Inhalte der 1. Vorlesung:

1. Die Reaktivität organischer Moleküle
   - 1.1 Warum geschehen Chemische Reaktionen
   - 1.2 Gleichgewichtsreaktionen, Ungleichgewichtsreaktionen
   - 1.2.1 Triebkraft chemischer Reaktionen
   - 1.2.2 Irreversible Reaktionen
   - 1.2.3 Theorie des Übergangszustands

Organische Chemie 1 – Teil 2

1. Vorlesung, Dienstag 09.06.2015

Harald Schwalbe
Institut für Organische Chemie und Chemische Biologie
Goethe Universität Frankfurt
Büro: N160 / 3. OG /Raum Nr. 313
Ext. +49 (0)69 / 798-29737

Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung

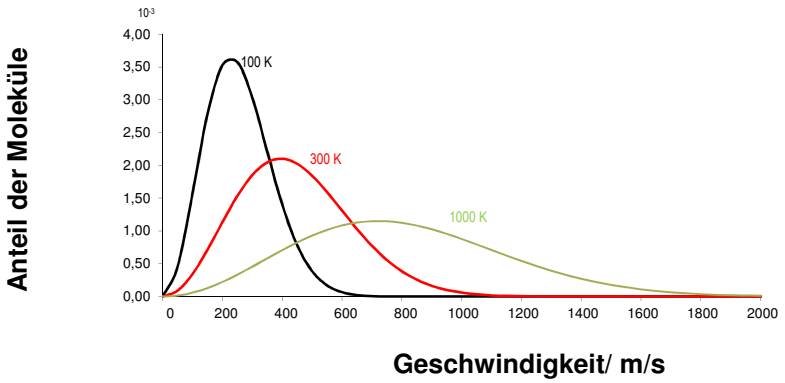


Abbildung 1: Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung für ideale Gase. Aufgetragen ist der Anteil der Moleküle gegen die Geschwindigkeit bei den konstanten Temperaturen 100 K, 300 K und 1000 K.

Reaktionen

Ausgangssubstanz
Produkt
Reaktand
Substrat

$\xrightarrow{\text{(Reaktion)}}$ Produkt

Abbildung 2: Allgemeines Schema zur Beschreibung einer Reaktion

Die Spaltung von Bindungen

$$X{-}Y \longrightarrow X^{\bullet} + Y^{\bullet} \quad \text{homolytisch (Radikale)}$$

$$X{-}Y \longrightarrow X^{+} + Y^{-} \quad \text{heterolytisch (Ionen)}$$

Abbildung 3: Übersicht zur Bindungsspaltung

Kollision von Molekülen – 2 Modelle

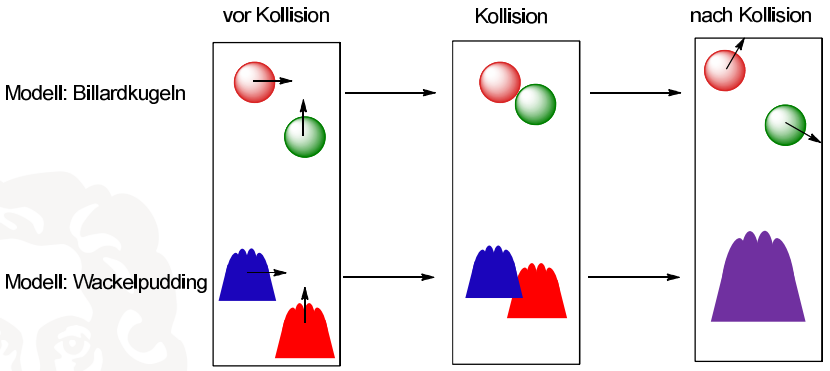


Abbildung 4: Übersicht über erfolgreiche und nicht erfolgreiche Kollisionen von Teilchen anhand der Modelle „Billardkugel“ und „Wackelpuddinge“. Dass bei letzterem eine Reaktion stattgefunden hat wird durch die Farbänderung von blau und rot nach lila symbolisiert.

Reaktion eines Wasserstoffmoleküls mit einem Deuterium-Radikal

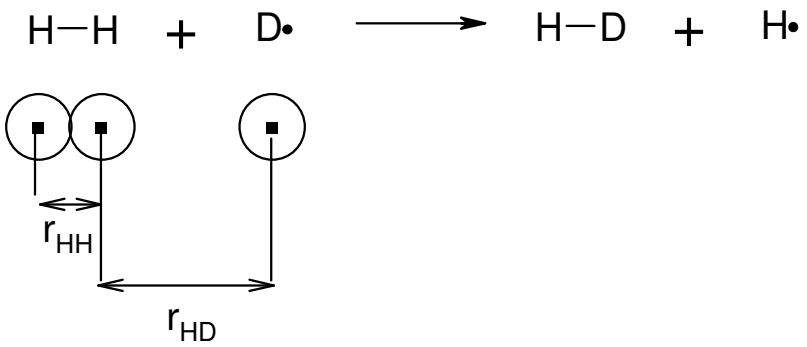


Abbildung 5: Gleichung der Reaktion eines Wasserstoffmoleküls mit einem Deuterium-Radikal

Die Potentielle Energie

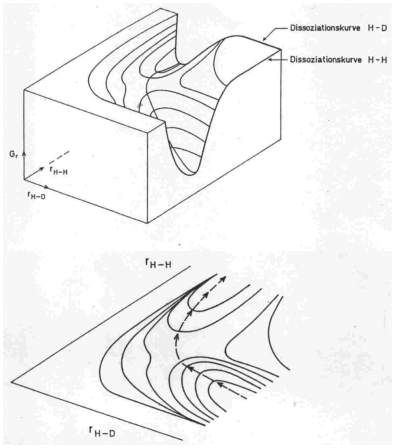
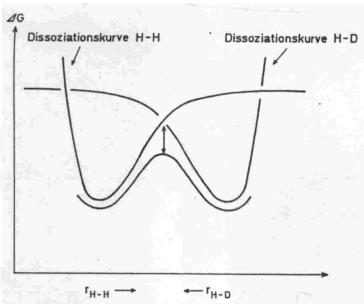


Abbildung 6 Verlauf der potentiellen Energie während der Reaktion H–H + D· ⟶ H· + H–D

Korrelation von Energieverlauf mit Bindungsbruch und Bindungsbildung

a)



b)

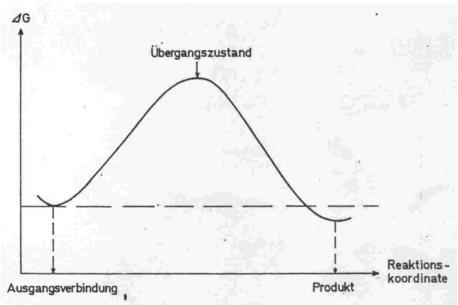


Abbildung 7: a) Zusammenhang zwischen Energieverlauf einer Reaktion und den Potentialen für Bindungsbruch und Bindungsbildung, b) Energiediagramm einer Einstufenreaktion

Gleichgewichts-/Ungleichgewichtsreaktionen

Tabelle 1: Eigenschaften von Gleichgewichts-/Ungleichgewichtsreaktionen

Gleichgewichtsreaktion	Ungleichgewichtsreaktion
• reversibel • Produkte bestimmt durch thermodynamisches Gleichgewicht K • thermodynamische Produktkontrolle	• irreversibel • Produkte bestimmt durch Selektivität verschiedener Reaktionen • kinetische Produktkontrolle

Beispiel für eine Gleichgewichtsreaktion:

$$RCOOH + R'OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOR' + H_2O$$

Abbildung 8: Veresterung als Beispiel einer Gleichgewichtsreaktion

Einfluss eines Katalysator auf das Aktivierungsnergie

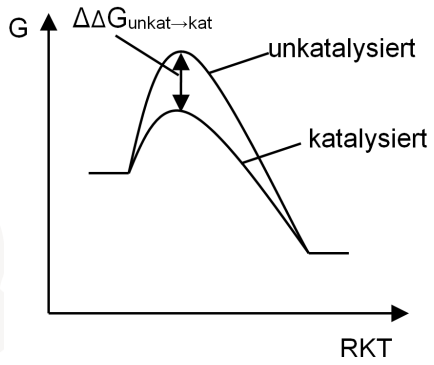


Abbildung 9: Energiediagramm einer katalysierten und einer unkatalysierten Reaktion

Ein Gefühl für die Bedeutung von ΔG

GOETHE UNIVERSITÄT FRANKFURT AM MAIN

Tabelle 2: Zahlenwerte von Δ**G** und **K** einer reversiblen Reaktion, GG: Gleichgewicht

ΔG (kcal mol^{-1})	K	%-Anteil von **A** im GG
+ 5.0	$2.14 \cdot 10^{-4}$	99.98
+ 3.0	$6.29 \cdot 10^{-3}$	99.38
+ 2.0	$3.41 \cdot 10^{-2}$	96.71
+ 1.0	$1.85 \cdot 10^{-1}$	84.42
+ 0.5	$4.3 \cdot 10^{-1}$	69.95
0	1	50
- 5.0	$4.67 \cdot 10^{3}$	0.0214

Typische Bindungsenergien für homo- und heteronukleare Einfach-und Mehrfachbindungen

GOETHE UNIVERSITÄT FRANKFURT AM MAIN

Bindungsenergien [kcal mol^{-1}]:

C – C	81	O – O	33
C = C	148	N – N	38
C ≡ C	194	N ≡ N	226
C – O	84	C ≡ O	257
C = O	172	O = CO	128
C – H	100		
O – H	110		

Irreversible Reaktionen

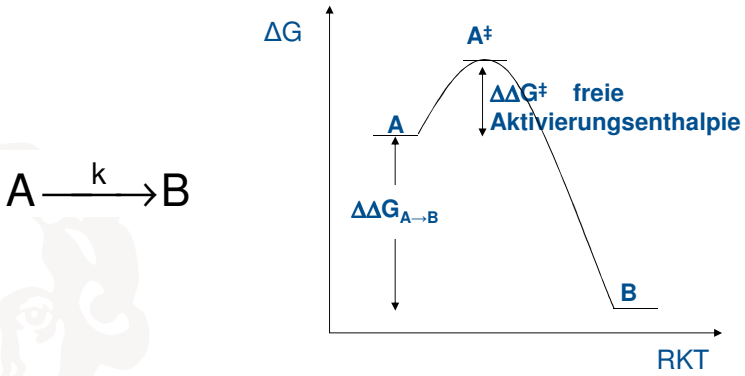


Abbildung 10: Energiediagramm einer irreversiblen Reaktion mit der freien Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}$

Irreversible Konkurrenzreaktionen

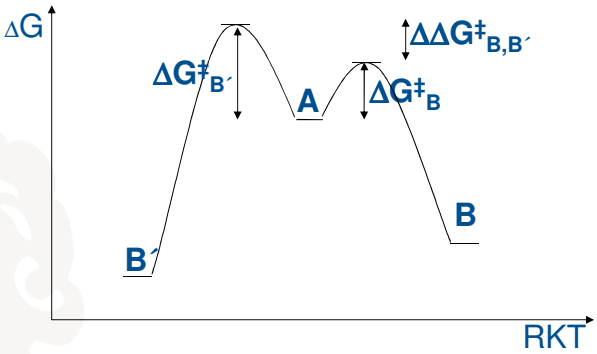


Abbildung 11: Energiediagramm zweier irreversibler Konkurrenzreaktionen

Theorie des Übergangszustandes

GOETHE UNIVERSITÄT FRANKFURT AM MAIN

$$A \underset{}{\overset{K^{\ddagger}}{\rightleftharpoons}} A^{\ddagger} \xrightarrow{k^{\ddagger}} B$$

$$k_1 = \frac{[A^{\neq}]}{[A]} k^{\neq} = K^{\neq} k^{\neq} = e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}} k^{\neq}$$

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}}$$

$$\lg k_1 = 10.32 + \lg T - \frac{\Delta G^{\neq}}{4.57\,T} \quad \text{(in cal)}$$

***Eyring*-Gleichung**

$\Delta G^{\ddagger}$ [kcal mol^{-1}]	$t_{1/2}$
10	~10 µs
15	~10 ms
20	~1 min
25	~20 h
30	~10 Jahre

Tabelle 3: Halbwertszeiten von Reaktionen mit der Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}$