

*spalte, dele sig efter længderetning, årer, lag olgn.
i to eller flere helt ell. delvis adskilte dele;
spec. om kemisk forbindelse: sønderdeles
i stoffer af simple sammensætning.*

ODS, 21, 95 (1943)

1 Simple spaltninger og hvad deraf fulgte; begrundelser og afgrænsning

Hvorfor simple spaltninger

Simple spaltninger

Afrivning af hydrogenatomer

Radikalens hydrogenbindinger

Hvorfor afhandling

Hvorfor på dansk

Afgrænsning

Hvorfor aminer

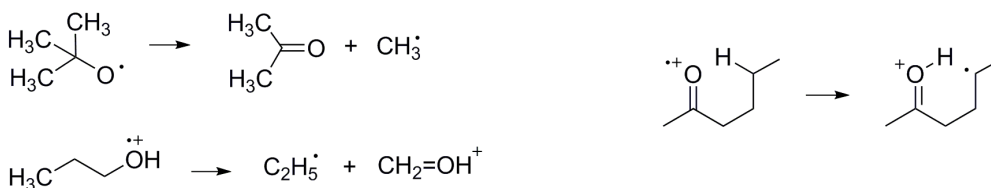
Hvad forventes læseren at vide

Hvad er originalt og hvad er referat

Struktur

Hvorfor simple spaltninger?

Radikalers egenskaber og reaktioner gives sædvanligvis ikke nogen central rolle i undervisningen i organisk kemi. Det indskrænker sig gerne til omtale af halogenering ved radikal-kædereaktioner; hvis det går højt omtales Hofmann-Löffler-Freytag og Barton reaktionerne. Egentligt bekendtskab med radikalers reaktioner fås næsten kun gennem rudimentær massespektrometri. Ved elektronionisering dannes kationradikaler, og disses unimolekylære reaktioner er karakteristiske radikalreaktioner; ladningen er blot et håndtag der gør det muligt at accelerere og afbøje molekylerne vha elektriske og magnetiske felter. Både for neutrale og ladede radikaler er det den uparrede elektron der styrer hændelserne, hvis første trin stort set uden undtagelse er enten simpel spaltning af CC-bindinger eller flytning af et hydrogenatom.



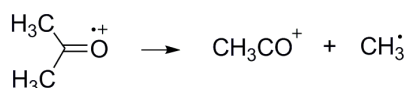
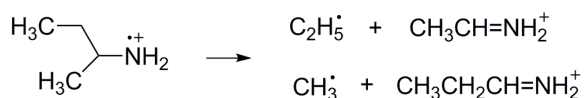
Disse reaktioner er tilsyneladende ganske simple, og ses kun sjældent gjort til genstand for nøjere undersøgelser; antagelig netop fordi de umiddelbart forekommer ukomplicerede.

Det er de imidlertid ikke. Dette er ikke umiddelbart tydeligt, hverken for neutrale radikaler som alkoxyradikaler eller for kationradikaler som ioniserede ethere eller aminer, men det er dog lidt nemmere at konstatere når reaktanten bærer ladning, da den da lader sig undersøge i massespektrometre. For kationradikaler, der tit bedst opfattes som protoniserede radikaler, forløber den simple spaltning forskelligt for reaktanter med høj og lav indre energi, og den kan indlede yderligere reaktioner dersom bindingsbrydning ikke umiddelbart efterfølges af adskillelse. De intramolekylære H-atomflytninger kan være reversible og, nok så vigtigt, de indleder ofte yderligere omlejningsreaktioner.

De simple spaltninger der her undersøges sker ved brud på en CC-enkeltbinding i nabostilling til en funktionel gruppe. Indenfor massespektrometrien kaldes reaktionen en α -spaltning; i radikalkemisk litteratur benævnes den en β -spaltning. Den terminologiske forvirring har historiske årsager: de tidligste undersøgelser af kationradikalers

reaktioner i gasfase vedrørte fortrinsvis forbindelser med heteroatomer fra første periode, og deres 'første' reaktion er gerne CC-spaltning ved siden af heteroatomet, hvor bindingen til dette forbliver intakt. Meget tidligt arbejde med neutrale radikalers reaktioner involverede derimod forbindelser med heteroatomer fra anden periode, af stabilitetsgrunde, og den 'første' reaktion er for disse ofte spaltning af en binding til selve heteroatomet.

Når spaltningsreaktioner undersøges vha massespektrometre arbejdes i vacuum; derved undgås solventets maskerende og nivellerende indflydelse, og reaktanternes egne egenskaber kan betragtes direkte. Dertil kommer fordelen ved at arbejde under eksperimentelle omstændigheder der sikrer fuldstændig massebalance, i det mindste hvad angår de ladningsbærende komponenter. Man må undgælde ved at skulle affinde sig med ikke at kunne stå med det rene produkt i hånden; omkrystallisation er ind imellem en ren fornøjelse.

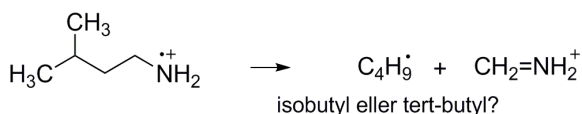


Da jeg som yngre menneske først stødte på den simple spaltning, i radikalkemien og i massespektrometrien, var der imidlertid forskellige forhold ved beskrivelsen af reaktionen hos ioner der undrede mig. Jeg kunne læse at den simple spaltning forløb uden energibarriere (bortset, naturligvis, fra processens endotermicitet), at alkylradikalet ikke omløjrede ved reaktionen, og at når to forskellige alkylradikaler kunne tabes ville reaktionen fortrinsvis involvere det største. Ikke sådan at det var mig imod at det skulle forholde sig sådan, men jeg ville da gerne vide hvordan man vidste det og hvad årsagerne mon var. Men derom for det meste meget lidt.

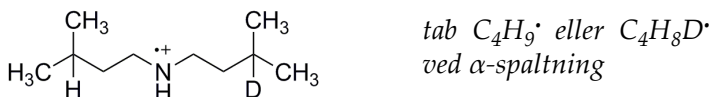
Hvad angår fraværet af barriere, så var det jo det samme som at antage at den modsatte reaktion, addition af et alkylradikal til en C=X dobbeltbinding, ville forløbe uden aktiveringsenergi, og det var trods alt forbavsende. Fraværet af omlejring kunne måske forstås, men der var tilsyneladende ingen der havde undersøgt sagen eksperimentelt. Og at

det største alkylradikal tabtes nemmere end det mindste forekom godt nok at være en velunderbygget kendsgerning, men det var påfaldende at ingen skrev hvorfor.

At det kom videre end til forundring skyldtes at jeg fik en ide, der syntes at gøre det muligt at undersøge hvorvidt alkylradikalet omlejrede under kationradikalets simple spaltning.



Ved almindelig temperatur omlejrer isobutylradikalet ikke spontant til *tert*-butyl \cdot , i modsætning til hvad isobutylcarbokationen gør. Omdannelsen ville også hos radikalet være energetisk favorabel, men barrieren for 1,2-flytning af et hydrogenatom er ret høj. Men når nu reaktanten selv var en kation (et kationradikal) ville omlejring samtidig med at CC bindingen blev brudt måske finde sted. Og var det tilfældet ville reaktionen nok udvise en isotopeffekt dersom det vandrende H blev erstattet med et D, og denne ville umiddelbart kunne måles ved at undersøge en passende symmetrisk, isotopsubstitueret forbindelse.



En isotopeffekt burde bevirke fortrinsvis tab af $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ og dermed kraftigt antyde at alkylradikalet faktisk omlejrede samtidig med at bindingen blev brudt.

Og det var ganske nøje eksperimentets udfald. Fortrinsvis (næsten 2:1) tab af butylradikaler uden D-indhold.

For at gøre en lang historie kort, så havde dette udfald andre årsager. Alkylradikalet omlejrer ikke. Til gengæld er det ioniserede amin-nitrogen i stand til at rive hydrogenatomer fra alkylkæden til sig, reversibelt, med intramolekylær H/D-udskiftning som resultat. Dette var til gengæld nyt, Hofmann-Löffler-Freytag reaktionens første trin havde en gasfase-analog som kunne konkurrere med den simple spaltning.

Dermed havde jeg taget hul på problemstillinger der kom til at optage mig i de efterfølgende mere end 25 år. Alifatiske radikalens spaltning og

intramolekylær hydrogenatomafrivning, alifatisk kationradikalers skeletale omlejring, alkylradikalers hydrogenbindinger; som oftest undersøgt hos ioner.

Det skulle vise sig at hydrogenatomers flytning kunne indlede gennemgribende omlejring, at det kun var i massespektrometrets ionkilde at det største alkylradikal tabtes nemmere end det mindste, og at alkylradikaler tillige er gode hydrogenbindingsacceptorer. Redskaberne blev massespektrometre og kvantekemiske beregninger.

At hydrogenafrivning og simpel spaltning for mig har kunnet bevare fascinationskraften skyldes at homolysen af en enkeltbinding og overførsel af hydrogenatomer og hydrogenioner er noget af det nærmeste man kan komme elementarreaktioner – og simple reaktioner går forud for komplicerede.

Hvorfor afhandling?

Tidsskriftartikler er velegnede til at belyse et afgrænset problem. Deres kompakte format gør det imidlertid vanskeligt at sammenfatte bredere problemstillinger og illustrere hvordan tingene synes at hænge sammen på tværs. Jeg har længe haft lyst til at vise sammenhængen mellem nogle af de emner jeg har været interesseret i, og til at få hæftet ende på en række ting. Det forsøger jeg så her. Formen er kanhænde lidt prætentios, men det får være.

Hvorfor på dansk?

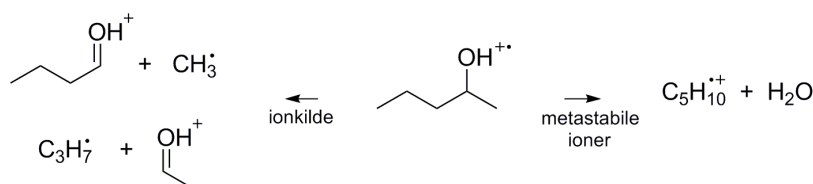
Det er en uskik at skrive specialerapporter, Ph.D.-afhandlinger og disputatser på engelsk. Skal vi kunne tale og skrive om naturvidenskab på dansk har vi brug for en dansk terminologi, for at have et sprog der er velegnet som redskab for samtale om også videnskabelige emner. Det kan vi hverken få eller bevare hvis det meste skrives på engelsk. Videnskabelige publikationer med en international læserskare skal naturligvis affattes på et sprog læseren forstår, og det vil indenfor moderne naturvidenskab sige engelsk. Men en specialerapport, en Ph.D.-afhandling, har ikke et engelsksproget publikum. Det er værker der indgår i den vedtagne manddomsprøve (eksamen), ikke videnskabelige publikationer. Når vi taler sammen på laboratoriet sker det på dansk. Når vi underviser sker det oftest på dansk. Når vi henvender os til offentligheden for at udbrede kendskabet til vore vidunderlige opfindelser sker det på dansk. Det er flovt hvis vi i disse sammenhænge

taler gebrokkent og føler os henvist til ubehjælpsomme anglicismer. Blandt andet derfor er dette skrevet på dansk. Det indebærer ikke at jeg har forsøgt at udluge engelskklingende ord eller konstruere dansk terminologi for hvadsomhelst, men danske betegnelser er efter evne brugt hvor de findes og falder naturligt.

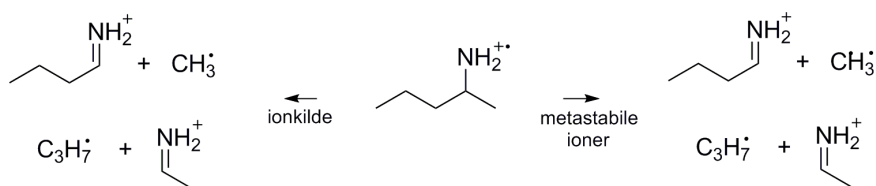
Afgrænsning – Hvorfor aminer

α -Spaltningen er en af de hyppigst forekommende reaktioner hos alifatiske kationradikaler; er disse frembragt ved elektronionisering forløber reaktionen (i massespektrometrets ionkilde) i reglen i stort udbytte og giver anledning til store toppe i massespektret.

For de fleste forbindelsestyper viser det sig imidlertid at de metastabile molekylarioner finder andre reaktionsveje end simpel spaltning; de molekylarioner der dannedes med mindre energi og derfor reagerer noget langsommere (dvs efter at have forladt ionkilden, se Kapitel 2) omdannes i stedet tit ved omlejring. Dette har sammenhæng med at den simple spaltning kan være ret energikrævende. Eksempelvis ses for alkoholors metastabile molekylarioner (de få der er, signalet er ofte meget svagt) stort set uden undtagelse kun tab af vand, hvilket i sig selv ikke er særlig strukturspecifikt og i hvert fald ikke gør det muligt at kaste lys over CC-spaltningsreaktionernes forløb. Fx for 2-pentanol:

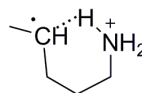
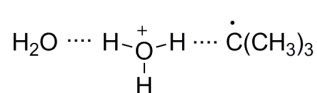


Undtagelsen er tertiære aminer. Deres molekylarioner reagerer stort set udelukkende ved simpel spaltning, såvel i ionkilden som efter at have forladt denne, uanset indre energi. Det er derfor hensigtsmæssigt at anvende tertiære aminer ved eksperimentelle undersøgelser af den simple spaltning, når formålet blandt andet er at inddrage reaktionsforløbets afhængighed af reaktantens indre energi.



Også mange primære og sekundære aminers molekylarioner reagerer ved simpel spaltning uanset indre energi, men her finder tillige andre reaktioner, omlejninger, ind imellem sted når den indre energi er lav. Disse reaktioner kan ligeledes resultere i tab af alkyllradikaler, hvilket ind imellem gør slutresultaterne tvetydige.

Den oprindelige intention var således ikke at undersøge ioniserede aminer for disses egen skyld, men i nogle år kom hovedvægten alligevel til at ligge der, fordi de er velegnede som prototype på ioner der reagerer ved simpel spaltning. At de skulle vise sig desuden at omdannes unimolekylært ved andre interessante reaktioner har periodevis bidraget til at forskubbe sigtet noget. De fleste af disse processer indledes med intramolekylær hydrogenatom-flytning (til N), hvilket i tilgift lod alkyllradikalers egenskaber som hydrogenbindings-acceptorer komme frem i lyset.



Hvad forventes læseren at vide?

Læseren forventes at være rimeligt funderet hvad angår moderne fysisk organisk kemi, og at have et i det mindste flygtigt kendskab til organisk massespektrometri og til anvendt kvantekemi. En del af grundlaget er relativt kortfattet ridset op i kapitlerne 2-4 og 14, for at præcisere metoder og begrebsapparat. Et leksikon i miniatureformat om massespektrometri og terminologi er tilgængeligt på nettet [1]. Der er derfor ikke altid i teksten en løbende forklaring på begreber, metoder eller akronymer.

Hvad er originalt og hvad er referat?

De fleste afsnit er skrevet således at læseren søges bibragt et overblik. Beskrivelsen tager naturligvis udgangspunkt i egne undersøgelser og resultater, men er i et vist mål givet oversigtsartiklens form. Derved kan en del detaljer i såvel resultater som argumentation forsvinde, og måske tillige fokuseringen på de konklusioner som netop disse undersøgelser har ført til. Dette er næppe et problem når talen er om publicerede resultater (egne og andres), da der efter kemisk tradition henvises meget tæt til tidligere litteratur, men hvor der er tale om tolkninger eller udvikling af mere principielle overvejelser kan der muligvis opstå tvivl om oprindelsen, om der er tale om referat eller nytolkning. Det har jeg søgt at være opmærksom på og gøre klart i de pågældende afsnit.

Struktur

Afhandlingen falder i fire hoveddele. Først undersøgelsesnes baggrund, der opridser de undersøgte reaktioner, de eksperimentelle metoder, og de begrebsmæssige rammer. Dernæst behandles de simple spaltninger, næsten-identiske konkurrerende spaltninger, energibarrierer og disses oprindelse, og sekundære isotopeffekter på spaltningerne. Så følger en diskussion af de reaktioner der kan konkurrere med brydning af CC-bindinger, hydrogenatomafrivninger og omlejringer, hvor dannelse af distoniske isomere og disses reaktioner står centralt. De sidste kapitler omhandler beregningsbaserede undersøgelser af alkylradikalers egenskaber som hydrogenbindingsacceptorer overfor især kationiske protondonorer, og beregningsbaseret termokemi.

Tolkningen af de eksperimentelle resultater hviler i vidt omfang på resultater der er fremkommet ved beregning, såvel hvad angår reaktanter og produkter som overgangstilstande, og afgrænsningen mellem dette sidste afsnit og de øvrige er ikke overalt tydelig.

For at undgå overdrevent mange krydshenvisninger forekommer en del observationer og argumenter flere steder; af samme grund har hvert kapitel sin egen litteraturliste. En del resultater gengives i form af mindre tabeller der søger at sammenfatte hovedtræk.

[1] *Masseord*. <http://www-mf.kiku.dk/noter/masseord.html>