

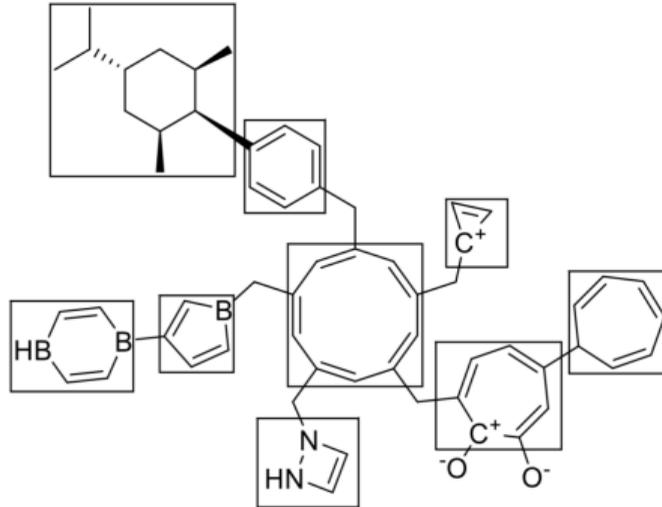
ACOC II  
Übungsstunde:  $S_E$ Ar

**Dominik Götz**  
09.04.2024

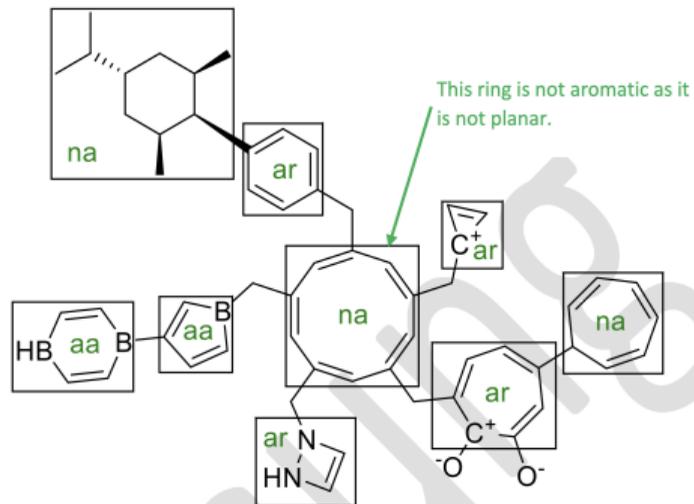
# Outline

1. Prüfungsaufgabe
2. Aufgabe: 5.1
3. Aufgabe: 5.2
4. Theorie: Elektrophile Aromatische Substitution
5. Mental Health

# Prüfungsaufgabe



# Prüfungsaufgabe

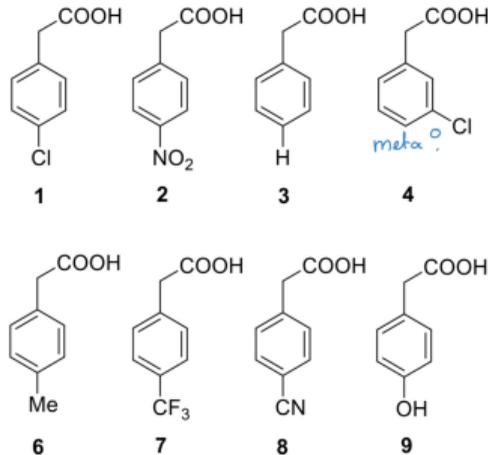


# Aufgabe 5.1

## Lösung zur Übung Nr. 5

### 5.1. Die Hammett-Beziehung

In der untenstehenden Tabelle sind die  $pK_A$ -Werte einiger Phenyllessigsäuren aufgelistet:



Verbindung	$\log(K_A(X) / K_A(H))$	$\sigma$ -Wert
1	0.11	0.23
2	0.37	0.78
3	0.00	0.00
4	0.18	0.38
5	-0.13	-0.27
6	-0.08	-0.17
7	0.25	0.54
8	0.31	0.66

$$\log(k_{rel}) = pK_A(H) - pK_A(X)$$

da  $\log(k_a(H)) = -pK_A(H)$

- sigma werte aus dem Skript
- die  $\log(k_{rel})$  aus den  $pK_A$ s

# Aufgabe: 5.1

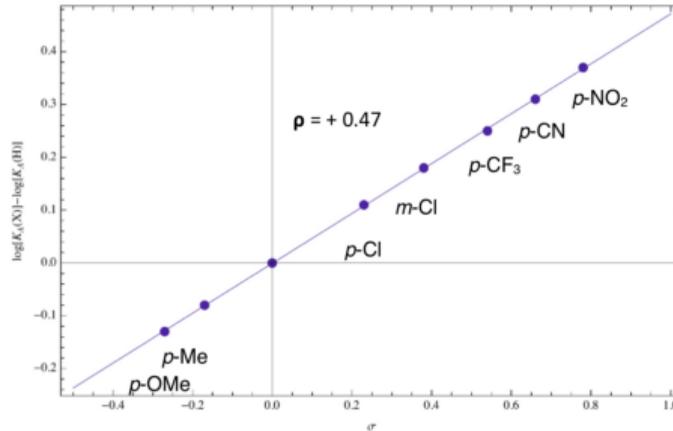
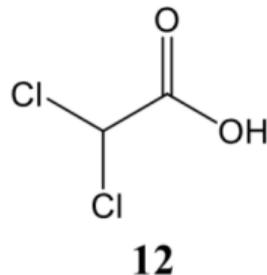
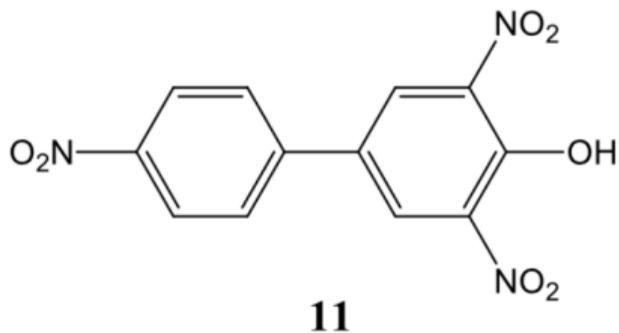


Abb. 1 zeigt die Hammett-Gerade, die sich aus der Auftragung von  $\log(K_A(X) / K_A(H))$  gegen  $\sigma$  ergibt.

- $\rho > 0 \Rightarrow$  Akzeptoren stabilisieren da negative Ladung im TS
- Das macht auch Sinn mit den Positionen der Substituenten
- Starke Akzeptoren wie NO<sub>2</sub> sind stark stabilisierend

## Ausgabe: 5.2



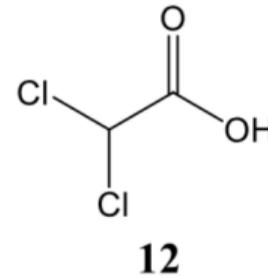
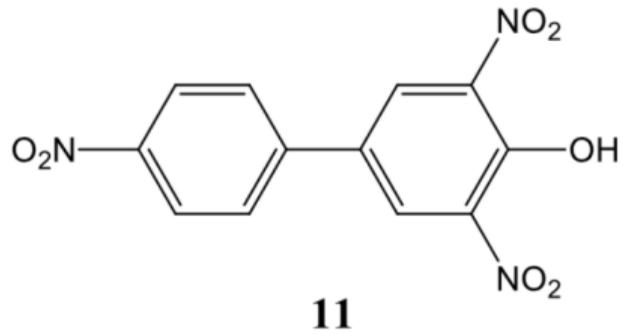
### Water

- 11: Viel Resonanz, keine gute solvation da Nitro gruppe blockt
- 12: Sehr gute solvation, kaum Resonanz

### DMSO

- 11: Viel Resonanz, keine solvation (von Anionen!)
- 12: kaum Resonanz, keine solvation (von Anionen!)

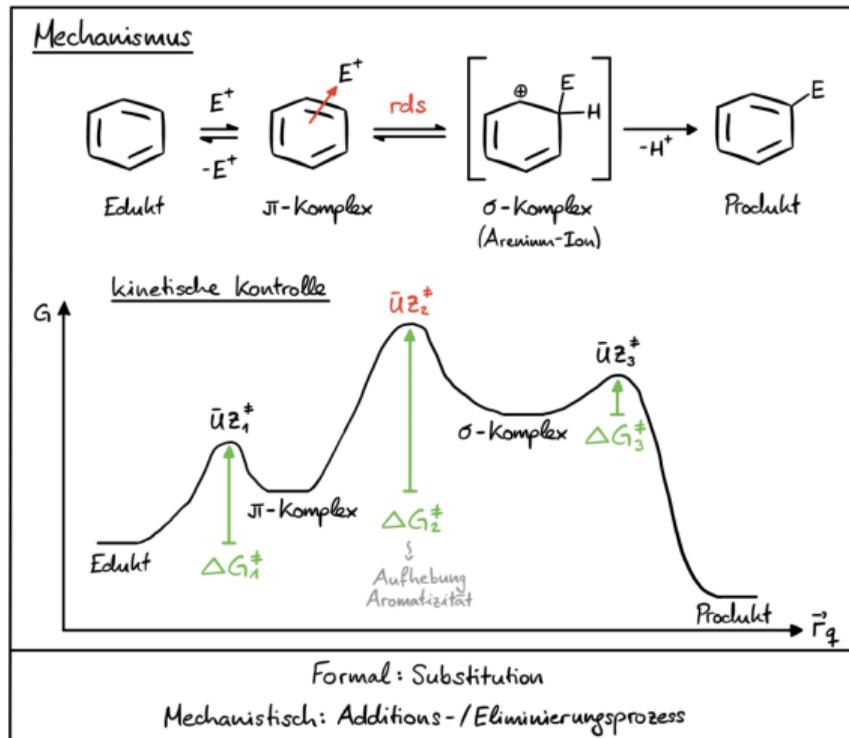
## Aufgabe 5.2



- 11: Intrinsisch stabilisiert

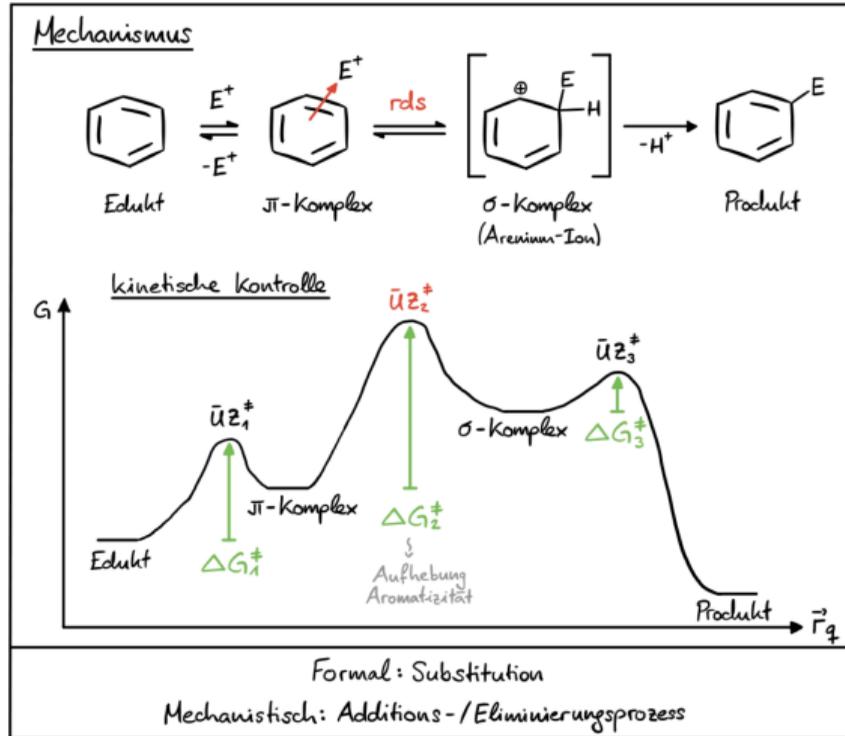
- gut Solvatisierbar, externer Faktor+

# Elektrophile Aromatische Substitution



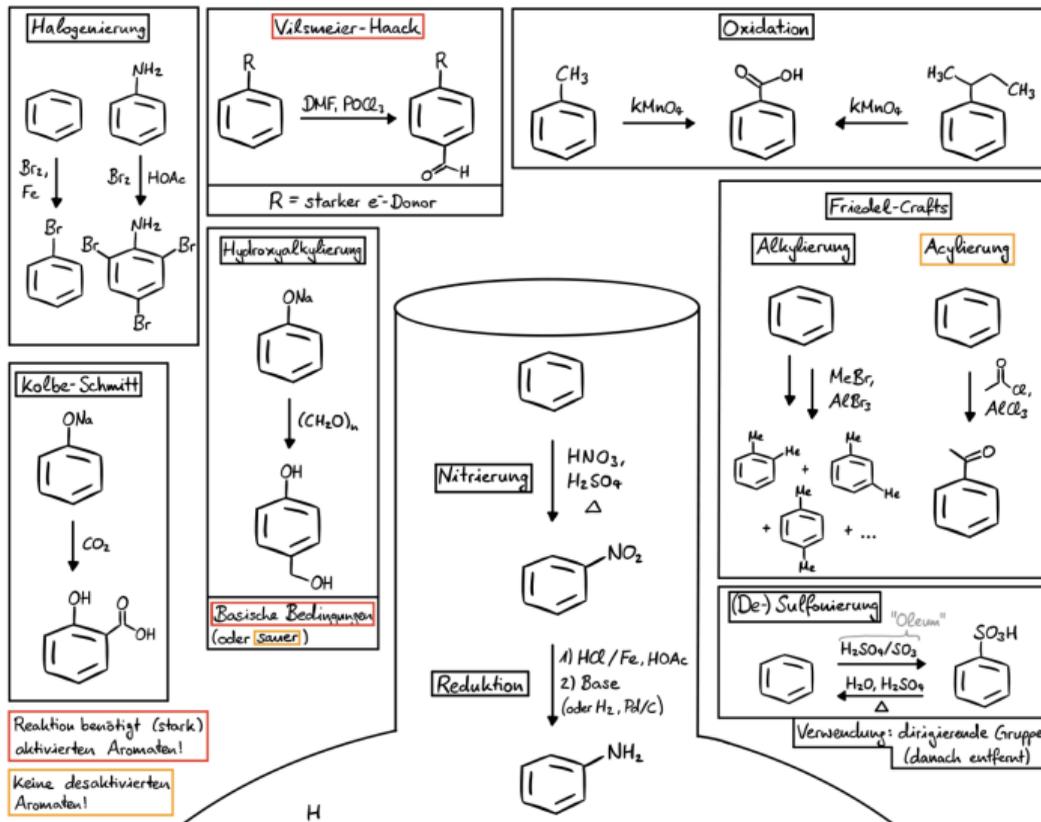
- rds = rate-determining step
- wir formen einen  $\pi$ -Komplex
- danach ein  $\sigma$ -Komplex
- erst dann greift das Elektrophil an

# Elektrophile Aromatische Substitution: Polanyi-Hammond



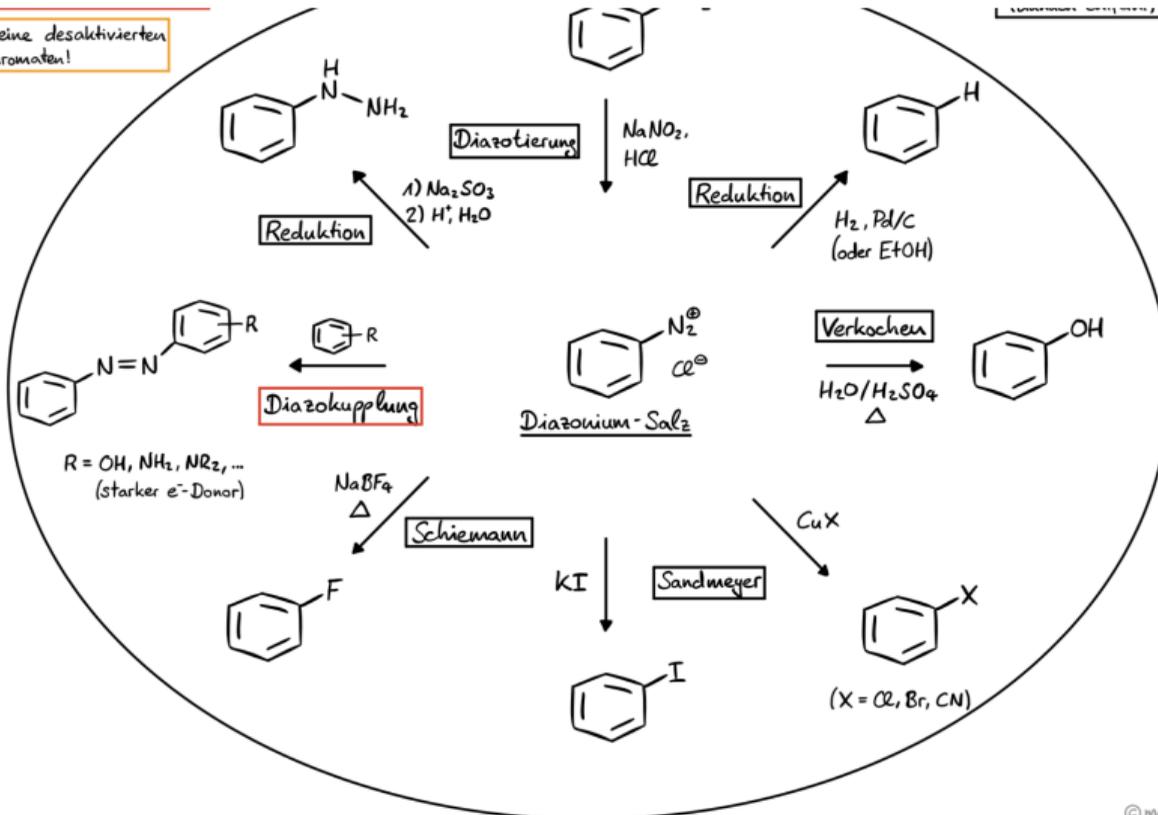
- Polanyi-Hammond Postulat: Sind zwei benachbarte Zst. längs der Rkt.-Koordinate einander energetisch ähnlich, sind sie einander auch strukturell ähnlich.
- Da TS2 der rds ist und dieser ähnlich zum  $\sigma$ -Komplex ist, wird der TS von allem stabilisiert was den  $\sigma$ -Komplex stabilisiert.

# Alle Reaktionen



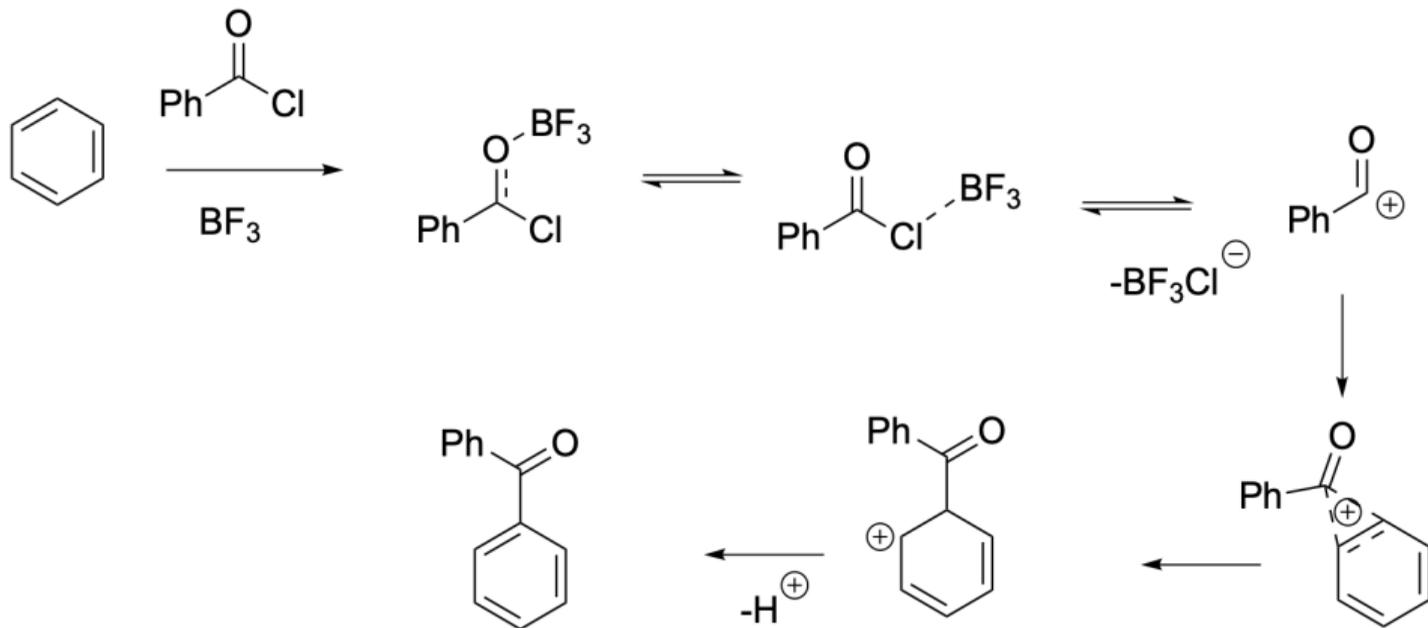
# Alle Reaktionen

Keine desaktivierten Aromaten!



©meiered

# Beispiel: Friedel-Crafts Acylierung



# Elektrophile Aromatische Substitution: was passiert wenn schon ein Substituent da ist ?

## Zweitsubstitution

- **Orientierung** des Zweitsubstituenten (o,m,p)
- Beeinflussung der **Reaktivität**

$\pi$ -Donoren: stark aktivierend,  
o & p-dirigierend

$\sigma$ -Donoren: schwach aktivierend,  
o & p-dirigierend

$\pi$ -Akzeptoren: stark desaktivierend,  
m-dirigierend

$\sigma$ -Akzeptoren: desaktivierend,  
m-dirigierend

Halogene: schwach desaktivierend,  
o & p-dirigierend

\*  $\pi$ -Donoren und starke  $\sigma$ -Akzeptoren



## Drittsubstitution

Regeln:

- 1) Am stärksten aktivierende Gruppe bestimmt Ort.
- 2) W'keit zwischen meta-ständigen Substituenten am geringsten.
- 3) Bei zwei meta-ständigen Gruppen (eine aktivierend, andere desaktivierend) erfolgt Drittsubst. bevorzugt para zur aktivierenden (o,p-dirigierenden) Gruppe.

Nomenklatur:



ortho (o)



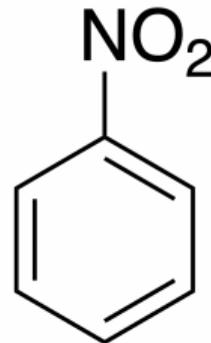
meta (m)



para (p)

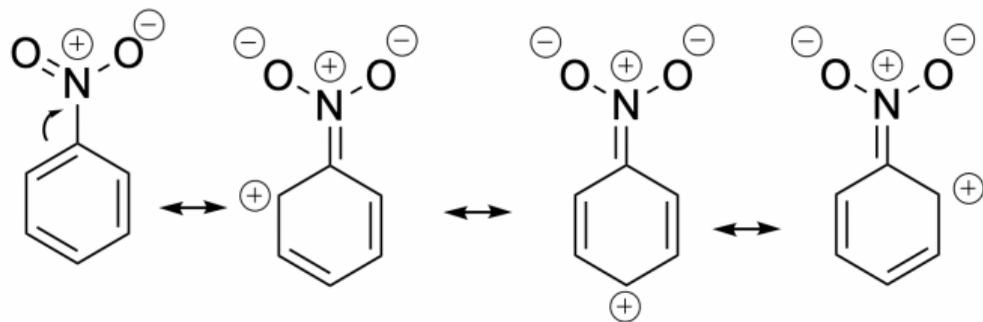
Statistisch bevorzugt:  
ortho & meta  
(je 2x vorhanden)

Sterisch bevorzugt:  
para > meta > ortho



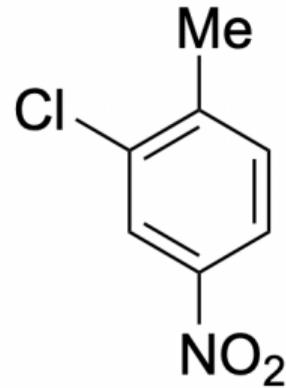
- Dieser dirigiert die Reaktion und sorgt für Regioselektivität
- da aufgrund von Resonanz manche C eine partielle positive oder negative Ladung bekommen

## BSP mit Akzeptor

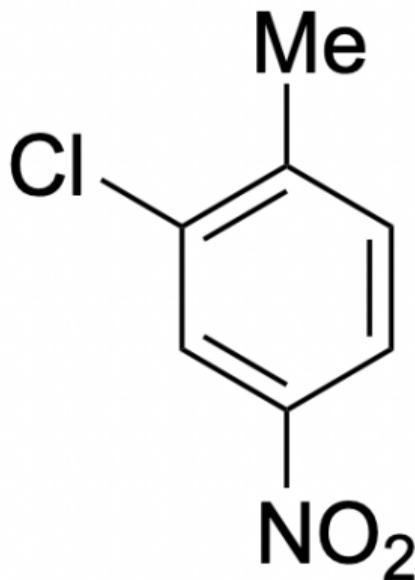


- Es gibt dann nur noch 2 Kohlenstoffe, die keine positive Ladung haben können. An denen kann dann das Elektrophil anreifen.
- Daher sind akzeptoren meta-Dirigierend
- Aus dem selben Grund sind Donoren ortho und para-Dirigierend
- Hier sind pi effekte auch stärker als sigma

Wo wird Substituiert?

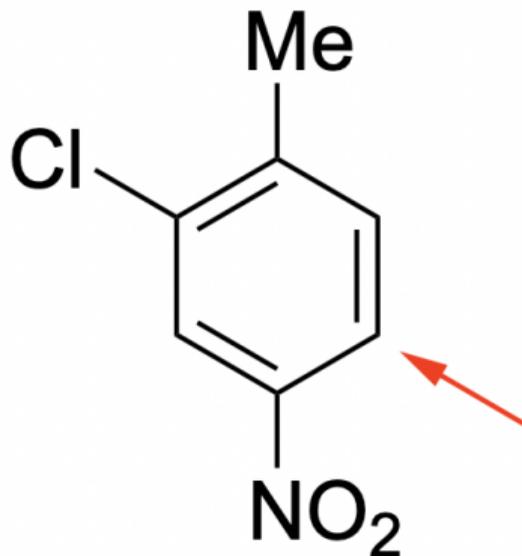


## Wo wird Substituiert?



- Me: sigma-Donor, schwach aktivierend => ortho / para
- Cl: sigma-Akzeptor (sigma überwiegt bei Halogenen), schwach desaktivierend => ortho / para
- NO<sub>2</sub>: stark desaktivierend, Akzeptor => m
- zwischen meta (hier Cl und NO<sub>2</sub>) eher unwahrscheinlich

## Wo wird Substituiert?



- Me: sigma-Donor, schwach aktivierend => ortho / para
- Cl: sigma-Akzeptor (sigma überwiegt bei Halogenen), schwach desaktivierend => ortho / para
- NO<sub>2</sub>: stark desaktivierend, Akzeptor => m
- zwischen meta (hier Cl und NO<sub>2</sub>) eher unwahrscheinlich

Wichtig

**Auch wenn sigma effekte nicht über die Pi  
bindung gehen, sind sigma-Donoren o/p  
dirigierend!**

# Tipps

## Priorität

- **6.2 > 6.1b > 6.3 > 6.1a**

## Tipps

1. a: schaut einfach die Resonanz an. b: achtet auf die Reaktionsbedingungen es muss nicht immer elektrophile aromatische Substitution sein. SOCl<sub>2</sub> mach aus COOH => COCl, was ein sehr gutes Elektrophil ist
2. Kategorisiere nach Akzeptor/Donor und überlege wie sie dirigieren
3. Geht Schritt für Schritt durch. a: wo sind kationen am stabilsten? b: Resonanz

# Mental Health

- Unter diesem Link [↗](#) findet ihr Hilfe, falls es euch nicht gut geht.

**Vielen Dank für eure  
Aufmerksamkeit!**