

Stabile Radikale

Vortrag OC07 – Moderne Synthesemethoden

Jessica Hilschmann

26.10.2011

Gliederung

1. Definition
2. Was macht ein stabiles Radikal stabil?
3. Kohlenstoffradikale - Gomberg
 - 3.1. Entdeckung
 - 3.2. Stabilisierung
 - 3.3. Verwendung
 - 3.4. weitere Beispiele
4. Sauerstoff- und/oder Stickstoffradikale – Nitroxidradikale (TEMPO)
 - 4.1. Stabilisierung
 - 4.2. Synthese
 - 4.3. Reaktionen (Oxidationen, NMP)
 - 4.4. weitere Beispiele
5. Quellen

1. Definition

Stabiles Radikal:

Kann als Reinstoff isoliert und verwendet werden.

Persistentes Radikal:

= langlebig genug, um spektroskopisch beobachtet werden zu können

= in Lösung beständig, kann nicht isoliert werden.

2. Was macht ein stabiles Radikal stabil?

▶ Stabilisierung

- Mesomerie (Delokalisierung)
- Substituenteneffekte
- sterische Effekte
- Reaktivität des Radikalzentrums

▶ Temperatur

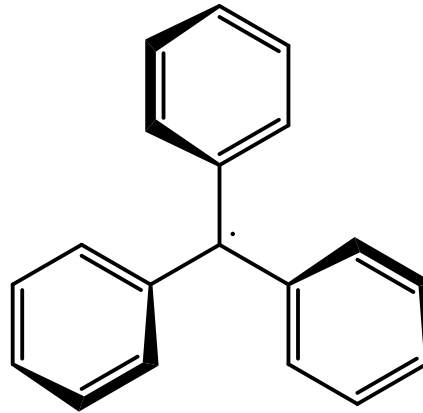
- Bindungsschwächung
- Stärkere Dissoziation

▶ Lösungsmittel

- Stabilisierung des Monomeren/Dimeren
- Reaktion des LM mit Radikal

3. Kohlenstoffradikale

Gomberg Radikal



= das erste bekannte, persistente Radikal

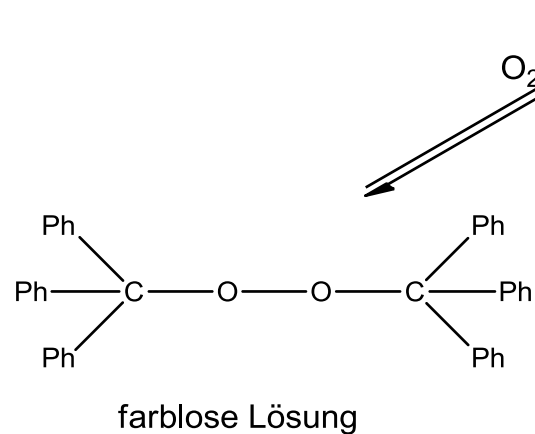
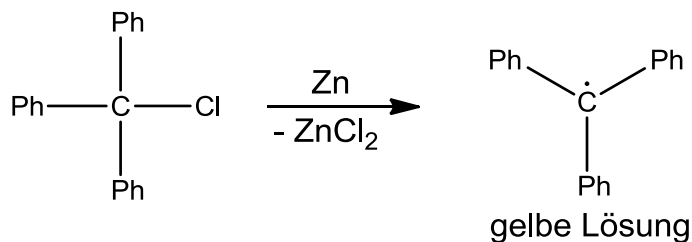
1900

3.1. Entdeckung

„ Triphenylmethyl, ein Fall von dreiwertigem Kohlenstoff “

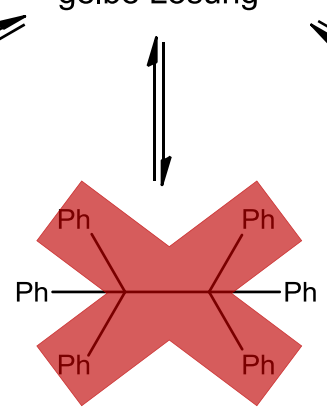


Moses Gomberg



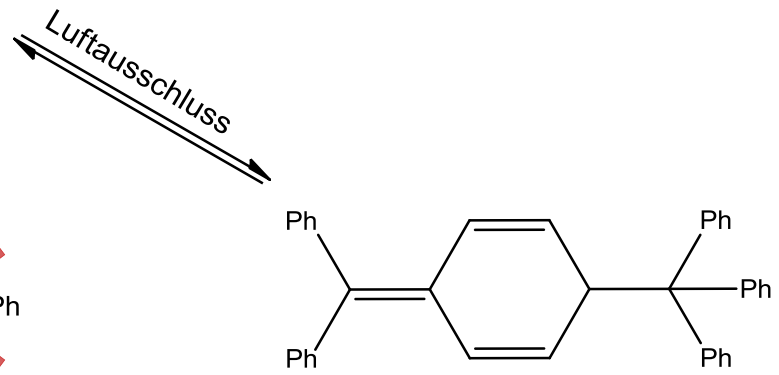
Bis(triphenylmethyl)peroxid

M. Gomberg, *Ber.* **1900**, 33, 3150



1,1,1,2,2,2,-Hexaphenylethan

M. Gomberg, *Ber.* **1900**, 33, 3150

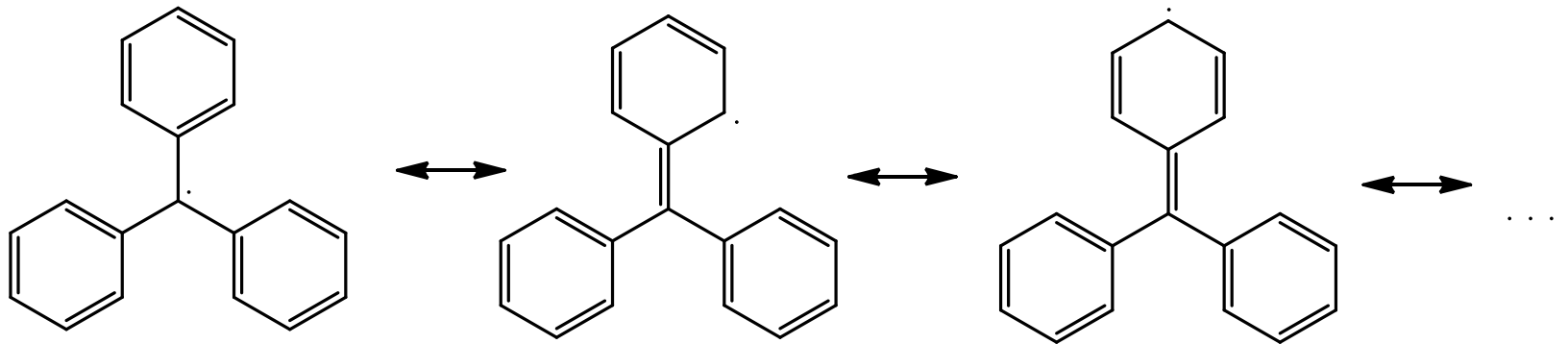


3-Diphenylmethylen-6-triphenylmethyl-cyclohexa-1,4-dien

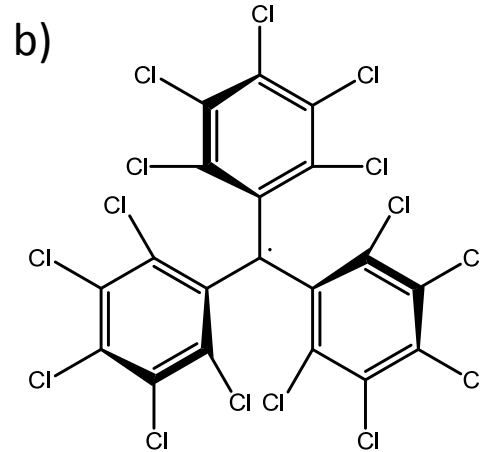
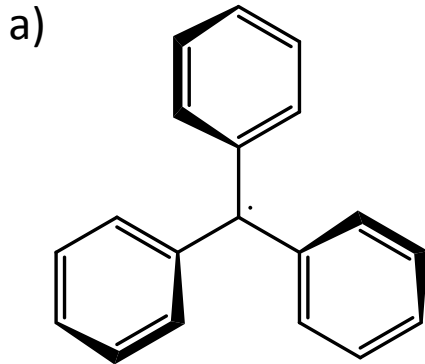
H. Lankamp, W.Th. Nauta, C. McLean, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 249

3.2. Stabilisierung

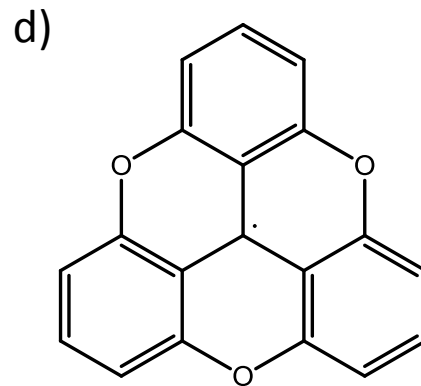
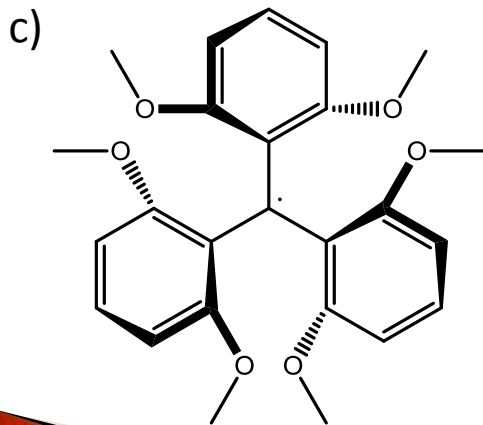
- ▶ Je höher die Mesomerie, desto höher die Stabilität der Radikale
(10 mesomere Grenzformeln)



3.2. Dimer oder Monomer?



- a) 10 mesomere Grenzformeln
b) Abschirmung des zentralen C-Atoms
→ b) dimerisiert viel weniger (chemisch inert)

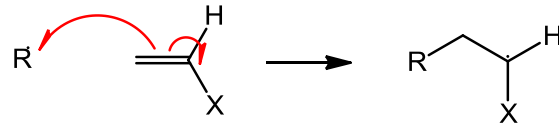


- c) sterische Hinderung groß,
d) Sterische Hinderung kleiner (planarer Aufbau)
→ c) dimerisiert weniger

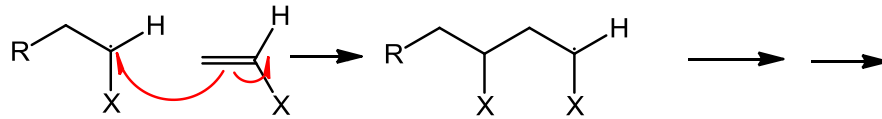
3.3. Verwendung/Vorkommen

- ▶ Radikalstarter für radikalische Polymerisation
z.B. Herstellung von PE

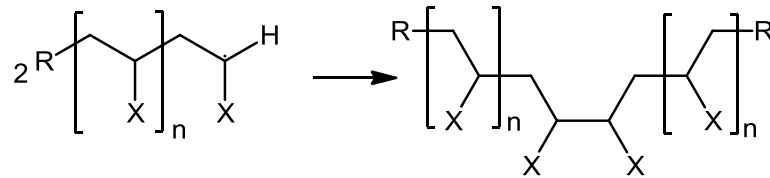
Start:



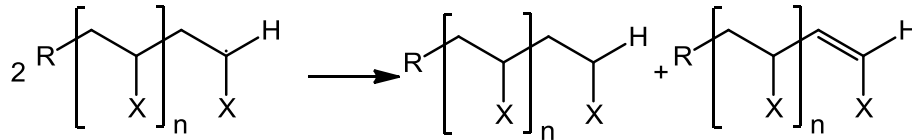
Wachstum:



Abbruch: Rekombination:

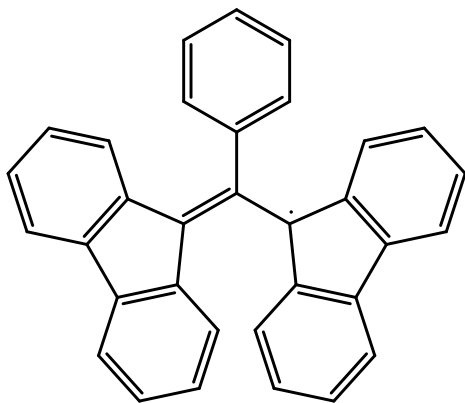


Disproportionierung:

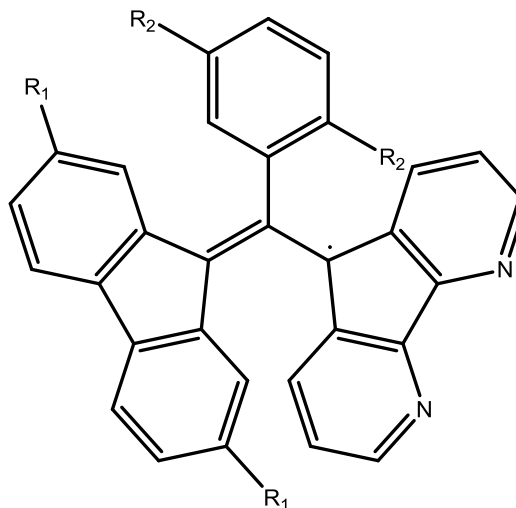


- ▶ Dimer zu 2,3% in Benzol enthalten

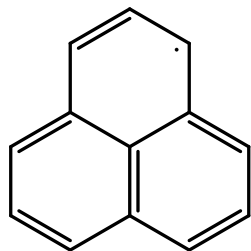
3.4. Weitere Kohlenstoffradikale



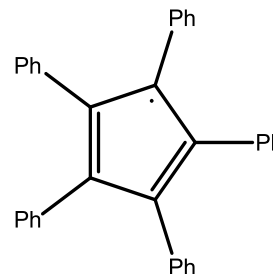
Koelsch Radikal



Stickstoffanaolgon des Koelsch Radikals



Phenalenylradikal



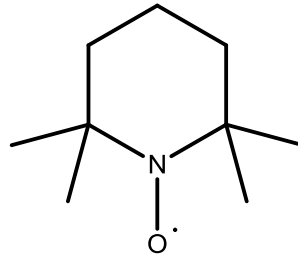
1,2,3,4,5-Pentaphenylcyclopentadienylradikal

4. Sauerstoff- und/oder Stickstoffradikale

Nitroxid-Radikale

Bsp: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxylradikal

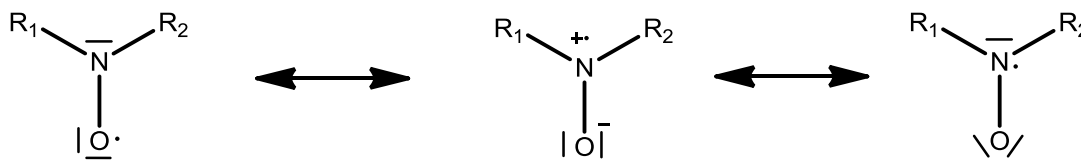
TEMPO



Entdeckung: 1960, Lebedev und Kazarnowskii

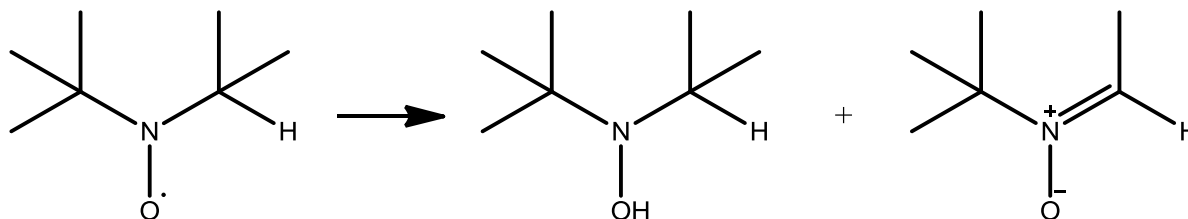
4.1. Stabilisierung

- ▶ Delokalisierung des Radikals zwischen N und O



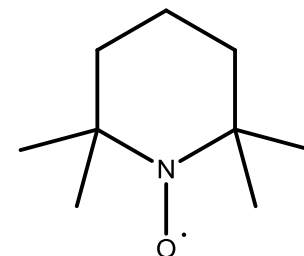
Angew. Chem. 2011,
123, 5138 – 5174

- ▶ Keine H-Atome in α - Position, sonst Disproportionierung



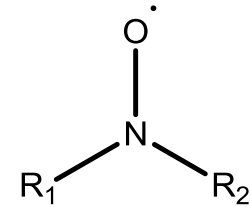
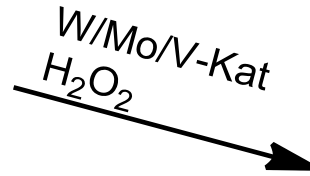
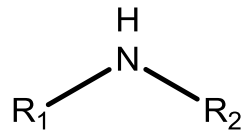
A.E.J. de Nooy et al,
SYNTHESIS , 1995, 1153

→ Deshalb bei TEMPO in α - Position 2 Methylgruppen

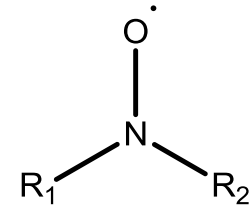
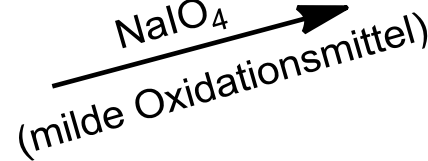
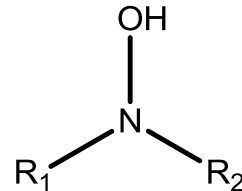


4.2. Synthese von Nitroxidradikalen

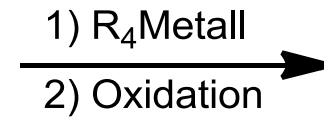
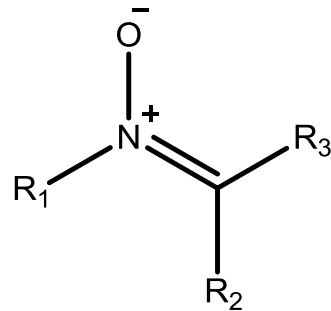
Sekundäre Amine



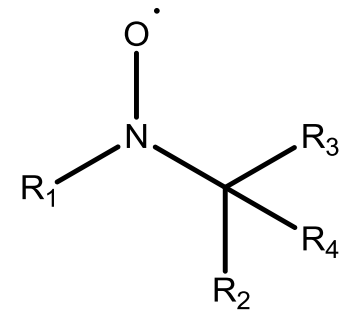
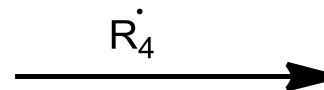
Hydroxylamine



Nitrone



oder

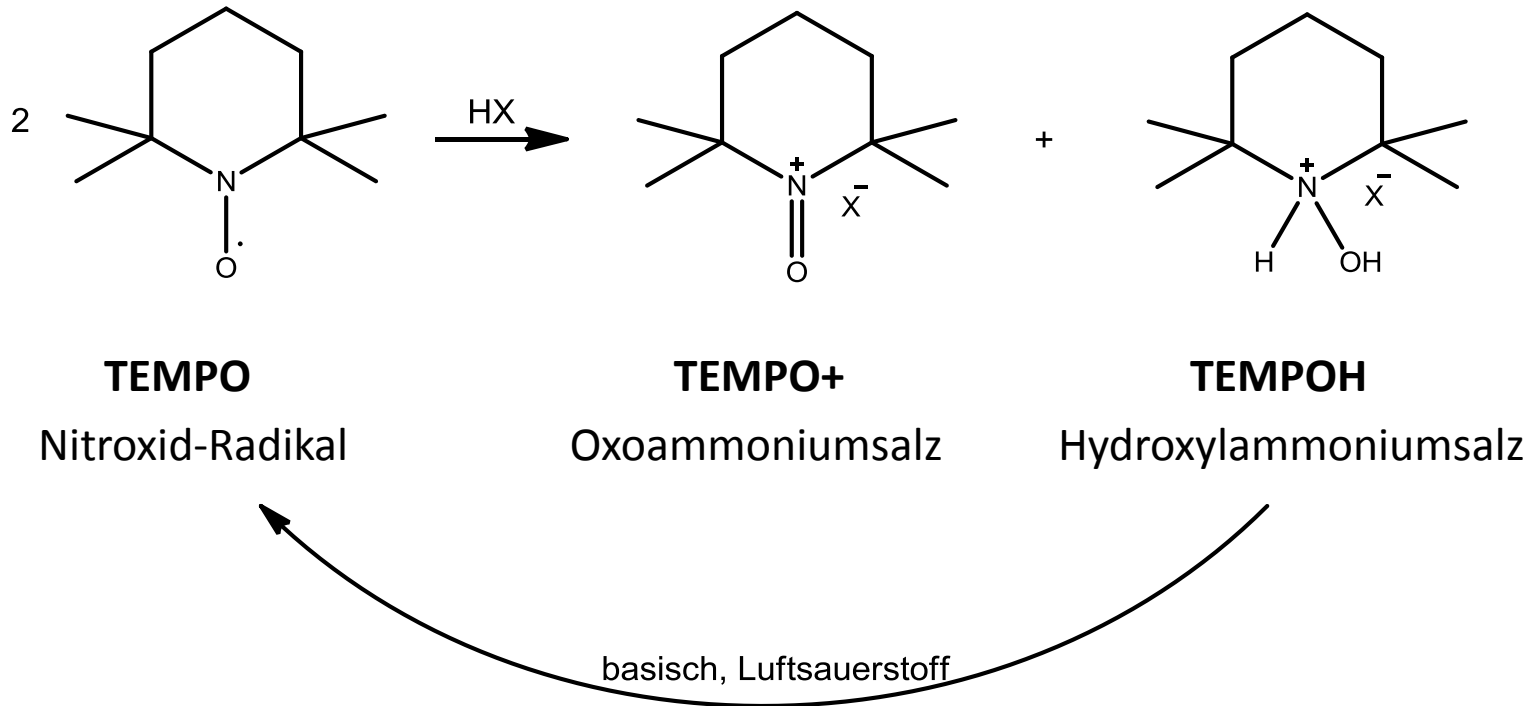


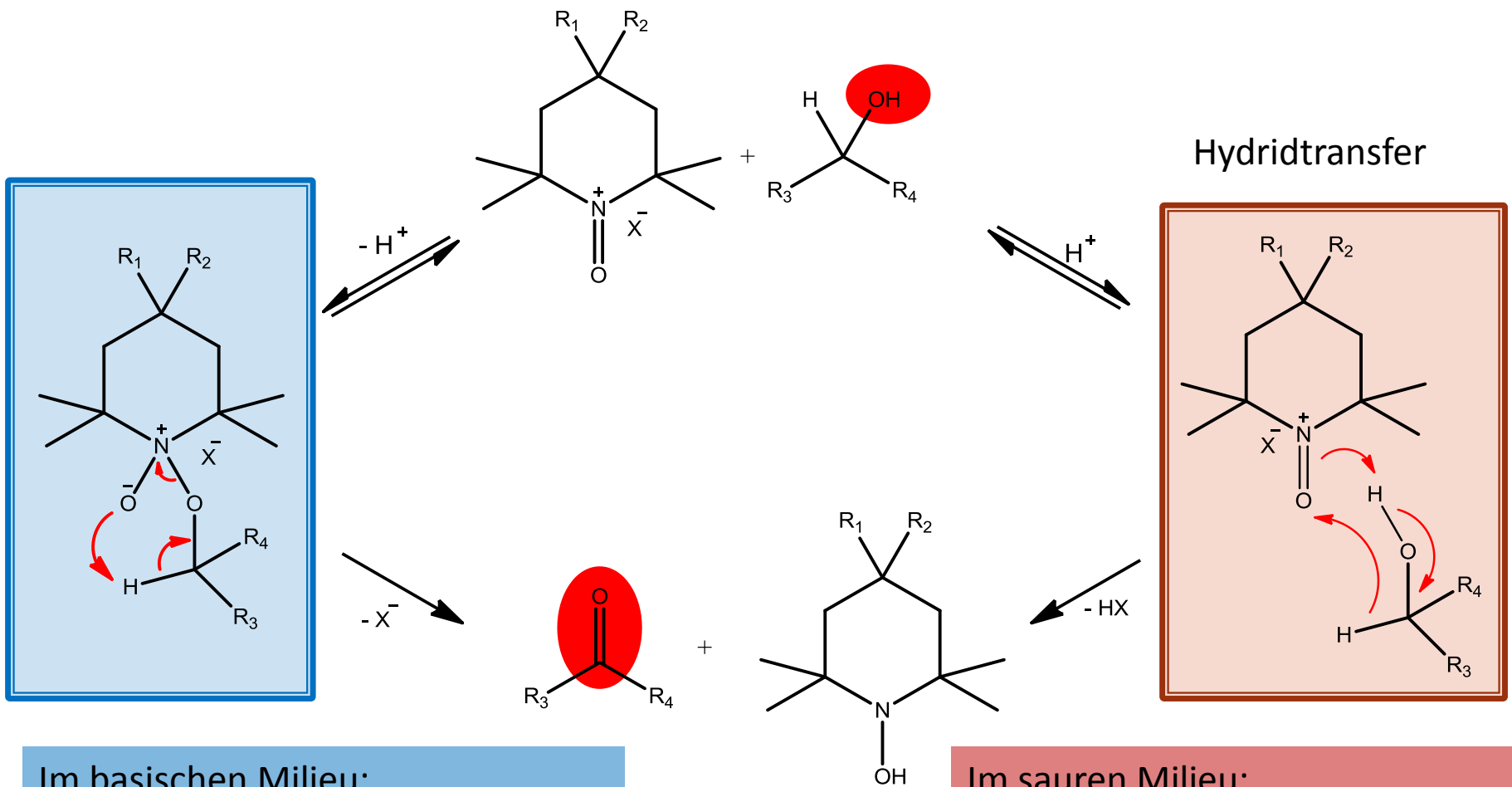
4.3. Reaktionen von Nitroxidradikalen

- ▶ 1. Als Oxidationsmittel
 - Prim, sek. Alkohole → Aldehyde, Ketone, Säuren
 - Racematspaltung von Alkoholen
 - Metallorganische Verbindungen
 - H – Abstraktion
 - Oxidative C-C- Bindungsknüpfung
 - Sulfide → Sulfoxide
- ▶ 2. Radikalfänger für C-zentrierte Radikale
- ▶ 3. Radikalstarter für Nitroxide-mediated Polymerisation (NMP)

4.3.1. a) Oxidation von prim/sek Alkoholen

- ▶ Disproportionierung von TEMPO mit Säure HX (meist HBF₄)





Im basischen Milieu:

- Schnelle Reaktion
- Oxidation primärer Alkohole
(Abschirmung des elektrophilen N durch 4 Methylgruppen)

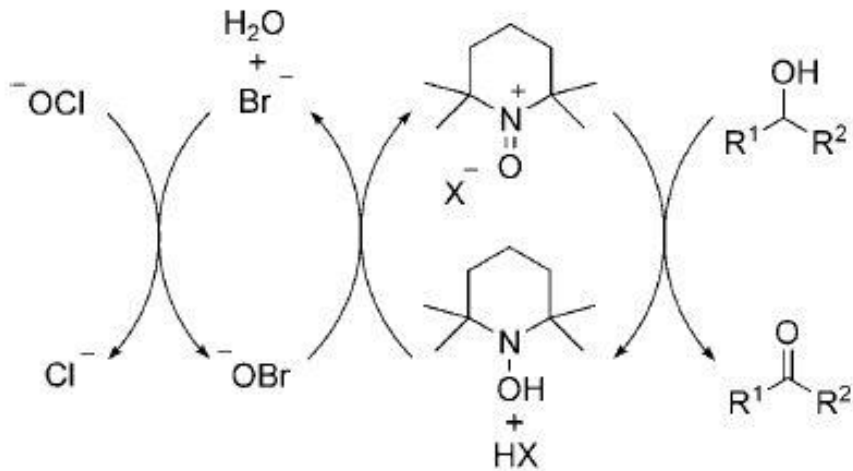
Im sauren Milieu:

- Langsame Reaktion
- Oxidation sekundärer Alkohole
(sekundäre Alkohole = bessere Hydridendonoren)

→ TEMPO = mildes, stöchiometrisches Oxidationsmittel

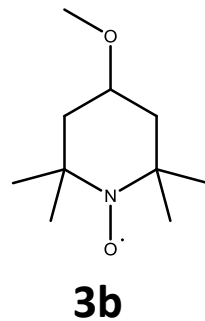
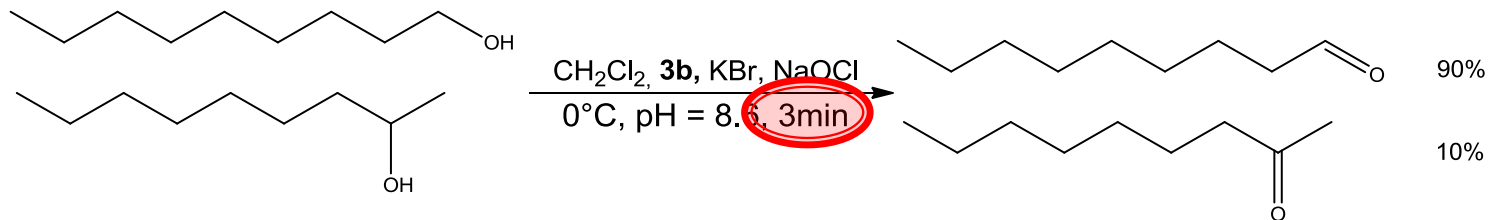
b) ANELLI - Oxidation

- TEMPO in katalytischen Mengen
- NaOCl = Co-Oxidans
- KBr (+NaOCl) → Hypobromid (-OBr) = eigentliches OM für Rückgewinnung des Oxoammoniumsalzes



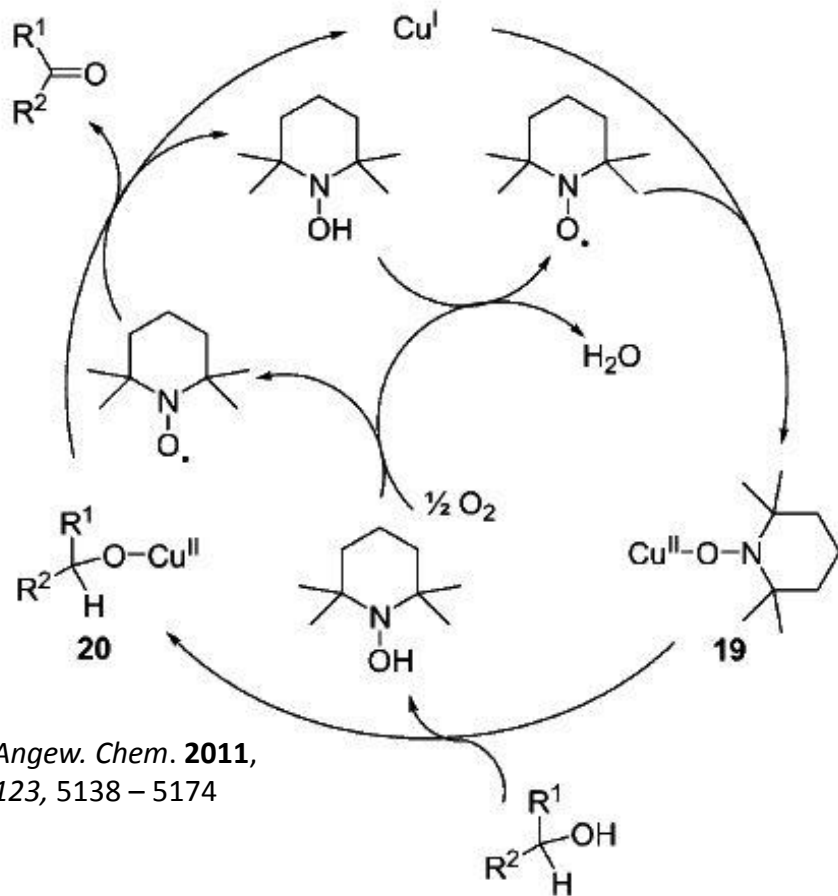
Angew. Chem. **2011**, 123, 5138 – 5174

Bsp:



J. Org. Chem., **1986**, 51, 567

c) Metallkatalysierte Reaktion



Angew. Chem. **2011**,
123, 5138 – 5174

Kupfer/TEMPO/ O₂ - System:

- Benzyl/Allylalkohole
→ Carbonylverbindungen
- CuCl = Substrat-selektiver Redoxkatalysator
- TEMPO = Co-Katalysator (um Cu-Kat. zurück zu gewinnen)
- pH-Wert abhängig

Beispiel:

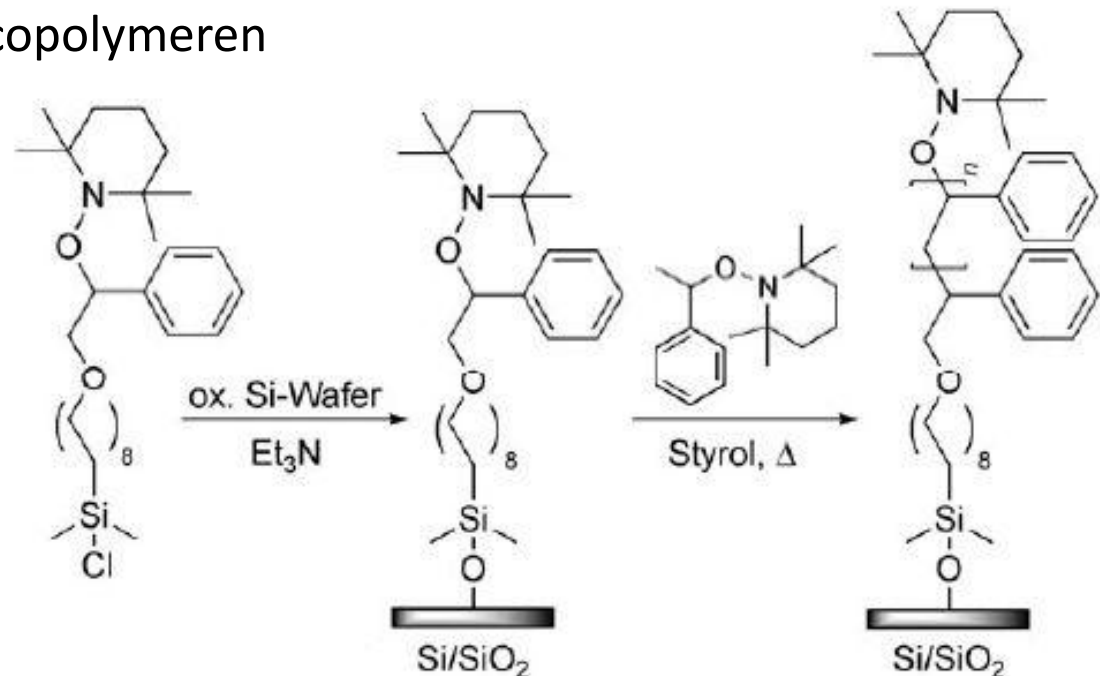
Chem. Commun., **2003**, 2414–2415



4.3.2. NMP (Nitroxide-mediated PM)

Herstellung von „Polymerbürsten“

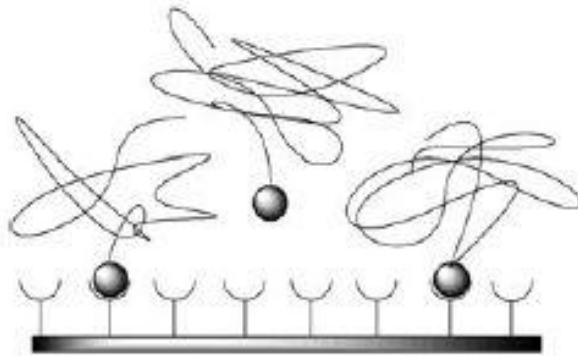
- ▶ Lebend-Radikalische (kontrollierte) PM von Styrol und dessen Derivaten
- ▶ Anknüpfen eines Kettenendes des PM an die OF (größere Widerstandsfähigkeit, als beim Sprühverfahren)
- ▶ Herstellung von Blockcopolymeren
- ▶ Materialbeschichtung



Angew. Chem., **2011**,
123, 5138 – 5174

NMP

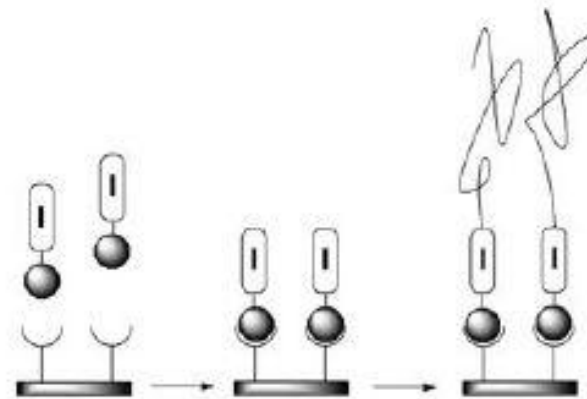
Polymerisation erfolgt vor der Anknüpfung an die Oberfläche



"grafting to"

- Geringe Anknüpfungsdichte
→ Dünne Polymerschichten

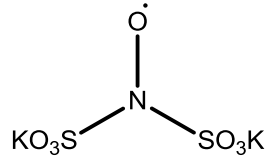
Oberflächeninduzierte Polymerisation (SIP)



"grafting from"

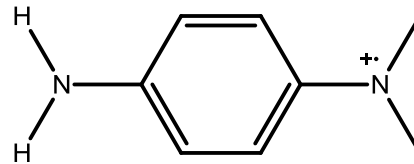
- dicke Polymerschichten
- Durch Variation der Reaktionszeit unterschiedliche Schichtdicken (bis zu 80nm)

4.4. Weitere Beispiele

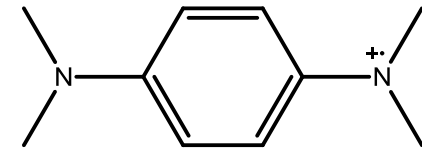


„Fermi Salz“

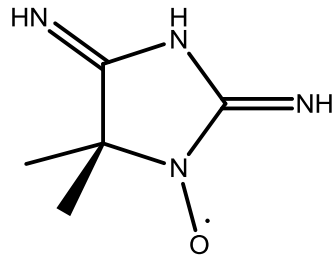
=1. Anorganisches Nitroxidradikal



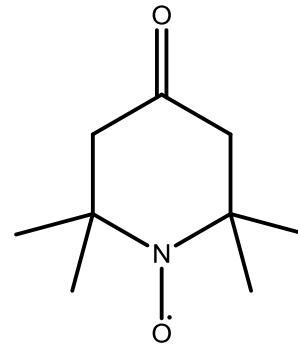
Wursters Rot



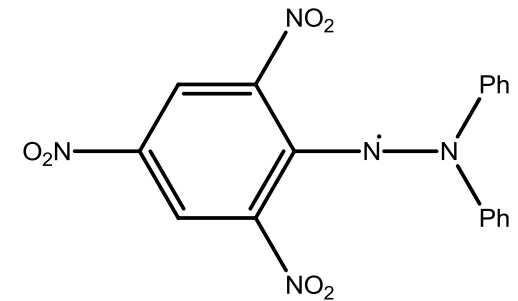
Wursters Blau



=1. Organisches Nitroxidradikal



4-Oxo-TEMPO



DPPH

2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl

Zitat von Robin G. Hicks

*„Vielleicht bringt die Zukunft eine vernünftigerere Herangehensweise an die Chemie der stabilen Radikale und ebenso eine höhere Wertschätzung, dass diese Moleküle mehr sind, als nur eine **esoterische Spezies.**“*

Org. Biomol. Chem., **2007**, 5, 1321–1338

5. Quellen

- ▶ F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, 5.Auflage, **2007**, Springer.
- ▶ M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 6.Auflage, **2007**, Wiley.
- ▶ P.L. Anelli, C.B.F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem*, **1986**, *51*, 567
- ▶ H. Fischer, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3581 – 3610.
- ▶ P. Gamez, I. Arends et al., *Chem. Commun.*, **2003**, 2414 – 2415.
- ▶ M. Gomberg, *Ber.* **1900**, *33*, 3150.
- ▶ R.G. Hicks, *Org. Biomol. Chem.*, **2007**, *5*, 1321–1338.
- ▶ A.E.J. de Nooy et al., *SYNTHESIS* , **1995**, 1153.
- ▶ H. Lankamp , W. Th. Nauta, C. McLean, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 249.
- ▶ L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5138 – 5174.

**Vielen Dank für eure
Aufmerksamkeit!**