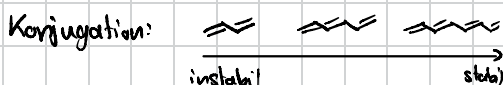
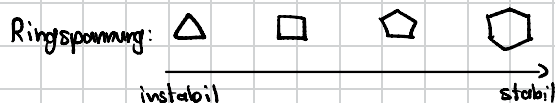


ÜS 8 - Thermochemie II

Ein relativ grosses Thema in der Klausur sind die isodesmischen und homodesmischen Reaktionen. Es ist einigermaßen zeitaufwendig in der Klausur zu lösen, aber in der Regel einigermaßen gut zu lösen, wenn man das ein wenig übt.

Diese Reaktionen sind rein hypothetische Reaktionen und sind nur ein Modell, was wir anwenden, um gewisse chemische Effekte zu quantifizieren. Effekte wie "Aromatizität", "Ringspannung", "Konjugation" etc. haben definitiv einen Einfluss auf die Stabilität der Verbindung, es ist aber sehr schwierig einen tatsächlichen Zahlenwert für diese (De-)stabilisierung zu finden.

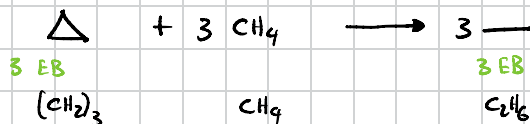


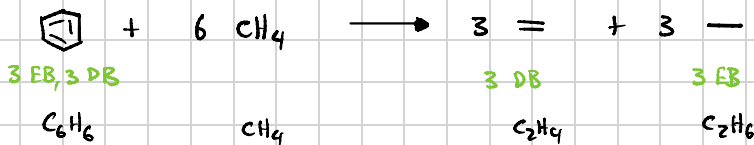
Ein Modell, um dies zu quantifizieren sind isodesmische und homodesmische Reaktionen, die in den 70er entwickelt wurden. Wir gehen dafür davon aus, dass die experimentell bestimmbar Standardbildungsenthalpie $\Delta_f G^\circ$ sich additiv aus einem theoretischen $\Delta_f G^\circ_{\text{theor}}$ (Energie rein aus den Bindungsverhältnisse) und der Stabilisierungsenergie E_{stab} (Resonanzstabilisierung, Stabilisierung durch Aromatizität, Destabilisierung durch Ringspannung etc.) zusammensetzt. $\Delta_f G^\circ = \Delta_f G^\circ_{\text{theor}} + E_{\text{stab}}$.

Mit isodesmischen bzw. homodesmischen Reaktionen berechnen wir $\Delta_f G^\circ_{\text{theor}}$, womit wir dann mit dem Experimentalwert $\Delta_f G^\circ$ die Stabilisierungsenergie berechnen können.

Isodesmische Reaktionen (JACS, 1970, 29, 4796)

Def: Eine isodesmische Reaktion ist eine Reaktion, bei denen die Art der Bindungen nicht verändert wird, wohl aber die Struktur der Moleküle.





Für die Berechnungen nehmen wir an, dass die Reaktionsenthalpie null ist (machen wir, da wir die Regeln des Modells befolgen).

Cyclopropen: Satz von Hess: $\Delta_{\text{rxn}} H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(-) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - \Delta_f H^\circ(\Delta) \stackrel{!}{=} 0$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \Delta_f H^\circ(\Delta) &= 3 \Delta_f H^\circ(-) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) \\
 &= 3 \cdot (-20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) - 3 \cdot (-18 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) = -6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l}
 \Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\Delta) = 28 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\
 \Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\Delta) = -6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\Delta) = 28 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ \Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\Delta) = -6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Die Ringspannung destabilisiert die Verbindung,} \\ \text{da die exp. } \Delta_f H^\circ \text{ höher als die berechnete ist.} \end{array}$$

$$\Rightarrow E_{\text{stab.}} = \Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\Delta) - \Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\Delta) = 34 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Benzol: Satz von Hess: $\Delta_{\text{rxn}} H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(-) + 3 \Delta_f H^\circ(=) - \Delta_f H^\circ(\text{Benzol}) - 6 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3) = 0$

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{Benzol}) &= 3 \Delta_f H^\circ(-) + 3 \Delta_f H^\circ(=) - 6 \Delta_f H^\circ(\text{CH}_3) \\
 &= 3 \cdot (-20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) + 3 \cdot (13 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) - 6 \cdot (-18 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) \\
 &= 87 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}
 \end{aligned}$$

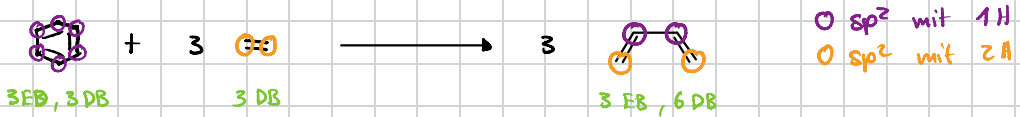
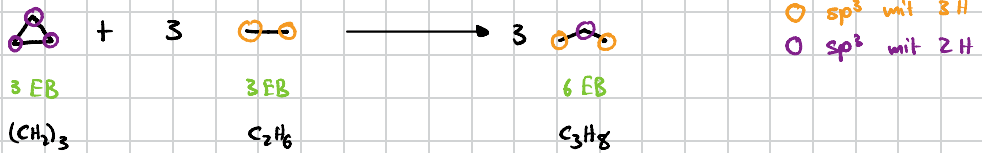
$$\begin{array}{l}
 \Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\text{Benzol}) = 20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\
 \Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\text{Benzol}) = 87 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\text{Benzol}) = 20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ \Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\text{Benzol}) = 87 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Die Aromatizität stabilisiert die Verbindung,} \\ \text{da die exp. } \Delta_f H^\circ \text{ kleiner als die berechnete ist.} \end{array}$$

$$\Rightarrow E_{\text{stab.}} = \Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\Delta) - \Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\Delta) = -67 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Die isodesmischen Reaktionen waren das erste Modell, welches entwickelt wurde. Die homodesmischen Reaktion ist die Weiterentwicklung und ist das bessere Modell, da die Regeln strenger sind und deswegen die Annahme $\Delta_{\text{rxn}} H^\circ$ besser stimmt.

Homodesmische Reaktionen (Tetrahedron, 1976, 32, 317)

Def: Eine homodesmische Reaktion ist eine Reaktion, bei denen die Art der Bindungen und die Hybridisierung nicht verändert wird.



Cyclopropen: Satz von Hess: $\Delta_{\text{rxn}} H^\circ = 3 \Delta_f H^\circ(\text{>}) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{=}) - \Delta_f H^\circ(\Delta) \stackrel{!}{=} 0$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\Delta) = 3 \Delta_f H^\circ(\text{>}) - 3 \Delta_f H^\circ(\text{=})$$

$$= 3 \cdot (-26 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) - 3 \cdot (-20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) = -18 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$\Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\Delta) = 28 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
 $\Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\Delta) = -18 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

} Die Ringspannung destabilisiert die Verbindung,
 da die exp. $\Delta_f H^\circ$ höher als die berechnete ist.

$$\Rightarrow E_{\text{stab.}} = \Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\Delta) - \Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\Delta) = 43 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Benzol: Satz von Hess: $\Delta_{\text{rxn}} H^\circ = 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{>}) - 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{=}) - \Delta_f H^\circ(\text{⊙})$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{⊙}) = 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{>}) - 3 \cdot \Delta_f H^\circ(\text{=})$$

$$= 3 \cdot (26 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}) - 3 \cdot (13 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}})$$

$$= 39 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

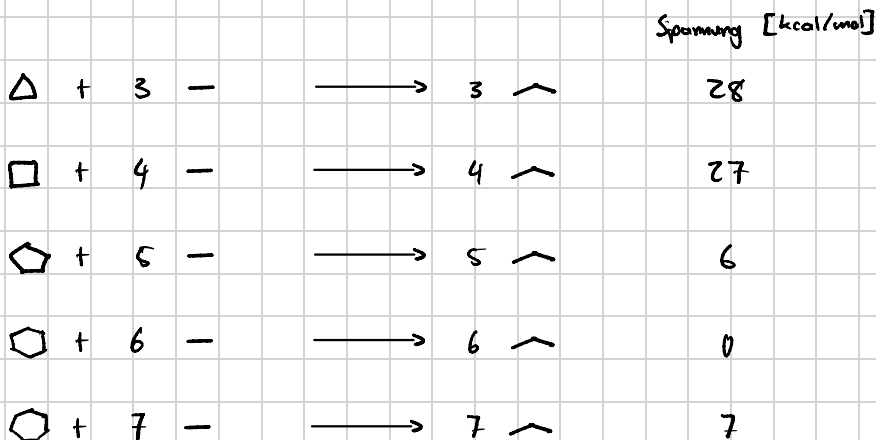
$\Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\text{⊙}) = 20 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
 $\Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\text{⊙}) = 39 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$

} Die Aromatizität stabilisiert die Verbindung,
 da die exp. $\Delta_f H^\circ$ kleiner als die berechnete ist.

$$\Rightarrow E_{\text{stab.}} = \Delta_f H^\circ_{\text{exp}}(\Delta) - \Delta_f H^\circ_{\text{ber}}(\Delta) = -19 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Sonderfall Ringspannung

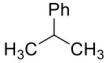
Im Fall zur Berechnung der Destabilisierung durch Ringspannung sind die homodesmischen Reaktionen einigermaßen leicht aufzustellen.



Prüfungsbeispiel

4.1 Homodesmische Reaktionen (17 Punkte)

Die Spannungsenergie von substituierten Cyclopropanen kann durch homodesmische Reaktionen bestimmt werden. Es sind die folgenden experimentellen Bildungsenthalpien angegeben:

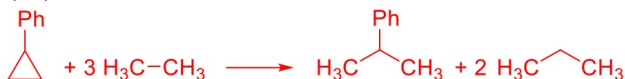
Molekül	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$		
$\Delta H_f^\circ / (\text{kcal/mol})$	-20	-25	36	1

- a) Formulieren Sie zwei homodesmische Reaktionen, mit welchen man die Spannungsenergien im Cyclopropan und Phenylcyclopropan bestimmen kann. (4 Punkte)

Cyclopropan:



Phenylcyclopropan:



- b) Die Spannungsenergie in Cyclopropan ist 28 kcal/mol. Berechnen Sie die experimentelle Standardbildungsenthalpie von Cyclopropan. (6 Punkte)

Standardbildungsenthalpie von Cyclopropan:

$$\Delta H_{f,theor}^{\circ}(\text{Cyclopropan}) = 3\Delta H_f^{\circ}(\text{Propan}) - 3\Delta H_f^{\circ}(\text{Ethan}) = 3 \cdot (-25) - 3 \cdot (-20) = -15 \text{ (kcal/mol)}$$

$$\text{Spannungsenergie (SE): } SE(\text{Cyclopropan}) = \Delta H_{f,exp}^{\circ}(\text{Cyclopropan}) - \Delta H_{f,theor}^{\circ}(\text{Cyclopropan}) = 28 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{f,exp}^{\circ}(\text{Cyclopropan}) = \Delta H_{f,theor}^{\circ}(\text{Cyclopropan}) + SE(\text{Cyclopropan}) = -15 + 28 = 13 \text{ (kcal/mol)}$$

- c) Berechnen Sie die Spannungsenergie in Phenylcyclopropan. (6 Punkte)

Spannungsenergie in Phenylcyclopropan:

$$\Delta H_{f,theor}^{\circ}(\text{Phenylcyclopropan}) = \Delta H_f^{\circ}(\text{2-Phenylpropan}) + 2\Delta H_f^{\circ}(\text{Propan}) - 3\Delta H_f^{\circ}(\text{Ethan}) = 1 + 2 \cdot (-25) - 3 \cdot (-20) = 11 \text{ (kcal/mol)}$$

$$\text{Spannungsenergie (SE): } SE(\text{Phenylcyclopropan}) = \Delta H_{f,exp}^{\circ}(\text{Phenylcyclopropan}) - \Delta H_{f,theor}^{\circ}(\text{Phenylcyclopropan}) = 36 - 11 = 25 \text{ (kcal/mol)}$$