

ACOC II Übungsstunde: Recap

Dominik Götz
26.03.2024



Outline

1. Theorie: Substituenten

2. Aufgabe: w.3

3. Aufgabe: w.4

4. Aufgabe: 5.3

5. Mental Health

Serie 5

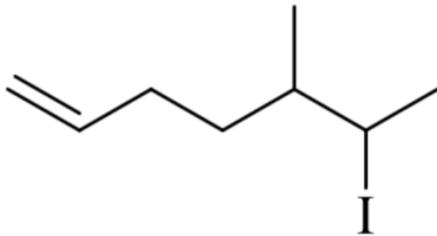
- Wir skippen 5.5 und 5.4, wir werde es nach den Ferien besprechen, da ihr sie bis Freitag abgeben könnt

Substitution

- Menti :)

Prüfungsaufgabe

B)



Bu_3SnH , AIBN



Reaktionstyp:

Dashed box for reaction type.

Hauptprodukt:

Dashed box for main product.

Was passiert hier?

AIBN ist ein radikalstarter
also wird eine
radikalreaktion stattfinden

Radikalreaktion

Radikalische Bromierung

Radikalische Reaktion

Radikalreaktion,
Bromierung

Radikalische substitution

Radikalreaktion, Iod wird
gespalten

Halogen wird abstrahiert

Was passiert hier?

Radikalreaktion

Radikalisch,
Dimethylcyclohexan

Bu₃SnH bindet
Halogenid, AIBN als
Radikalstarter

C₈H₁₇

Radikalreaktion ->
Bu₃Sn* reagiert mit Iod

Substitutionsselektiv

Hauptprodukt: I wird
durch Br ausgetauscht

Radikalisch, 5-
Methylhepta-1-en

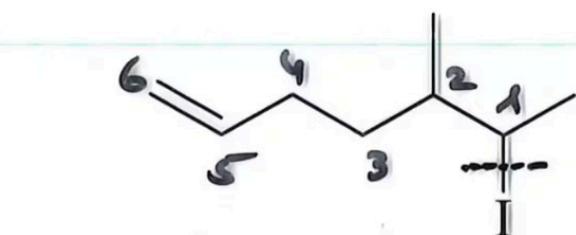
Was passiert hier?

Ring mit Alkylgruppe

AIBN als Reaktionsstarter

addition von iod, eliminierung
von doppelbindung,
bedingung ist radikalstarter,
der doppelbindung angreift

B)



5-Ringe > 6-Ringe

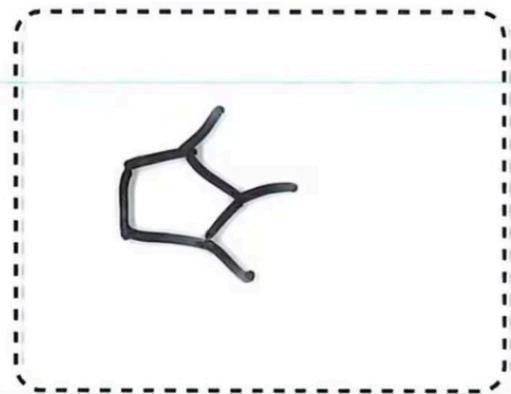
Radikalstarter
 Bu_3SnH , AIBN



Reaktionstyp:

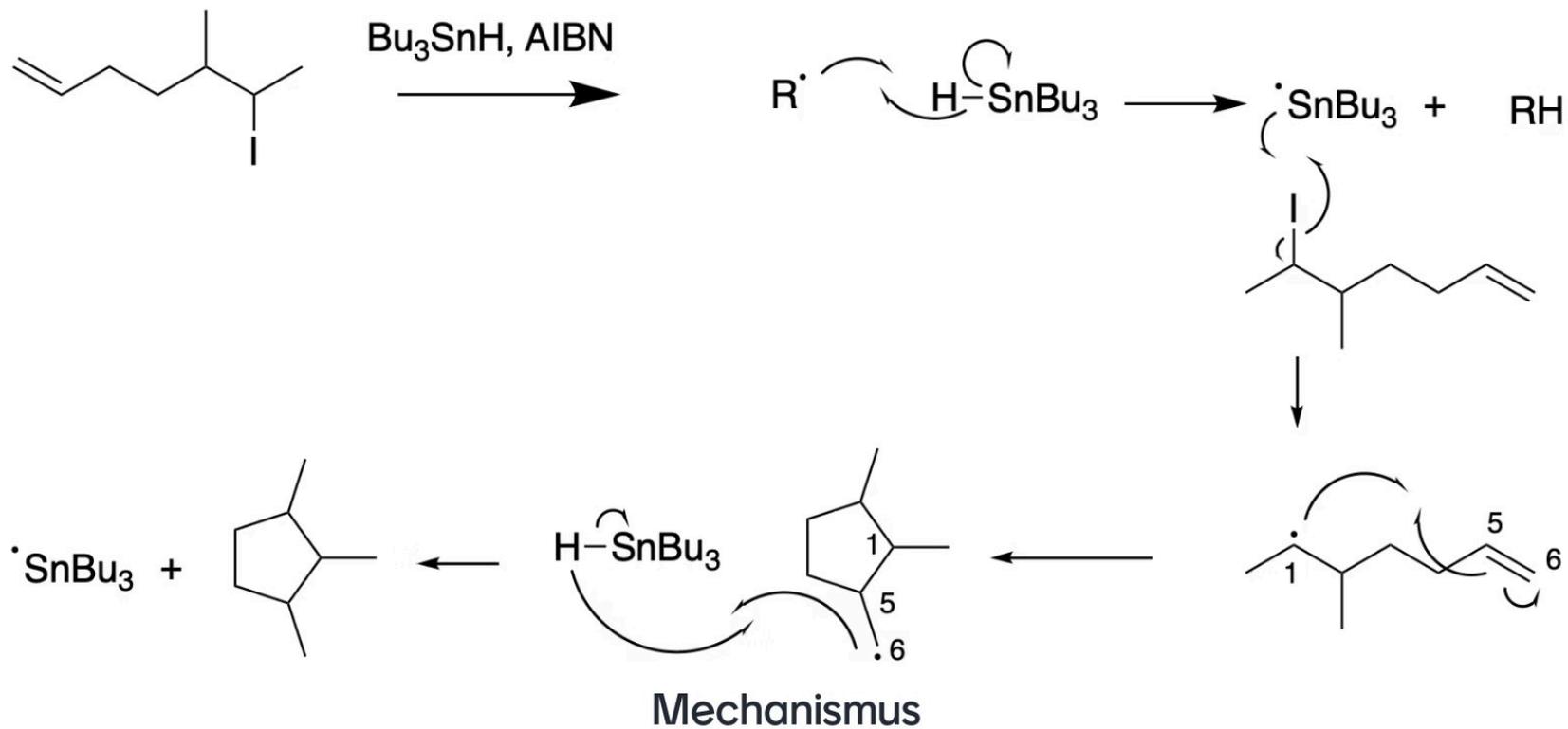
Radikalreaktion

Hauptprodukt:



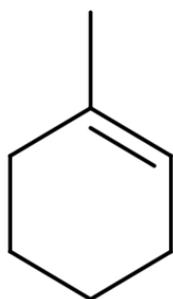
Lösung





Prüfungsaufgabe

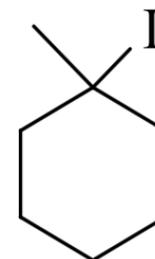
F)



Reaktionsbedingungen:



Reaktionstyp:



Was passiert hier?

elektrophile addition

Additionsreaktion, Iod greift die doppelbindung an

Radikalreaktion

Doppelbindung radikalisiert und mit I substituiert

Eliminierung weil die Doppelbindung verschwindet und I wird addiert

Elektrophile Addition

Addition

Addition

Was passiert hier?

Radikalische Substitution

Halogen wird durch Licht in Radikale gespalten.
Radikalische Addition

Additionsreaktion mit einem Halogenid, hohe Temperatur,

Regioselektiv

Electrophile Addition

Halogenaddition, basische Bedingungen

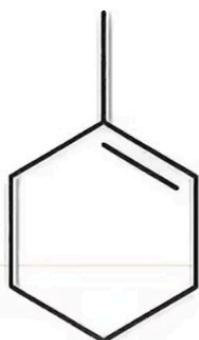
Elektrophile Addition?

Markovnikov

Was passiert hier?

Das para ist saurer

F)



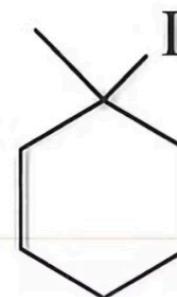
Reaktionsbedingungen:

HI

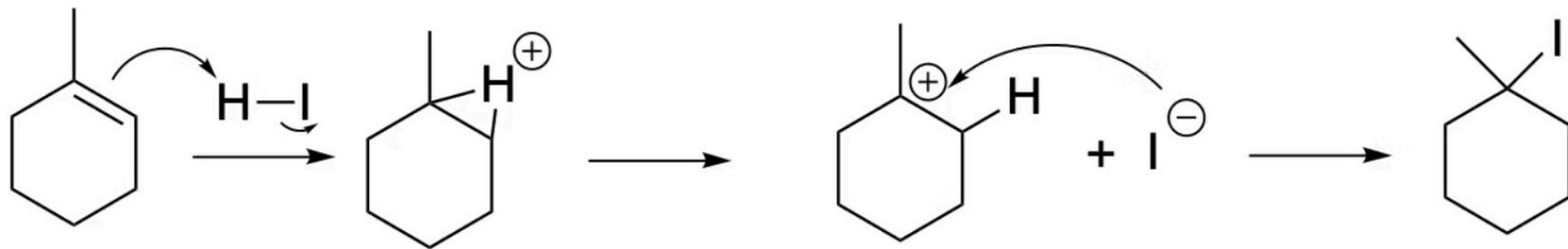


Reaktionstyp:

el. Addition



Lösung



Mechanismus, leider müsst ihr ihr so genau können

Wie heisst die Regel mit der wir das Produkt vorhersagen können?

Hüchel



Regel von Markownikow

Bei einer Elektrophilen Addition wird das stabilere Carbokation gebildet

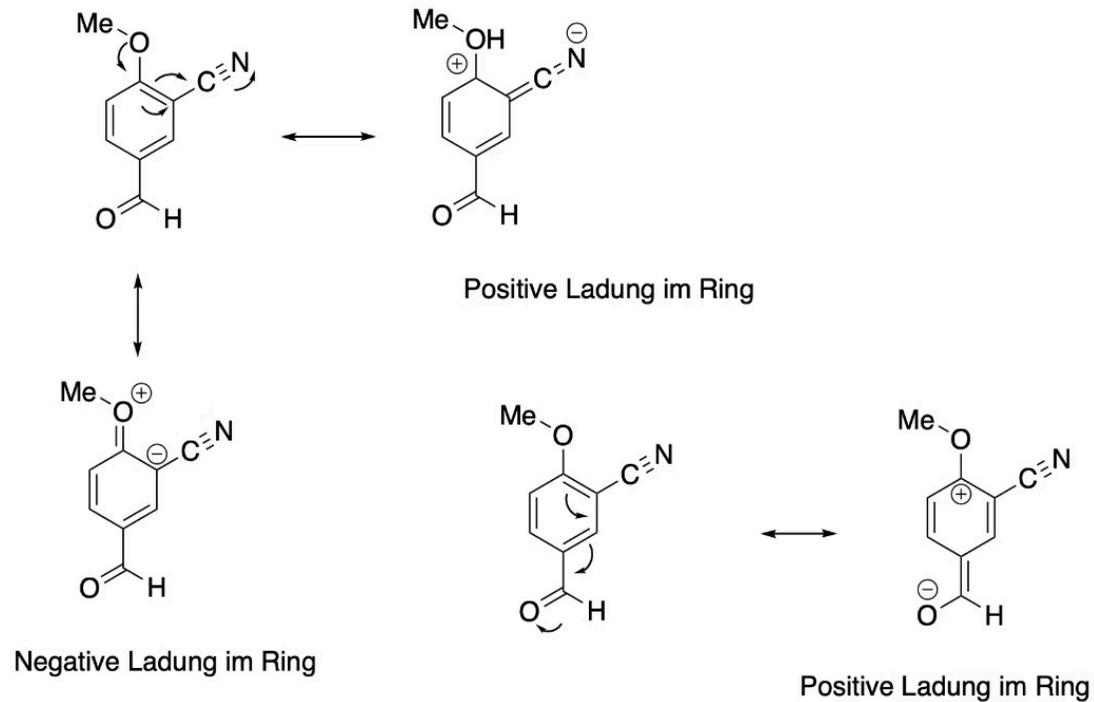


Substituenten Effekte



Effekt	σ -Effekt (induktiv)	π -Effekt (mesomer)
Grundlage	σ -Bdg. zwischen Elementen mit versch. EN sind polarisiert. Referenz: Wasserstoff \rightarrow asymm. e^- -Dichteverteilung	An Rkt.-Zentrum gebundener Substituent verfügt über Lone Pair oder ist Teil eines π -Systems.
Fortpflanzung	σ -Gerüst \rightarrow kurzreichweitig	π -System \rightarrow langreichweitig
Donoren(-stärke)	Alkyl < $-O^-$ < $-SiR_3$ < $-GeR_3$ < $-SnR_3$	$-O^-$, $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, -Halogene; $-C=C$, $-Ph$
Akzeptoren(-stärke)	Halogene: $-I$ < $-Br$ < $-Cl$ < $-F$ $-NR_2$ < $-OR$ < $-F$ < $-R_3N^+$ $-C=C$ < $-Ph$ < $-C\equiv C$	$C=O$, $C=N^R$, $-C\equiv N$, $-NO_2$, $-SO_2R$, $-S(=O)R$
Faustregel	Im Allgemeinen dominieren π -Effekte gegenüber σ -Effekten!	

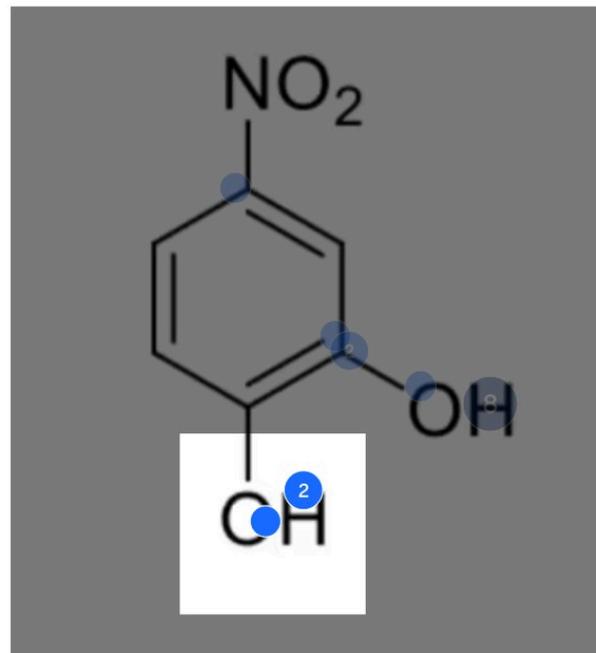
Elektronegative Elemente sind sigma Akzeptoren, genau wie Kationen. Alkyle sind immer donoren, wie Anionen



Wenn ihr durch Resonanz eine Ladung im Ring erzeugen könnt, gibt es einen Mesmeren Effekt. Negative Ladung = Pi-Donor (weil mehr e- im Ring). usw.



Wo ist das sauerste Proton?



Weil negative Ladung Resonanz stabilisiert ist

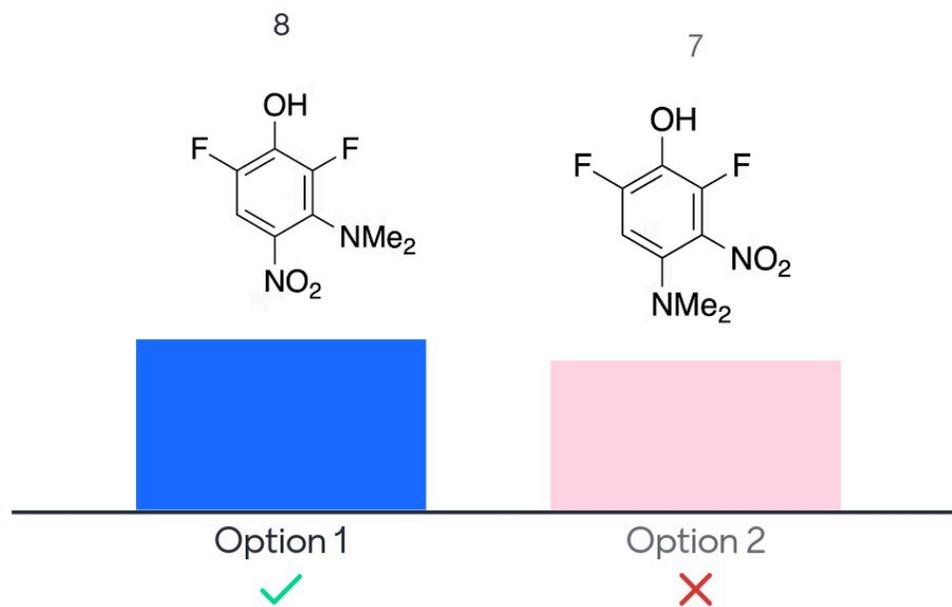
Para Stellung stabilisiert das Anion. Keine Konjugation in den Akzeptor möglich in Meta Stellung



Spezialfall Halogene

Bei Halogenen ist der sigma Effekt stärker, da sie so elektronegativer sind, dass sie ihre lone pairs nicht abgeben wollen

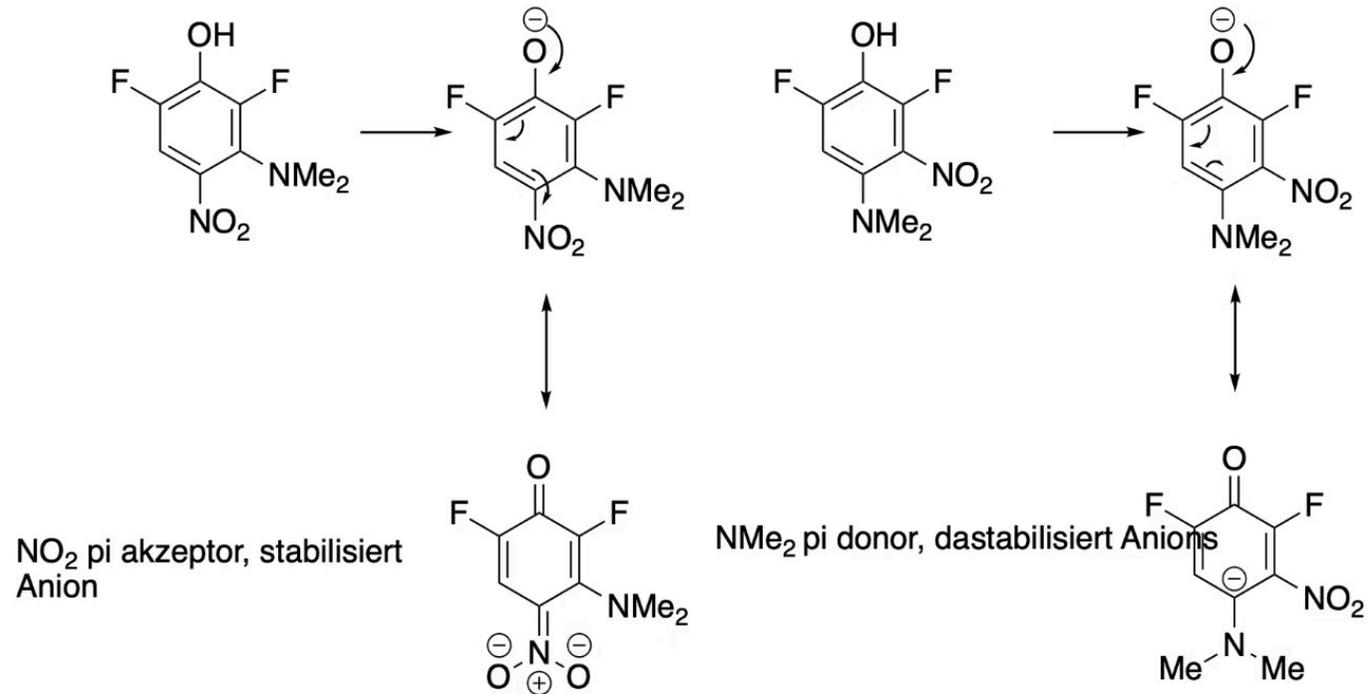
Was ist saurer?



Weil Ladung auf Akzeptor delokalisierbar

Hier kann nur der Para gestellte substituent die negative Ladung stabilisieren. Analog zum bsp vorher





Wichtige Resonanzen, hier sieht man dass die para Stellung stabilisiert



Verbindung	σ -Donor	σ -Akzeptor	π -Donor	π -Akzeptor
	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

Aufgabe für die Tafel



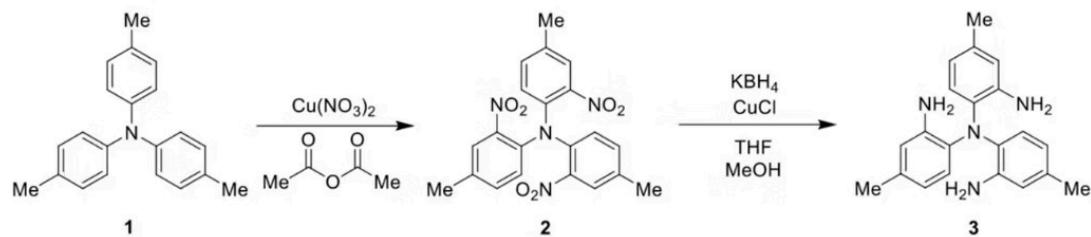
Verbindung	σ -Donor	σ -Akzeptor	π -Donor	π -Akzeptor
	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/>
	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/>
	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
	<input type="radio"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="radio"/>

Lösung



Aufgabe w.3

- Warum trigonal planar?
- wie hybridisiert?
- Was ist das HOMO

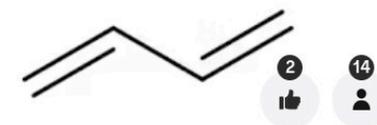
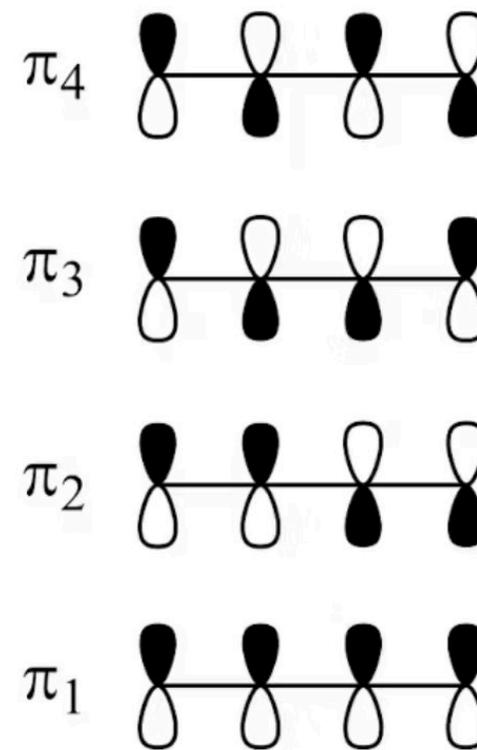
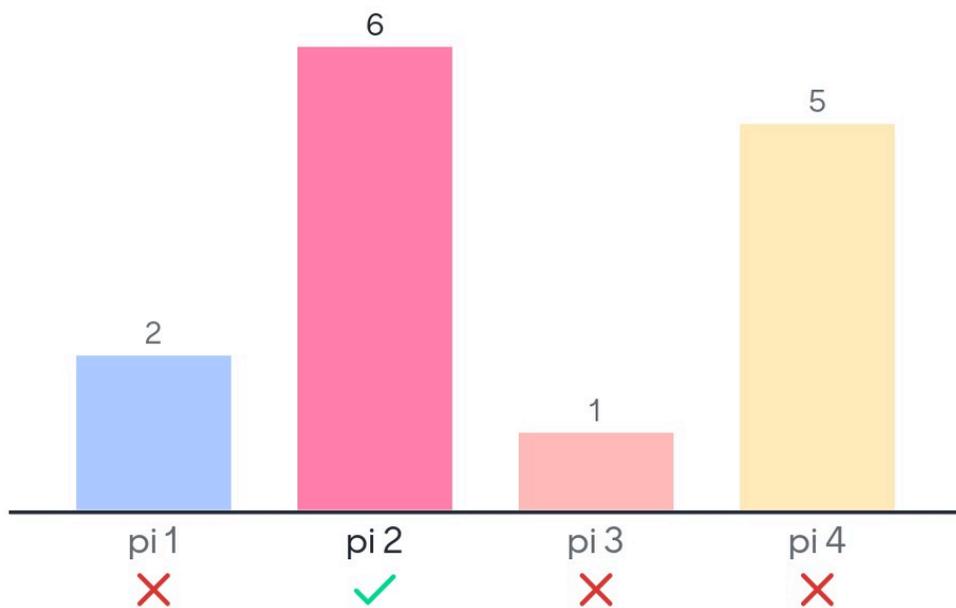


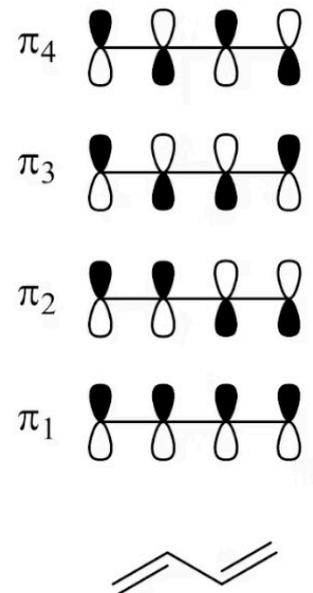
Highest occupied molecular orbitals

HOMO



Welches ist das HOMO?

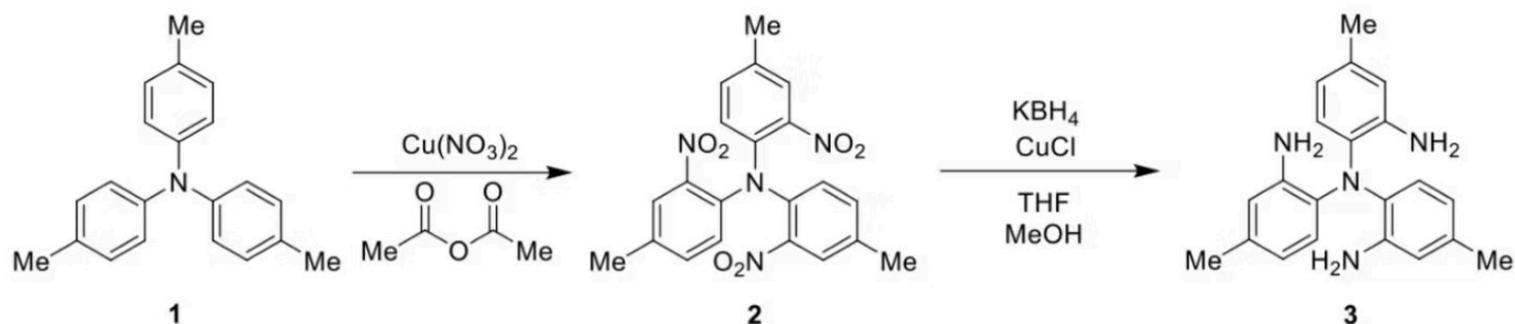




HOMO ist also π_2 . Wir haben 4 pi Elektronen (jeweils 2 aus den beiden Doppelbindungen). Wir füllen das MO von unten nach oben auf und geben je 2e

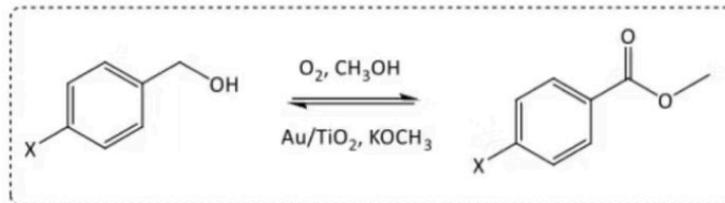
Aufgabe w.3: Lösung

- Warum trigonal planar?
- wie hybridisiert?
- Was ist das HOMO

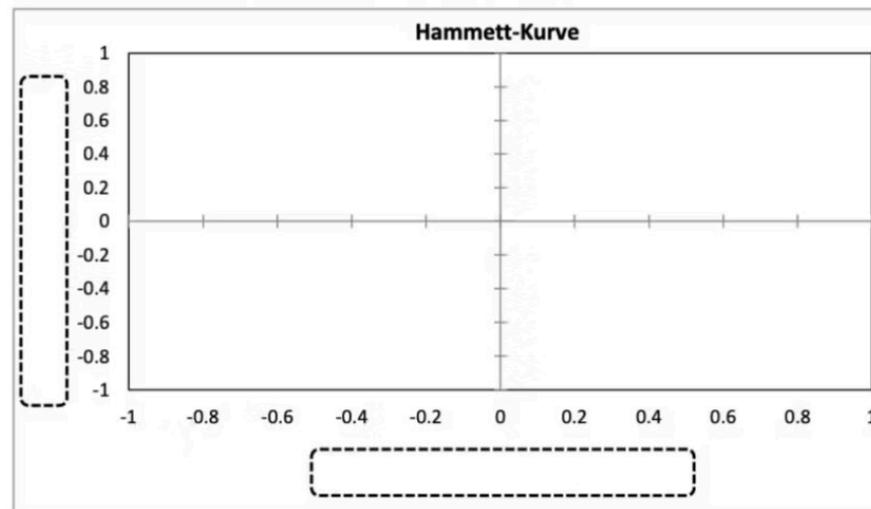


- sp² Hybridisierung erlaubt Konjugation mit den aromatischen Resten und dementsprechend Delokalisierung des einsamen Paares.
- HOMO: Orbital, wo sich das einsame Paar befindet.

Aufgabe w.4

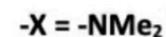
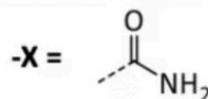
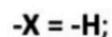


-X	σ / σ^+	$\log(k_{rel})$
-Me	-0.31	0.35
-Br	0.15	-0.2
-NO ₂	0.63	-0.7

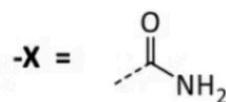


Aufgabe w.4

- B) Ergänzen Sie das oben vorgelegte Diagramm mit den **relativen Reaktionsgeschwindigkeiten**, die Sie in etwa für die **folgenden Substituenten** erwarten:



- C) Wie wirken sich die folgenden Substituenten auf die **Geschwindigkeit** dieser Reaktion **relativ zu X = H** aus? Welche **Ladung** erwarten Sie im **Übergangszustand** dieser Reaktion?



dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H

dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H



dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H

dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

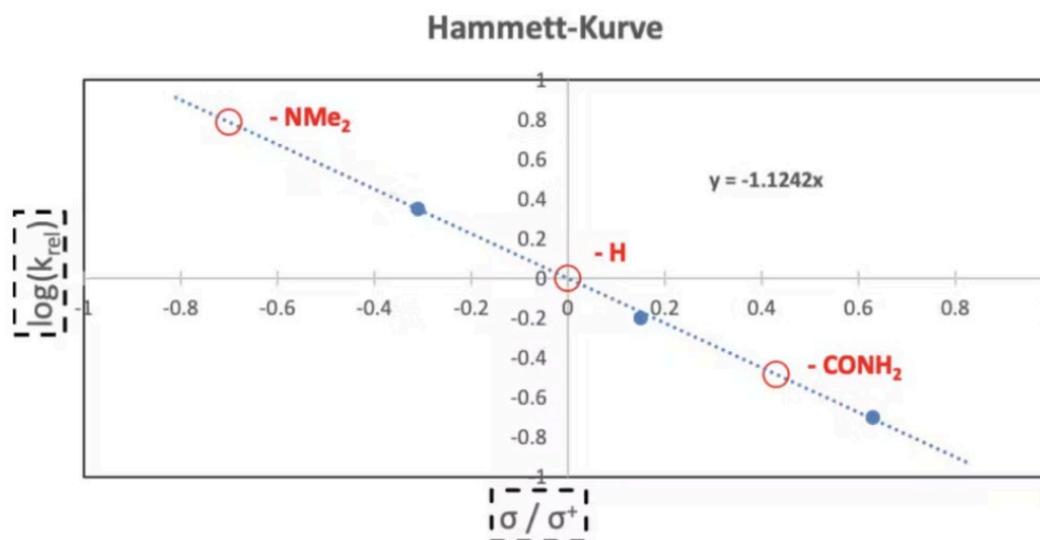
Die **Ladung im Übergangszustand** dieser Reaktion ist eher:

positiv

negativ

Aufgabe w.4: Lösung

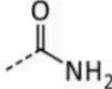
- Werte aus Tabelle in Plott
- Achsenbeschriftung aus Tabelle



- Steigung negative => positive Ladung im TS
- NMe₂ ist pi-Donor => stabilisiert => log(k) sehr positive
- H ist referenz => 0,0
- CONH₂ pi und sigma akzeptor => schwächer als NO₂ also mittig

Aufgabe w.4: Lösung

C) Wie wirken sich die folgenden Substituenten auf die **Geschwindigkeit** dieser Reaktion **relativ zu X = H** aus? Welche **Ladung** erwarten Sie im **Übergangszustand** dieser Reaktion?

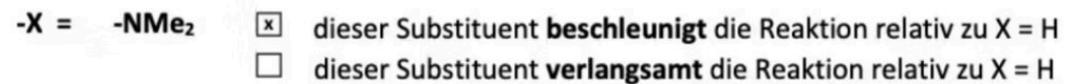
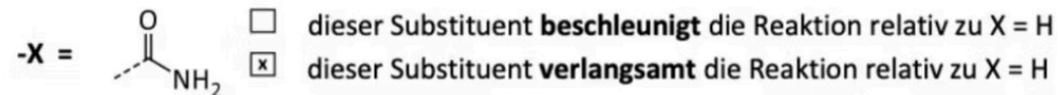
-X =  dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

-X = -NMe₂ dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

Die **Ladung im Übergangszustand** dieser Reaktion ist eher: positiv
 negativ

Aufgabe w.4: Lösung

- C) Wie wirken sich die folgenden Substituenten auf die **Geschwindigkeit** dieser Reaktion **relativ zu X = H** aus? Welche **Ladung** erwarten Sie im **Übergangszustand** dieser Reaktion?



Die **Ladung im Übergangszustand** dieser Reaktion ist eher: positiv
 negativ

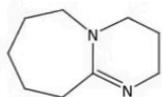
Extra

Die folgenden Slides wurden nicht in der Übung besprochen

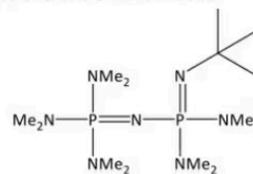


Aufgabe 5.3 a

a) Wo werden die beiden untenstehenden Verbindungen **13** (**1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en**, kurz: **DBU**) und **14** (**ein Phosphazen, t-Bu-P4**) protoniert? Begründen Sie Ihre Antwort.



13

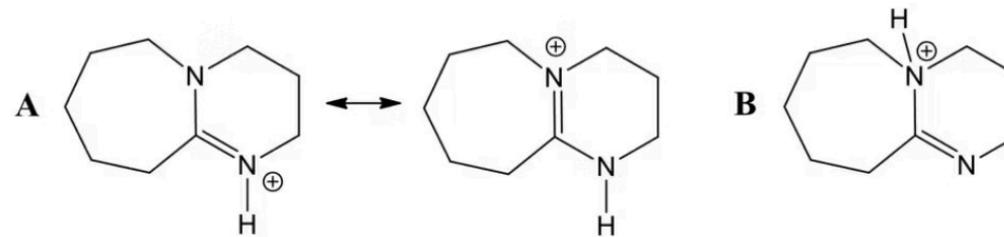


14

- Wo protoniert = wo ladung am stabilsten



Aufgabe 5.3 a : Lösung

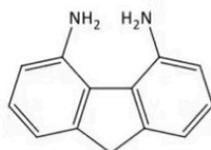


Das Phosphazene (eine nicht-nucleophile, starke Neutralbase) wird am *tert*-Butyl substituierten Imino-N-Atom protoniert unter Bildung des Kations **C**, bei dem die positive Ladung über das ganze System verteilt ist. Bei Protonierung an einem der Dimethylamino-N-Atome würden lokalisierte Kationen wie **D** entstehen. Bei Protonierung am mittleren N-Atom entsteht zwar auch ein resonanzstabilisiertes Kation (**E**), aber die Ladung ist im Gegensatz zu **C** nicht über das ganze System verteilt.

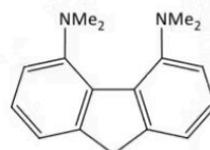
- Analog zweite Struktur

Aufgabe 5.3 b

b) Verbindung **16** ist viel basischer als Verbindung **15** (pK_A 13.5 bzw. 5.16). Aufgrund ihrer sehr hohen Basizität gehört **16** zu den sogenannten „Protonenschwämmen“. Geben Sie eine Erklärung! (Hinweis: es gibt mindestens zwei Effekte)



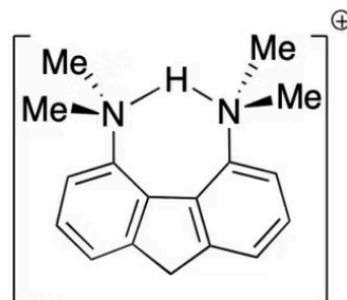
15



16



Aufgabe 5.3 b: Lösung



- Effekt: Methylgruppen sind -Donoren und schieben Elektronendichte zum Stickstoff.
- Effekt: Aufgrund der Grösse der Methylgruppen müssen sich beide NMe₂-Gruppen aus der Ebene des Aromaten herausdrehen. Dadurch können die freien Elektronenpaare nicht mehr über das aromatische System delokalisiert werden.
- Effekt: Die freien Elektronenpaare der beiden Aminogruppen stossen sich gegenseitig ab. Kommt ein Proton dazwischen, so wird es von beiden freien Elektronenpaaren fixiert (Siehe untenstehende Abbildung).

Mental Health

- Unter diesem Link  findet ihr Hilfe, falls es euch nicht gut geht.



**Vielen Dank für eure
Aufmerksamkeit!**

Dominik Götz
dgoetz@ethz.ch

