

AC-2 SS Teil I

Reaktionsmechanismen

<https://www.hedm.cup.uni-muenchen.de/teaching/index.html>

<https://www.hedm.cup.uni-muenchen.de/index.html>

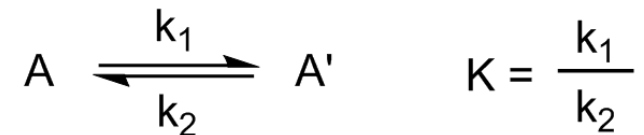
Anorganische Molekülchemie II

paswd: chBFK@#1430_xz

Konstitutionsisomere

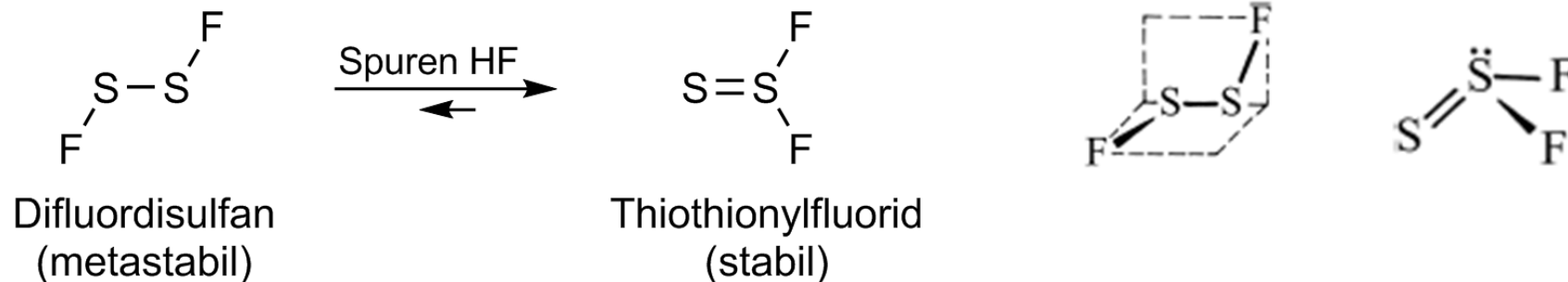
Isomerisierungen

Der mit einer **Änderung der Atomfolge** bzw. **Anordnung** verbundene Übergang eines Moleküls A in sein Konstitutions-, Konfigurations- bzw. Konformationsisomeres A' wird als **Verbindungsisomerisierung** bezeichnet.



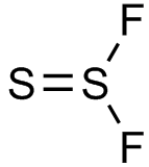
k_1 und k_2 beide klein: Umwandlung erfolgt in beiden Richtungen sehr langsam; beide Isomere A und A' lassen sich unabhängig von der durch K gegebenen Gleichgewichtslage in Substanz isolieren.

Beispiel: S_2F_2

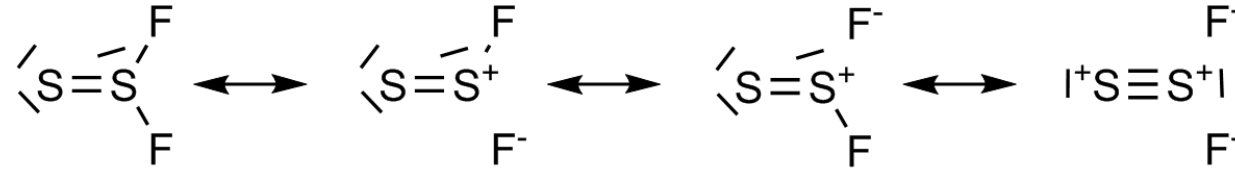


Konstitutionsisomere

Binäre Schwefelfluoride



Sehr kurzer S,S-Abstand (188 pm), eine der kürzesten S,S-Bindungen



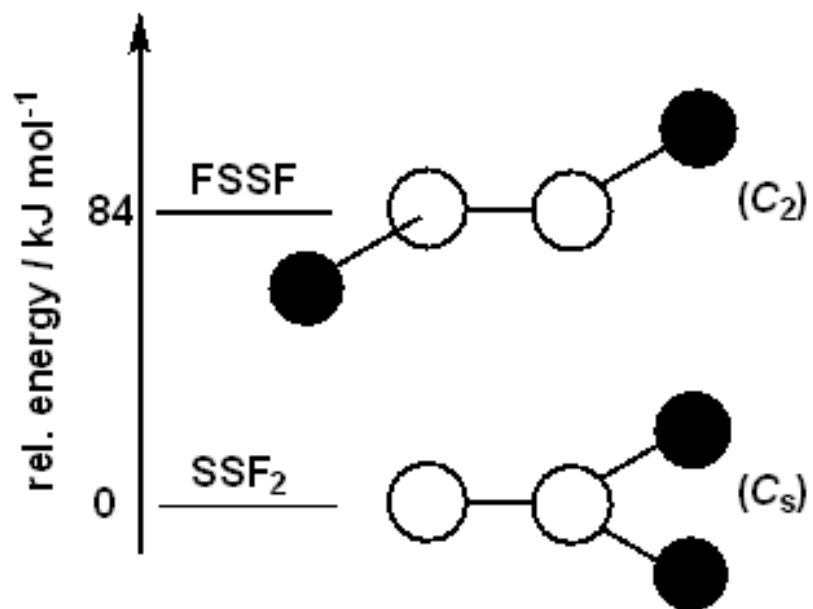
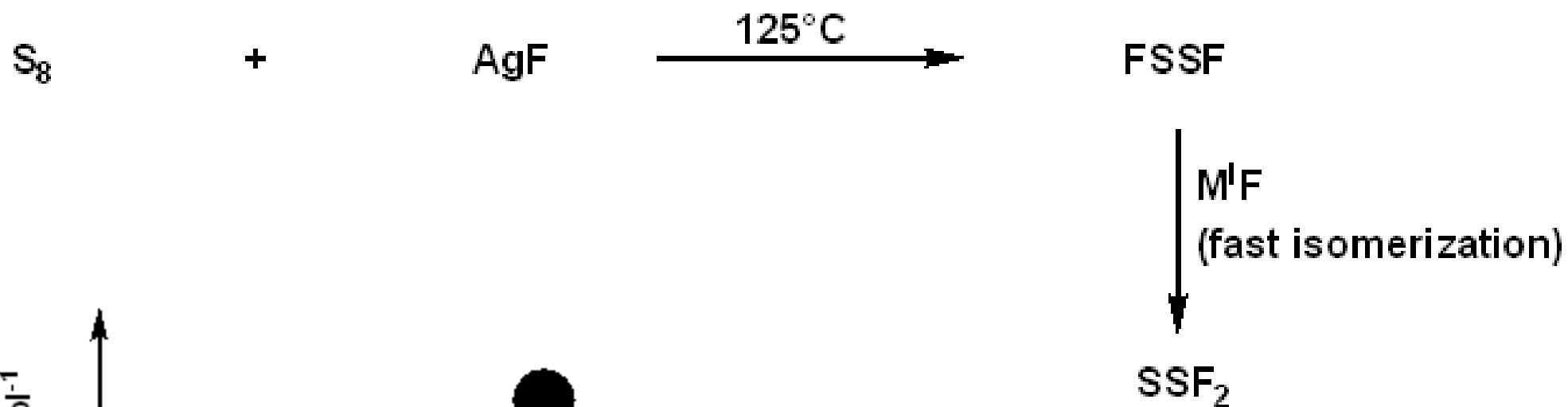
Binäre Schwefelfluoride: SF₂, S₂F₂, SF₄, SF₆, S₂F₁₀



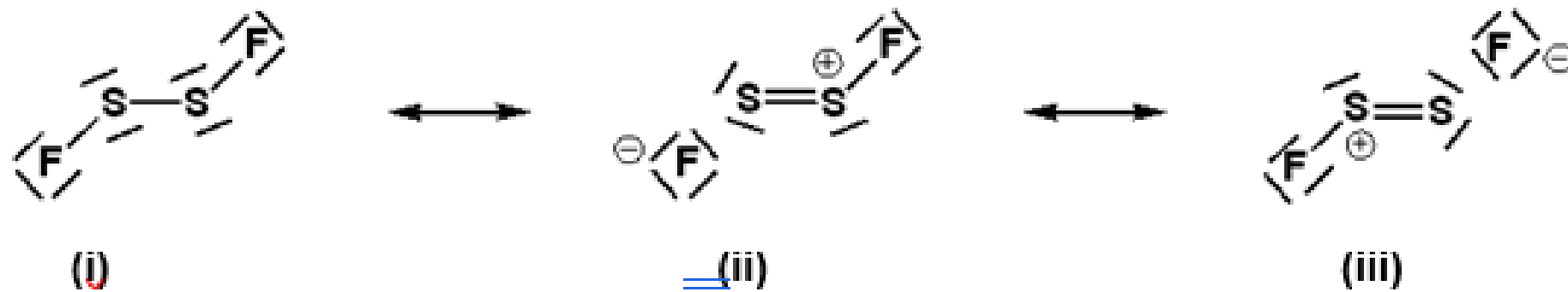
Sehr lange S,S-Bindung

Disulfur difluoride, S₂F₂: FSSF or SSF₂ ?

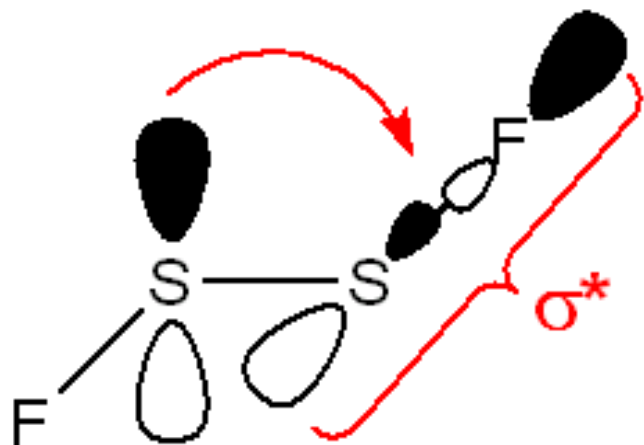
Synthesis for S₂F₂ isomers:



Disulfur difluoride, S_2F_2 : FSSF or SSF_2 ?



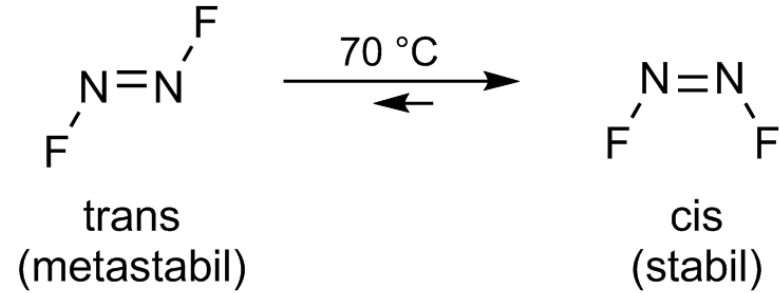
Resonance scheme for FSSF showing the most important Lewis structures



The negative hyperconjugation interaction of the type $p(\text{LP})\text{S} \rightarrow \sigma^*(\text{S}-\text{F})$ results in a shorter S-S bond and longer S-F bonds

Binäre Stickstoff-Fluoride: N_2F_2 , N_2F_4 , NF_3

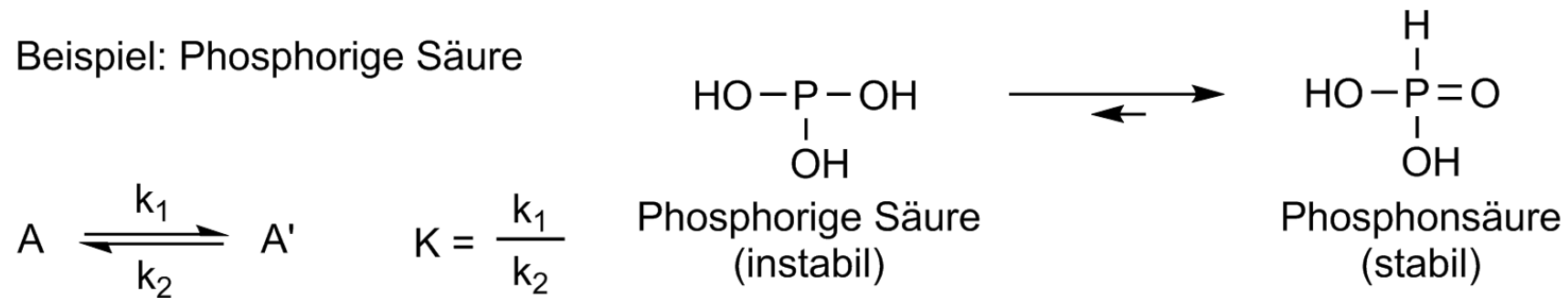
Beispiel: N_2F_2



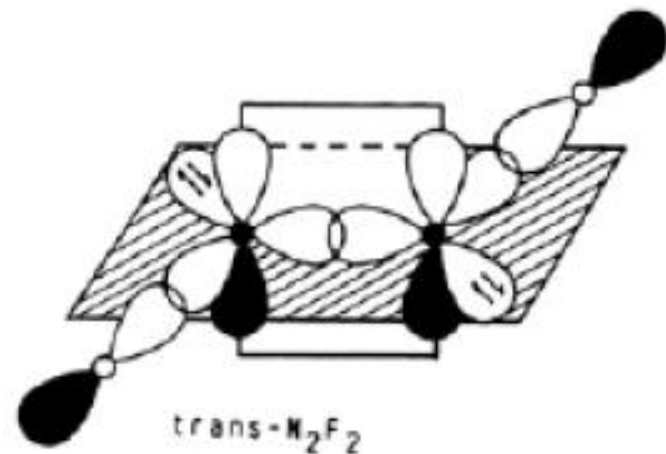
Konfigurationsisomerie

Wenn **k_1 gross und k_2 klein ist**: Isomerisierungsgleichgewicht liegt auf der einen Seite und stellt sich rasch ein; nur eines (das thermodynamisch stabilere) der beiden Isomeren kann isoliert werden.

Beispiel: Phosphorige Säure



Konstitutionsisomerie



● N
○ F

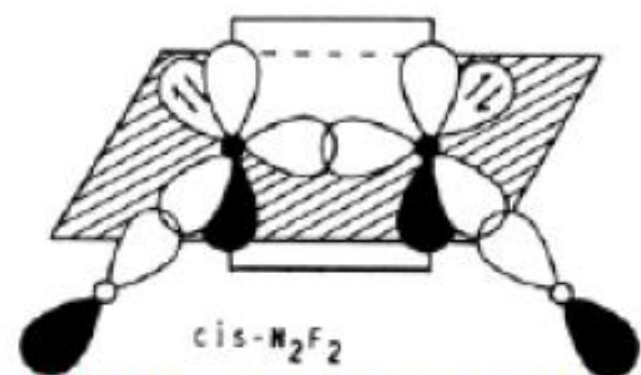
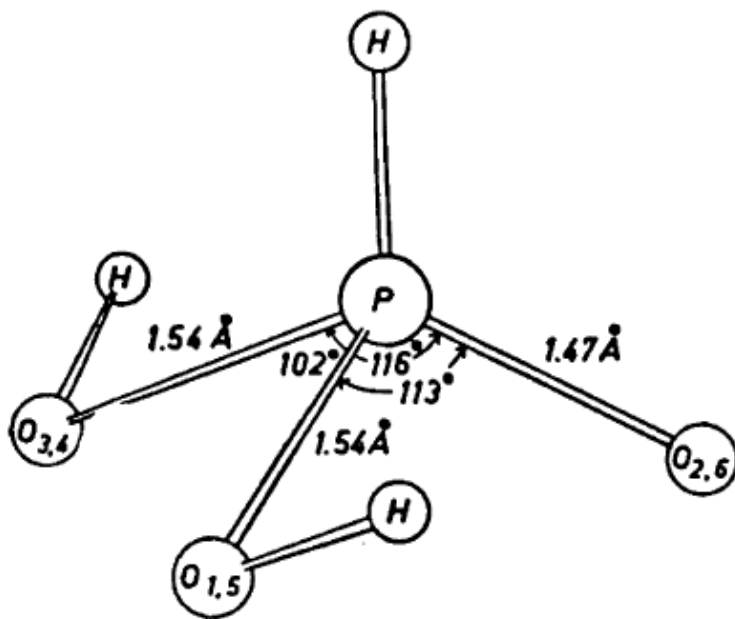
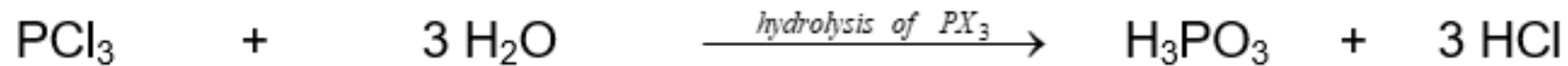
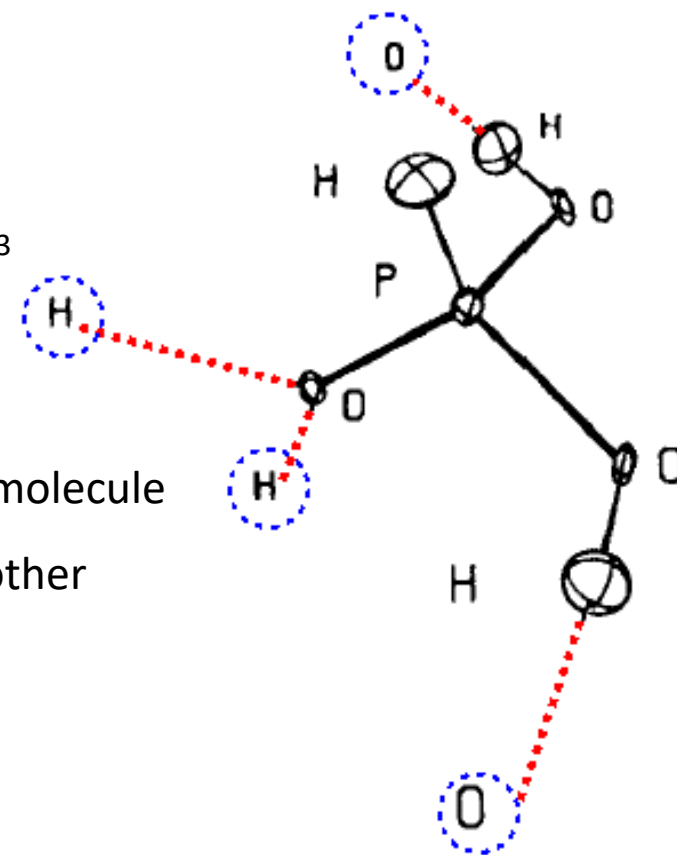


Abbildung 1.41 MO-Modell für cis- und trans-N₂F₂.⁴⁸ [Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von Gordon and Breach, aus *Comments Inorg. Chem.*, 1994, 15, 137.]

Phosphonic acid, H_3PO_3

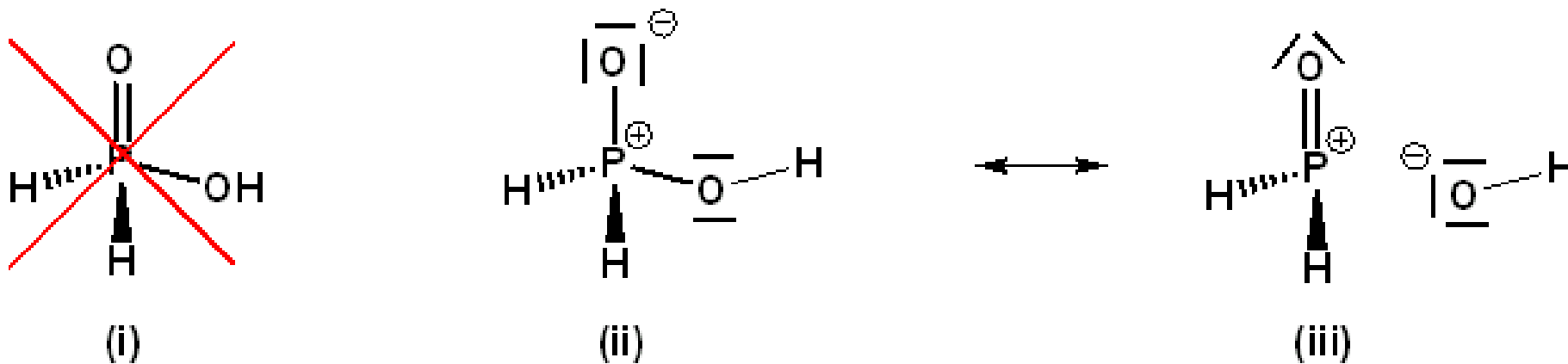


Solid state structure of the structure of one H_3PO_3 molecule (left) and the solid state structure of phosphonic acid, H_3PO_3 showing the four intermolecular hydrogen bonds that each H_3PO_3 molecule participates in. For clarity, the atoms of the four other H_3PO_3 molecules are indicated in blue (right).

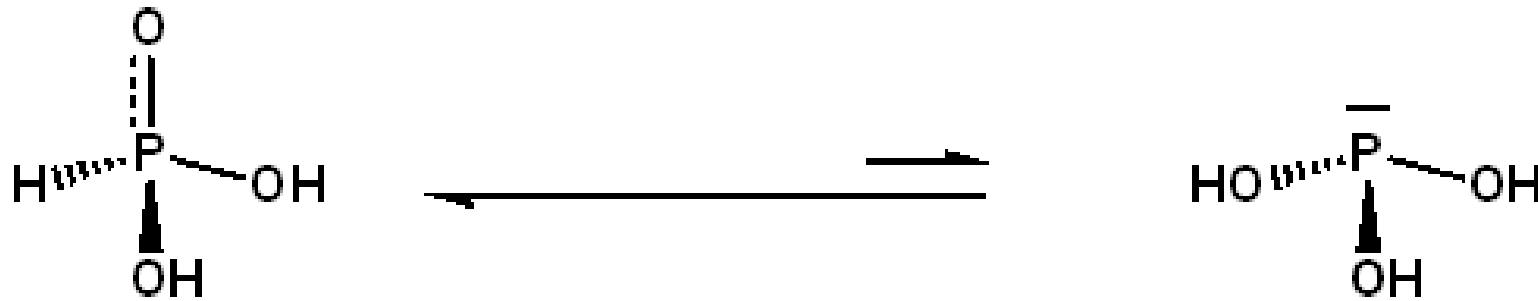


Phosphonic acid, H_3PO_3

As is the case for phosphoric acid, H_3PO_4 ($\equiv \text{OP}(\text{OH})_3$), the central P atom in H_3PO_3 is possibly hypervalent (if the sum total of bond orders exceeds 4), but it is not hypercoordinate (only four atoms/ligands coordinated in total to the central atom). In order to determine whether H_3PO_3 is hypervalent or not, detailed calculation of the bond orders would be required



Phosphonic acid, H_3PO_3



The equilibrium of the two tautomeric forms of H_3PO_3 lies clearly on the left-hand side

* can be deprotonated either once ($\text{p}K_1 = 2.00$) or twice ($\text{p}K_2 = 6.70$).

* formation of two series of salts is possible:

(i) hydrogenphosphonates H_2PO_3^- or

(ii) phosphonates HPO_3^{2-}

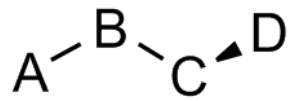
Molekülrotationen

Molekülrotationen

Beispiel: das Hydrazin-Molekül

Diederwinkel ABCD: 0° (bzw. 360°)

A und D liegen cis (syn)

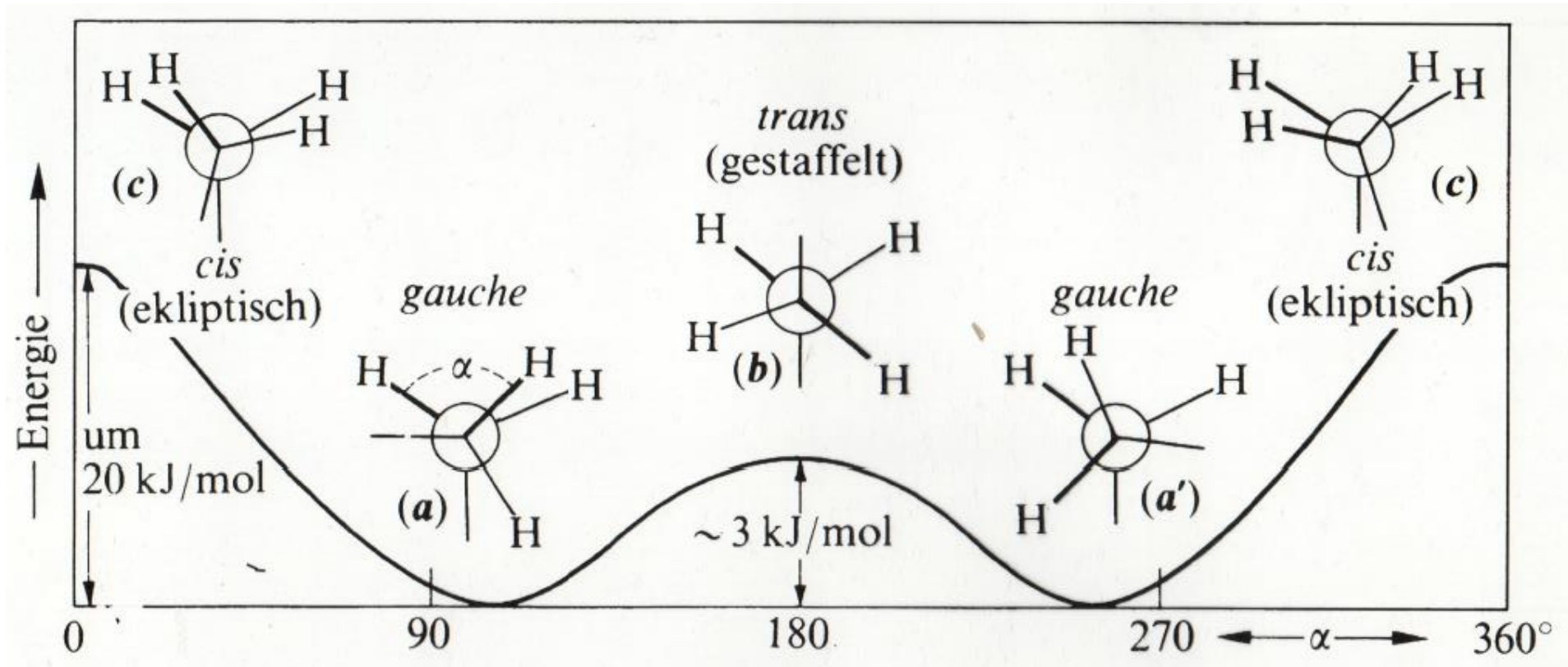


180°

trans (anti)

dazwischen

gauche (skew)

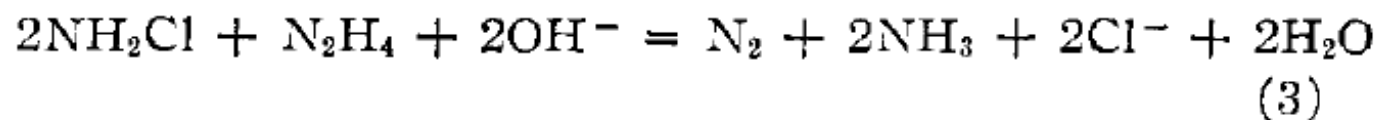
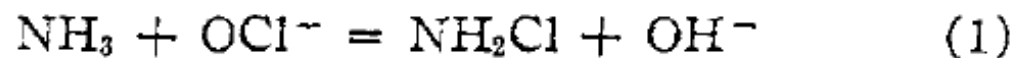


The Raschig Synthesis of Hydrazine

BY JOHN W. CAHN¹ AND RICHARD E. POWELL

RECEIVED NOVEMBER 5, 1953

It has been possible to fit existing yield data for the Raschig synthesis by assuming simple rate laws. Hydrazine is formed by a bimolecular reaction between ammonia and chloramine and destroyed by a bimolecular reaction between hydrazine and chloramine. The latter reaction rate constant is about 18 times that of the former reaction, and therefore large excesses of ammonia are needed to make the first reaction predominate. The role of copper can be explained by assuming that copper catalyzes the destruction of hydrazine, again as a bimolecular reaction involving copper and hydrazine. In terms of these mechanisms the role of gelatin in increasing yield is that of complexing copper. This copper complex of gelatin appears to be unstable below *pH* 11.



Hydrazin, N₂H₄

Eigenschaften:

- rauchende Flüssigkeit; Smp. 2°C, Sdp. 113°C;
- C₂ Symmetrie
- endotherme Verbindung ($\Delta H_b = +95$ kJ/mol)
- Thermolyse: $3 \text{ N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4 \text{ NH}_3 + \text{ N}_2$
- schwache Base $\text{pK}_{b1} = 6.1$, $\text{pK}_{b2} = 15.1$

Darstellung:

- Raschig: $2 \text{ NH}_3 + \text{ NaOCl} \rightarrow \text{ N}_2\text{H}_4 + \text{ NaCl} + \text{ H}_2\text{O}$
- Bayer-Prozess: $2 \text{ NH}_3 + \text{ NaOCl} + 2 \text{ CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow$
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{ NaCl} + 3 \text{ H}_2\text{O}$
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{ N}_2\text{H}_4 + 2 \text{ CH}_3\text{COCH}_3$

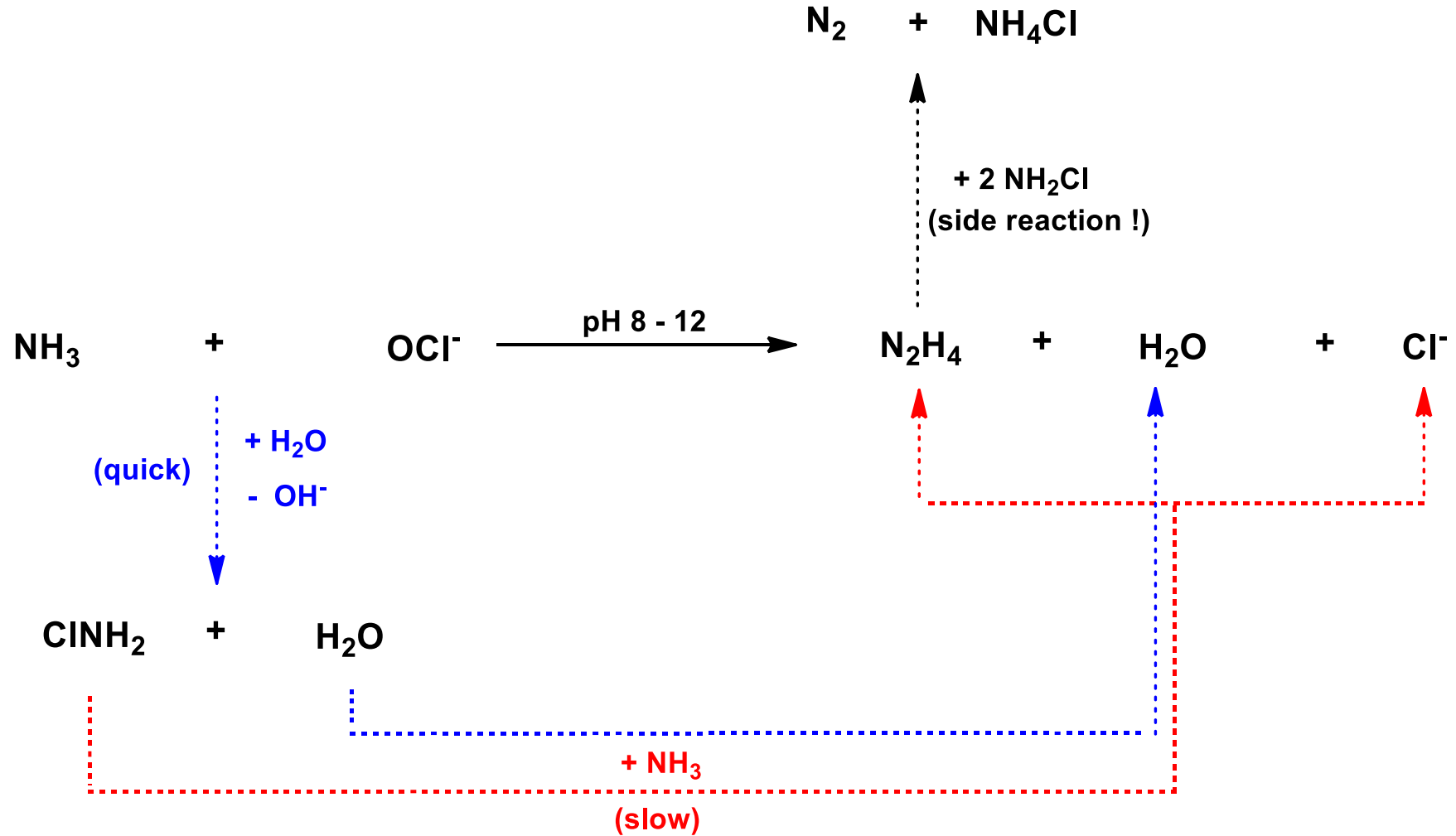
Anwendung:

- Raketentreibstoffe
- Reduktionsmittel
- Herbizide

Tabelle 8-9. Physikalische und molekulare Eigenschaften von NH₃ und N₂H₄.

	NH ₃	N ₂ H ₄ (<i>gauche</i>)
Punktgruppe	C _{3v}	C ₂
Fp./°C	-77.7	2.0
Kp./°C	-33.4	113.5
Dichte/g cm ⁻³	0.6826 (-34.1 °C)	1.00 (25 °C)
Dielektrizitätskonstante ε	22 (-34.1 °C)	52 (25 °C)
spez. Leitfähigkeit/Ω ⁻¹ cm ⁻¹	1.97 × 10 ⁻⁷ (-38.9 °C)	~2.5 × 10 ⁻⁶ (25 °C)
Viskosität η/10 ⁻³ kg m ⁻¹ s ⁻¹	0.254 (-33.7 °C)	0.9 (25 °C)
ΔH _B ⁰ /kJ mol ⁻¹	-46.1 (g)	50.6 (l)
ΔG _B ⁰ /kJ mol ⁻¹	-16.5	149.2
S ⁰ /J K ⁻¹ mol ⁻¹	192.3	121.2
d (N-H)/pm	101.7	102
d (N-N)/pm		145
∠(H-N-H)/°	197.8	108
∠(H-N-N-H)/°		~95
I/eV	10.2	
Dipolmoment μ/D	1.46	1.85
Inversionsbarriere/kJ mol ⁻¹	24.7	
Inversionsfrequenz/GHz	23.79	
BE (N-H)/kJ mol ⁻¹	389	
Protonenaffinität, Gas/kJ mol ⁻¹	841	

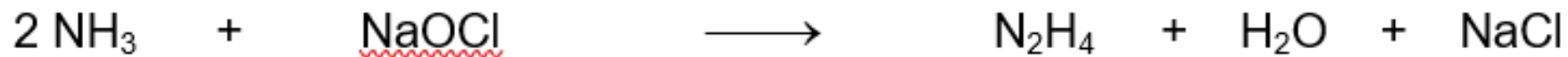
Hydrazine (Raschig)



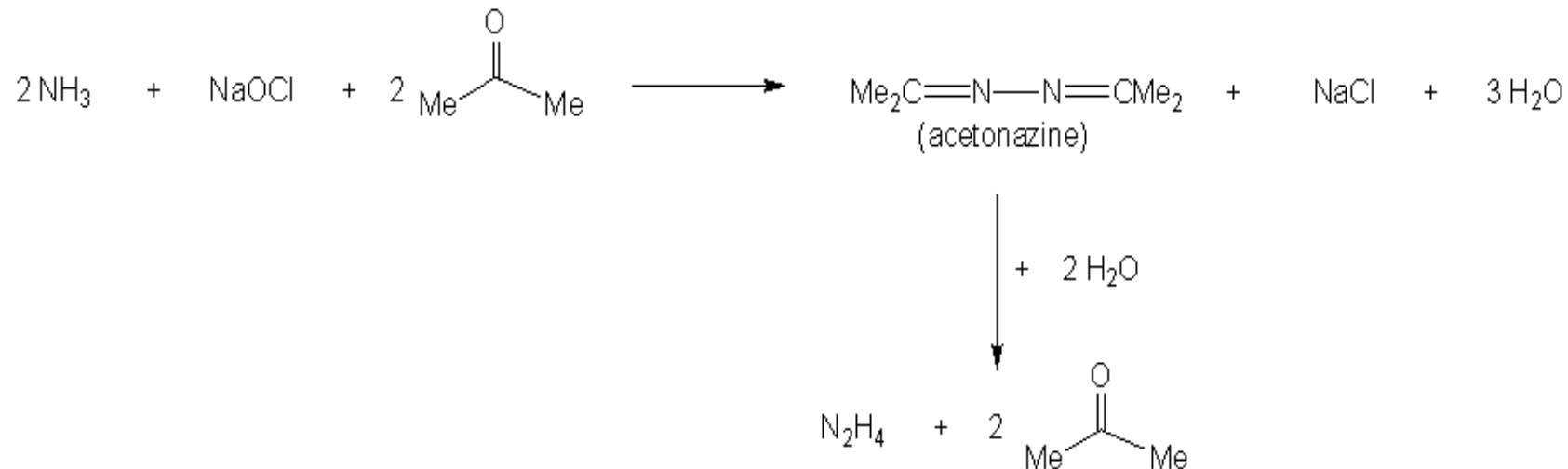
Overview of the Raschig synthesis for the preparation of hydrazine, N_2H_4

Hydrazine (Bayer)

This synthesis is similar to the Raschig synthesis, but includes the use of acetone. In both the Raschig and Bayer processes, NH_3 is oxidized using aqueous hypochlorite solution:



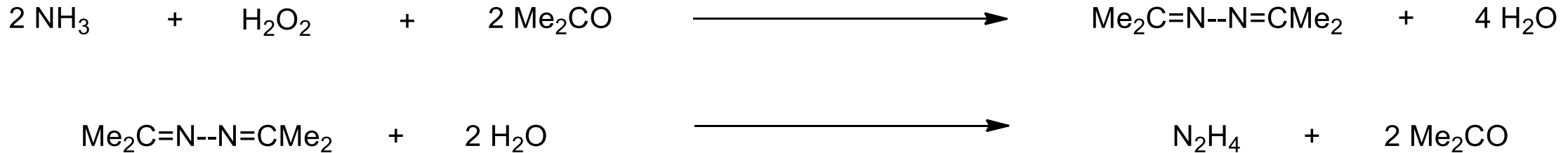
One advantage of the Bayer process in comparison with the Raschig process is that the acetone intermediate which is formed can be separated from the reaction mixture before it is converted in the final step into the aqueous hydrazine solution



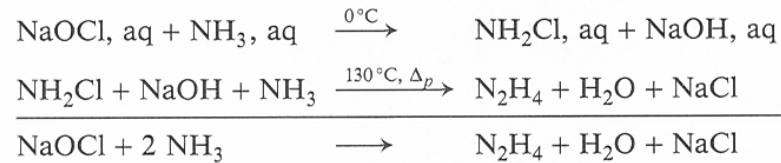
Hydrazine (Pechiny-Ugine-Kuhlmann)

This process also uses acetone, but has a different oxidizer, namely hydrogen peroxide, H_2O_2 instead of hypochlorite. Again, a ketazine intermediate is formed which is then hydrolyzed to form hydrazine and water

oxidizer = H_2O_2
reduction =
oxidation =



Großtechnisch wird Hydrazinium-Hydrat durch Oxidation von NH_3 dargestellt [29]. Beim *Raschig-Verfahren* wird NH_3 mit Natriumhypochlorit oxidiert, wobei Chloramin als Zwischenprodukt in dem zweistufigen Prozeß gebildet wird.

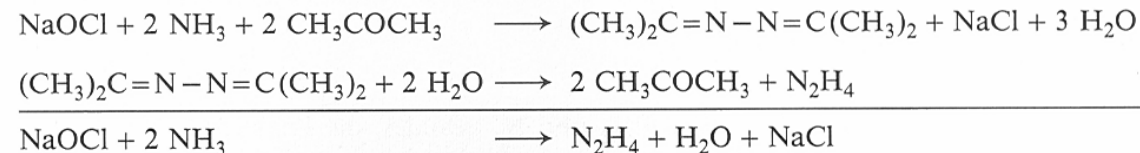


Bei diesem Prozeß fällt $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ca. 70% Ausbeute an, da die Reaktion von NH_2Cl mit N_2H_4 eine störende Nebenreaktion ist und außerdem ein Teil des $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ beim Abdampfen von festem NaCl zersetzt wird.



Hydrazin kann auch in Form von schwerlöslichem Hydraziniumsulfat ($\text{N}_2\text{H}_6^{2+} \text{SO}_4^{2-}$) aus der Reaktionslösung ausgefällt werden.

Im *Bayer-Verfahren* wird N_2H_4 durch Oxidation von NH_3 mit NaOCl in Anwesenheit von Aceton synthetisiert.



Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens gegenüber dem Raschig-Prozeß liegt darin, daß das anfallende Gemisch von Acetonazin ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$) und Wasser als Azeotrop von der NaCl -Lösung abdestilliert werden kann, bevor es mit H_2O zu Hydrazin gespalten wird.

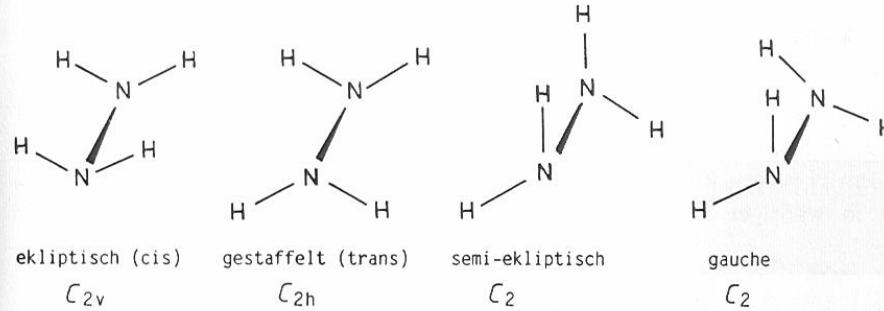


Abbildung 8-7. Mögliche Konformationsisomere von N_2H_4 .

Das N_2H_4 -Molekül ist kein starres Molekül, denn die NH_2 -Gruppen können um die N-N-Einfachbindung rotieren. Diese Rotation ist jedoch gehindert, da zwei energetisch bevorzugte Rotationskonformere (*gauche*) existieren, deren gegenseitige Überführung nur unter einem gewissen Energieaufwand möglich ist (Abb. 8-8).

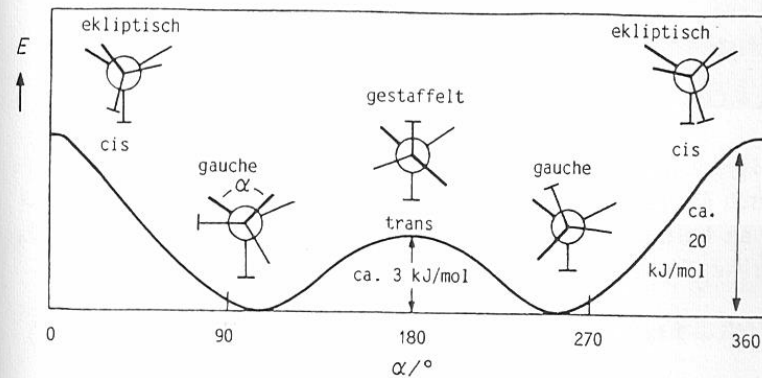
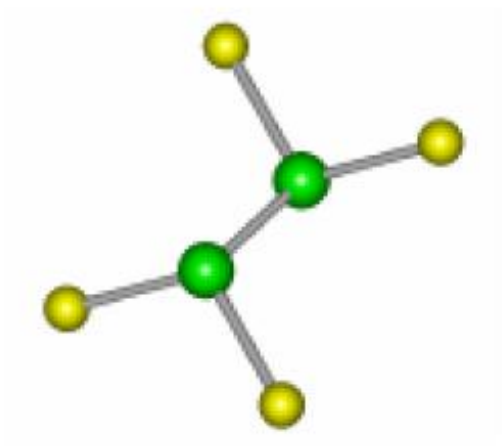
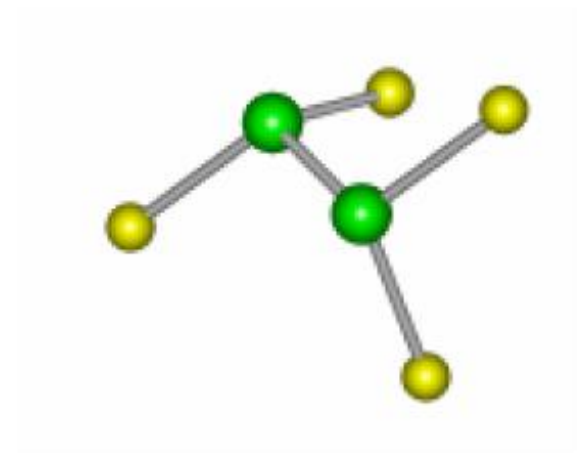


Abbildung 8-8. Energieprofil der inneren N_2H_4 -Rotation, Darstellung der einzelnen Konformere in der Newman-Projektion (freie Elektronenpaare sind durch Striche symbolisiert).



trans-N₂F₄

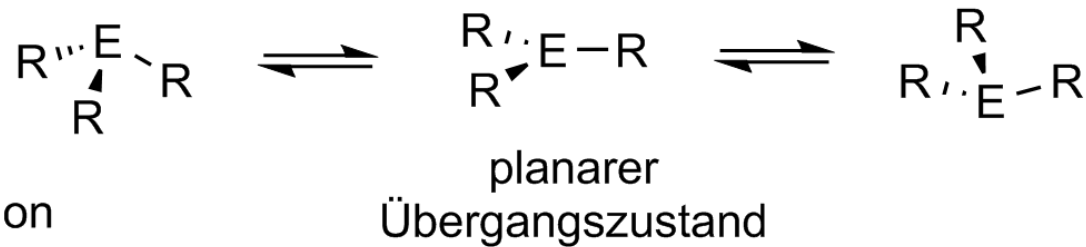


gauche-N₂F₄

Pseudorotationen

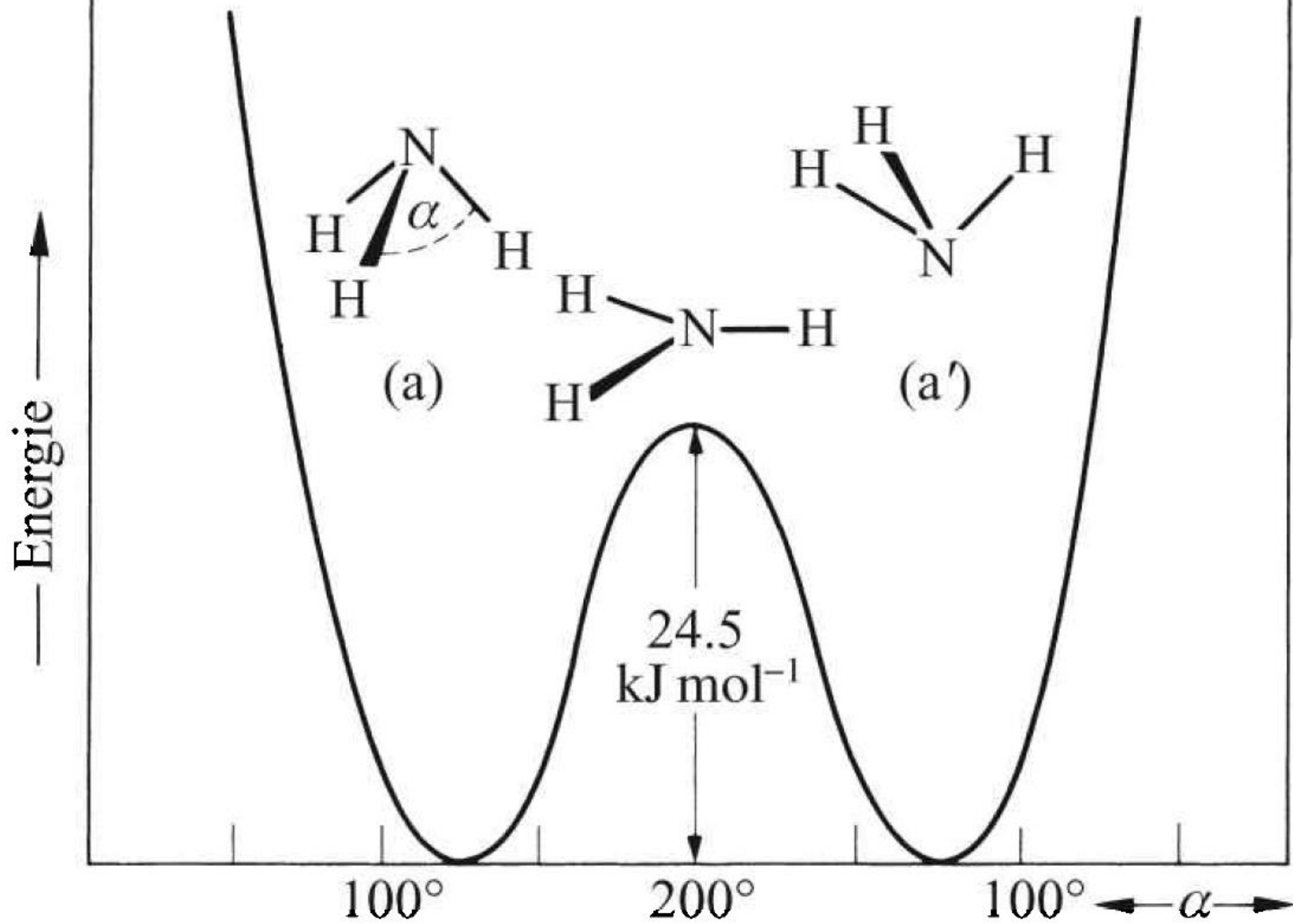
Man bezeichnet Vorgänge, bei denen Eduktmoleküle durch **Aneinandervorbeischieben von Atomen oder Atomgruppen** in Produktmoleküle übergehen als Pseudorotationen.

Pyramidale Moleküle ER_3 (z. N. $E = N, P$; $R = H, \text{org. Rest}, \dots$)



NH_2R	$R = NH_2$	2.8 kJ/mol	NH_3	24.5 kJ/mol
	CN	5.6	PH_3	155 kJ/Mol
	NO_2	11.4		
	CH_3	20.1		
	H	24.5		
	Cl	>42		

Beispiel: NH_3



Inversion bei pyramidalen EH_3 (E = N, P, As, Sb)

Tabelle 8-16. Physikalische und strukturelle Daten von PH_3 sowie von NH_3 , AsH_3 und SbH_3 zum Vergleich (E = N, P, As, Sb).

	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
$d(\text{E} - \text{H})/\text{pm}$	101.7	142	152	171
$\angle (\text{HEH})/^\circ$	107.8	93.2	92.1	91.6
Inversionsbarriere/ kJ mol^{-1}	25	150	192	
$\Delta H_{\text{B}}^0(\text{gas})/\text{kJ mol}^{-1}$	-46	ca. 0	66	145
Fp./ $^\circ\text{C}$	-77.8	-133.5	-116.3	-89
Kp./ $^\circ\text{C}$	-34.5	-87.7	-62.4	-18

The inversion barrier in NH_3 is approximately 5 kcal mol^{-1} and that of PH_3 is 35 kcal mol^{-1}

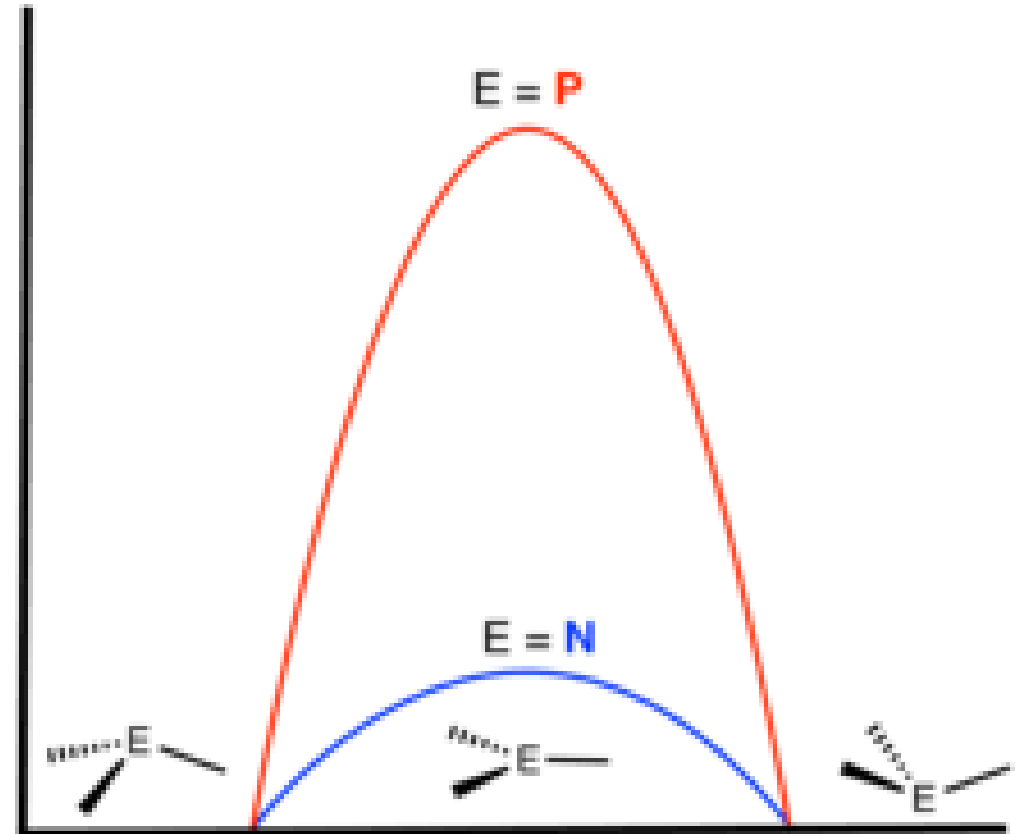
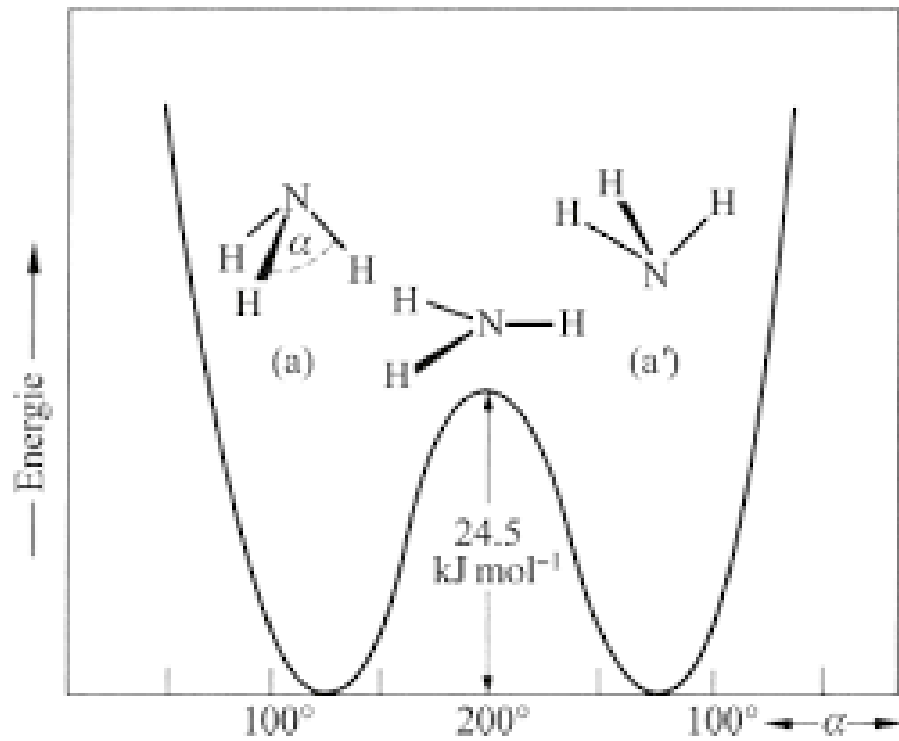
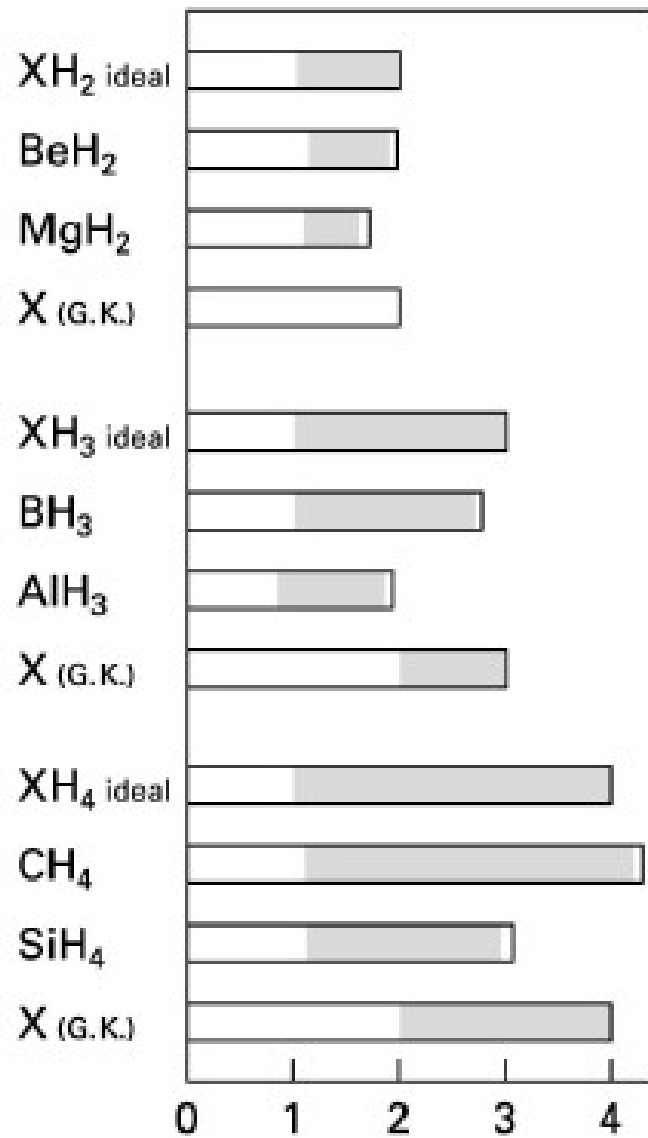
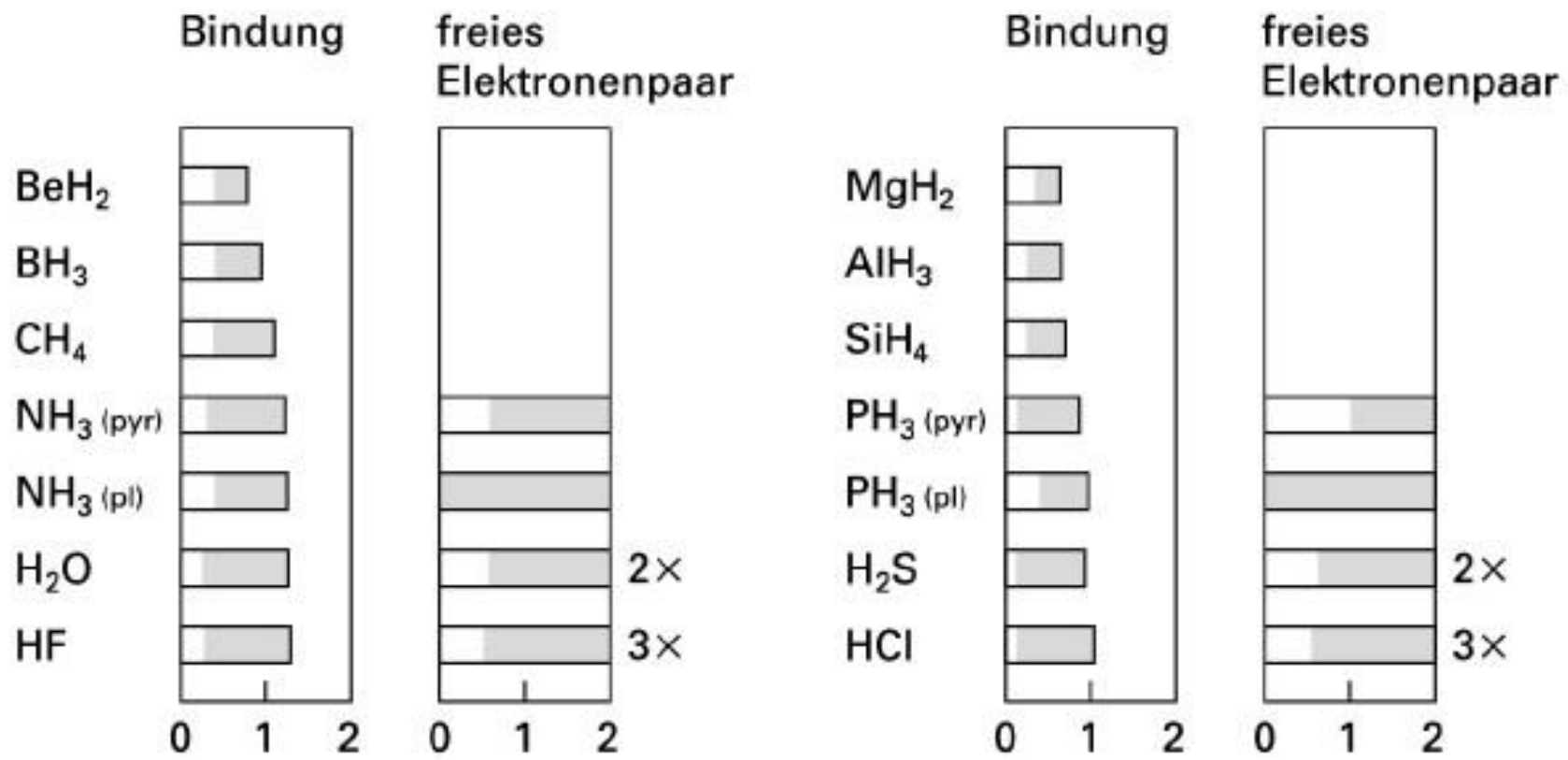


Tabelle 1.6 Strukturparameter von Nichtmetall-Hydridverbindungen.

XH_n	$d(X-H) / \text{pm}$	$\angle(H-X-H) / \text{Grad}$
NH_3	101.7	107.3
PH_3	142	93.8
AsH_3	152	91.8
SbH_3	171	91.7
H_2O	95.8	104.5
H_2S	134	92.1
H_2Se	146	90.6
H_2Te	169	90.3



Mulliken'sche Besetzungszahlen
für Valenz-AOs von X in XH_n-
Molekülen ohne LPs
(v l i n re: s, p, d)



© 2007 Walter de Gruyter, Riedel (Hrsg.): Moderne Anorganische Chemie.

Mulliken'sche Besetzungszahlen für Valenz-AOs von X in den lokalisierten MOs von XH_n-Molekülen (v l i n re: s, p, d)

Tabelle 1.5 Lokalisierungs- und Hybridisierungsdefekte für das Paar BeH₂/MgH₂.

XH ₂	d_l	d_{hy}	$\langle hy_1 hy_2 \rangle$	$\langle h_1 h_2 \rangle$
BeH ₂	-0.065	0.055	0.109	0.084
MgH ₂	-0.092	0.183	0.354	0.042

Lokalisierungsdefekt:
$$d_l = \frac{c_2 - c_4}{c_2 + c_4}$$

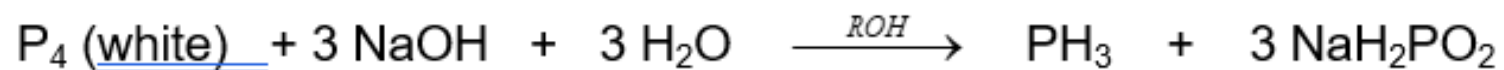
Hybridisierungsdefekt:
$$d_{hy} = \frac{c_1 - c_3}{c_1 + c_3}$$

Gründe für die isovalente Hybridisierung:

1. HOs überlappen besser.
2. Durch p-Beimischung zu den LPs, werden diese in Gegenrichtung der X-H Bindungen verschoben → geringere Pauli- (Fermi-) Abstoßung.
3. Die Hybridisierung führt zu einer Vergrößerung des Valenzwinkels → geringere Pauli- (Fermi-) Abstoßung zwischen den X-H-Bindungen.

1. Warum machen die Elemente der 2. Periode stärker von der Isovalenten Hybridisierung Gebrauch ?
 2. Warum besitzen die Hybride der 3. und der höheren Perioden trotz teilweise isovalenter Hybridisierung Valenzwinkel von nahe 90° ?
- Ad 1. 3s-Aos liegen deutlich weiter innen (energetisch niedriger) als die 3p-Aos.
- Ad 2. Nicht nur die Pauli-Abstoßung zw. den H-Atomen, sondern auch die Pauli-Abstoßung zw. Den H-Atomen und den LPs ist wichtig, wenn letztere dominiert → kleinere Valenzwinkel.

Phosphane, PH₃



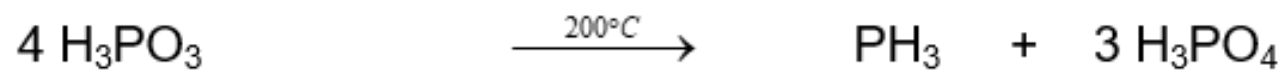
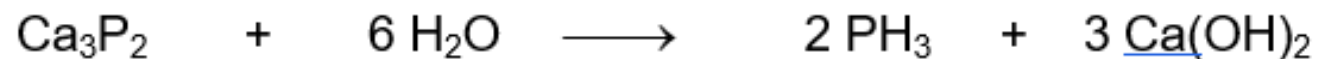
PH₃

$$\Delta H_f = 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

average P-H bond energy of 320 kJ mol⁻¹

colorless, highly poisonous gas

mpt. = -134°C, bpt. = -88°C



Pseudorotationen

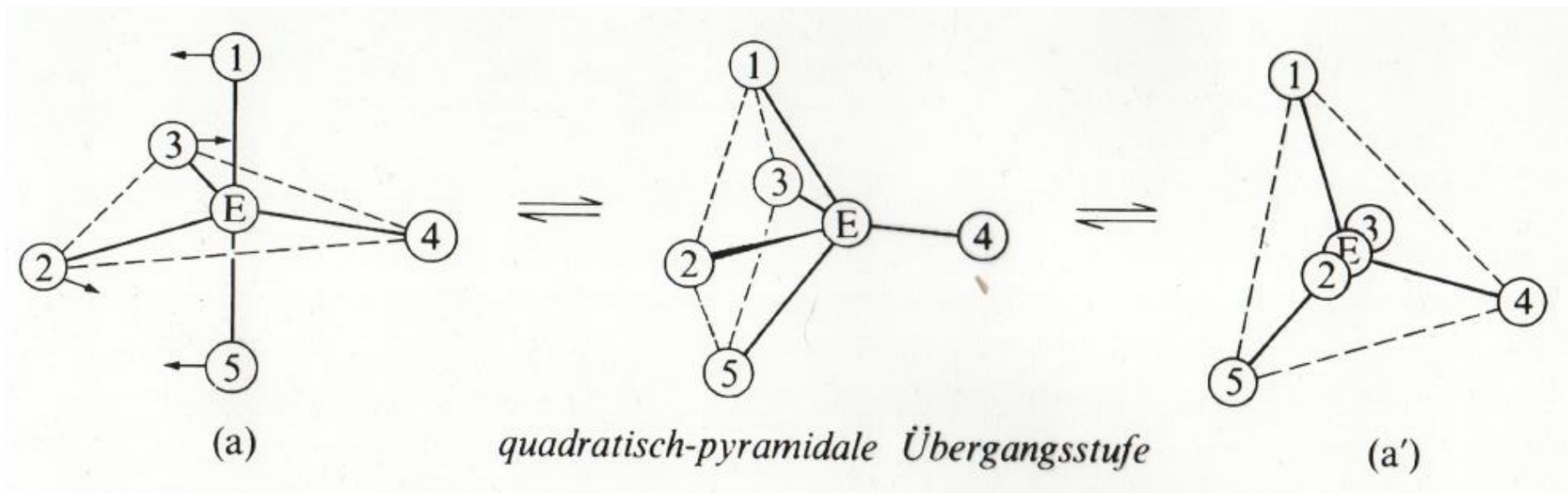
Pseudorotationen

Trigonal-bipyramidale Moleküle ER_5 (PF_5 , PCl_5 , AsF_5 , $Fe(CO)_5$)

Sehr kleine Rotationsbarrieren

Beim Verbindungen PR_5 : **Berry Pseudorotation**

Prinzip: **eine äquatoriale Position wird festgehalten**. Die anderen beiden äquatorialen Positionen und die beiden axialen Positionen nehmen an der Bewegung teil.

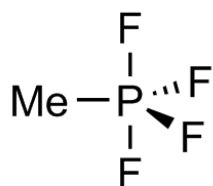


Pseudorotationen

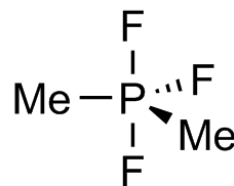
Trigonal-bipyramidale Moleküle ER_5 (PF_5 , PCl_5 , AsF_5 , $Fe(CO)_5$)

Apicophilie: das Bestreben eines Atoms oder eines Restes **die axialen (apicalen) Positionen** bei einer **trigonalen bipyramidalen Anordnung** der Substituenten um ein Zentralkatom anzunehmen.

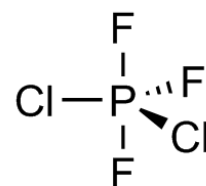
Apicophilie-Reihe (Auszug): $e^- < Ph < Me < NMe_2 < SMe < Cl < OPh < CF_3 < F$



fluktuierend



starr



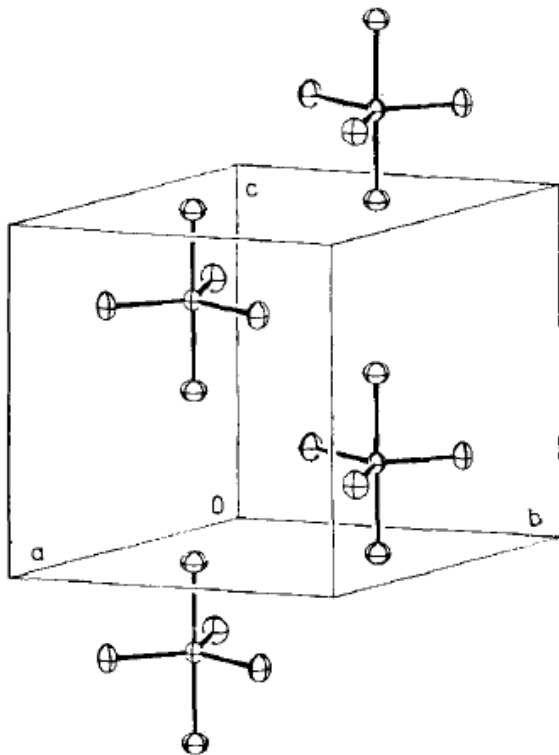
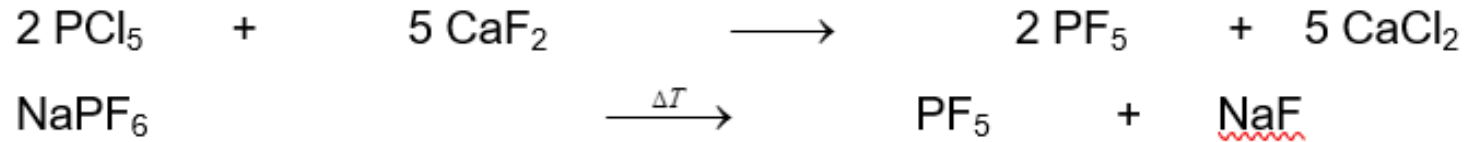
starr

Oktaedrische Moleküle ER_6 : z. B. SF_6 , SiF_6^{2-} , $Te(OH)_6$, XeO_6^{4-} ; neigen nicht zur Pseudorotation.

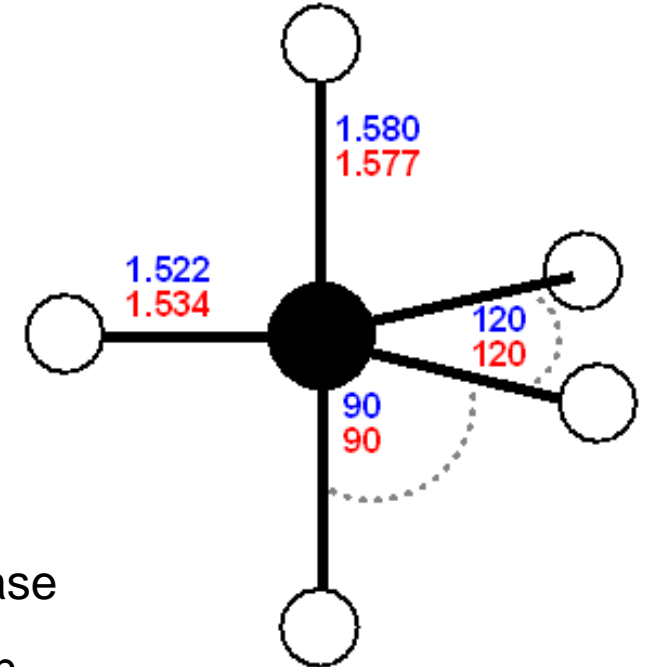
Pentagonal bipyramidal gebaute Moleküle ER_7 : z. B. IF_7 , rasche Pseudorotation.

Trend:	Koordinationszahl	2	3	4	5	6	7
	Pseudorotation	nein	ja	nein	ja	nein	ja

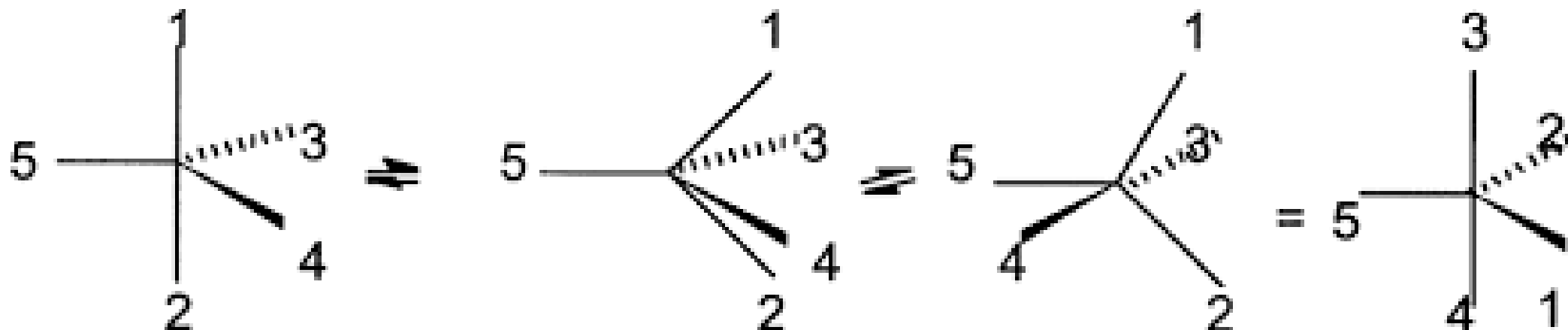
Phosphorus pentafluoride, PF₅



Solid state structure showing the packing in the unit cell of the PF₅ molecule and the trigonal bipyramidal shape of the gas-phase remains and no ionic compound is formed in the solid state (left) and a comparison of the gas-phase (values given in red) and solid state (values given in blue) structures of the PF₅ molecule

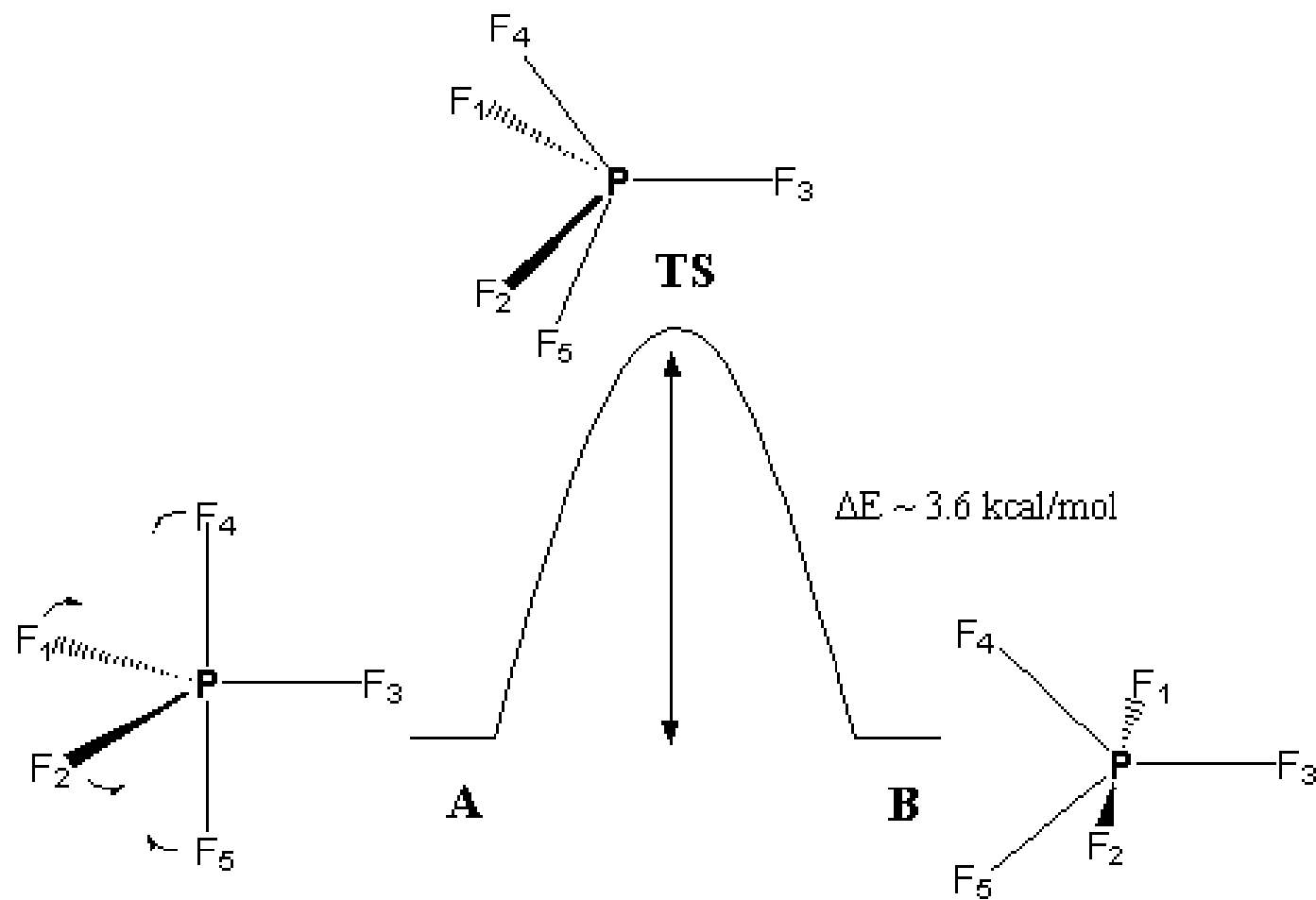


Phosphorus pentafluoride, PF₅



In the Berry pseudorotation mechanism, the axial and equatorial ligands are exchanged via a square pyramidal intermediate. In the case of PF₅ this exchange occurs so quickly with respect to the NMR timescale that the axial and equatorial F ligands are equivalent.

Phosphorus pentafluoride, PF₅



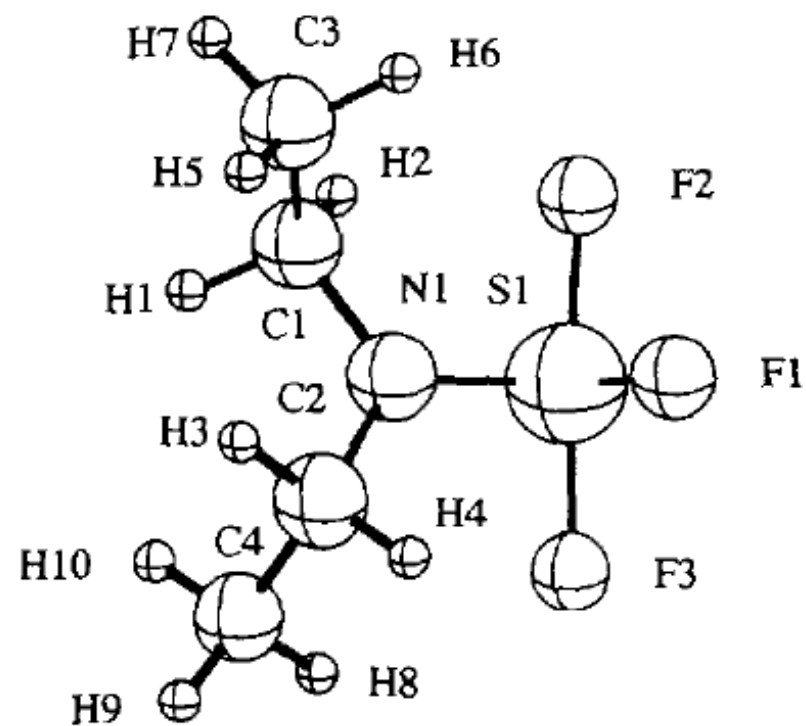
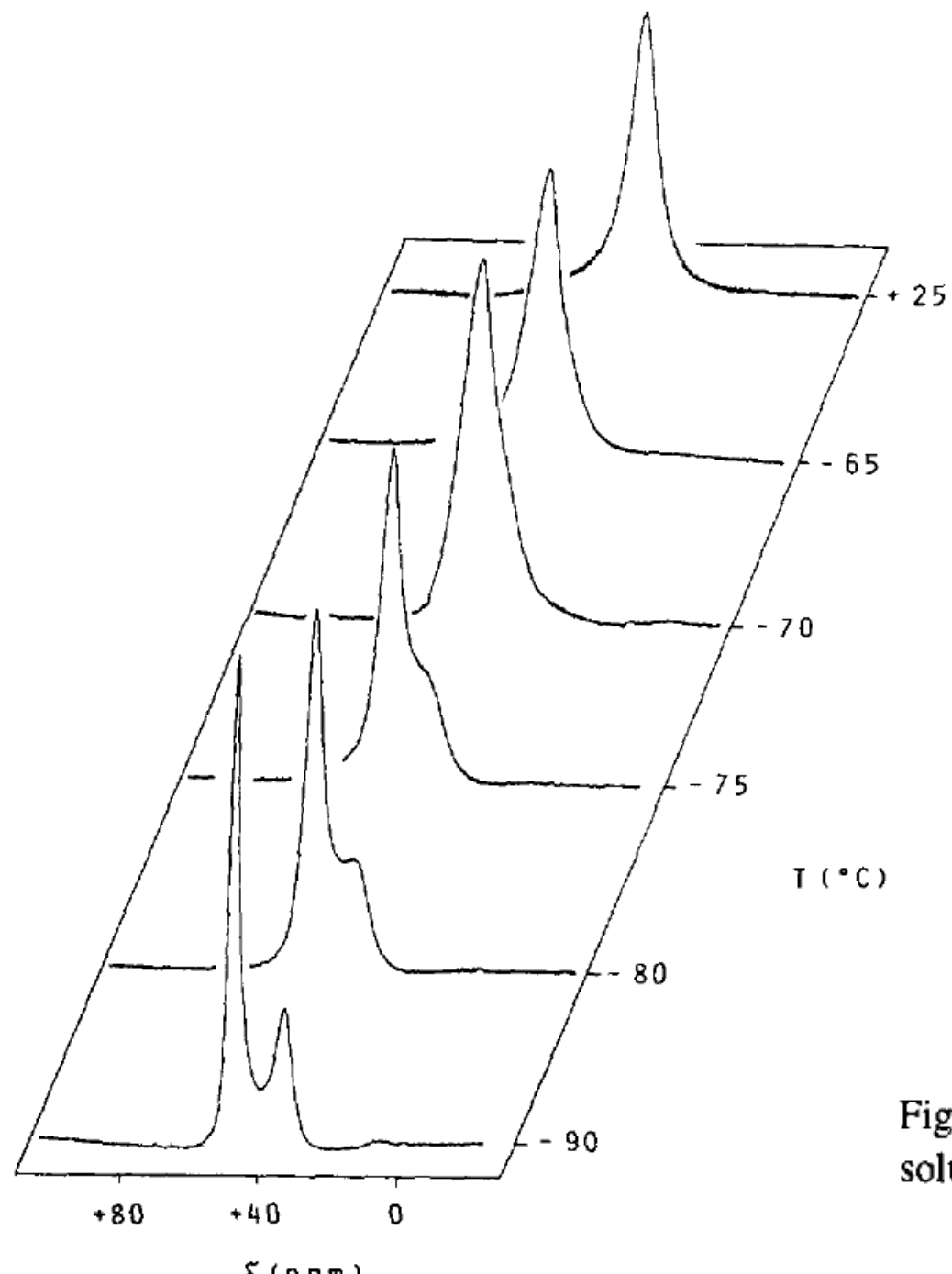


Fig. 3. Temperature-dependent ^{19}F NMR spectrum of DAST in CD_2Cl_2 solution.

Synchronreaktionen

Erhaltung der Orbitalsymmetrie

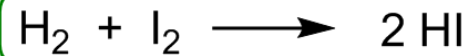
Konzertierter Mechanismus: Edukte wandeln sich unter **gleichzeitiger** (synchroner) Trennung bzw. Knüpfung von Bindungen in die Produkte um.

Mehrstufiger Mechanismus: Produkte entstehen aus den Edukten **in zwei oder mehreren Stufen** über Zwischenprodukte.

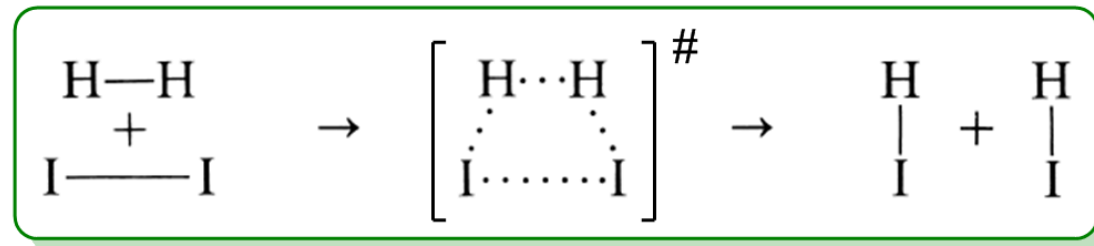
Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie (R. B. Woodward und R. Hoffmann, 1965)

Einstufige mono-, bi- oder trimolekulare Reaktionen laufen dann rasch ab, wenn sich während des Reaktionsablaufs die Orbitalsymmetrie der Reaktanden nicht ändert.

Beispiel: Bildung von HI aus H_2 und I_2



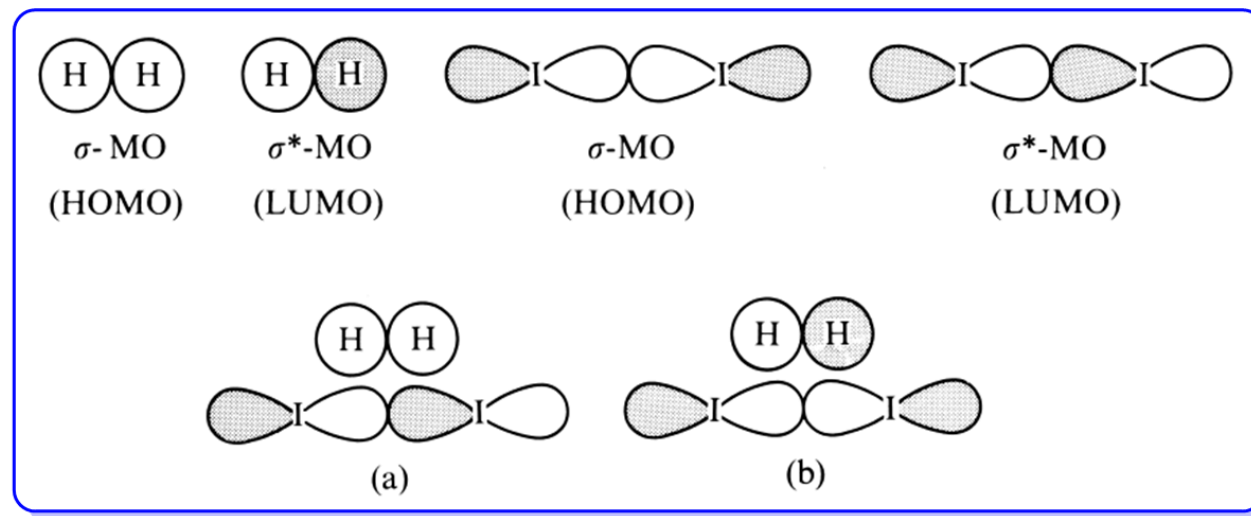
Synchronmechanismus (früher angenommen):



Reaktionsgeschwindigkeit hängt ab von der **Aktivierungsenergie**, die für die Bildung des aktivierten Komplexes notwendig ist.

Erhaltung der Orbitalsymmetrie

Bildung des aktivierten Komplexes: Wechselwirkung des **HOMO** des einen Reaktionspartners mit dem **LUMO** des zweiten Reaktionspartners.

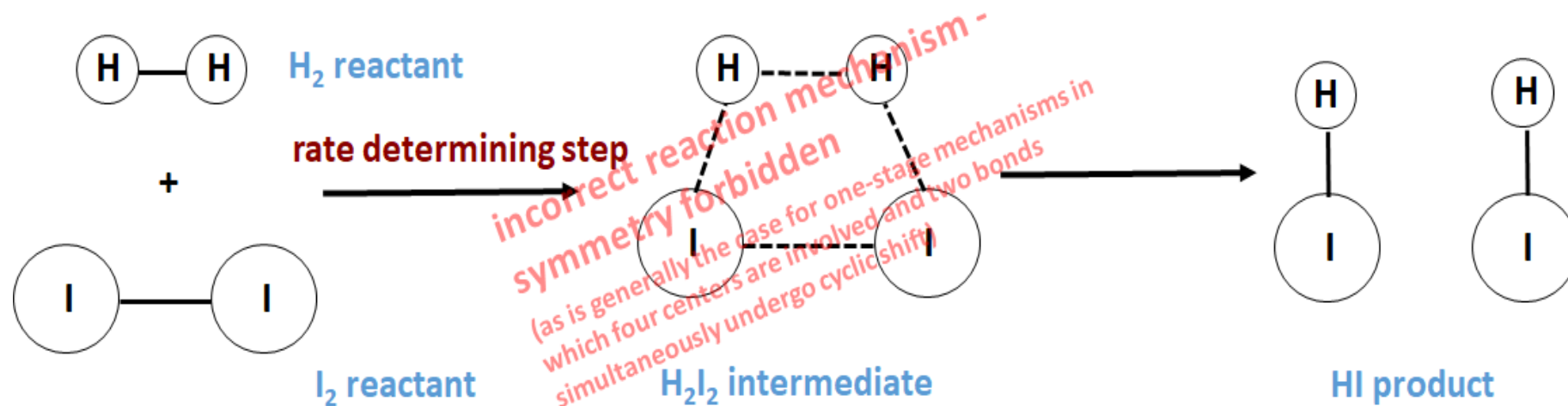
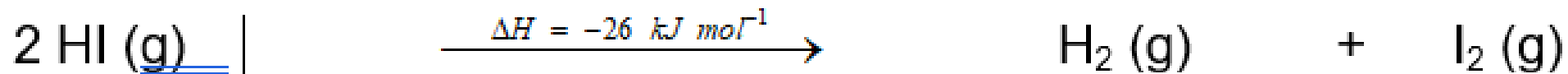


Bei beiden möglichen Kombinationen müsste sich die Symmetrie der Grenzorbitale ändern, damit eine bindende Wechselwirkung stattfindet. Damit ist die konzertierte Bildung von HI aus H₂ und I₂ **symmetrieverboten**. Sie findet in der Tat über einen Radikalkettenmechanismus statt.

Analoge Verhältnisse auch bei den Hydrierungen von F₂, Cl₂, Br₂ sowie von O₂, N₂, C₂H₄, C₂H₂ usw. **Reaktionen mit H₂ verlaufen mehrstufig**.

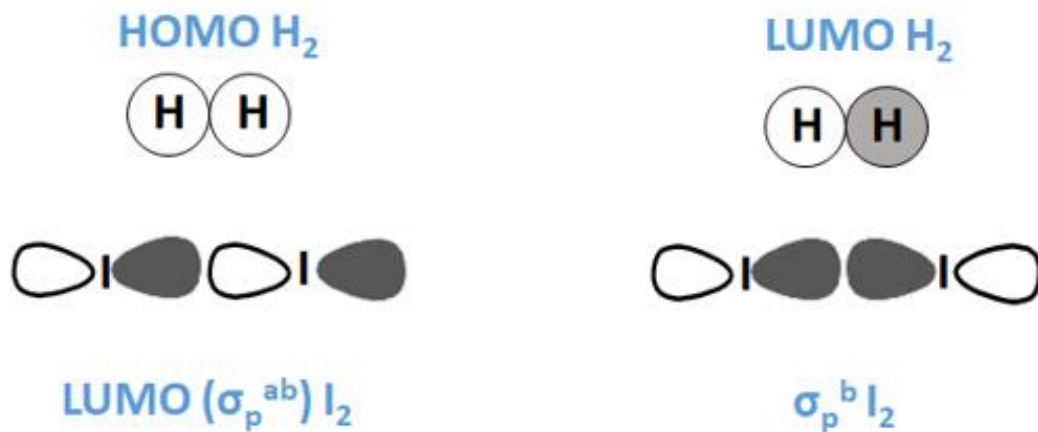
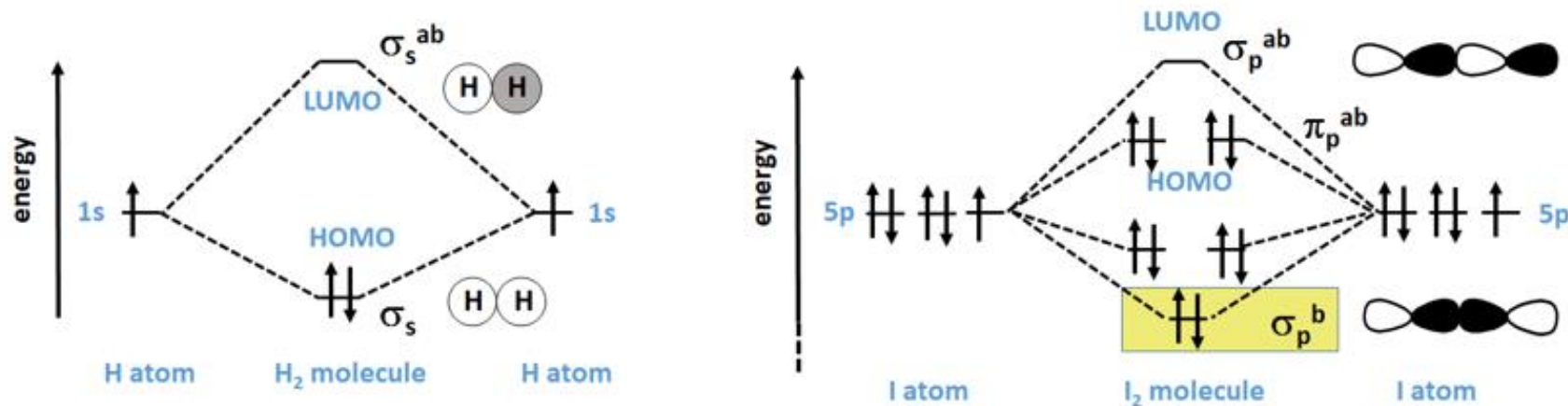
Hydrierungen laufen erst bei verhältnismäßig **hohen** Temperaturen ausreichend schnell.

Reaction of H₂ and I₂



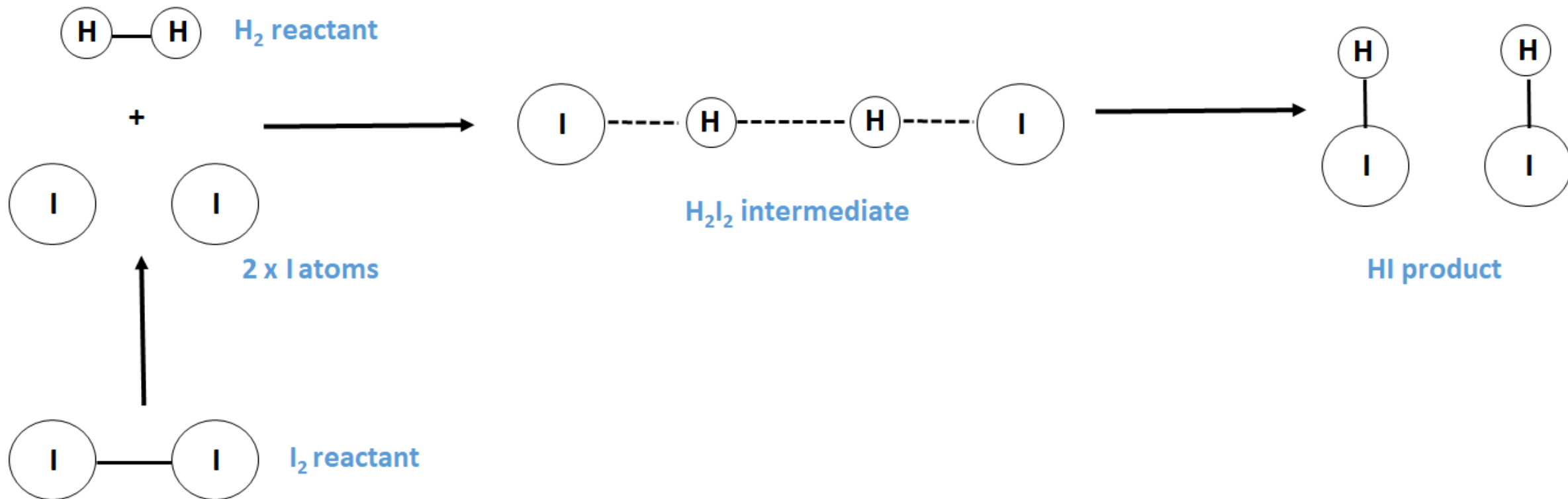
The simple, but **incorrect** reaction mechanism for the formation of HI from H₂ and I₂ via a cyclic activated complex. Formation of the activated complex is the rate-determining step. The formation of this H₂I₂ intermediate would be symmetry forbidden

Reaction of H₂ and I₂



The simple, but **incorrect** reaction mechanism for the formation of HI from H₂ and I₂ via a cyclic intermediate shown in the previous overhead is symmetry forbidden. The combination of the HOMO and LUMO (frontier orbitals) of the H₂ and I₂ molecules would not result in a bonding interaction meaning that the activation energy for this process would be too high and does not occur. Therefore, it is a symmetry forbidden reaction for the cyclic intermediate to occur through the process suggested by the figure on the previous overhead.

Reaction of H₂ and I₂

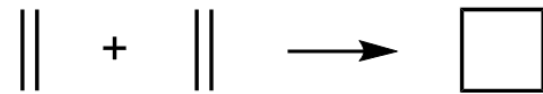


The accepted reaction mechanism for the formation of HI from H₂ and I₂ via a non-cyclic intermediate. Formation of the intermediate is the rate-determining step and involves prior breaking of the I-I bond in I₂. This is in agreement with the experimental observations in which the use of light of wavelength 578 nm speeds up the formation of HI

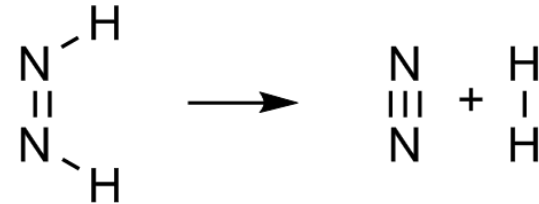
Erlaubte und verbotene Synchronreaktionen

Im allgemeinen ist der synchrone Ablauf von **Vierzentren-Prozessen**, bei denen eine zyklische Verschiebung von **zwei** chemischen Bindungen zwischen den vier Reaktionszentren erfolgt, **symmetrieverboten**.

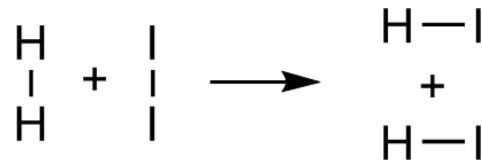
Beispiele:



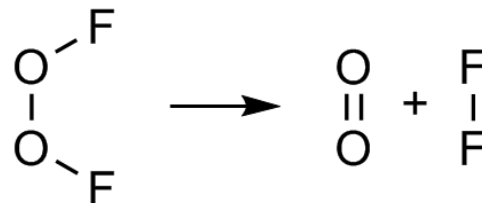
Thermische [2+2]-Cycloaddition von Ethylen zu Cyclobutan



Elininierung von H_2 aus Diimin



Hydrierung von I_2

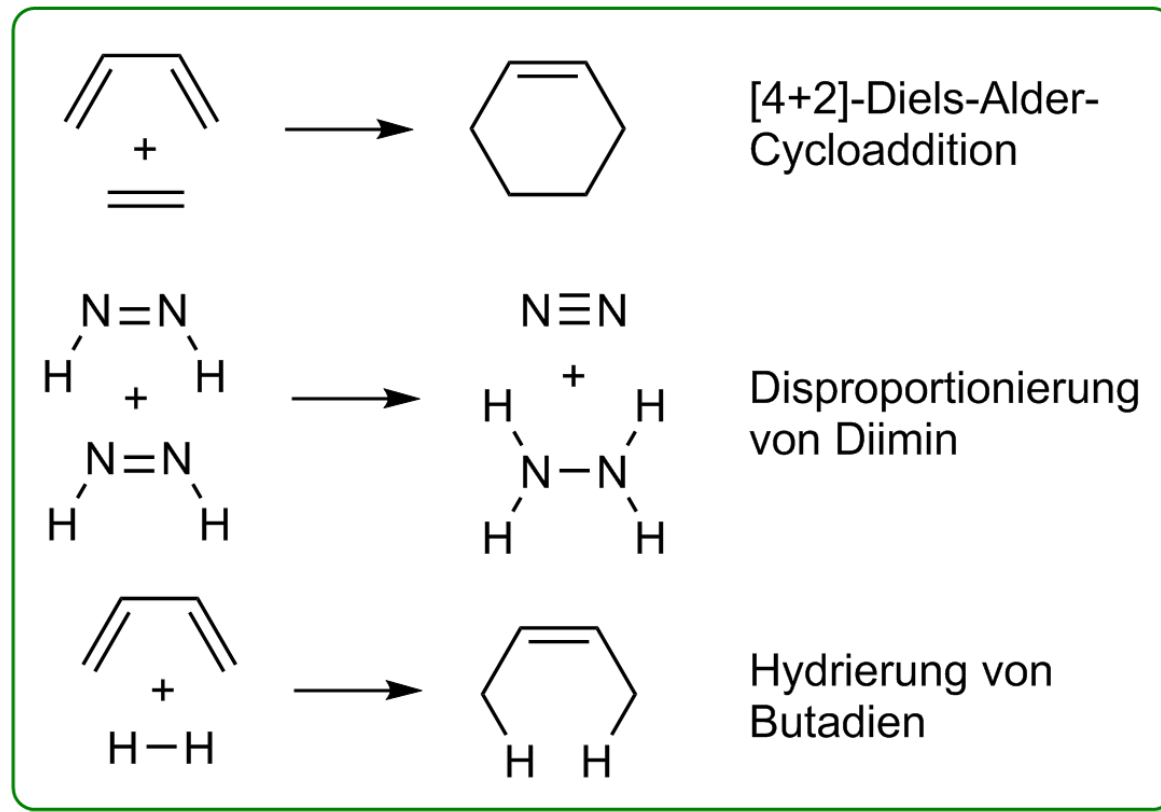


Synchroner Zerfall von O_2F_2 in O_2 und F_2

Erlaubte und verbotene Synchronreaktionen

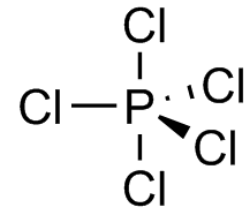
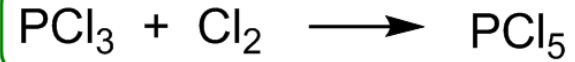
Sechszentren-Prozesse, die mit einer zyklischen Verschiebung von **drei** Elektronenpaaren (drei Bindungen) zwischen den sechs Zentren verbunden sind, sind im allgemeinen **symmetrieerlaubt**.

Beispiele:

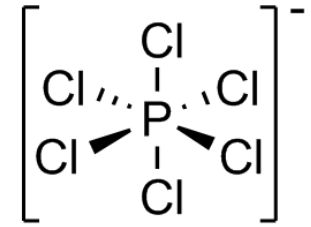
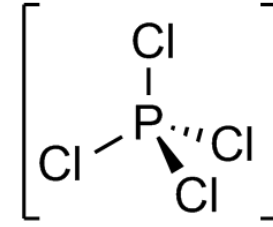


Erhaltung der Orbitalsymmetrie

Beispiel: Chlorierung von PCl_3 zu PCl_5 mit Cl_2 in der Gasphase

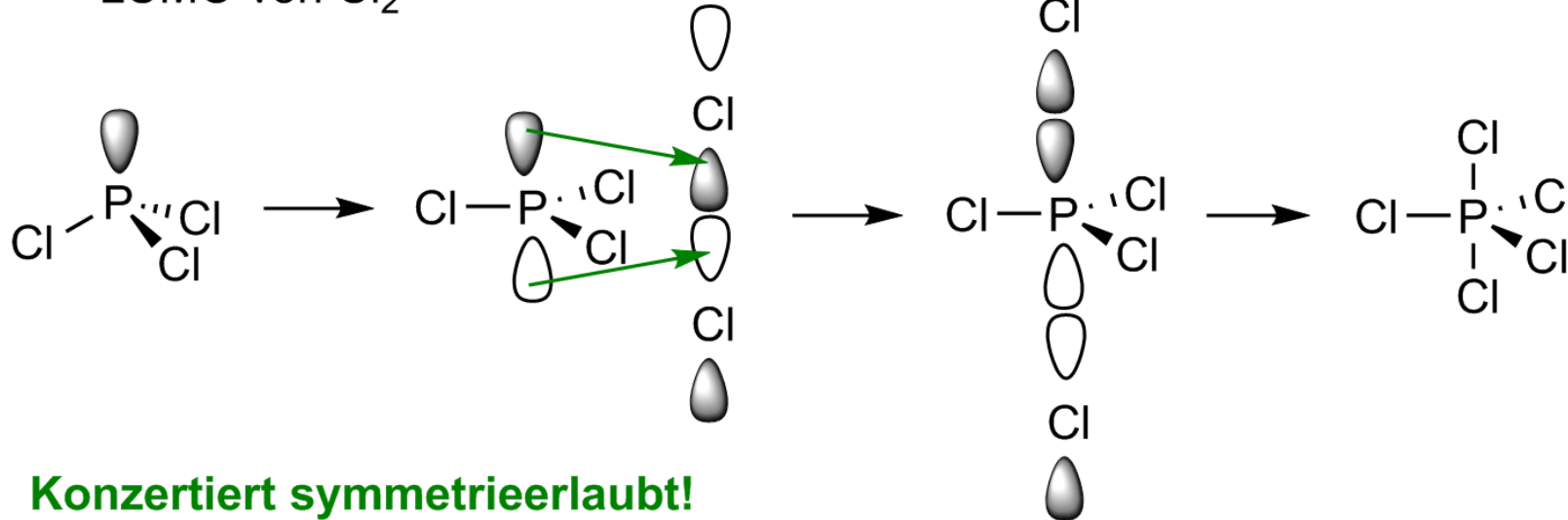


Gasphase



Festkörper

HOMO von PCl_3 ,
LUMO von Cl_2



Konzertiert symmetrieerlaubt!

Chlor-Knallgas und Knallgas-Reaktion

Chlor-Knallgas-Reaktion

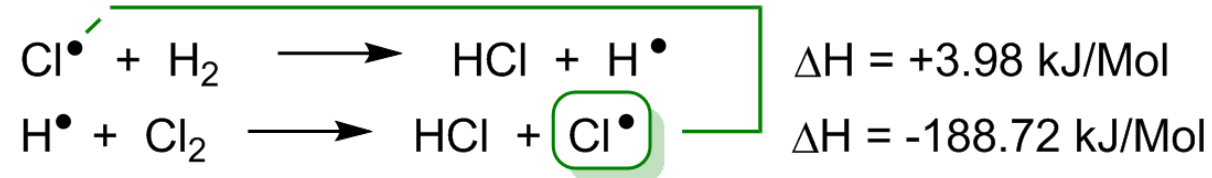
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2$ im Molverhältnis 1:1; bei RT im Dunklen **keine** Reaktion;
am Tageslicht **langsame** Reaktion; bei Sonneneinstrahlung oder
lokaler Erhitzung **Explosion**.



Kettenstart: thermische oder photochemische Dissoziation von Cl_2 :



Kettenreaktion:



Die im zweiten Schritt entstehenden Cl-Radikale gehen in den ersten Schritt ein;
bei jedem Durchgang wird durch den zweiten Schritt große Energiemenge erzeugt;
sie kann nicht mehr rechtzeitig an die Umgebung abgeführt werden \Rightarrow **Explosion**

Verpuffung, Explosion, Detonation: beruhen auf rasche Umwandlung von
potentieller in kinetischer Energie verbunden mit einer Ausdehnung der Gase:

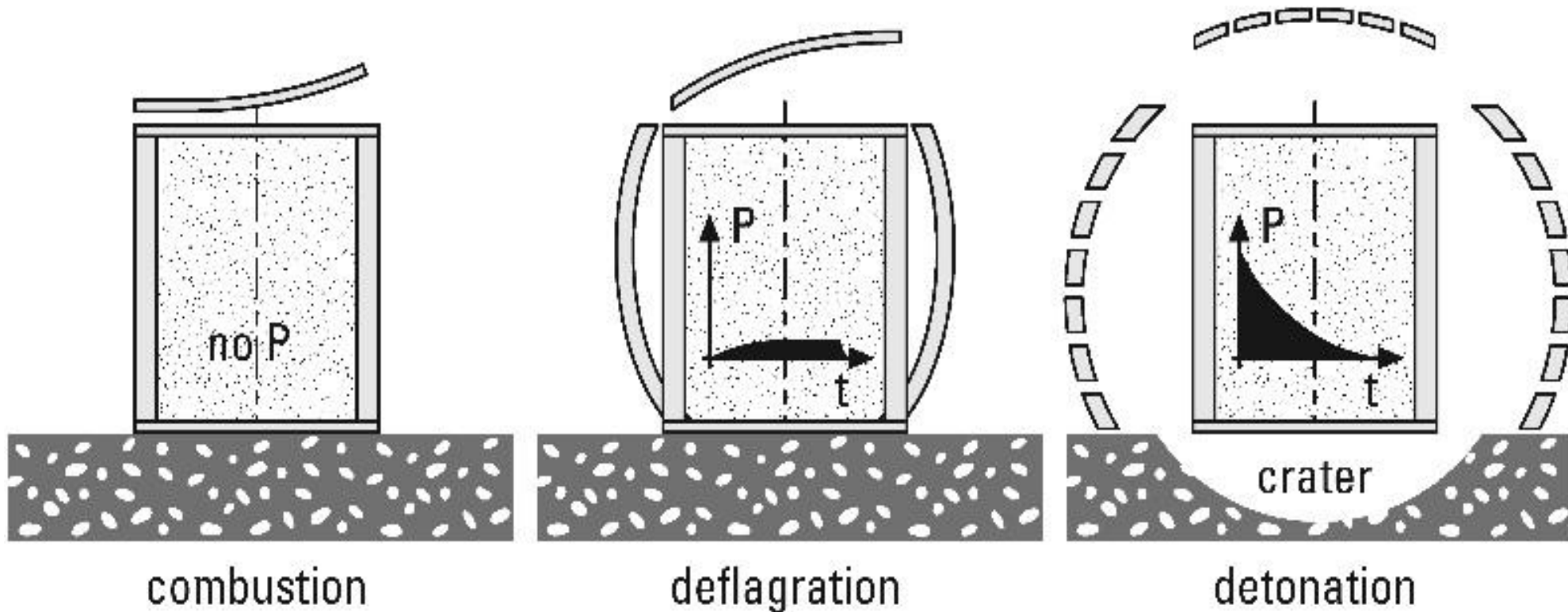
0.01 - 1 m/s	Verpuffung
1 - 1000 m/s	Explosion
> 1000 m/s	Detonation

Strictly speaking, a detonation is based on the almost instantaneous release of energy, while an explosion is the result of a bursting container, in which large amounts of gas are released, so that the bursting results in a transient gas release - not throughput as with a rocket engine, but its change over time as a result of a rapid increasing outlet opening - which is responsible for the bang.

While a deflagration can be related to the release of energy, a detonation is related to the power with the power being the amount of energy transferred or converted per unit time.

Reaction types of an energetic material with $Q_{\text{ex}} = 1000 \text{ kcal kg}^{-1}$.

reaction type	reaction speed / m s^{-1}	mass flow / $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	gaseous products / $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$	reaction time / s m^{-3}
Combustion	10^{-3} – 10^{-2}	10^{-3} – 10^{-2}	1–10	10^2 – 10^3
Deflagration	10^2	10^2	10^5	10^{-2}
Detonation	10^4	10^4	10^7	10^{-4}



Schematic representation of the pressure-over-time diagram of a combustion, a deflagration and a detonation. (This diagram is reproduced with slight modification from the original of Prof. Dr. Manfred Held, who is herewith thanked for his permission to reproduce this.)

$$r = \beta(T) p^\alpha$$

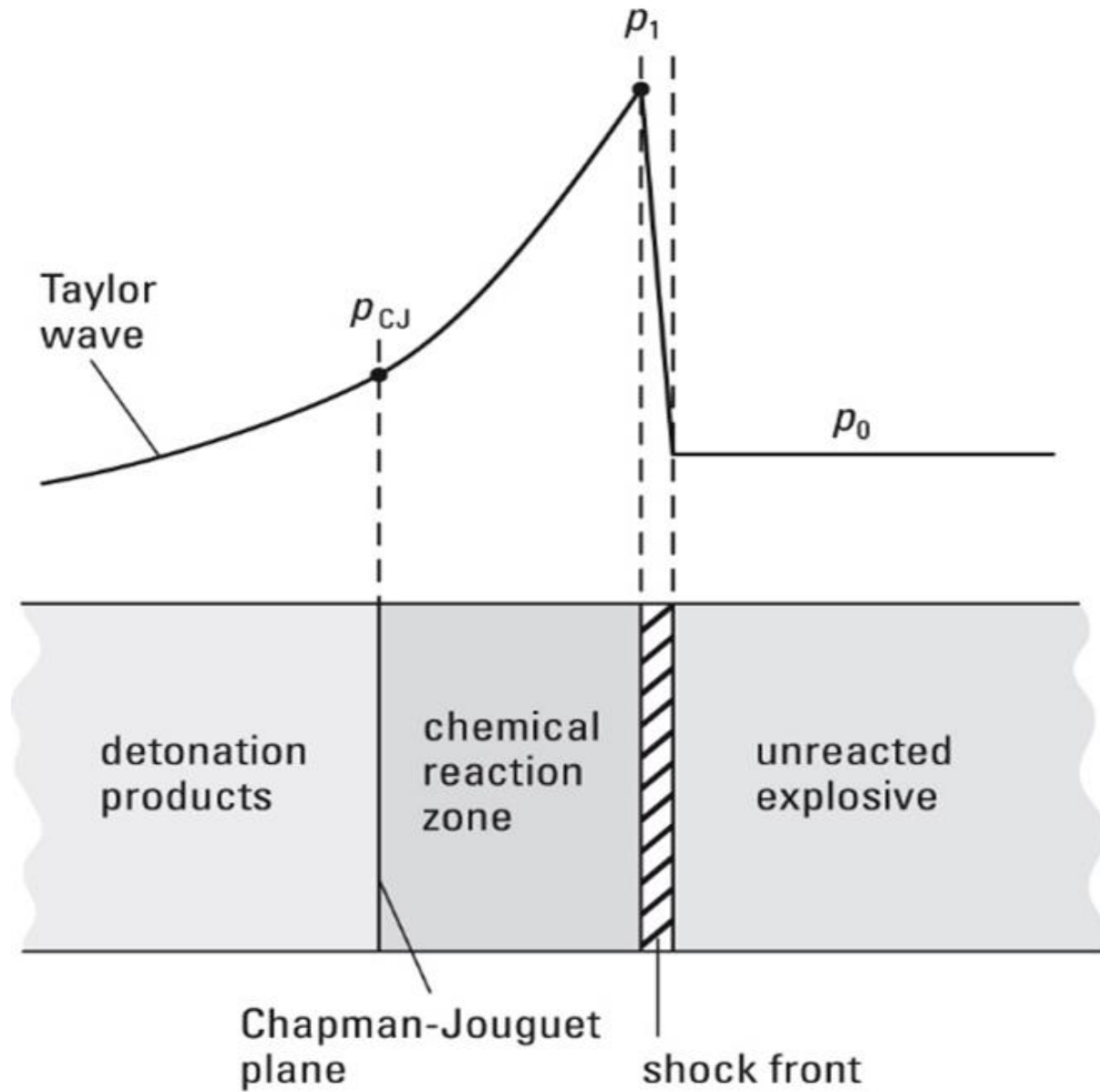
β : T dependent coefficient

α : pressure index,

< 1 deflagration

> 1 detonation

Under certain conditions (e.g. strong confinement), a deflagration can change to a Detonation (but not vice versa!). This occurs when the reaction front reaches the speed of sound in the material (typical values for the speed of sound in different materials are: air 340 m s^{-1} , water 1484 m s^{-1} , glass 5300 m s^{-1} , iron 5170 m s^{-1}) and then propagates supersonically from the reacted into the unreacted material. The transition from a deflagration to a detonation is known as a Deflagration-to-Detonation Transition (DDT). The term detonation is used to describe the propagation of a chemical reaction zone through an energetic material accompanied by the influence of a shock-wave at a speed faster than the speed of sound. The detonation zone moves through the explosive at the speed of detonation D , perpendicular to the reaction surface and with a constant velocity. All of the properties of the system are uniform within the detonation zone. When these chemical reactions occur with the release of heat at a constant pressure and temperature, the propagation of the shock-wave becomes a self-sustaining process. Chemical substances which are able to undergo a DDT, are described as explosives and the corresponding self-sustaining process is called a detonation (Fig.).



Schematic representation of the detonation process and the structure of the detonation wave.

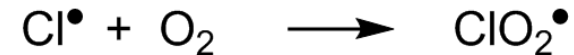
Chlor-Knallgas-Reaktion

Kettenabbruch:

Rekombination von Kettenträgern



Durch Inhibitoren \Rightarrow Bildung von stabilen Radikalen



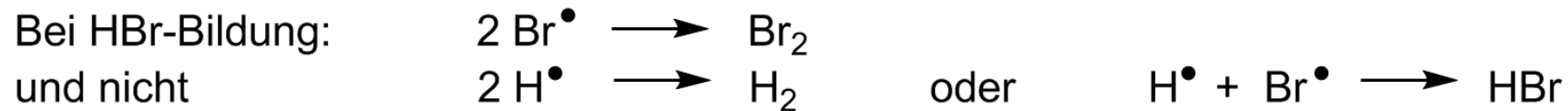
Kettenlänge: Bildung mehrerer Millionen HCl-Moleküle vor Kettenabbruch.

Analog: Reaktionen von F_2 , Br_2 , I_2 mit H_2 unter Bildung von HX (X = F, Br, I)

Reaktion mit F_2 **explosionsartig**.

Kettenstart: die Bildung von Halogenatomen - die am **wenigsten endotherme** Reaktion.

Kettenabbruch: bevorzugt durch Rekombination der energieärmsten Kettenträger, weil sie in höchster Konzentration vorliegen.



Thermische und isotherme Explosionen

Thermische Explosionen:

Beruhend auf der Beschleunigung der Geschwindigkeit einer Radikalkettenreaktion infolge eines **Wärmestaus** \Leftrightarrow wenn pro Zeiteinheit mehr Wärme produziert als abgeführt werden kann.

Isotherme Explosionen:

Reaktionsbeschleunigung erfolgt nicht durch Temperaturerhöhung, sondern durch explosionsartigen **Anstieg der Zahl der Radikalketten** aufgrund verzweigter Radikalketten, bei denen mehrere Kettenträger entstehen.

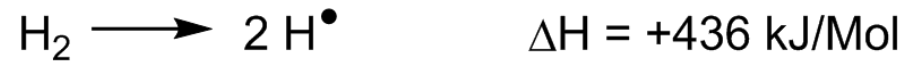
Beispiel für eine thermische Explosion: **Chlor-Knallgas-Reaktion**

Beispiel für eine isotherme Explosion: **Knallgas-Reaktion**

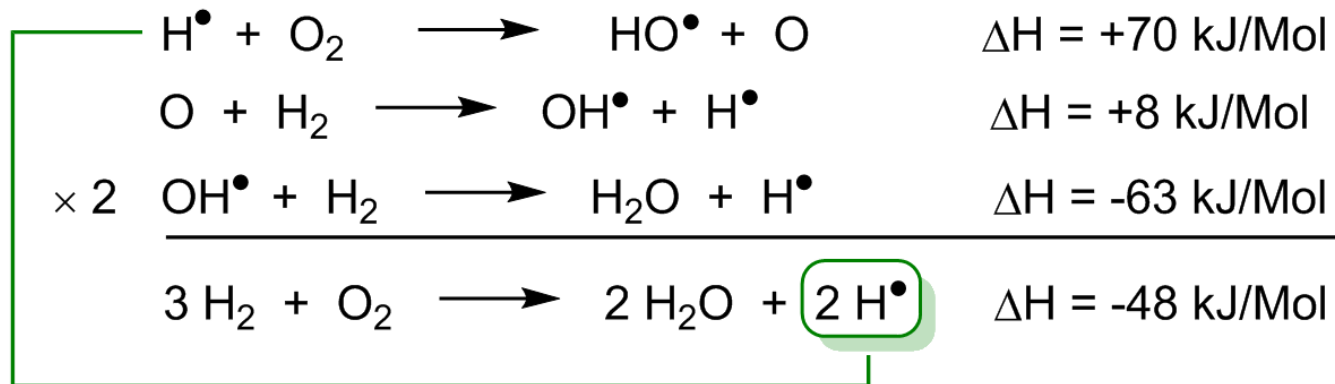
Knallgas-Reaktion



Kettenstart:



Kettenreaktion:

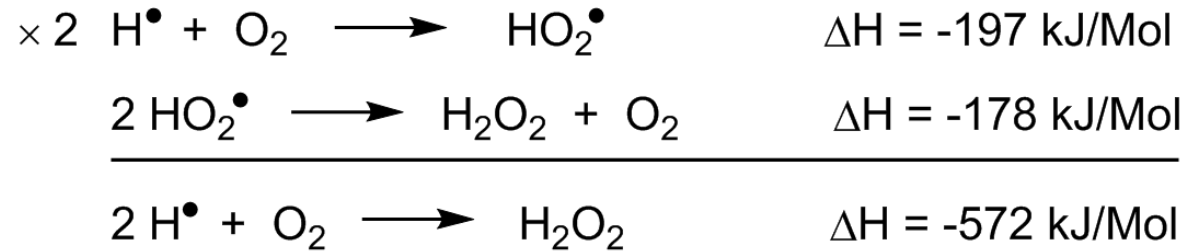


Pro gebildetes H₂O-Molekül **kaum** Energiegewinn (-24 kJ/Mol) ⇒ aber Bildung eines **zusätzlichen** Kettenträgers, der eine neue Kette startet ⇒ **Kettenverzweigung**.

Daher trotz praktisch **isothermer** Reaktionsfolge ⇒ Geschwindigkeitssteigerung bis zur isothermen Explosion.

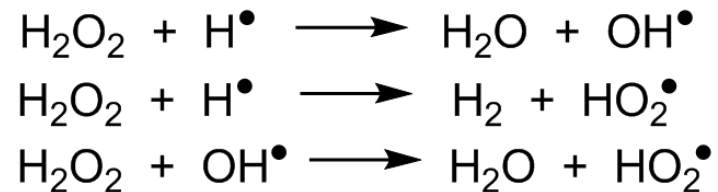
Knallgas-Reaktion

Kettenabbruch:

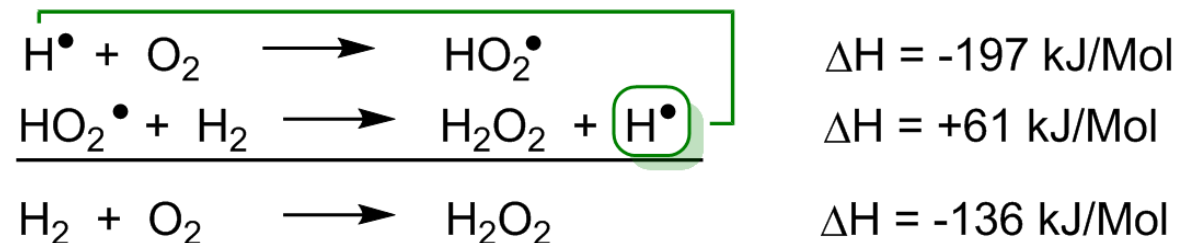


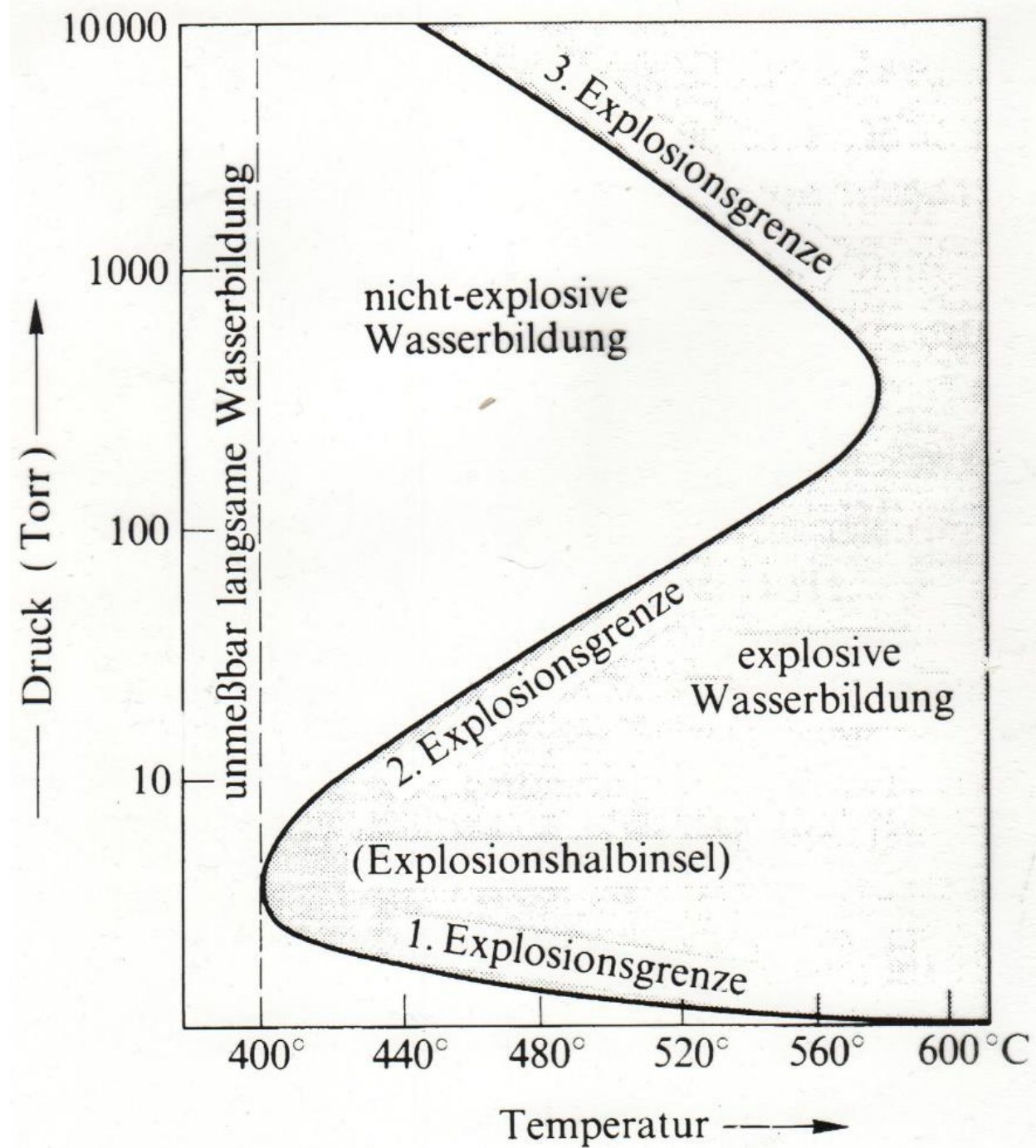
Bildung von H_2O_2 **stark exotherm**; Beitrag zur hohen Temperatur der **Knallgasflamme**; kann nachgewiesen werden durch Quenchen mit Eis, dann Nachweis mit Titansulfat.

Konzentration von H_2O_2 gering, weil laufende **Zersetzung** bei den hohen Temperaturen:



Bei **hohen Drücken**: Bildung von H_2O_2 aus H_2 und O_2 auch durch **unverzweigte** Radikalkettenreaktion:

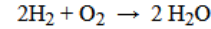




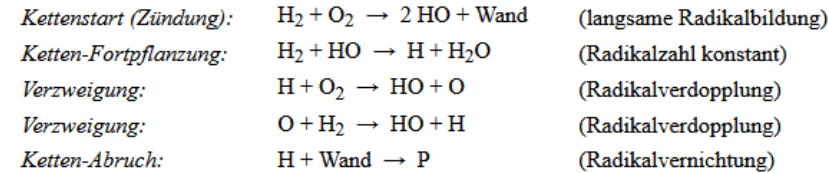
Explosionen

Es gibt Reaktionen, die - absichtlich oder unabsichtlich - explosionsartig verlaufen. Dabei sind zwei Arten von Explosionen zu unterscheiden: *Thermische Explosionen* kommen durch den raschen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen zustande. Wenn bei einer exothermen Reaktion Energie nicht abfließen kann, steigt die Temperatur des Systems und bewirkt eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Das kann wiederum die Temperaturerhöhung beschleunigen usw. bis zur Explosion. Von einer *Kettenverzweigungs-Reaktion* sprechen wir, wenn im Verlaufe einer Reaktion die Anzahl der Radikale durch Verzweigungsreaktionen zunimmt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit steigt und die Reaktion sich zur Explosion entwickelt.

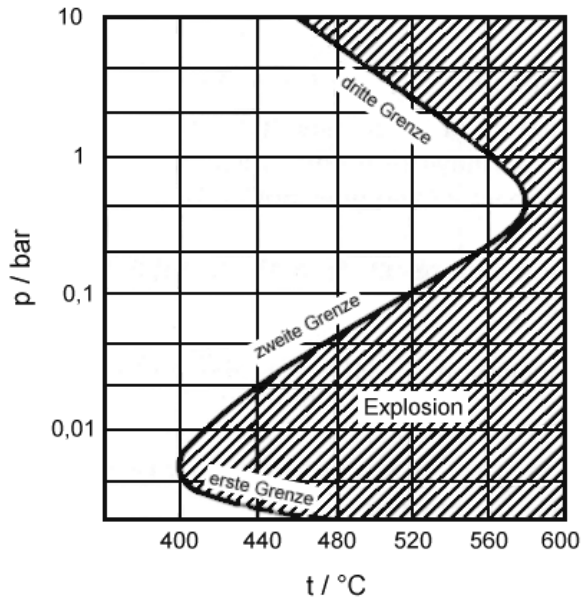
Beide Typen findet man bei der Knallgas-Reaktion:



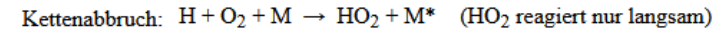
Der Mechanismus dieser Reaktion ist wesentlich komplizierter, als die einfache Reaktionsgleichung vermuten läßt, und nur die wesentlichen Einzelschritte sollen erläutert werden. Es handelt sich um eine Kettenreaktion, bei der die Radikale H, O, OH und HO₂ als Kettenüberträger auftreten. Die wichtigsten Schritte sind:



Die Schritte 3 und 4 sind für die Verzweigungen (Bildung zweier Radikale aus einem) verantwortlich, die zur Explosion führen können, wenn die Geschwindigkeit für die Verzweigung größer ist als für die Abbruchreaktionen. Ob eine Explosion erfolgt, hängt von der Temperatur (H + O₂ ist stark temperaturabhängig) und vom Druck des Systems ab; die Bereiche, in denen die Knallgas-Reaktion explosiv ablaufen kann, sind in der Abbildung schraffiert dargestellt.



Bei sehr kleinen Drücken läuft die Reaktion langsam ohne Explosion ab, weil die bei der Kettenverzweigung entstehenden Kettenträger eher die Gefäßwand als andere Moleküle erreichen und dort (in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung) zu inaktiven Molekülen rekombinieren. Erhöht man den Druck etwa längs der 440°C-Linie, so erreicht das System die erste Explosionsgrenze. Dann explodiert die Mischung, weil die aktiven Radikale mit anderen Molekülen reagieren, ehe sie die Gefäßwände erreichen, so dass die Verzweigungsreaktionen effizient werden. Wenn der Druck oberhalb der zweiten Explosionsgrenze liegt, verläuft die Reaktion wieder still, weil die Radikale, die bei den Verzweigungsreaktionen entstehen, wieder miteinander rekombinieren. Jetzt treten Reaktionen wie $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ auf, und die dabei freiwerdende Energie wird bei einem Dreierstoß auf ein anderes unbeteiligtes Molekül M übertragen:



Dreierstöße sind bei kleine Drücken relativ selten; erst bei hohen Drücken gewinnen sie an Bedeutung und inhibieren die Kettenfortpflanzung, weil das entstehende HO₂ nicht direkt an der Verzweigungsreaktion teilnimmt. Wenn man den Druck weiter erhöht, dann wird das HO₂ in OH überführt (*dritte Explosionsgrenze*):



d.h. die Abbruchreaktion wird neutralisiert.

Abb. 1: Die Explosionsgrenzen bei der Knallgas-Reaktion

Substitutionsreaktionen bei Stickstoffverbindungen

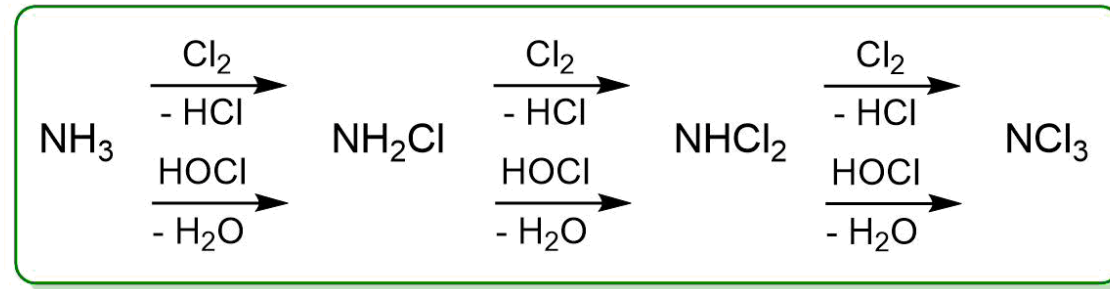
Substitutionsreaktionen bei Stickstoffverbindungen

Nucleophile Substitutionen am Amin-Stickstoff \Rightarrow Aminierungen

Chloramine: NH_2Cl NHCl_2 NCl_3

- \Rightarrow Chloramine stehen miteinander im **Gleichgewicht**.
- \Rightarrow Es können nucleophile Substitutionen sowohl am **Chlor** als auch am **Stickstoff** stattfinden.
- \Rightarrow Substitutionen am **Chlor** sind **rasch** bis **sehr rasch**; wichtig ist die **Gleichgewichtslage**.
- \Rightarrow Substitutionen am **Stickstoff** sind **langsam** bis **rasch**; im Falle mehrerer Reaktionsmöglichkeiten ist die **schnellste Reaktion** wichtig.

Synthese der Chloramine:

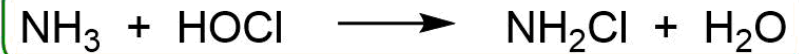


- \Rightarrow HCl wird als NH_4Cl abgefangen.
- \Rightarrow Gleichgewicht liegt im **Neutralen rechts**, im **HCl-Sauren links**.
- \Rightarrow Cl_2 reagiert **rascher** als HOCl.
- \Rightarrow Im Falle von Chlorierung mit HOCl: **abnehmende** Reaktionsgeschwindigkeit mit **steigendem Chlorierungsgrad**; Gleichgewicht liegt aber rechts im Sauren.

Substitutionsreaktionen bei Stickstoffverbindungen

Chloramin NH_2Cl

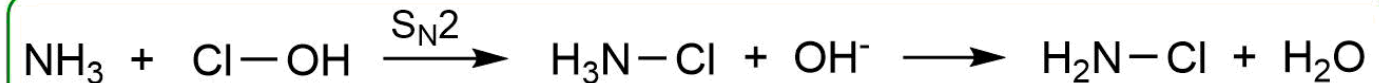
Präparative Synthese:



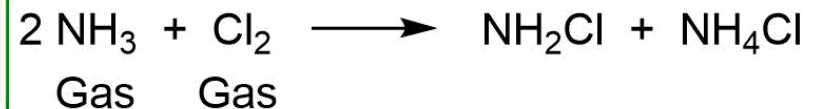
Im **Alkalischen** (pH 8.5 - 11), weil sonst auch höher chlorierte Produkte.

Isolierung erfolgt durch **Extraktion** mit organischen Lösemitteln, da langsame Zersetzung in Wasser.

Mechanismus:



Chlorierung mit Cl_2 :



Isolierung durch **fraktionierende Tieftemperatur-Kondensation** des Reaktionsgases.

Eigenschaften: gelbe Verbindung, schmilzt bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$, ab $-110\text{ }^\circ\text{C}$ langsame Zersetzung, oberhalb $-40\text{ }^\circ\text{C}$ heftige Zersetzung, stabiler in der Gasphase oder in Lösung.

Substitutionsreaktionen bei Stickstoffverbindungen

Dichloramin NHCl_2

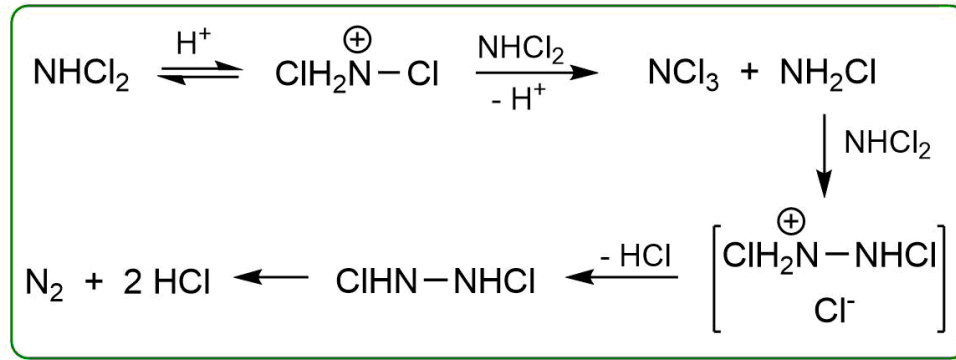
Präparative Synthese:



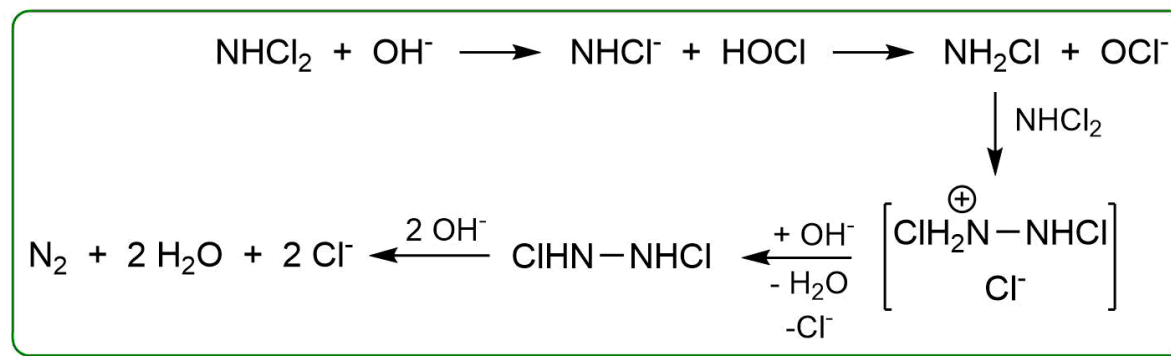
Im Sauren bei pH 4, durch organische Lösemittel aus der H_2O -Lösung extrahierbar.

Eigenschaften: sehr viel **instabiler** als NH_2Cl , kann in Reinsubstanz **nicht isoliert** werden, die wässrige Lösung ist gelb.

Zerfall im **schwach Sauren** (pH = 4):



Zerfall im **Alkalischen** (pH = 12):

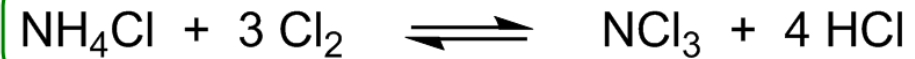


Substitutionsreaktionen bei Stickstoffverbindungen

Trichloramin NCl_3

Synthese: Chlorierung von NH_3 mit HOCl liefert **keine quantitative Ausbeute** von NCl_3 , da NHCl_2 und NCl_3 sich rasch unter N_2 -Entwicklung zersetzen, insbesondere im Alkalischen.

Deswegen Synthese von NCl_3 durch Einwirkung von **Cl_2 -Gas** auf NH_4Cl in H_2O bei pH 3-4; Cl_2 chloriert **rascher** als HOCl .



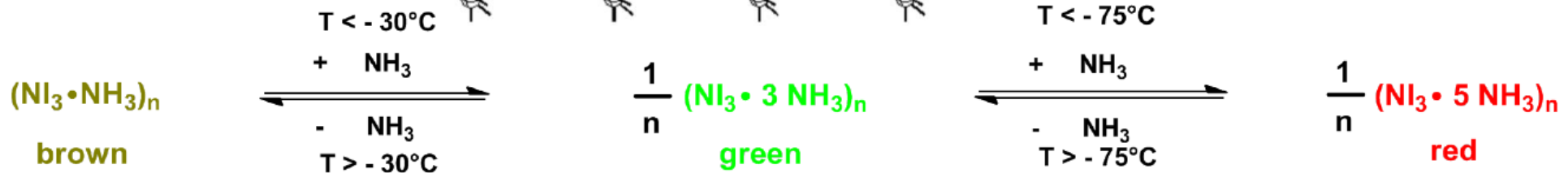
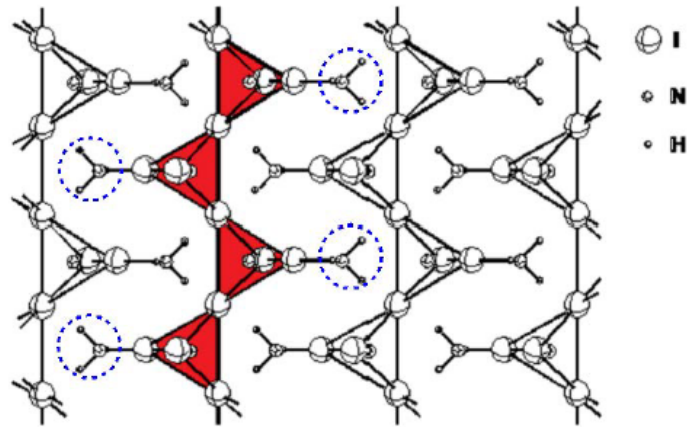
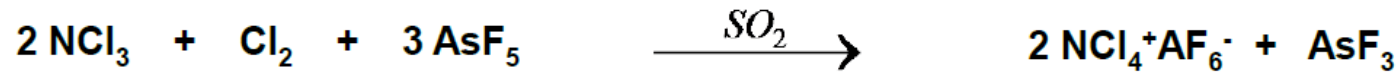
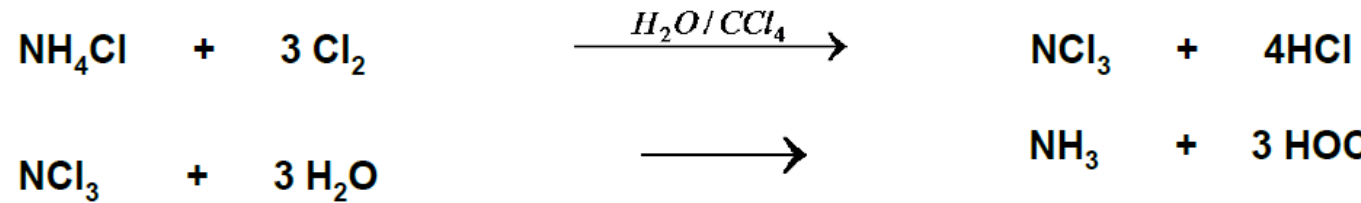
Die Lösung ist **gepuffert** wegen Rückreaktion.

NCl_3 wird mit CCl_4 extrahiert.

Eigenschaften: dunkelrotes, stark riechendes, in CCl_4 gut lösliches Öl, stark endotherme Verbindung, Schmp.: $-40\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp.: $+71\text{ }^\circ\text{C}$; bei $T > 90\text{ }^\circ\text{C}$, Erschütterung, Berührung mit organischen Substanzen \Rightarrow radikalischer Zerfall in N_2 und Cl_2 .

Die NCl_3 , NBr_3 und NI_3 -Moleküle

NCl_3 : endotherm, explosiv, Bindungs-Polarität = $\delta^+\text{Cl}-\text{N}^{\delta-}$, gelbe Flüssigkeit;
 industrielle Bleichung von Mehl; bildet das NCl_4^+ -Kation, hydrolysiert langsam.



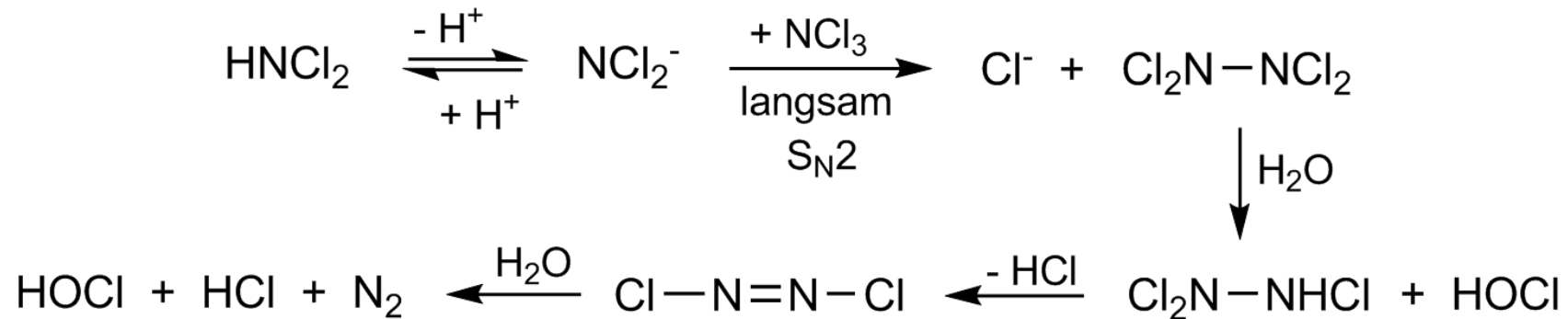
Substitutionsreaktionen bei Stickstoffverbindungen

Zerfall von NCl_3

Wird eingeleitet durch einen **Hydrolyseschritt**:



Angriff am **Cl-Atom**!

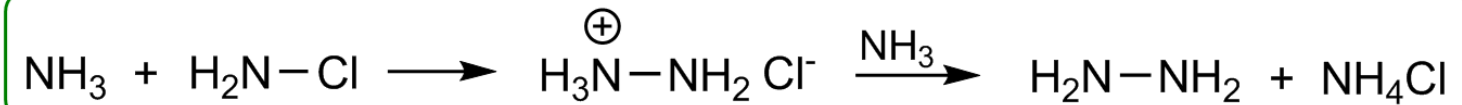


Angriff am Chlor würde wieder zu NCl_3 und NCl_2^- führen, Cl^+ -Übertragung, **kein Fortschritt** der Reaktion!

Substitutionsreaktionen bei Stickstoffverbindungen

Aminierungen mit NH_2Cl

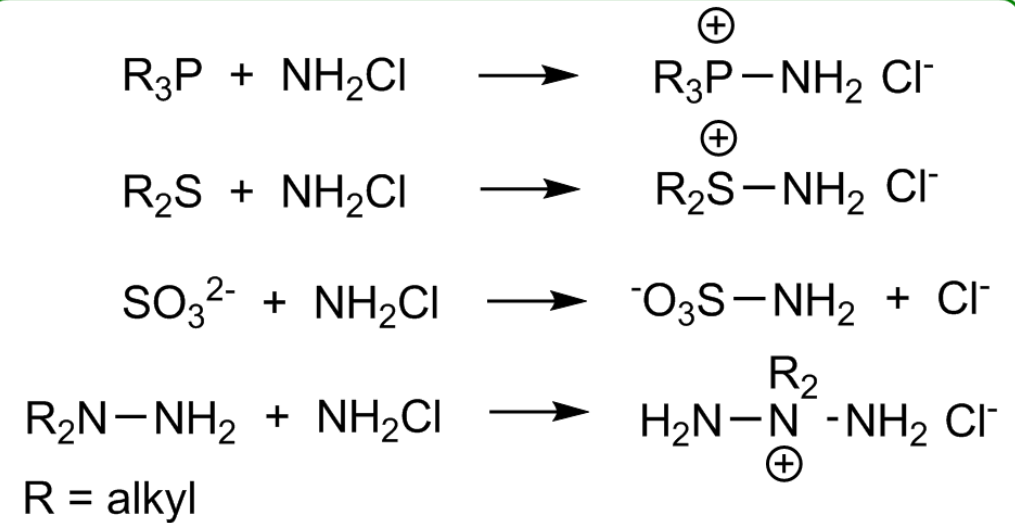
Hydrazin Synthese nach Raschig



Aminierung von NH_3 ; Übertragung einer NH_2^+ -Gruppe.

Im **Alkalischen**: $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion am **Stickstoff**; im **Sauren** wird das **Chlor** angegriffen.

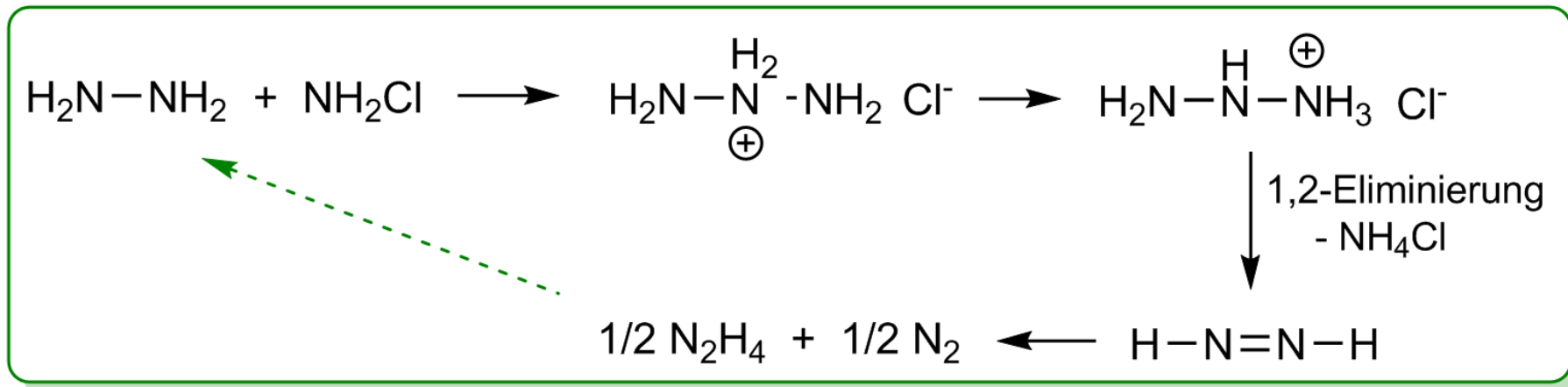
Ähnliche Aminierungen:



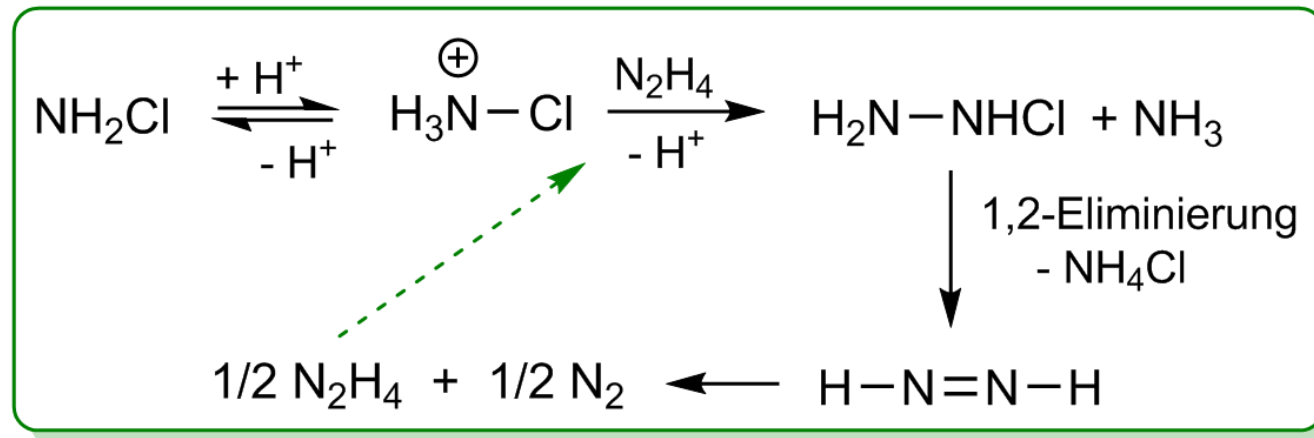
Substitutionsreaktionen bei Stickstoffverbindungen

Aminierung von Hydrazin

Im **Alkalischen**:

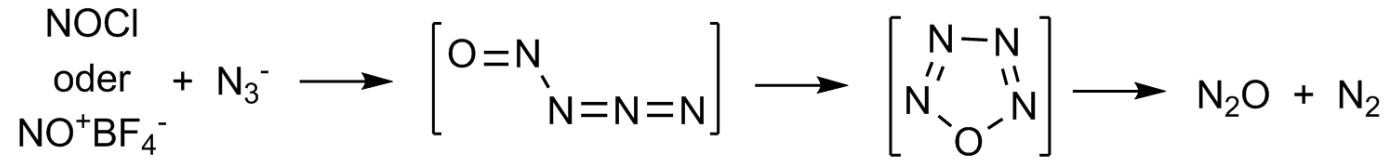


Im **Sauren**: nucleophiler Angriff erfolgt am Chlor

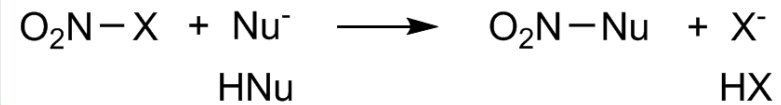


Substitutionsreaktionen bei Stickstoffverbindungen

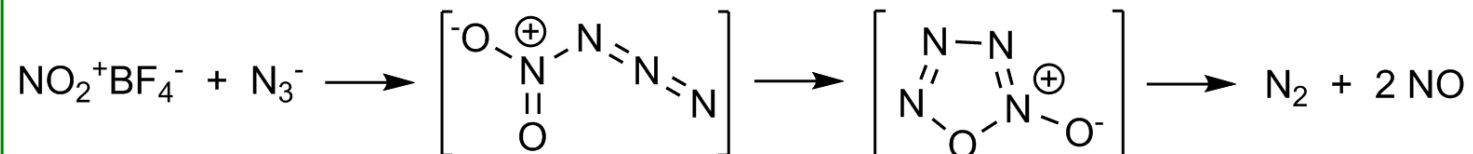
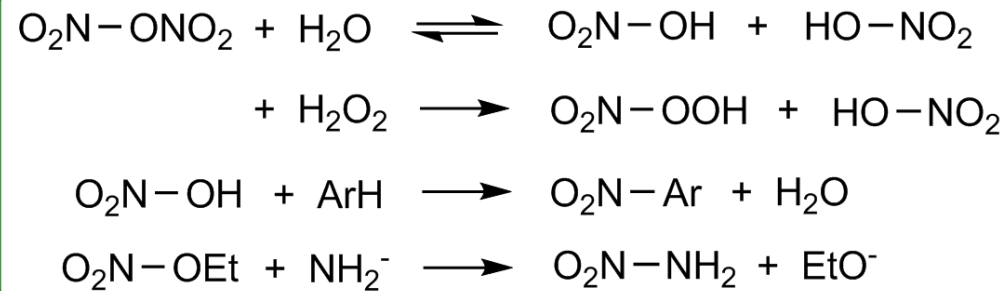
Bildung von N₄O



Nitrierungen



Beispiele:



3. Stability and Thermodynamics

Ab initio calculations have been used increasingly in recent years to extract bond energies and thermodynamic stabilities of covalent azides from calculated total energies.^[18, 43] These data are, for obvious reasons, difficult to obtain experimentally.

The dissociation energies for HN_3 and the halogen azides have been calculated and appropriately corrected to yield dissociation enthalpies at room temperature ΔH [Eq. (g), $X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; see also Table 3).^[43, 44]



Reaction (g) is strongly endothermic in all cases and the value calculated for HN_3 agrees well with the experimentally obtained data (85 kcal mol^{-1}).^[45] According to Table 3, the $\text{X}-\text{N}_3$ bond

energy decreases in the order $\text{H} \gg \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. This result should not be misinterpreted with respect to the stability of the halogen azides, however, since the thermal decomposition of XN_3 is not initiated by the breaking of the $\text{X}-\text{N}_3$ bond ($X = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), but, at least in the gas phase, by dissociation into $\text{XN}(^3\Sigma^-)$ and $\text{N}_2(^1\Sigma_g^+)$ [Eq. (h)]. The decomposition of solid

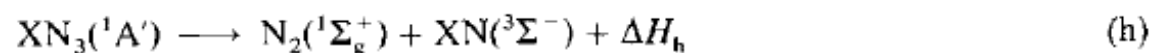


Table 3. Calculated reaction enthalpies ΔH [kcal mol^{-1}] and calculated standard enthalpies of formation ΔH_f° [kcal mol^{-1}] for the reactions (g) - (i) (MP2/6-31 G**) [43].

	ΔH_g	ΔH_h	ΔH_i	$\Delta H_f^\circ (\text{XN}_3)$
HN_3	96.9	14.9	-144.2	72.1
FN_3	57.8	-25.1	-164.4	82.2
ClN_3	48.5	-11.9	-185.6	92.8
BrN_3	46.9	-3.5	-193.2	102.1
IN_3	45.8	6.5	-191.4	103.6

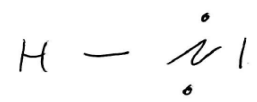
IN₃ is much more complicated and not yet completely understood. Even though the gas phase decomposition reaction according to Equation (h) is spin-forbidden, pyrolysis experiments on HN₃ in the temperature range 285–470 °C have clearly shown that this species fragments into HN and N₂.^[46] (See reference [13] regarding the gas phase pyrolysis of NC–N₃ and organic azides.) The occurrence of this singlet–triplet coupling during the HN₃ fragmentation has been the subject of extensive quantum chemical calculations at a very high level.^[47]

The calculated values for ΔH_h (Table 3) of the halogen azides indicate that, in the gas phase, FN₃ should be least stable and IN₃ most stable. This is in agreement with experimental observations. In addition, the calculated dissociation enthalpy ΔH_h for HN₃ (Table 3) is in very good agreement with the experimental values of 15.0 kcal mol⁻¹^[48] and 17.5 kcal mol⁻¹.^[49] The dissociation according to Equation (h) is exothermic for FN₃, ClN₃, and BrN₃, and mildly endothermic for IN₃. However, the reaction enthalpies at room temperature ΔH_i , calculated for Equation (i), indicate that all halogen azides possess a large

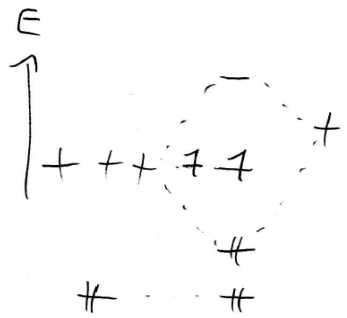
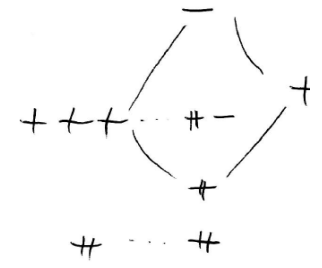


positive enthalpy of formation (Table 3). These two sets of data readily explain the extreme instability of all halogen azides on the one hand, and the slight, but clearly apparent kinetic stability of IN₃ on the other.^[14] As was only recently shown experimentally, the dissociation barrier (to XN and N₂) is indeed larger for chlorine azide than for fluorine azide.^[50]

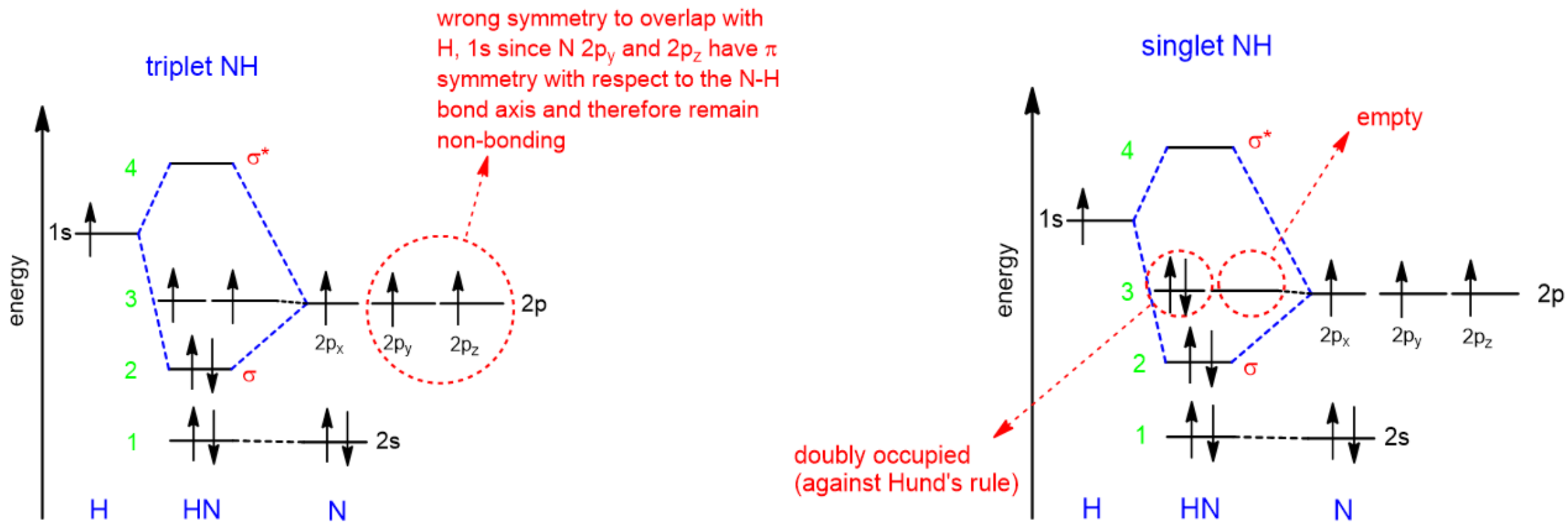
Hydrazoic acid



MO:

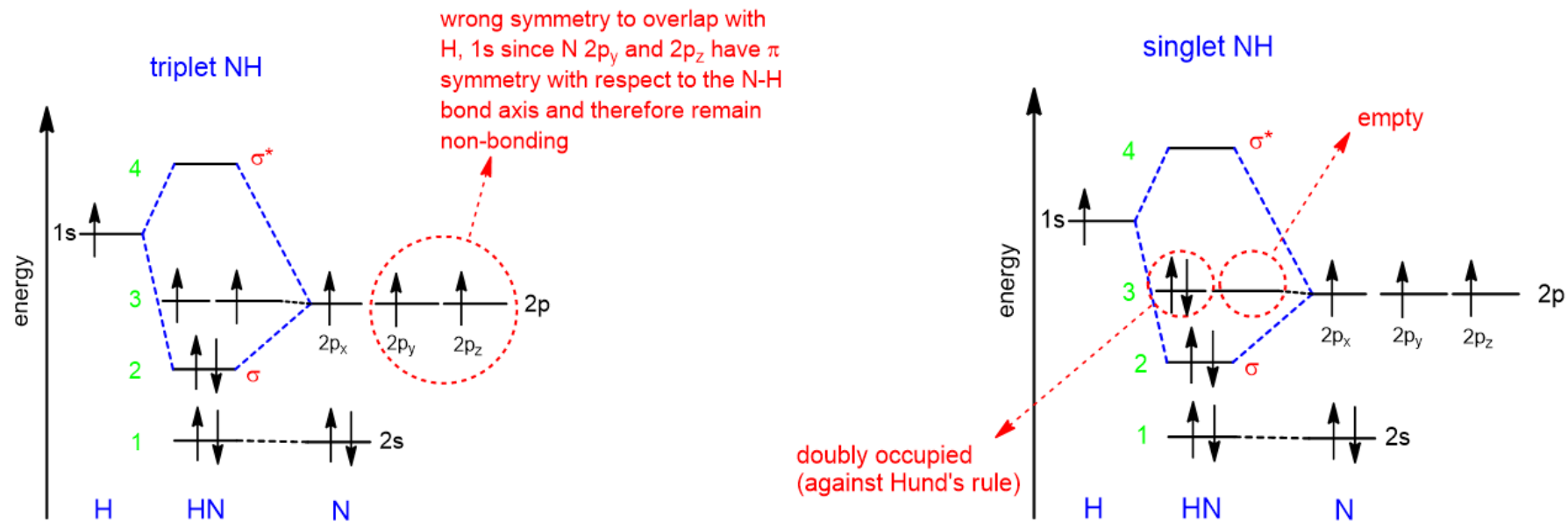


Nitrene



A comparison of singlet nitrene and triplet

Nitrene



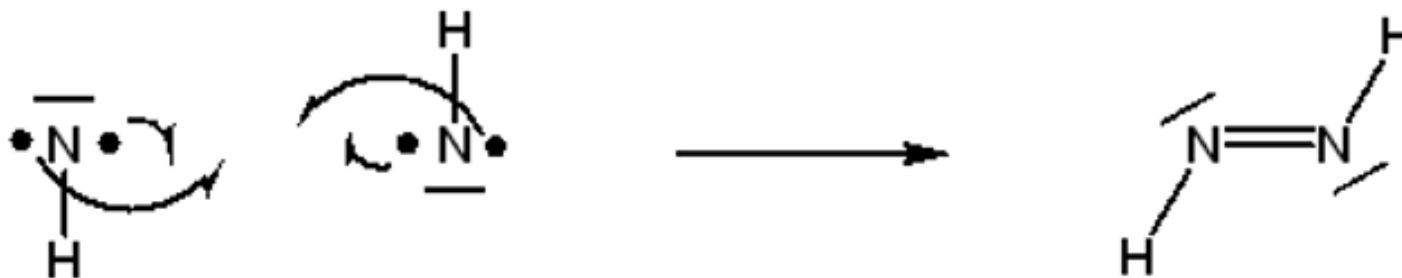
orbital no.	triplet NH	singlet NH
1	1s nonbonding, doubly occupied and closer in energy to nitrogen AOs; therefore it corresponds to a lone pair of e^- with σ symmetry (<i>i.e.</i> a non-bonding pair of e^- <u>in s</u> AO located on N)	same as for triplet NH
2	doubly occupied σ bonding MO, therefore is a 2-centre-2-electron σ (N-H) bond	same as for triplet NH
3	two singly occupied nonbonding MOs with π symmetry with respect to the N-H bond axis, therefore corresponds to two lone electrons (but not a lone pair since they are in different MOs). Both e^- have the same spin (both \uparrow), both located on the N atom since both e^- come from N AOs.	one doubly occupied, nonbonding MO from N AO; corresponds to a "normal" lone pair of e^- located on the N with π symmetry (since $2p_y$ AO has π symmetry with respect to the N-H bond axis), the two e^- have opposite spins and are a pair. The other MO is empty.
4	unoccupied	unoccupied

Nitrene

Since solid nitrene is unstable with respect to the formation of N_2 and H_2 , it has to be generated at low temperatures. Nitrene is a highly endothermic compound:



An **exo**thermic dimerization of triplet NH radicals can occur in the gas-phase to form the diimine molecule, N_2H_2 ($\Delta H_{\text{dimerization}} = -528 \text{ kJ mol}^{-1}$)



The dimerization of two triplet NH diradicals results in the formation of one diimine molecule, N_2H_2 . The $\text{N}=\text{N}$ double bond is formed by the overlap of the unpaired electrons in the σ and π MOs of the NH fragment

Figure 3. MP2 computed structure of N_4O : *trans-trans* isomer (left) and *cis-cis* isomer (right)

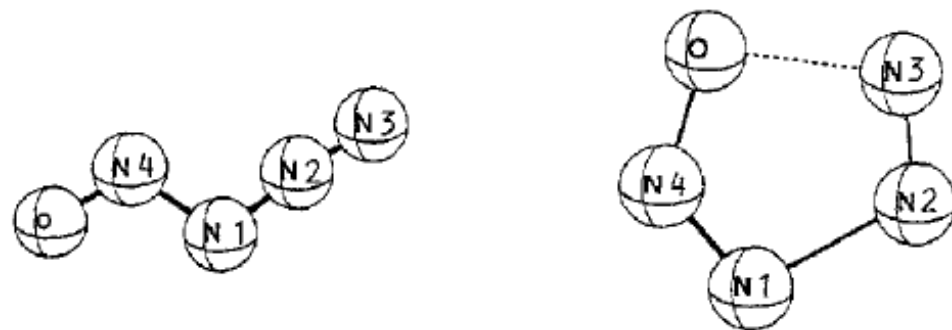


Figure 4. Negative hyperconjugation $LP(O) \rightarrow \sigma^*(N4-N1)$ in N_4O

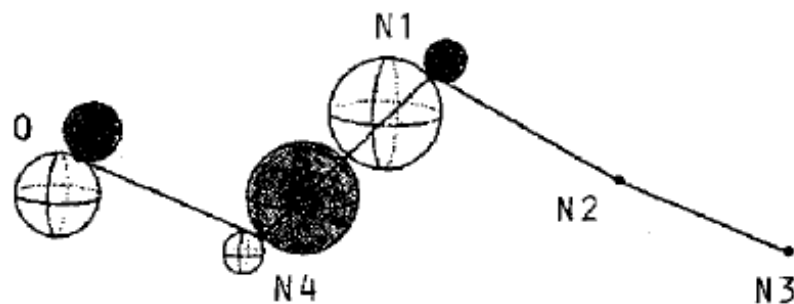


Figure 5. Rotational barrier for the *cis-cis* \rightarrow *trans-trans* isomerization of N_4O ($\omega = O-N4-N1-N2$)

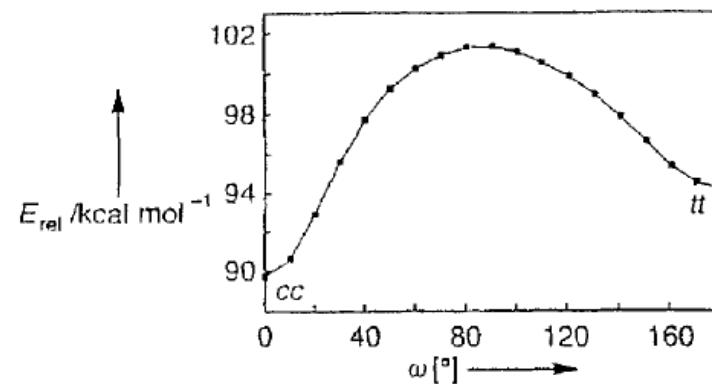


Figure 6. Two-dimensional MP2 energy hypersurface for the decomposition of *cis-cis* N_4O ; a: *cis-cis* N_4O , b: cyclic N_4O , c: linear $N_2O + N_2$

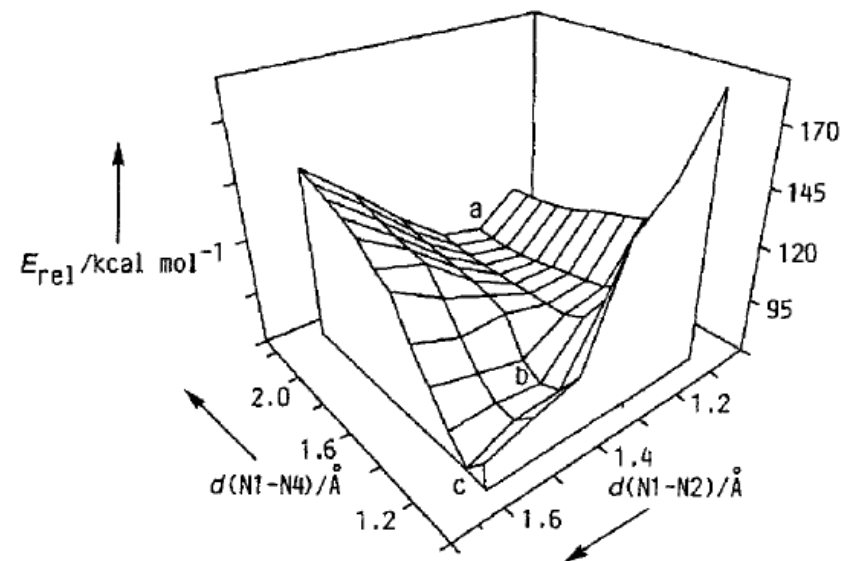
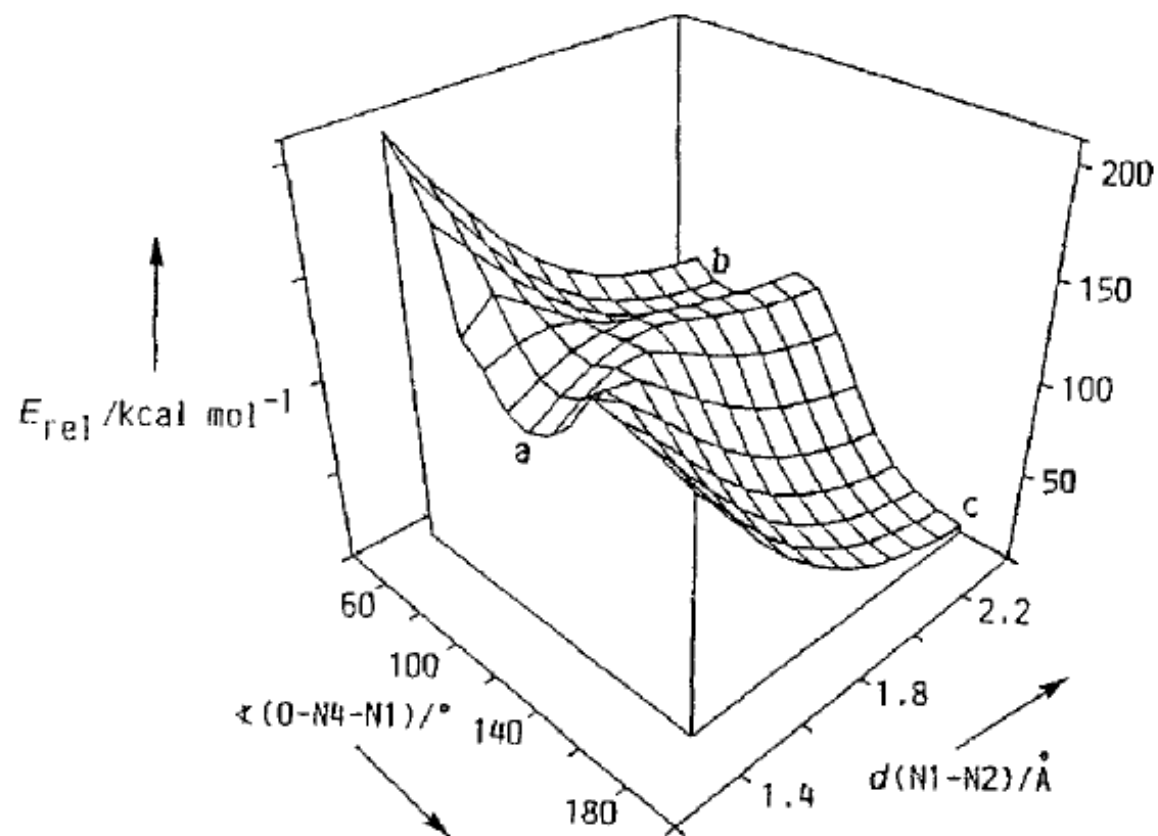


Figure 7. Two-dimensional MP2 energy hypersurface for the decomposition of *trans-trans* N_4O ; a: *trans-trans* N_4O , b: cyclic $N_2O + N_2$, c: linear $N_2O + N_2$

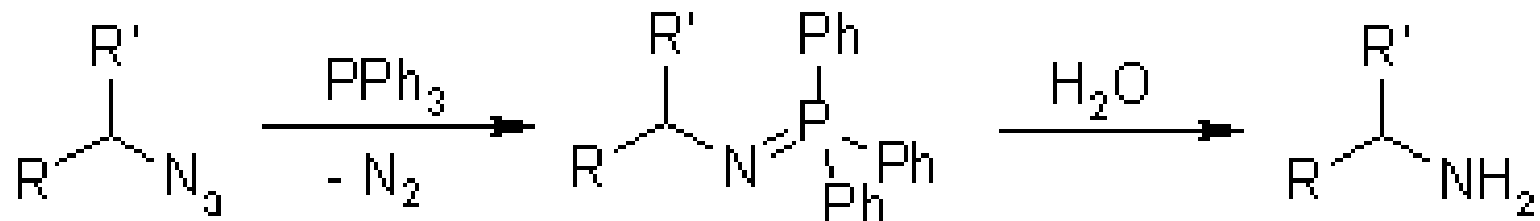
Figure 7. Two-dimensional MP2 energy hypersurface for the decomposition of *trans-trans* N₄O; a: *trans-trans* N₄O, b: cyclic N₂O + N₂, c: linear N₂O + N₂



Staudinger-Reaktion

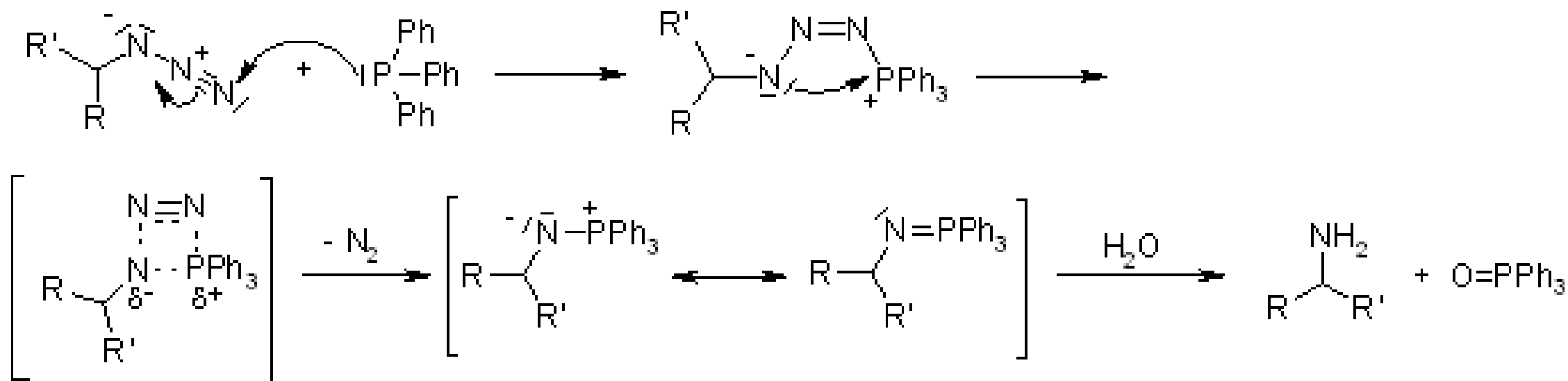
Staudinger Reaction

Staudinger Reduction

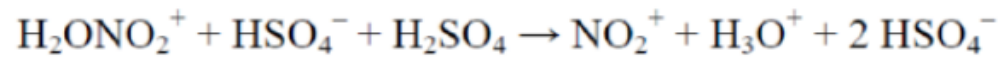
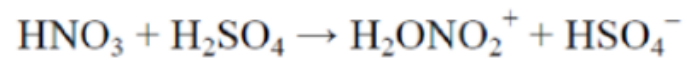


Mechanism of the Staudinger Reaction

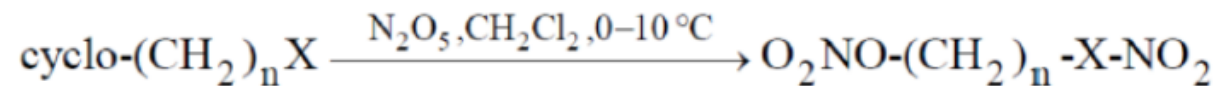
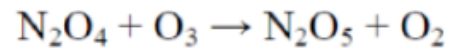
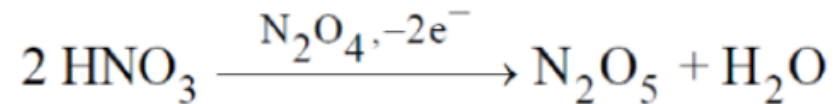
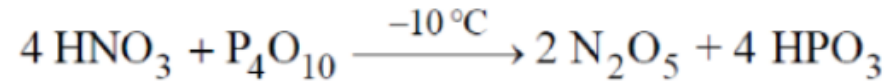
Triphenylphosphine reacts with the azide to generate a phosphazide, which loses N_2 to form an iminophosphorane. Aqueous work up leads to the amine and the very stable phosphine oxide.



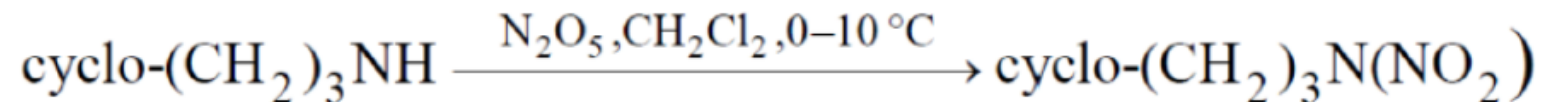
Nitrierungen



$\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ und $\text{NO}_2^+\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ (Nitroniumtriflat) in CH_2Cl_2 unter gleichzeitiger Anwendung von Ultraschall



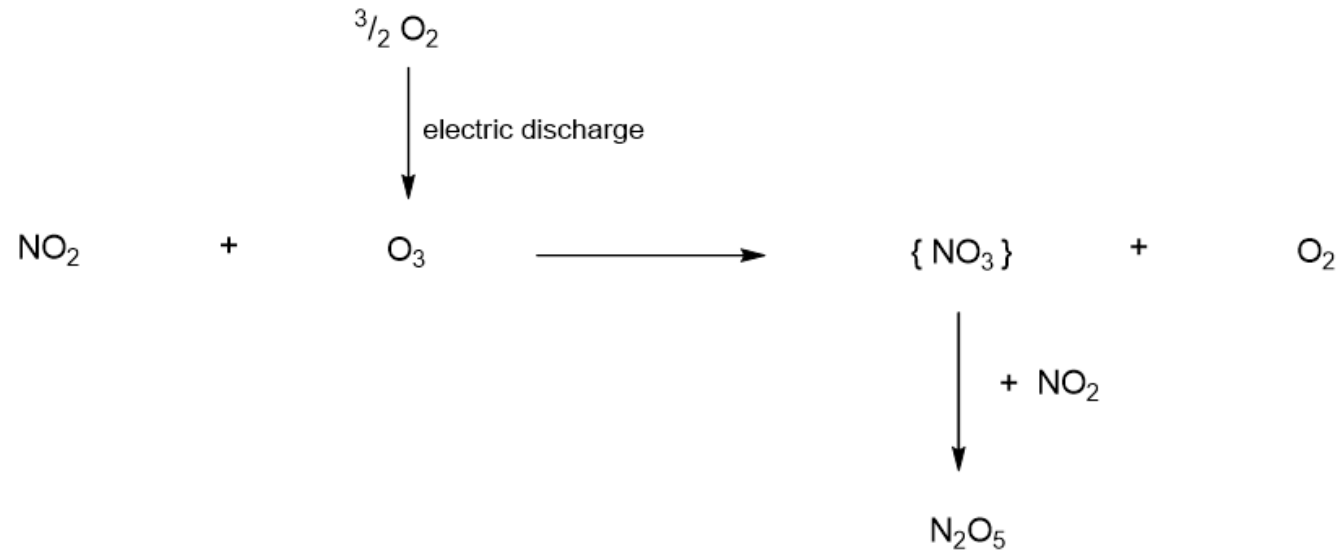
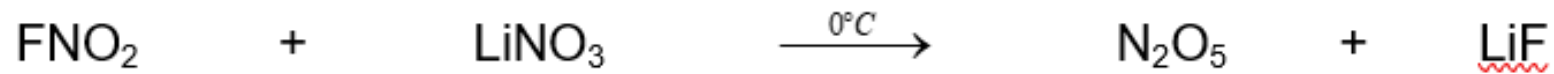
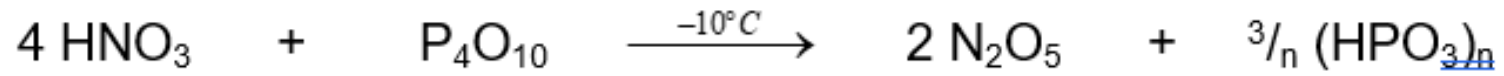
(n = 2 oder 3; X = O oder NR (R = Alkyl))



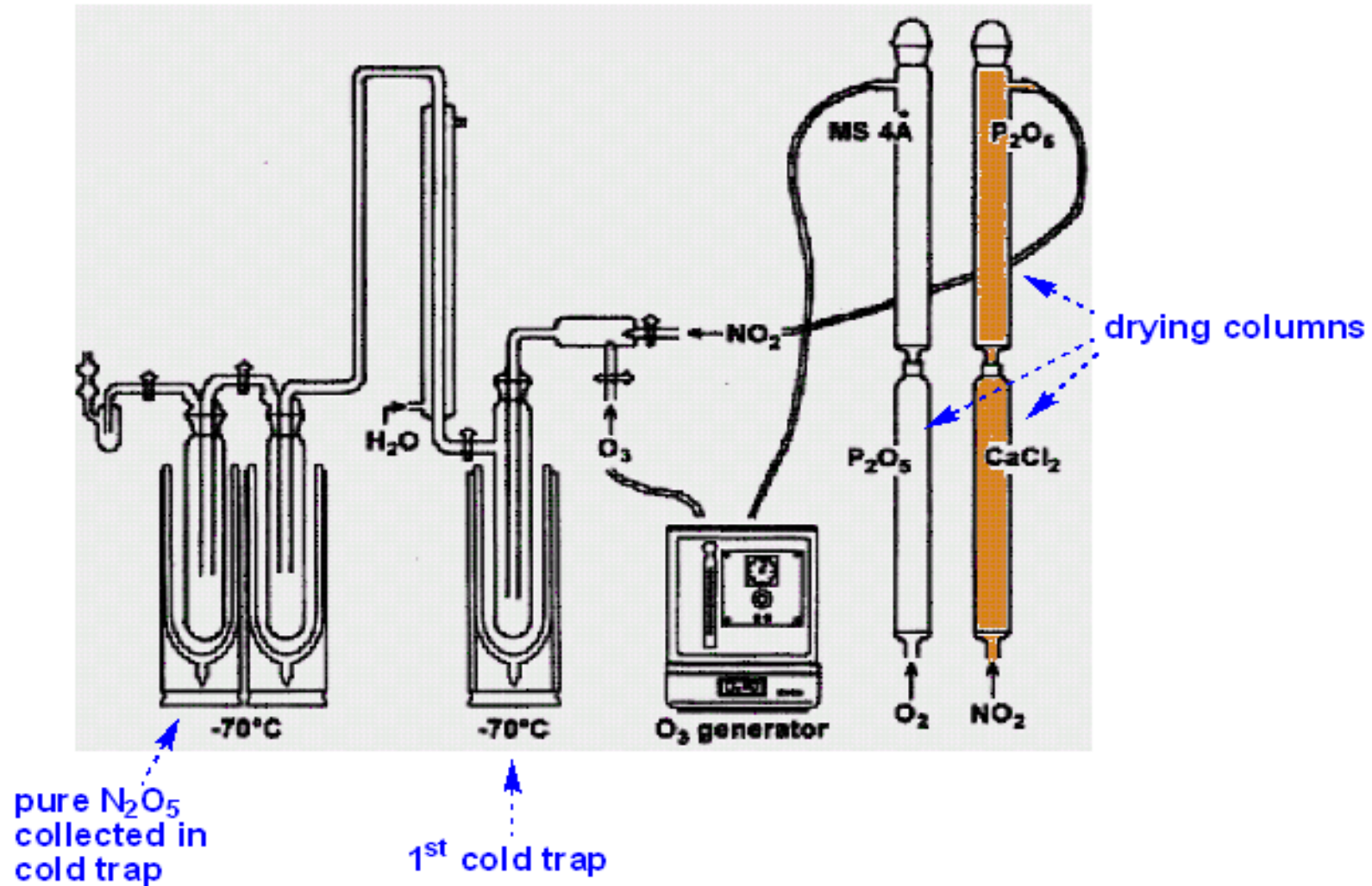
Anwendung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{N}_2\text{O}_5$ -Lösungen in der Synthese

Reaktionstyp	Produkt
aromatische Nitrierung	C- NO_2
Nitrolyse	N- NO_2 (e.g. RDX, HMX)
Ringspaltungs-Reaktion	N- NO_2 oder O- NO_2
selektive Nitrierung	O- NO_2 (seltener N- NO_2)

Dinitrogen pentoxide, N₂O₅



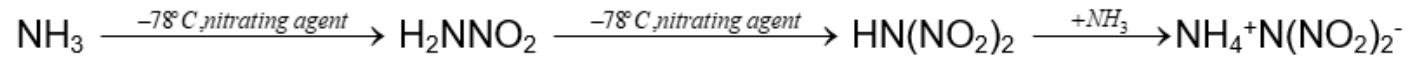
Dinitrogen pentoxide, N_2O_5



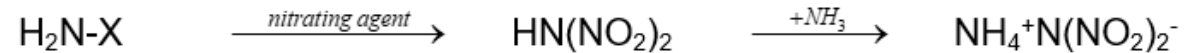
Experimental apparatus used in the laboratory preparation of solid N_2O_5 by the reaction of O_3 with NO_2

N₂O₅ in the formation of ADN

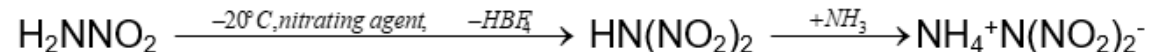
- (i) the direct nitration of NH₃ using either NO₂BF₄ or N₂O₅ as the nitrating agents to generate HN(NO₂)₂ followed by deprotonation using a base



- (ii) the nitration of a deactivated amine using NO₂BF₄ or N₂O₅ as the nitrating agent followed by deprotonation using a base

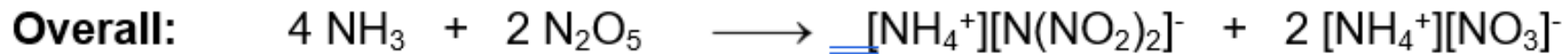
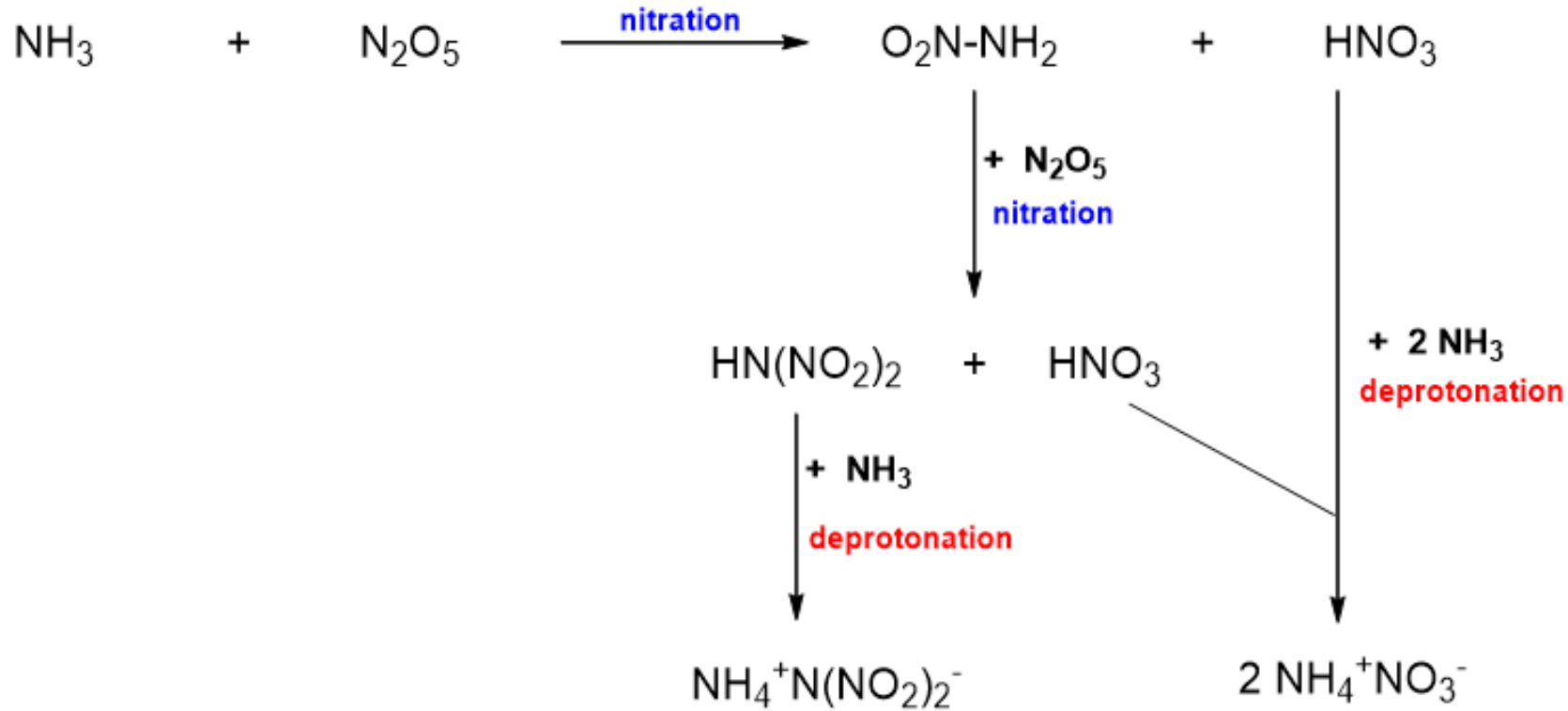


- (iii) Nitration of nitramide using NO₂BF₄ at low temperature followed by deprotonation using a base



N₂O₅ in the formation of ADN

Route 1 in more detail:



N_2O_5 in the formation of ADN

Industrially, ADN can be prepared by the nitration of urea, $(H_2NC(O)NH_2)$.

In this process, HNO_3 and N_2O_5 act as the nitrating agents, whereas concentrated H_2SO_4 is used as a dehydrating agent

