3N-5$ )

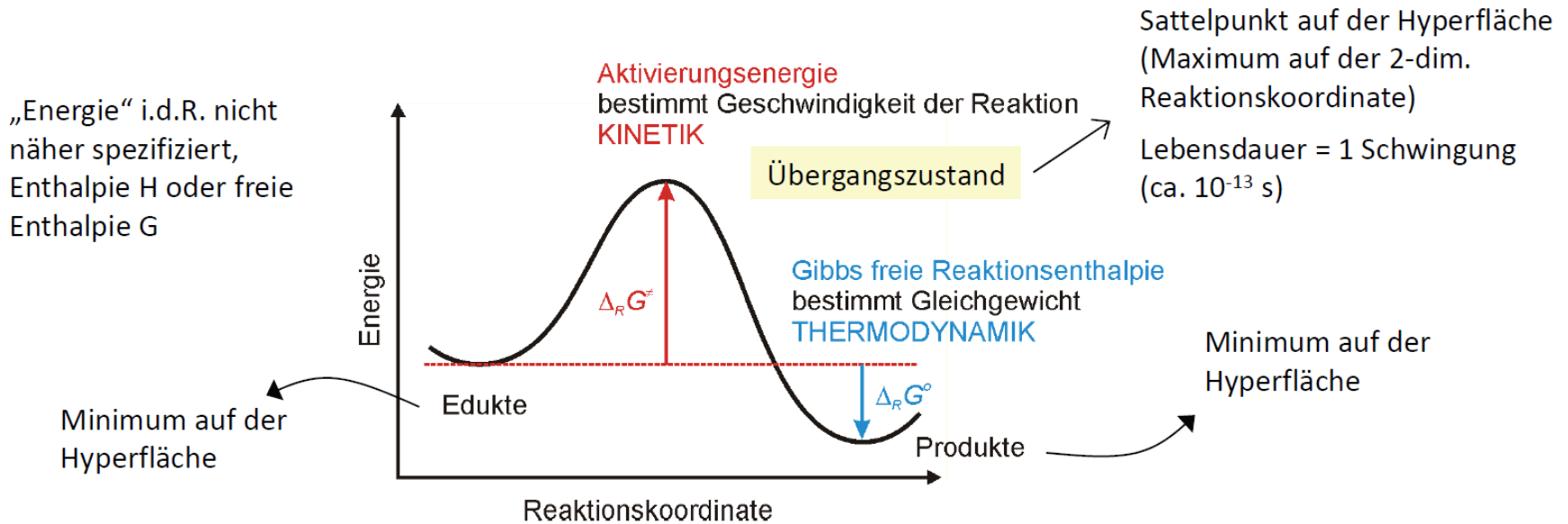
Zweidimensionale Darstellung  
des Reaktionswegs =  
**Reaktionsprofil**



# Vorlesung OC-V

## Aussage eines Energiediagramms

Edukte – Übergangszustand – Intermediat – Produkte

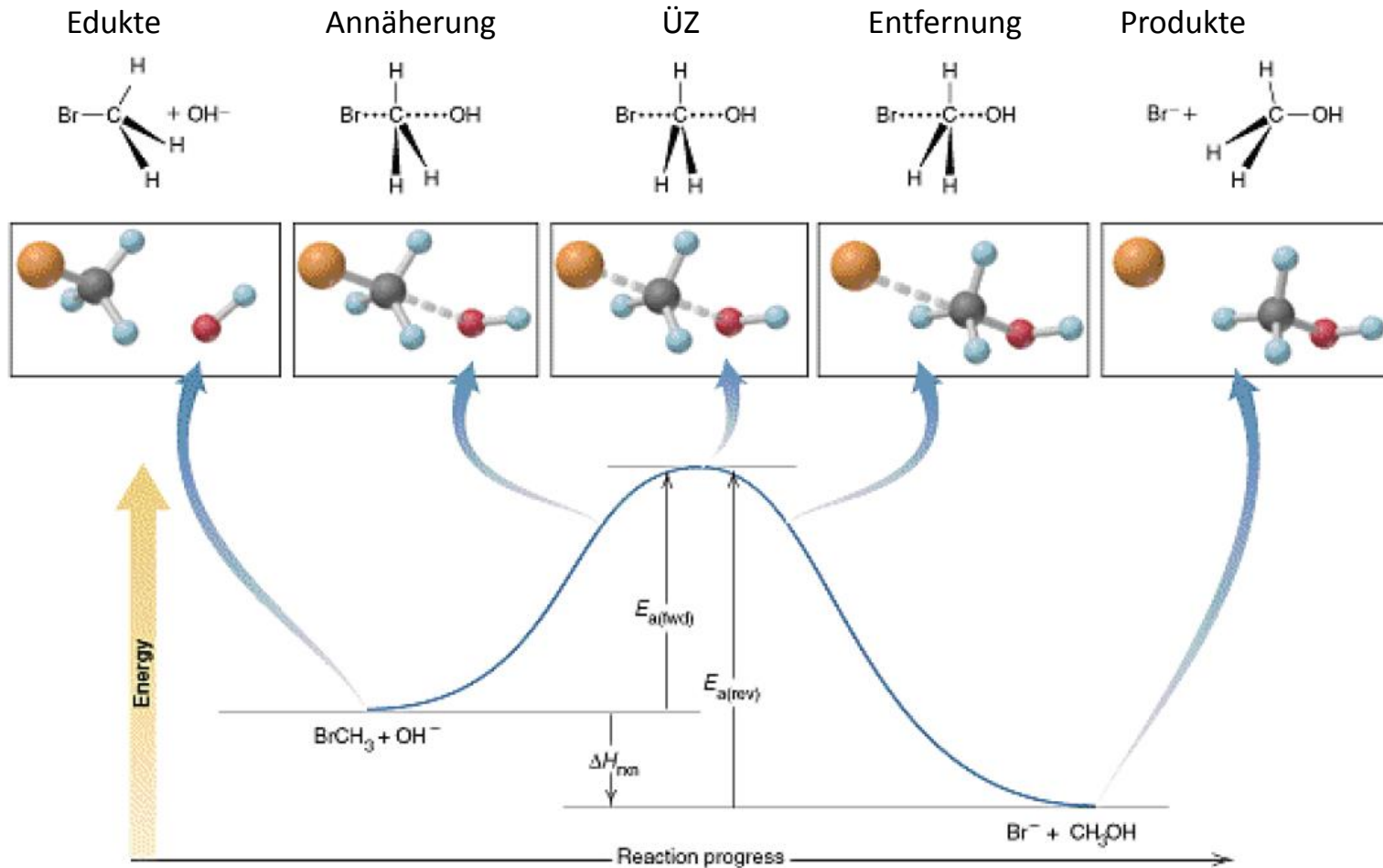


**Thermodynamik:** beschreibt Stabilität von Edukten, Produkten und Intermediaten

**Kinetik:** beschreibt Übergangszustände (Aktivierungsenergie)

# Vorlesung OC-V

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



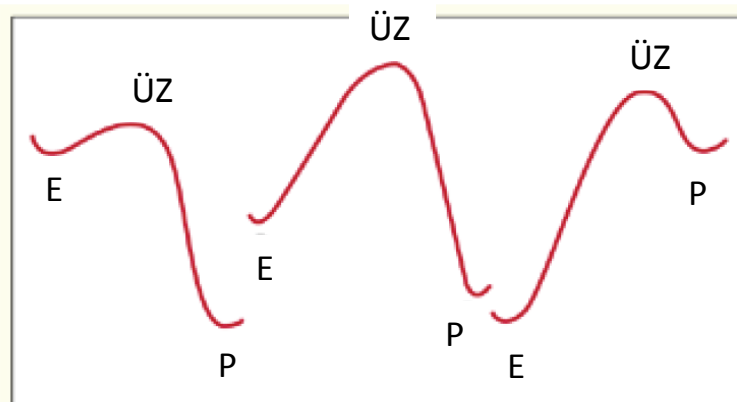
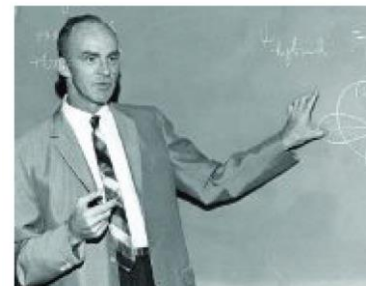
**Thermodynamik:** (freie) Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ ,  $\Delta G$

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

# Vorlesung OC-V

## Hammond-Postulat

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



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

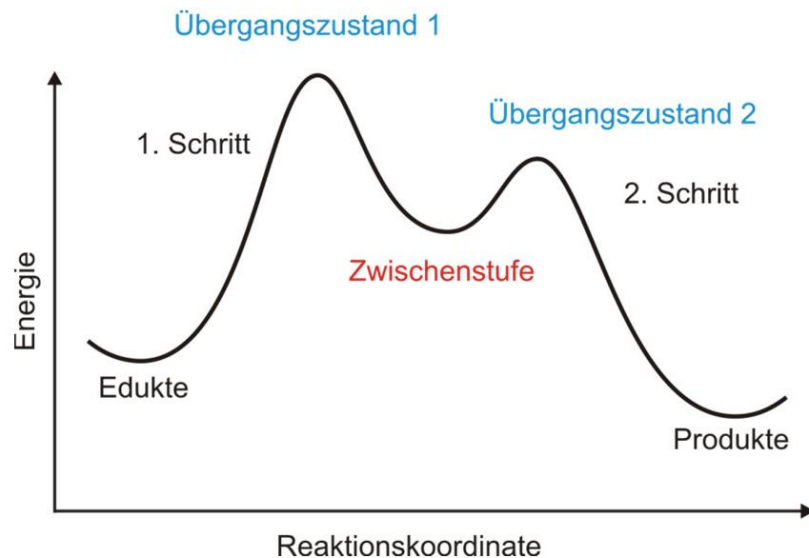
Zentrale Bedeutung für das Verständnis von Reaktivitäten!

# Vorlesung OC-V

## 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.

# 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, Femtosekundenspektroskopie, MS

3. **Einfrieren:** Kationen-Pool (-80°C), Argonmatrix (-263°C = 10 K)

4. **Abfangen:** Isotopenstörung

