

## Theorie - Übung 1

Diese Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf *keinen Fall* den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung. Sie dient einzig und allein als Zusatzblatt in der Übungsstunde.

### Was ist OC?

Die Chemie ist eine Naturwissenschaft, welche sich mit dem Aufbau, den Eigenschaften, Zusammensetzung, Struktur und Veränderungen (durch chemische Reaktionen) von Stoffen beschäftigt. Diese Stoffe können Atome, Ionen oder chemische Verbindungen (z.B. Moleküle) sein.

Die organische Chemie beschäftigt sich mit organischen Verbindungen. Organische Verbindungen bestehen aus Kohlenstoffen, Wasserstoffen und Heteroatomen.

Heteroatome sind Atome welche nicht C- oder H- Atome sind (z.B. N, O, P, S, Cl, Br).

### Begriffe und Regeln

**Konstitution:** Wie die Atome in einem Molekül miteinander verknüpft sind.

**Konstitutionsisomere:** Moleküle mit der gleichen Summenformel, aber mit unterschiedlicher Konstitution. Können sich physikalisch und chemisch voneinander unterscheiden.

- physikalisch: Siedepunkt, Brechungsindex, Dichte, etc.
- chemisch: Reaktivität (s. OCII)

**Valenz/Wertigkeit:** Wie viele Einfachbindungen ein Atom mit anderen Atomen eingehen kann bis es den Oktettzustand/eine volle "Valenzschale" erreicht.

**Doppelbindungsequivalente (DBÄ):** Kann man berechnen, wenn die Summenformel bekannt ist. Die DBÄ besagen, wie viele Doppelbindungen (oder auch Ringe) in einem Molekül vorkommen.

$$DB\ddot{A} = \frac{2 + \sum_i^N n_i(w_i - 2)}{2}$$

$i = 1, 2, 3, \dots, N$ : Element, "Typ"

$n_i$ : Anzahl der Atome von einem Element

$w_i$ : Effektive Wertigkeit des Atomtyps  $i$

**Oktettregel:** Auch "acht-Elektronen-Regel". Ein Atom ist bestrebt die Edelgaskonfiguration zu erreichen = sie wollen von 8 Elektronen umgeben sein.

Dies tun die Atome indem sie Bindungen eingehen, die Bindungselektronen werden "geteilt" (kovalente Bindung). Gilt hauptsächlich für die Hauptgruppenelemente der ersten beiden Perioden.

**Lewis Formel:** Alle Bindungselektronen und einsamen Elektronenpaare werden als Strich dargestellt (manchmal werden die einsamen  $e^-$  Paare auch als zwei Punkte gezeichnet).

**Formalladung** = Rumpfladung -  $e^-$  paare -  $\frac{1}{2}$ (Bindungs  $e^-$ )  
 = (Anz.  $e^-$  im neutralen Zustand) - (Anz.  $e^-$  in einsamen Elektronenpaaren)  
 -  $\frac{1}{2}$ (Anz. Elektronen in Bindungselektronenpaare)

Es gilt: die Summe aller Formalladungen ergibt die Gesamtladung des Moleküls

**VSEPR Modell:** Damit kann man die räumliche Anordnung der Bindungen um ein Atom (in Abbildung 1 ist das Atom **A**) bestimmen.

Das Modell beruht darauf, dass die Valenzelektronen eines Atoms miteinander wechselwirken, sie stoßen sich nämlich gegenseitig ab.

Die Bindungselektronenpaare und die einsamen Elektronenpaare ordnen sich so an, dass die gegenseitige elektrostatische Abstossung minimal ist => Das ist energetisch am optimalsten

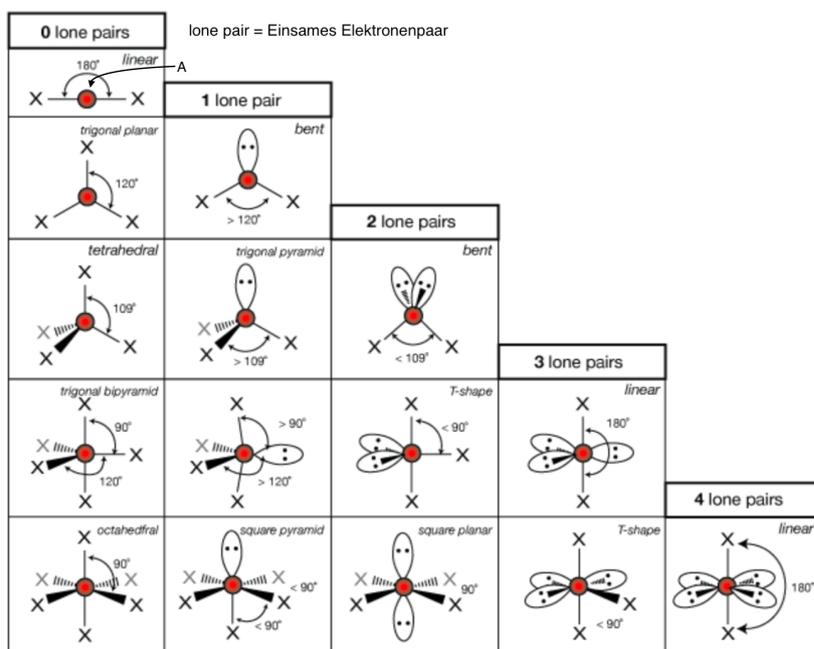


Figure 1: VSEPR Modell für unterschiedliche verbindungen. Die Geometrie bezieht sich jeweils auf die Anordnungen von X um **A**.

Es gilt:

- Die Abstossungskraft ist für einsame Elektronenpaare anders als für Bindungselektronenpaare, da die einsamen Elektronenpaare näher beim Kern sind => Brauchen mehr Platz
- Die Abstossung zwischen zwei einsamen Elektronenpaaren ist stärker als die Abstossung zwischen einem einsamen Elektronenpaar und einem Bindungselektronenpaar
- Die Abstossung zwischen einem einsamen Elektronenpaar und einem Bindungselektronenpaar ist stärker als diese zwischen zwei Bindungselektronenpaaren
- Eine Doppelbindung wirkt stärker abstossend als eine Einfachbindung
- Je stärker die Abstossungskraft, desto grösser ist der Winkel

**Elektronegativität (EN):** Das Vermögen eines Atoms, Elektronen zu sich zu ziehen  
=> Je höher die EN, desto stärker werden die Bindungselektronen zum Atom gezogen

**Dipol:** Ein Dipol ist eine physikalische Anordnung zweier zueinander entgegengesetzter Ladungen, also wenn in einem Molekül zwei(=di) Pole vorhanden sind.

Sind zwei Atome unterschiedlicher EN (siehe Abbildung 2) gebunden, so ergibt sich ein Dipolmoment.

Es gilt:

- Je grösser die Differenz der EN der gebundenen Atome, desto grösser das Dipolmoment
- Das Dipolmoment zeigt vom der positiven Partialladung zur negativen Partialladung

In einem Molekül (wo es ja oft mehr als zwei Atome gibt) nennt man das einen "Gesamtdipolmoment". Dieses Dipolmoment ergibt sich aus der Summe der einzelnen Dipole.

Da diese einzelnen Dipole Vektoren sind, muss man sie auch wie Vektoren addieren (Für Vektoraddition siehe Mathe Vorlesung, Kanti, Abi Unterlagen oder auch <https://www.edumedia-sciences.com/de/media/176-vektorsumme>)

1. Periode	H 2.1						
2. Periode	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
3. Periode	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
4. Periode	K 0.8	Ca 1.0					Br 2.8
5. Periode							I 2.5

Figure 2: Elektronegativität (nach Pauling).

Quelle: Prof. Dr. Carlo Thilgen, Skript zur Vorlesung 529-1011-00 Organische Chemie I, s.33

Tipp zu Aufgabe 1.6, 1) Welche chlorierten cyclopropane besitzen keinen Dipolmoment?:

[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/2/vlu/alkane/cycloalkane\\_struktur.vlu/Page/vsc/de/ch/2/oc/stoffklassen/systematik\\_struktur/cyclische\\_verbindungen/carbocyclisch/cycloalkane/cyclopropan\\_struktur.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/2/vlu/alkane/cycloalkane_struktur.vlu/Page/vsc/de/ch/2/oc/stoffklassen/systematik_struktur/cyclische_verbindungen/carbocyclisch/cycloalkane/cyclopropan_struktur.vscml.html)

oder <https://www.turbosquid.com/de/3d-models/c3h6-3d-obj/1019884>

=> evt. hilft es die 3D struktur zu betrachten (klicke bei erstem Link auf das linke Bild "3D Modell" um es mit der Maus zu drehen)

## Theorie - Übung 2

Diese Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf *keinen Fall* den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung. Sie dient einzig und allein als Zusatzblatt in der Übungsstunde.

## Hybridisierung

Das Wort *Hybridisierung* bezeichnet grundsätzlich eine Mischform von zwei vorher getrennten Systemen.

Hier: Orbitale werden kombiniert.

In der Chemie: Modell welches die Bindungen in organischen Molekülen beschreibt

- Jedes Atom besitzt Atomorbitale
- Ein Orbital ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons -> dort wo das Elektron höchstwahrscheinlich zu finden ist
- Für jede 'Schale' sieht das Orbital anders aus, die Form ist im Rahmen dieser VL jedoch unabhängig vom Atomtyp
- Relevante Orbitale von Kohlenstoff:
  - 1 x s-Orbital
  - 3 x p-Orbital
- Diese Orbitale können je nach Bindungsverhältnissen **Hybridisieren**

**sp-Hybridisierung:** 1 x p-Orbital + 1 x s-Orbital = 2 x sp-Orbital

**sp<sup>2</sup>-Hybridisierung:** 2 x p-Orbital + 1 x s-Orbital = 3 x sp<sup>2</sup>-Orbital

**sp<sup>3</sup>-Hybridisierung:** 3 x p-Orbital + 1 x s-Orbital = 4 x sp<sup>3</sup>-Orbital

Die Anzahl an p-Orbitalen, welche nicht für die Hybridisierung verwendet wird, bleibt als p-Orbitale bestehen

## Nomenklatur

Man unterscheidet zwischen Trivialname und Systematischem Name. Der Trivialname muss man 1:1 lernen, der Systematische Name wird anhand der IUPAC Regeln aufgestellt.  
z.B.: tert-Butanol = Trivialname, 2-Methylpropan-2-ol = Systematischer Name.

Der systematische Name wird mithilfe Regeln (von IUPAC definiert) für jede Verbindung ermittelt und ist wie folgt aufgebaut:



Figure 1: Allgemeiner Aufbau des Systematischen Namens. Die Vorsilben werden in alphabetischer Reihenfolge aufgelistet. Es müssen nicht immer Endungen und Vorsilben vorhanden sein  
Quelle: *Zusammenfassung Nomenklatur*, Alexander Käslin, Marco Etter, ETH, AC/OCI HS2015

## Grundsätzliches Vorgehen beim Benennen von Molekülen

1. Endung bestimmen
2. Hauptkette/ Grundkörper
3. Hauptkette nummerieren  
So dass niedrigster Lokantensatz erhalten wird  
z.B.: [2,3,6,7] ist niedriger Lokantensatz als [2,4,5,7]
4. Namen der Substituenten (=Vorsilben) bestimmen
5. Alphabetisch ordnen

## Gesättigte Kohlenwasserstoffe (KW) $C_nH_{2n+2}$

- Endung -an
- Hauptkette:
  - I) meiste C-Atome
  - II) meiste Seitenketten
  - III) kleinster Lokantensatz
  - IV) meiste früher genannte Präfix-Substituenten

## Unverzweigte Alkane

- Werden auch n-Alkane genannt (z.B. n-Hexan)

1	$CH_4$	Methan	6	$H_3C-(CH_2)_4-CH_3$	Hexan
2	$H_3C-CH_3$	Ethan	7	$H_3C-(CH_2)_5-CH_3$	Heptan
3	$H_3C-CH_2-CH_3$	Propan	8	$H_3C-(CH_2)_6-CH_3$	Octan
4	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$	Butan	9	$H_3C-(CH_2)_7-CH_3$	Nonan
5	$H_3C-(CH_2)_3-CH_3$	Pentan	10	$H_3C-(CH_2)_8-CH_3$	Decan
			11	$H_3C-(CH_2)_9-CH_3$	Undecan
			12	$H_3C-(CH_2)_{10}-CH_3$	Dodecan

für  $n > 10$  (Ausnahmen: Undecan ( $n-C_{11}H_{24}$ ), Icosan ( $n-C_{20}H_{42}$ ) und Henicosan ( $n-C_{21}H_{44}$ ))

Einer		Zehner	
1	hen-	10	Decan
2	do-	20	Cosan
3	tri-	30	Triacontan
4	tetra-	40	Tetracontan
5	penta-	50	Pentacontan
6	hexa-	60	Hexacontan
7	hepta-	70	Heptacontan
8	octa-	80	Octacontan
9	nona-	90	Nonacontan
		100	Hectan

## Verzweigte Alkane

- Systematischer Name wird Anhand Abbildung 1 erstellt
- Die Vorsilben (Abb. 1) sind die Seitenketten
- Seitenketten benennen:
  - Bei mehreren unverzweigten Seitenketten der gleichen Art werden die multiplikativen Präfixe di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, usw. verwendet.
  - Diese Präfixe werden in der alphabetischen Reihenfolge nicht berücksichtigt.
- Verzweigte und substituierte Seitenketten:
  - Name wird gleich ermittelt wie für die Hauptkette
  - Nummerierung: C Atom welches an die Hauptkette gebunden ist, erhält den Lokanten 1
  - Werden in Klammern geschrieben

- Für einige Seitenketten werden die Trivialnamen beibehalten (Siehe Skript Seite 47 und 48). Diese müsst Ihr auswendig können

## Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (KW)

- Lokant direkt vor den jeweiligen Suffixen (Endungen) im Namen (z.B. Pent-3-en-1-in)
- Hauptkette
  - I) Meisten C-Atome
  - II) Meisten Mehrfachbindungen
  - III) Meisten Doppelbindungen
  - IV) Kleinsten Lokanten für alle Mehrfachbindungen
  - V) Kleinsten Lokanten für DB
  - VI) Meisten Seitenketten
  - VII) Kleinsten Lokanten für Präfixsubstituenten
  - VIII) Meisten früher genannten Präfixsubstituenten

### Alkene

- Besitzen Einfachbindungen und mindestens eine C=C Doppelbindung
- Endung: -en
- Bei mehreren DB wird -dien, -trien, -tetraen, etc. verwendet bzw wenn vorher ein Konsonant steht -adien, -atrien, -atetraen (wobei das -a zur Hauptkette gehört: Hexa-1,4-dien)
- Nummerierung der Hauptkette so, dass Lokantensatz für **Doppelbindung** am kleinsten ist

### Alkine

- Besitzen Einfachbindungen und mindestens eine C≡C Dreifachbindung
- Endung: -in
- Bei mehreren Dreifachbindungen -diin, -triin, -tetrain ... bzw. -adiin, -atriin, -atetrain ..
- Nummerierung sodass der Lokantensatz für die **Dreifachbindungen** am kleinsten ist

### Alkenine

- Kohlenwasserstoffe mit Doppel- und Dreifachbindungen
- Endung:
 

Anz. Doppelbindung	Anz. Dreifachbindung	Endung
1	1	-enin
2	1	-adienin
1	2	-endiin
2	2	-adiendiin
- Nummerierung so dass für Mehrfachbindungen der niedrigste Lokantensatz entsteht
  - Falls bei umkehrung der Nummerierungsrichtung zweimal der gleiche Lokantensatz gilt wird so nummeriert, dass die erste Doppelbindung den niedrigeren Lokanten erhält

## Cyclische Kohlenwasserstoffe

Besitzen mindestens einen Ring

### Unsubstituiert

- Präfix: "Cyclo"
- Stamm: Gemäss unverzweigten (unsubstituierten) Alkanen
- z.B. Cyclohexan

### Substituiert

- Stammhydrid/Stamm/Hauptkette ist der Ring (Cycloalkan)  
=> einzige Ausnahme: wenn die Kette im Molekül mehr Substituenten als der Ring trägt
- Seitenketten werden wie gewöhnlich benannt

## Theorie - Übung 3

Diese Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf *keinen Fall* den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung. Sie dient einzig und allein als Zusatzblatt in der Übungsstunde.

### Nomenklatur mit Funktionellen Gruppen (Substitutiv)

Systematischer Name:

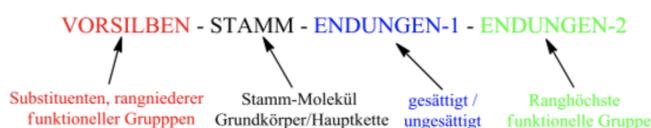


Figure 1: Allgemeiner Aufbau des Systematischen Namens. In grün ist der Suffix der Ranghöchsten FG, die anderen FG werden als Präfixe in den VORSILBEN aufgeführt.

Quelle: *Zusammenfassung Nomenklatur*, Alexander Käslin, Marco Etter, ETH, AC/OCI HS2015

**Funktionelle Gruppe (FG):** Die Atomgruppe einer Verbindung, welche das Reaktivitätsverhalten des Moleküls beeinflusst.

FG  $\neq$  Stoffklasse: Ein Molekül kann mehrere FG haben, gehört jedoch nur einer Stoffklasse an.

Es gilt:

- Die hochrängigste FG im Molekül wird als Suffix (**ENDUNGEN-2**) aufgeführt und ist die Hauptgruppe
- Es gibt nur EINE Hauptgruppe im Molekül (=hochrängigste FG)
- Die Hauptgruppe bestimmt die Verbindungsklasse
- Sind mehrere vorhanden dann werden die rangniedrigeren als Präfixe (**VORSILBEN**) aufgeführt

**Vorgehen beim Benennen:**

1. Ranghöchste funktionelle Gruppe bestimmen
2. Hauptkette bestimmen mit folgenden Regeln:
  - I) grösstmögliche Anzahl der ranghöchsten, als Suffix auftretende funktionelle Gruppe
  - II) **Ring:** (falls keine FG vorhanden ist)
    - a) Ring oder Ringsystem ist die Hauptkette
    - b) Heterocyclus
    - c) Besteht aus möglichst vielen Ringen
    - d) Enthält die grösstmögliche Anzahl an Gerüstatomen (grösster Ring)

III **Kette:**

- a) Höchste Anzahl C-Atomen

- III) grösstmögliche Anzahl an Mehrfachbindungen
  - IV) grösstmögliche Anzahl an Doppelbindungen
  - V) kleinste Lokanten für die FG im Suffix
  - VI) kleinste Lokanten für Mehrfachbindungen
  - VII) kleinste Lokanten für Doppelbindungen
  - VIII) grösstmögliche Anzahl an Präfixsubstituenten
  - IX) kleinsten Lokanten für alle Präfixsubstituenten
  - X) grösstmögliche Anzahl an alphabetisch früher genannten Präfixsubstituenten
3. Präfixe bestimmen (von FG und anderen Substituenten)
  4. Hauptkette Nummerieren -> Ranghöchste FG bekommt den niedrigsten Lokanten
  5. **ENDUNGEN-1** bestimmen (s. letzte Woche)
  6. **ENDUNGEN-2** bestimmen mit Tabelle

## Rangfolge und Benennung von FG

Funktionelle Klasse	Charakt. Gruppe	Präfix-Bezeichnung	Suffix-Bezeichnung
Carbonsäuren	-[C]OOH *) -COOH	Carboxy-	-säure -carbonsäure
Sulfonsäuren	-SO <sub>3</sub> H	Sulfo-	-sulfonsäure
Carbonsäureester	-[C]OOR -COOR	Hydrocarboxy- + Oxo- **) <R>oxycarbonyl-	<R><Stamm>oat <R><Stamm>carboxylat
Carbonsäureamide	-[C]ONH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>	Amino- + Oxo- **) Aminocarbonyl- <i>oder</i> Carbamoyl-	-(säure)amid -carbamid <i>oder</i> -carboxamid <i>oder</i> -carbonsäureamid
Nitrile	-[C]N -CN	Cyan-	-nitril -carbonitril
Aldehyde	-[CH]=O -CHO	Oxo- Formyl-	-al -carbaldehyd
Ketone	>[C]=O	Oxo-	-on
Alkohole	-OH	Hydroxy-	-ol
Thiole	-SH	Sulfanyl- <i>oder</i> Mercapto- (veraltet)	-thiol
Amine	-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	Amino- <Hydrocarb>ylamino- Di<Hydrocarb>ylamino-	-amin
Imine	>[C]=NH, >[C]=NR	Imino-, <Hydrocarb>ylimino-	-imin
Ether	-OR	<Hydrocarb>oxy-	
Sulfide	-SR	<Hydrocarb>ylsulfanyl-	
Peroxide	-O-OR -O-OH	<Hydrocarb>ylperoxy- Hydroperoxy-	-peroxol

Figure 2: Hierarchische Tabelle der funktionellen Gruppen und Stoffklassen, wobei von oben nach unten die Priorität abnimmt. Tabelle aus dem Skript Organische Chemie I, Prof. Dr. Carlo Thilgen, s.59

Je nachdem ob ein C-Atom der FG zu der Hauptkette gehört oder nicht, wird ein unterschiedlicher Präfix oder Suffix für die Funktionelle gruppe verwendet. [C] in der Tabelle 2 bedeutet, dass das C zur Hauptkette gehört.

- Wenn immer möglich zählt das C Atom der FG zur Hauptstruktur, da es diese verlängert

- Wenn mehrere ranghöchste Funktionelle Gruppen im Molekül vorhanden sind dann gelten die selben multiplikativen präfixe wie gewöhnlich (di-, tri-, tetra-, etc..)
- Falls das C der FG nicht bei allen Hauptgruppen zur Hauptstruktur gehört, wird es nicht dazugezählt - bei keiner der ranghöchsten FG!

Es gibt auch reine Präfix Gruppen, d.h. sie werden im systematischen Namen nur als Vorsilbe aufgeführt und niemals als Endung. Diese reinen Präfix Gruppen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Table 1: Reine Präfixgruppen. Mehr dazu im Skript s.60. In "Hydrocarb" wird der Name von dem Resten R eingesetzt. Also z.B. **Ethylsulfanyl-** bei  $-S-CH_2CH_3$

Funktionelle Gruppe	Präfix
-F, -Cl, -Br, -I	Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-
-NO <sub>2</sub>	Nitro-
-OR	"Hydrocarb"oxy-
-SR	"Hydrocarb"ylsulfanyl-
=N <sub>2</sub>	Diazo-

## Radikofunktionelle Nomenklatur

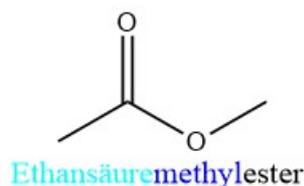
Für Verbindungen mit gewissen funktionellen Gruppen (Siehe Tabelle in Abbildung 3) wird der funktionelle Klassenname als Suffix verwendet (und nicht der Suffix aus der Tabelle 2).

Charakteristische Gruppe	Funktioneller Klassenname
Säurederivate R-CO-X, R-SO <sub>2</sub> -X mit X = Halogen	[Säure]halogenid: -fluorid, -chlorid, -bromid, -iodid
Ester R-COOR', R-SO <sub>2</sub> OR'	-ester
-CN	-cyanid
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	-keton; dann S-Analoga: -thioketon <sup>17</sup>
-OH	-alkohol; dann S-Analoga: -thiol
-O- / -O-O-	-ether oder -oxid / -peroxid
-S-	-sulfan oder -sulfid (früher: -thioether <sup>17</sup> )
-F, -Cl, -Br, -I	-fluorid, -chlorid, -bromid, -iodid
$\begin{array}{c} / \\ -\text{N} \\ \backslash \end{array}$	-amin

Figure 3: Funktioneller Klassenname welcher als Suffix verwendet wird bei der Radikofunktionellen Nomenklatur.

Aus *Organische Chemie I*, Prof. Dr. Carlo Thilgen, s.65

In dieser VL verwenden wir für Ester immer die Radikofunktionelle Nomenklatur: <Säure><Alkohol><Ester>



## Theorie - Übung 4

Diese Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf *keinen Fall* den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung. Sie dient einzig und allein als Zusatzblatt in der Übungsstunde.

### 1 Pfeilsymbolik in der Chemie

**Reaktionspfeil:**  $\longrightarrow$

Bedeutung: Zeigt die Reaktion von Edukt zu Produkt an.

**Hin- und Rückreaktionspfeile:**  $\rightleftharpoons$

Bedeutung: Zeigt eine Gleichgewichtsreaktion an. d.h. es gibt eine Hin- und Rückreaktion die beide ablaufen. Unterschiedliche Länge der Pfeile deutet qualitativ die Lage des Gleichgewichts an.

**Mesomeriepfeil:**  $\longleftrightarrow$

Bedeutung: Die Struktur links und rechts vom Pfeil sind Mesomere/Grenzstrukturen/Resonanzstrukturen. D.h. sie unterscheiden sich durch die Verschiebung eines  $e^-$  Paares. Dieser Pfeil darf NICHT mit einem Gleichgewichtspfeil verwechselt werden.

**Elektronenübertragungspfeile:** 

Bedeutung:

**Ganzer Pfeilkopf:** Deutet die Verschiebung eines  $e^-$  Paares (insgesamt zwei  $e^-$ ) an.

**Halber Pfeilkopf:** Deutet die Verschiebung eines  $e^-$  an (wichtig bei z.B. Radikalen).

### 2 Resonanzstrukturen A $\longleftrightarrow$ B

- A und B sind Mesomere/Grenzstrukturen/Resonanzstrukturen
- Kommen zum Einsatz wenn eine einzige Lewis Struktur die Elektronenstruktur nicht vollständig beschreiben kann.  
=> Dann können  $e^-$  im Molekül verschoben werden und heißen dann *delokalisierte Elektronen*
- Nicht alle Moleküle besitzen delokalisierte  $e^-$ .
- Die physikalisch reale Struktur (es gibt nur **eine**) ist dann ein Mischform aller möglichen Resonanzstrukturen
- Je mehr Resonanzstrukturen für ein Molekül gezeichnet werden können, desto stabiler ist es.
- Resonanz: Ein Molekül mit delokalisierten  $e^-$  ist stabiler, als das gleiche hypothetische Molekül ohne delokalisierte  $e^-$ .  
Der Unterschied dieser "Stabilität" wird Resonanzenergie genannt.

## 2.1 Beurteilung der Güte von Grenzstrukturen

Nicht alle Grenzstrukturen eines Moleküls sind gleich stabil. Für die "Güte" einer einzelnen Grenzstruktur (GS) gilt:

- Je mehr Bindungen, desto besser die GS
- Je mehr Kerne mit Oktettkonfiguration, desto besser die GS
- Je weniger Ladungstrennung (Formalladungen), desto besser die GS
- Negative Ladungen sind besser an elektronegativen Atomen  
Positive Ladungen sind besser an weniger elektronegativen Atomen  
z.B. Positive Ladung lieber auf C oder N als auf O, Negative Ladung lieber auf O als auf C oder N
- Je grösser die Ladungstrennung (weiter weg die Ladungen), desto besser die GS

=> Das gesamte Molekül (Mischform aller GS) ist der "besten" Grenzstruktur am nächsten und der "schlechtesten" am wenigsten nah.

Kurz zusammengefasst ergeben sich also folgende Regeln. Diese müsst ihr bei der Bewertung der "Güte" hierarchisch anwenden (1. ist besser als 2., 2. besser als 3. etc.):

1. Je mehr Bindungen d.h. je mehr Oktett-Zentren (=je weniger Sextett-Zentren) desto energieärmer
2. Je weniger Ladungstrennungen desto energieärmer
3. Je weniger positive Ladungen auf elektronegativen Atomen und je weniger negative Ladungen auf elektropositiven Atomen desto energieärmer

## 2.2 Regeln beim Zeichnen

Folgende "Regeln" müssen eingehalten werden, wenn ihr Grenzstrukturen zeichnet.

- Es dürfen keine Einfachbindungen gebrochen werden
- Es dürfen keine Atomkerne verschoben werden
- Alle Grenzstrukturen haben das gleiche Kerngerüst (= Mesomere sind Konstitutionsisomere)
- Alle Grenzstrukturen haben die gleiche Gesamtladung
- Oktettregel muss für alle Atome von Elementen der 2. Periode eingehalten werden (Sextette sind erlaubt)
- Richtige Pfeile verwenden (siehe Kapitel 1 weiter oben)

## 2.3 Konjugation

Ein konjugiertes System ist ein System von Zentren (Atomkernen), über welches die Elektronen delokalisiert sind. Das heisst, dass jedes dieser Zentren ein p-Orbital besitzt in welchem sich delokalisierte Elektronen aufhalten können

=> Diese p-Orbitale sind parallel zueinander (können miteinander "überlappen").

Es gilt:

- Zwei Zentren welche über ein  $sp^3$  Zentrum (gesättigtes Zentrum) getrennt sind, werden als Isoliert bezeichnet. Über das  $sp^3$  Zentrum können keine Elektronen delokalisiert werden (kein p-Orbital)

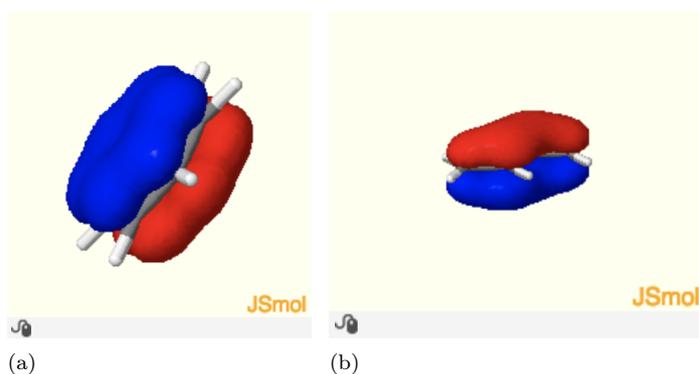


Figure 1: Siehe 3D Animationen als Veranschaulichung der parallelen p-Orbitale auf der Quellen-Website

Quellen:

(a): [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/2/vlu/chemische\\_bindung/aromatizitaet.vlu/Page/vsc/de/ch/2/oc/physikalische\\_grundlagen/chemische\\_bindung/resonanz/aromaten/aromeinf.vscml/Supplement/1.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/2/vlu/chemische_bindung/aromatizitaet.vlu/Page/vsc/de/ch/2/oc/physikalische_grundlagen/chemische_bindung/resonanz/aromaten/aromeinf.vscml/Supplement/1.html)

(b): [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/2/vlu/chemische\\_bindung/konj\\_dobi.vlu/Page/vsc/de/ch/2/oc/physikalische\\_grundlagen/chemische\\_bindung/resonanz/konju\\_doppelbdg/konjugiert\\_mo.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/2/vlu/chemische_bindung/konj_dobi.vlu/Page/vsc/de/ch/2/oc/physikalische_grundlagen/chemische_bindung/resonanz/konju_doppelbdg/konjugiert_mo.vscml.html)

## 2.4 Reaktivität

Durch GS kann man die reaktiven Zentren in Molekülen abschätzen:

- Nukleophil: Elektronenüberschuss (z.B. Negativ geladenes Atom in GS)
- Elektrophil: Elektronenlücke/Elektronenmangel (z.B. Positiv geladenes Atom in GS)

## Theorie - Übung 5

Diese Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf *keinen Fall* den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung. Sie dient einzig und allein als Zusatzblatt in der Übungsstunde.

### Aromaten

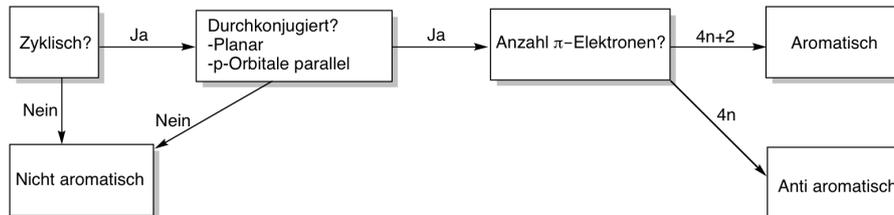
**Hückel Regel:** Aromatische Zyklen sind besonders stabil im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen.

Moleküle müssen bestimmte Regeln einhalten, damit sie als aromatisch gelten. Im folgenden werden diese Regeln aufgeführt. Ein Molekül kann als nicht aromatisch, aromatisch oder anti-aromatisch klassifiziert werden.

Kriterien für einen Aromaten nach Hückel:

- Zyklisch
- Planar (durchkonjugiert), damit p-Orbitale parallel sind
- $4n + 2$   $\pi$ -Elektronen, wobei  $n = 0,1,2,3,4,\dots$   
Also  $4n + 2 = 2, 6, 10, 14, 18, \dots$

Flowchart um zu bestimmen ob das Molekül nicht-aromatisch, aromatisch oder anti-aromatisch ist:



Tipp: Um die Anzahl  $\pi$ -Elektronen zu bestimmen müsst Ihr einfach die einsamen Elektronenpaare welche sich im "konjugierten System" aufhalten (das sind die welche Ihr beim Resonanzstrukturen zeichnen verschieben könnt) zählen. Wenn die Anzahl dieser Elektornen 2,6,10,14,18,... ist und wenn die anderen vorherigen Regeln eingehalten sind, dann handelt es sich um ein aromatisches Molekül.

- Tipp: zeichnet die Resonanzstruktur mit den meisten möglichen Elektronen im Ring, diese Anzahl Elektronen ist dann die gesuchte Anzahl  
*ODER* ihr zählt wie viele Elektronen ihr dafür verschoben habt
- Reminder: Ein Strich in der Lewis Formel entspricht zwei Elektronen. Ein Punkt entspricht einem Elektron.

## Orbitalmodell

- Modell, welches die (elektronische) Struktur von Atomen und Molekülen beschreibt.
- Ein Elektron kann als Teilchen oder als Welle beschrieben werden => Welle-Teilchen Dualismus
- Ein Orbital ist die Wellenfunktion eines Elektrons (wenn das Elektron also als Welle betrachtet wird)
- Was als Orbital dargestellt wird, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von einem Elektron. Also der Ort an dem das Elektron höchstwahrscheinlich zu finden ist (es wird ja nicht mehr als "Punkt" betrachtet sondern als Welle).
- Orbitale werden immer zusammen mit ihrer *Energie* betrachtet
- Für die ersten beiden Perioden im Periodensystem sind nur s und p Orbitale relevant.
- Eine Bindung ist die Überlappung zweier Atom-Orbitale (AO's) wobei beide Orbitale einfach besetzt sind oder eines leer und das andere doppelt besetzt.  
Es ergeben sich zwei Molekül-Orbitale (MO's) nämlich ein bindendes und ein antibindendes Orbital.
- Es können  $\sigma$  oder  $\pi$  Bindungen entstehen.
- **Es gehen keine Orbitale "verloren"!** D.h. es entstehen immer so viele Molekülorbitale wie es Atomorbitale gibt welche miteinander überlappen.

## Hückel Molekül Orbitalmodell (HMO)

- Zur qualitativen Energie-Abschätzung von  $\pi$ -Molekül Orbitalen
- Das  $\pi$ -System wird unabhängig vom  $\sigma$ -System betrachtet
- Ein  $\pi$ -System besteht aus parallelen p-Orbitalen, welche miteinander wechselwirken (seitlich überlappen)
- Es ergeben sich so viele Molekülorbitale, wie es p-Orbitale (AO's) gibt
- Siehe Übungsstunde

## Frost Musulin Diagramme

Grafisches Verfahren um die Energieniveau-Schemas konjugierter  $\pi$ -Systeme zu ermitteln. Mit diesen Schemas können wir die *Energien* der  $\pi$ -Elektronen im aromatischen System besser verstehen und somit etwas über die Energie des gesamten Systems sagen.

- Graphische Methode zur Konstruktion von HMO-Energien von linearen und cyclischen  $\pi$ -Systemen
- $\alpha$ : Energienullpunkt auf der Energie Achse  
Der Wert von  $\alpha$  ist jedoch nicht gleich Null, sondern entspricht der Energie eines  $p_z$ -Orbitals eines isolierten C-Atoms
- $\beta$ : Resonanzintegral,  $<0$  (negativ)  
Stabilisierende Absenkung

Anleitung zum Diagramm erstellen:

### Cyclische Systeme mit $M$ -Zentren

- Kreis Zeichnen, Radius  $r = 2|\beta|$
- $M$ -Eckiges Polygon (Seiten gleich lang) einzeichnen in den Kreis, eine Ecke zeigt senkrecht nach unten
- Energieachse Zeichnen (y-Achse),  $\alpha$  liegt dort wo der Mittelpunkt des Kreises ist
- In jede Ecke ein Orbital zeichnen, das ist auch die Energiehöhe vom Orbital
- Energien berechnen mit  $E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{360(k-1)}{M}\right)$   
 $k = 1, 2, \dots, M$  (=Nummer des Zentrums)
- Orbitale mit gleicher Energie sind entartet
- Orbitale separat aufzeichnen ohne Kreis etc. und mit Elektronen auffüllen (Siehe Übungsstunde)

Tipp: Ihr müsst  $\alpha$  und  $\beta$  nicht als Zahlenwerte kennen und könnt sie in der Lösung einfach so stehen lassen.

### Lineare Systeme mit $M$ -Zentren

Aus  $M$  AO's werden  $M$  MO's

- Kreis Zeichnen, Radius  $r = 2|\beta|$
- $(2M+2)$ -Eckiges Polygon einzeichnen in Kreis, eine Ecke zeigt senkrecht nach unten
- Energieachse Zeichnen (y-Achse),  $\alpha$  liegt dort wo der Mittelpunkt des Kreises ist
- $M$  MO's einzeichnen nur auf einer Seite des Kreises (Ecken unten und oben sowie die andere Seite werden weggelassen)
- Energien berechnen mit  $E_k = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{180k}{M+1}\right)$   
 $k = 1, 2, \dots, M$
- Orbitale separat aufzeichnen ohne Kreis etc. und mit Elektronen auffüllen (Siehe Übungsstunde)

## Theorie - Übung 6

Diese Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf *keinen Fall* den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung. Sie dient einzig und allein als Zusatzblatt in der Übungsstunde.

### Symmetrie

#### Symmetrieeoperationen

Sind Bewegungen von einem Molekül an einem dazugehörigem Symmetrieelement. Zum Beispiel eine Spiegelung (die Bewegung) an einer Spiegelebene (das Symmetrieelement). Nach einer Symmetrieeoperation ist das Aussehen des Moleküls unverändert (sonst ist es keine Symmetrieeoperation).

#### Symmetrieelemente

Elemente an denen Symmetrieeoperationen ausgeführt werden. Nach der Symmetrieeoperation bekommt man das gleiche Molekül wie vorher. Ein Molekül kann mehrere Symmetrieelemente besitzen.

**Spiegelebene  $\sigma$ :** Symmetrieeoperation: Spiegelung

$\sigma_h$ : Die Spiegelebene an welcher die Spiegelung stattfindet ist horizontal

$\sigma_v$ : Die Spiegelebene ist vertikal

**Drehachse  $C_n$ :** Symmetrieeoperation: Drehung um den Winkel  $\frac{360}{n}$  ergibt das gleiche Molekül wie vorher. Die Hauptdrehachse ist diese mit der höchsten Zähligkeit (grösstes n)

$C_1$ : Drehung von  $360^\circ$  um diese Achse ergibt das gleiche Molekül (Jedes Molekül hat eine  $C_1$  Achse)

$C_2$ : Drehung von je  $180^\circ$  um diese Achse ergibt das gleiche Molekül

$C_3$ : Drehung von je  $120^\circ$  um diese Achse ergibt das gleiche Molekül

$C_4$ : Drehung von je  $90^\circ$  um diese Achse ergibt das gleiche Molekül

**Drehspiegelachse  $S_n$ :** Symmetrieeoperation: Drehspiegelung

Drehung um einen Winkel von  $\frac{360}{n}$  und anschließender Spiegelung an einer Ebene **senkrecht** zur Drehachse führt zum gleichen Molekül wie vorher.

**Inversionszentrum  $i$ :** Symmetrieeoperation: Inversion

Bei einer Inversion (Punktspiegelung: die Operation) an einem Inversionszentrum  $i$  werden alle Punkte entlang einer geraden Linie durch das Inversionszentrum auf die andere Seite gespiegelt.

Die Inversion kann auch durch eine  $S_2$  Achse beschrieben werden.

## Stereochemie

**Chiral:** Symmetrieeoperation (Drehspiegelung) führt nicht zur Selbstabbildung

Chirale Moleküle sind Stereoisomere. Eine Übersicht findet sich in der nächsten Abbildung 1.

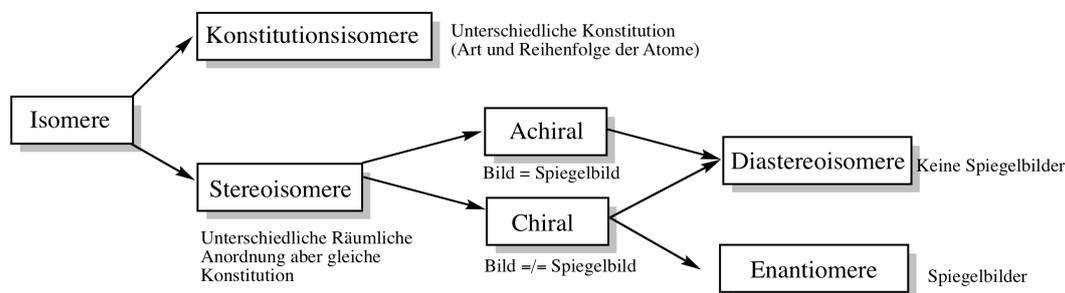


Figure 1: Übersicht von Isomeren.  $\neq$  bedeutet  $\neq$

**Konfigurationsisomere:** Für ein Molekül mit  $n$  Stereogenen Zentren existieren maximal  $2^n$  Konfigurationsisomere. Es können jedoch auch weniger sein, wenn zwei oder mehrere Konfigurationsisomere identisch zueinander sind.

**Meso Verbindungen:** Moleküle welche stereogene Zentren besitzen, jedoch achiral sind. Meso Verbindungen besitzen eine **interne** Spiegelebene.

**Optische Aktivität:** Aus Experimenten weiss man, dass chirale Moleküle eine optische Aktivität aufweisen.

Das heisst, dass wenn durch eine Probe mit Enantiomeren linear polarisiertes Licht hindurch gestrahlt wird, dann wird die Polarisationssebene um den Winkel  $\alpha$  gedreht.

- Kann nach links drehen (-) oder nach rechts drehen (+)
- Mit  $\alpha$  kann man  $[\alpha]_{\lambda}^T$  bestimmen
- $[\alpha]_{\lambda}^T$  ist eine charakteristische grösse einer chiralen Verbindung
- $[\alpha]_{\lambda}^T = [\alpha]_D$  unter Standardbedingungen und Verwendung einer bestimmtem Wellenlänge
- Zwei enantiomere haben gleiches  $[\alpha]_{\lambda}^T$  aber mit unterschiedlichem Vorzeichen
- Achirale Reagenzien und damit auch Meso Verbindungen sind optisch inaktiv

**Konfiguration:** Die Räumliche Anordnung der Atome in einem Molekül.

**Absolute Konfiguration:** Die Räumliche Anordnung der vier Reste um ein stereogenes Zentrum.

Um die Stereochemie eines Atoms (meistens Kohlenstoff) zu beschreiben, muss die absolute Konfiguration angegeben werden. Es gibt verschiedene "Arten" die absolute Konfiguration eines stereogenen Zentrums zu bezeichnen:

- CIP System mit R und S: bezieht sich auf ein Zentrum

- CIP System mit Re und Si: Um enantiotope Atome/Gruppen oder enantiotope Halbräume zu beschreiben  
Re = Rechts  
Si = Links
- D und L: bezieht sich auf ein ganz bestimmtes stereogenes Zentrum im Molekül.  
L = links (lat. laevis)  
D = rechts (lat. dexter)  
Hauptsächlich für Zucker und Aminosäuren. Bei Zucker bezieht sich D oder L auf die absolute Konfiguration des stereogenen Zentrums welches am weitesten entfernt ist vom C Atom mit der höchsten oxidations Zahl.  
=> D und L sind Enantiomere (z.B. D-Glucose und L-Glucose sind Enantiomere)

**Fischer Projektion:** Graphische Darstellung in welcher nach gewissen Regeln ein Molekül (meistens Zucker oder Aminosäuren) 2D dargestellt werden. Dabei geht es darum die Konfiguration von Stereogenen Zentren 2D darzustellen.

**Topozität:** Sterische beziehung zwischen Atomen oder Atomgruppen gleicher Art. Die Symmetrie des Moleküls wird mitberücksichtigt. Je nach ihrer topischen Beziehung kann unter bestimmten Bedingungen experimentell zwischen diesen Atomen/Gruppen unterschieden werden oder nicht.

- Homotop: Ununterscheidbar  
Können durch Drehung um eine Drehachse  $C_n$  wobei  $n > 1$  ineinander überführt werden
- Enantiotop: In chiraler Umgebung unterscheidbar  
Können nur durch durch eine Drehspiegelung  $S_n$  wobei  $n > 1$  ineinander überführt werden  
=> Interne Spiegelebene ist vorhanden  
=> Tauscht man enantiotope, dann erhält man das Enantiomer von der Ausgangsverbindung  
=> Re/Si Deskriptoren
- Diastereotop: Unterscheidbar  
Durch keine Symmetrieoperation ineinander überführbar
- Konstitutop: Unterschiedliche Verbundenheit mit dem Rest des Moleküls

## Theorie - Übung 9

Diese Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf *keinen Fall* den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung. Sie dient einzig und allein als Zusatzblatt in der Übungsstunde.

### Moleküldynamik und Konformationsanalyse

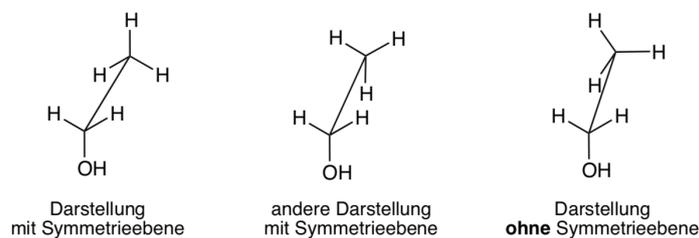
Es gilt: Um Einfachbindungen kann gedreht werden, unter "normalen" Bedingungen kann um Doppelbindungen und Dreifachbindungen nicht gedreht werden.

**Rotationsbarriere:** Energie welche überwunden werden muss, um um eine Bindung zu drehen.

**Konformation:** 3D Geometrie eines Moleküls mit einem bestimmten Drehwinkel (bzgl. der Einfachbindung).

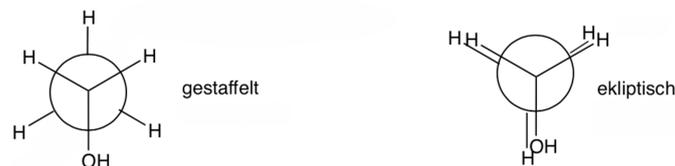
- Ein Molekül kann mehrere, unterschiedliche Konformationen haben
- Unterschiedliche Konformationen können sich in ihrer Energie unterscheiden.

**Sägebock Projektion:** Perspektivische Darstellung von zwei aneinander gebundenen C-Atome. Bsp. Ethanol:



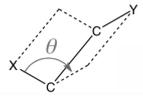
**Newman Projektion:** Molekül wird entlang einer Einfachbindung betrachtet. Geeignet für die Darstellung der Drehwinkel.

Bsp. Ethanol:



- Vorderes C-Atom: Punkt
- Hinteres C-Atom: Kreis
- Ekliptisch: wenn die Atome in der Papierebene übereinander liegen (gezeichnet werden sie aber für eine bessere Übersicht *direkt* nebeneinander)
- Gestaffelt: Wenn zwischen allen Atomen maximaler Abstand erreicht ist

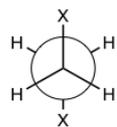
**Diederwinkel:** Winkel zwischen den Flächen von XCC und CCY (nur hypothetische Flächen)



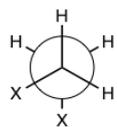
- Das Vorzeichen von  $\theta$  wird durch die Drehrichtung bestimmt, in welche die vorderen Atome (hier: C-X) gedreht werden müssten, um auf kürzestem Weg beide Flächen in Deckung zu bringen
- Positiv:  $\theta > 0$ , wenn der kürzeste Weg, um beide Flächen in Deckung zu bringen, im Uhrzeigersinn geht
- Negativ:  $\theta < 0$ , wenn der kürzeste Weg, um beide Flächen in Deckung zu bringen, im Gegenuhrzeigersinn geht

**Pitzer Spannung:** Die durch Abstossung verursachte Spannungsenergie zwischen zwei nicht benachbarten Atomen (=Atome, die nicht an das gleiche C gebunden sind)

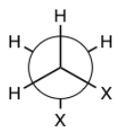
- Spannung ist bei gestaffelter Anordnung kleiner als bei ekliptischer Anordnung
- Gestaffelte Konformationen sind ein Potentialminimum => Stabiler Konformationen welche einem Energieminimum entsprechen werden Konformere genannt
- Ekliptische Konformationen sind ein Potentialmaximum => Instabiler
- Spannung zwischen zwei H's ist kleiner als zwischen einem H und einem CR<sub>3</sub>.  
Spannung zwischen einem H und einem CR<sub>3</sub> ist kleiner als Spannung zwischen zwei CR<sub>3</sub>.  
-> Spannung ist kleiner, je kleiner die wechselwirkenden Gruppen sind
- Je kleiner die Spannung in einer Konformation, desto tiefer die Energie
- Bezeichnung:



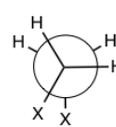
Antiperiplanar



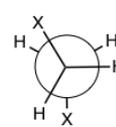
Synclinal  
(gauche, g<sup>-</sup>)



Synclinal  
(gauche, g<sup>+</sup>)



Synperiplanar

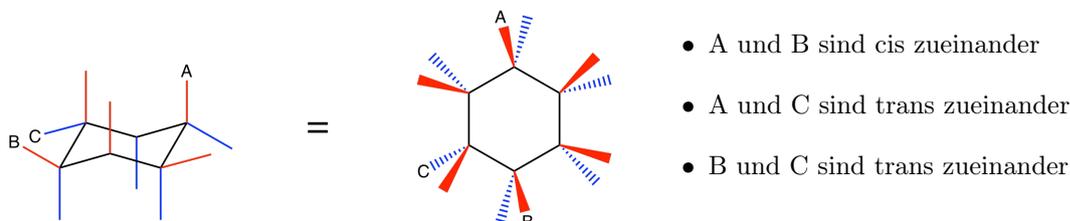


Anticlinale

- Konformere (Minimas) können in einem dynamischen Gleichgewicht sein, d.h. das Molekül ändert immerzu seine Konformation wobei es jedoch am häufigsten die Konformation des stabilsten Konformers einnimmt

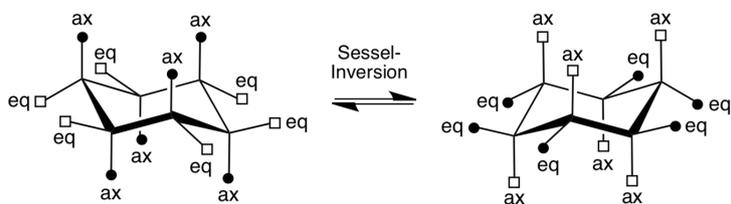
## Cyclohexanderivate

**Cis- und trans Anordnung von Substituenten:** Substituenten an einem Cyclohexanderivat (sowie auch an anderen cyclischen Verbindungen) können entweder cis oder trans zueinander stehen:

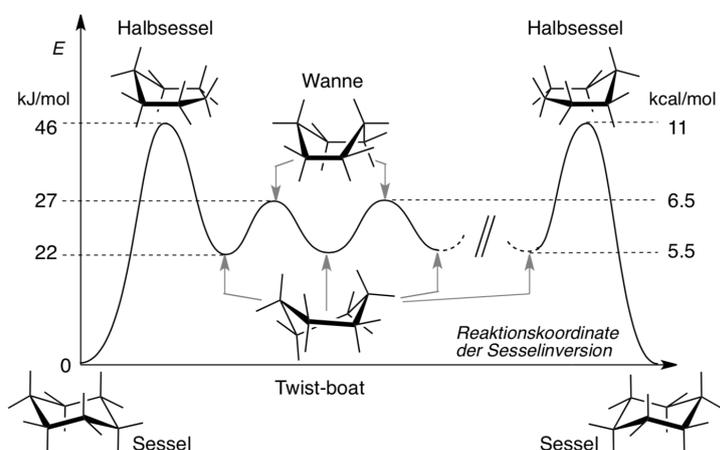


**Sesselkonformation:** Das hexagonale C-Gerüst ordnet sich so an, dass es wie ein Sessel aussieht. So ist jedes der C-Atome tetraedrisch, das Molekül ist in dieser Konformation am stabilsten.

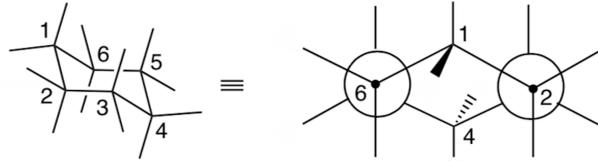
- Es gibt 6 axiale Substituenten und 6 äquatoriale Substituenten
- Die Energie des Moleküls ändert sich, je nachdem, ob ein Substituent axial oder äquatorial angeordnet ist
- Konformer mit äquatorialen Substituenten ist energetisch tiefer, als das Konformer mit axialen Substituenten
- Sessel kann invertieren, nach der Inversion sind alle Substituenten die vorher axial waren äquatorial und alle Substituenten die vorher äquatorial waren axial:



Energiediagramm der Inversion:



- Newman Projektion der Sesselkonformation:



**Thermodynamik** :



Für ein Gleichgewicht zwischen beiden Sesselkonformeren kann eine Gleichgewichtskonstante  $K$  formuliert werden

$$K = \frac{[eq]}{[ax]} = 10^{1.4}$$

$$\Delta G = -RT \ln K = -A$$

$[eq]$  ist die Konzentration von dem Konformer, welches den Substituenten äquatorial trägt (rechts)

$[ax]$  ist die Konzentration von dem Konformer, welches den Substituenten axial trägt (links).

Wobei  $\Delta G$  die Gibbs Energie,  $R$  die ideale Gas Konstante und  $T$  die Temperatur ist.

$K$  ist das Verhältnis der Konzentrationen und ist somit eine einheitslose Grösse und beschreibt u.A. die *Stabilität* der Reaktanden und Produkte.

$\Delta G$  positiv: **keine "freiwillige" Reaktion**

$\Delta G$  negativ: **"freiwillige" Reaktion**

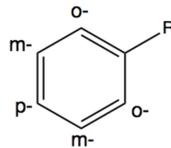
Es gilt:

- $A > 0$ ,  $\Delta G < 0$ ,  $K > 1 \Rightarrow [eq] > [ax]$   
Äquatorial ist stabiler als axial  
Gleichgewicht ist auf der **rechten** Seite
- Je grösser positiv der  $A$ -Wert, desto stärker bevorzugt der Substituent die äquatoriale Lage
- $A < 0$ ,  $\Delta G > 0$ ,  $K < 1 \Rightarrow [eq] < [ax]$   
Axial ist stabiler als äquatorial  
Gleichgewicht ist auf der **linken** Seite
- Je negativer der  $A$ -Wert, desto stärker bevorzugt der Substituent die axiale Lage

## Theorie - Übung 10

Diese Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf *keinen Fall* den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung. Sie dient einzig und allein als Zusatzblatt in der Übungsstunde.

**Ortho- meta- und para-:** Wird bei bereits substituierten (R) Benzolringen verwendet. Dabei geben o-, m- und p- die Position relativ zu R an:



### $\sigma$ Effekte

Sind Elektronenzugs-Effekte: Der  $\sigma$  Effekt pflanzt sich über das Einfachbindungsgerüst fort, nimmt jedoch mit jeder Bindung ab.

$\sigma$  **Donor:** Gibt über das  $\sigma$  Gerüst (also Einfachbindungen) Elektronendichte ab. Im Allgemeinen sind Alkylreste (R)  $\sigma$  Donoren.

$\sigma$  **Akzeptor:** "Zieht" Elektronendichte zu sich heran. Im allgemeinen sind Elektronegative Atome mit  $EN > 2.2$   $\sigma$  Akzeptoren. Starke  $\sigma$  Akzeptoren sind -F, -Cl  
Auch Atomgruppen können  $\sigma$  Akzeptoren sein, wie z.B.  $H_3N^+$ ,  $R_2N^+$ ,  $CF_3$ .

### $\pi$ Effekte

Sind Elektronenverschiebungs-Effekte über das  $\pi$  Gerüst. Beschreibt u.A. die stabilisierenden und destabilisierenden Effekte welche sich aufgrund delokalierter Elektronen ergeben. Damit  $\pi$  Effekte auftreten können muss also ein  $\pi$  System aus parallelen p-Orbitalen existieren.

$\pi$  **Donor:** "Schiebt" Elektronendichte durch delokalisierte Elektronen von sich Weg. Hat also mind. ein einsames Elektronenpaar und kann dieses durch eine Resonanzstruktur "nach aussen" verschieben.

Bsp.: -OR, -OH,  $-O^-$ ,  $-NR_2$ ,  $-NH_2$

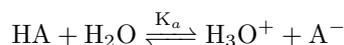
$\pi$  **Akzeptor:** "Zieht" Elektronendichte durch delokalisierte Elektronen zu sich hin.

Bsp.: -COOH,  $-NO_2$ , -CN

Generell, unabhängig vom Effekt, gilt: Donoren stabilisieren positive Partial- /Formalladungen, und Akzeptoren stabilisieren negative Partial- /Formalladungen.

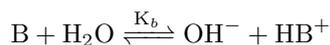
## Säure Base Reaktionen

Eine Säure (HA) gibt ein Proton ( $H^+$ ) ab:



Zurück in der konjugierten Base  $A^-$  bleibt ein einsames Elektronenpaar.

Eine Base (B) nimmt ein Proton ( $H^+$ ) auf:



Dazu benötigt die Base mindestens ein einsames Elektronenpaar, mit welchem das Proton gebunden werden kann.

**pK<sub>a</sub> Wert:** Die Stärke der Säure bzw. der Base ist durch den pK<sub>a</sub> Wert bzw. den pK<sub>b</sub> Wert gegeben. Er berechnet sich aus der Gleichgewichtskonstante der Reaktion.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]}$$

$$pK_a = -\log_{10}(K_a)$$

- Je kleiner der pK<sub>a</sub> Wert, desto stärker die Säure HA und schwächer die conj. Base A<sup>-</sup>
- Je grösser der pK<sub>a</sub> Wert, desto stärker die conj. Base A<sup>-</sup> und schwächer die Säure HA
- es gilt: pK<sub>a</sub>(HA) + pK<sub>b</sub>(A<sup>-</sup>) = 14
- Diese pK<sub>a</sub> Werte müsst Ihr auswendig können:

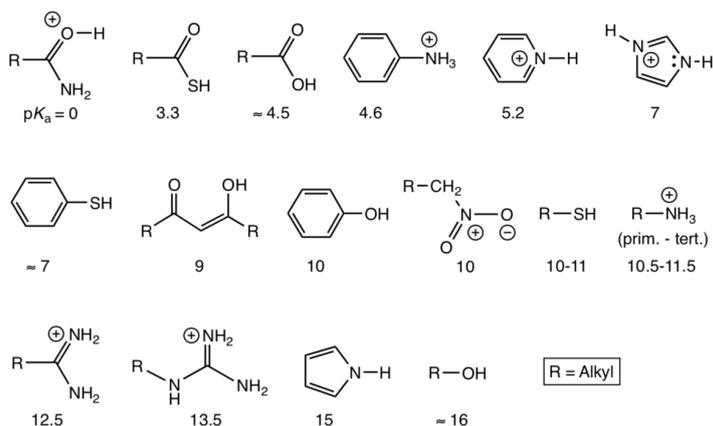


Figure 1: Aus dem OCI Skript s.165. Siehe auch: *OCI\_pKa\_essentiell* auf Moodle

## Säurestärke Bestimmen

- je saurer (=stärker) die Säure, desto weniger basisch die konjugierte Base
- je basischer (=stärker) die konjugierte Base, desto weniger sauer die Säure
- je schwächer die A-H Bindung, desto saurer die Säure AH (es ist einfach ein  $H^+$  abzuspalten)

Es gilt: Je stabiler die konjugierte Base (desto weniger basisch ist sie), desto saurer die Säure und desto kleiner ist ihr  $pK_a$  Wert.

Stabilisiert wird die konjugierte Base durch:

- $\sigma$  und  $\pi$  Akzeptoren (falls eine negative Ladung zurück bleibt)
- Elektronegatives Atom welches die negative Ladung trägt

**Einfluss Elektronegativität:** Je elektronegativer das Atom, welches an das abzugebende Proton gebunden ist, desto stärker die Säure.

z.B. nimmt die Säurestärke hier von links nach rechts zu:

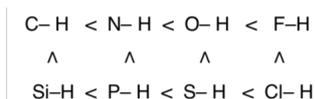


Figure 2: Aus dem OCI Skript s.166, Dort gibt es noch weitere, hilfreiche Beispiele

Der Grund weshalb die Säurestärke von oben nach unten (und nicht unten nach oben wie die EN) zunimmt, ist die Polarisierbarkeit (s. weiter unten).

Der Grund für die Zunahme mit der EN ist, dass nach der Dissoziation ja ein einsames Elektronenpaar zurückgelassen wird. Ein Elektronegativeres Atom kann diese Ladungsdichte besser stabilisieren.

**Einfluss Hybridisierung:** Je grösser der s-Charakter, desto besser kann eine negative Ladung stabilisiert werden. Dies ist so, da die Elektronen bei höherem s-Anteil näher am positiv geladenen Kern sind, was energetisch günstig ist.

Es gilt also bezüglich des stabilisierenden Effektes einer negativen Ladung:

$$sp > sp^2 > sp^3$$

**Einfluss Polarisierbarkeit:** Wenn das Atom, welches das saure H trägt polarisierbarer ist, ist die Säure stärker. Je grösser das Atom, desto besser polarisierbar ist es:

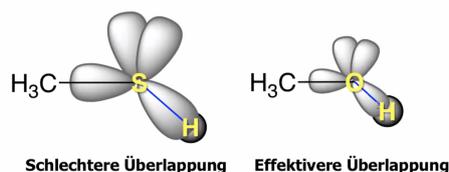


Figure 3: Aus der Vorlesung von Prof. Thilgen, *OCI\_19\_PPP\_10\_Saeuren\_Basen*, Folie 29

Dies kommt daher, dass polarisierbarere Atome grössere Orbitale besitzen. Dadurch ist die Bindung zum H länger und die Orbitalüberlappung schwächer.

**Einfluss Solvation:** Die Verbindung ist umso saurer, je besser ihre konjugierte Base gelöst ist.

=> Anionen in polar protischen LM am besten durch Solvation stabilisiert

=> Ein Anion welches viele sterisch anspruchsvolle (=gross, bulky) Substituenten trägt, ist weniger gut gelöst als ein Anion, welches weniger sterisch anspruchsvolle Substituenten trägt.

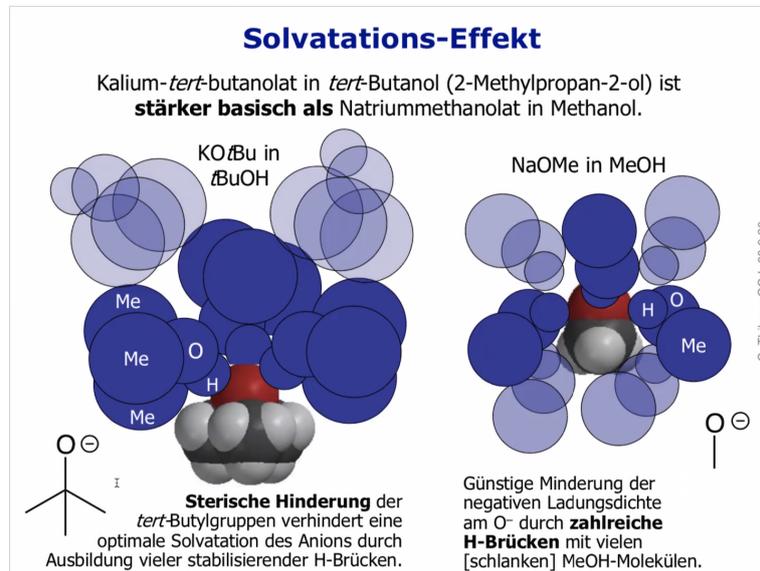


Figure 4: Aus der Vorlesung von Prof. Thilgen, OC1\_19\_PPP\_10\_Saeuren\_Basen, Folie 48

### Basenstärke bestimmen

- je basischer (=stärker) die Base, desto weniger sauer die konjugierte Säure
- je weniger basisch (=schwächer) die Base, desto saurer die konjugierte Säure

Es gilt: Je stabiler die konjugierte Säure, desto basischer die Base

Basischer, wenn:

- die konjugierte Säure durch  $\sigma$  und  $\pi$  Donoren stabilisiert wird (falls sie eine positive Ladung trägt)
- eine hohe Elektronendichte auf dem Atom ist, welche das "basische" einsame Elektronenpaar besitzt
- das "basische" einsame Elektronenpaar nicht durch Resonanz verschoben werden kann

**Einfluss Hybridisierung:** Je grösser der s-Charakter, desto näher ist das einsame Elektronenpaar dem Kern und umso schwächer ist die Neigung ein Proton aufzunehmen.

Das heisst also, dass die Basenstärke von links nach rechts abnimmt:

$$sp^3 > sp^2 > sp$$

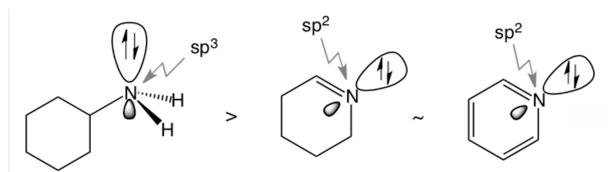


Figure 5: Aus dem OCI Skript s.167

**Aromatizität:** Falls durch eine Protonierung Aromatizität verloren geht, ist die konjugierte Säure viel instabiler und folglich die Base schwach basisch.

## Theorie - Übung 11

Diese Zusammenstellung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit sowie Richtigkeit und ersetzt auf *keinen Fall* den Unterrichtsstoff. Im Zweifelsfall gelten die Informationen aus der Vorlesung. Sie dient einzig und allein als Zusatzblatt in der Übungsstunde.

### Säure Base Reaktionen Pt. II

$\text{pK}_a = -\log_{10}(K_a)$ : Gibt die Säurestärke bzw. Basenstärke an. Je kleiner der  $\text{pK}_a$  desto stärker die Säure. Je grösser de  $\text{pK}_a$  desto stärker die Base.

#### Säurestärke Bestimmen

- Je stabiler die konjugierte Base, desto stärker die Säure
- $(\pi, \sigma)$ - Akzeptoren können die konjugierte Base stabilisieren (muss überprüft werden)
- Intra- und extra molekulare Wasserstoffbrücken stabilisieren die konjugierte Base
- Gute Solvatation stabilisiert die konjugierte Base
- Stabilisierung für negative Ladung:  $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$
- Hohe und Polarisierbarkeit stabilisieren die konj. Base

Siehe auch Theorieblatt zur Übung 10

#### Saure Wasserstoff Atome

Eine organische Säure besitzt mehr als ein Wasserstoffatom, jedoch ist nicht jedes dieser H's sauer sondern nur ganz bestimmte H's machen das organische Molekül zu einer Säure (und können somit deprotoniert werden).

Saure H's im Molekül bestimmen: Wenn sie deprotoniert werden entsteht eine stabile konjugierte Base

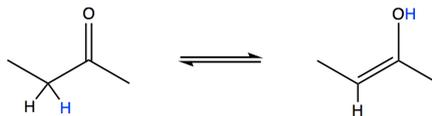
- Sind den  $\sigma$ -Akzeptoren am nächsten
- Sind den  $\pi$ -Akzeptoren am nächsten (z.B. neben einem C=O)
- Durch Deprotonierung entstehen stabile Resonanzstrukturen
- Durch Deprotonierung gewinnt das Molekül an Aromatizität
- Durch Deprotonierung kann eine intramolekulare Wasserstoffbrücke geildet werden
- Durch Deprotonierung gibt es am wenigsten destabilisierende Effekte im vgl. zu den anderen H's
- Sie sind in einer Carboxygruppe (COOH)
- etc..

## Tautomerie

**Tautomere:** Konstitutionsisomere welche sich durch die Position einer Gruppe/eines Atoms/einer Mehrfachbindung unterscheiden.

- Sind leicht ineinander überführbar  
=> sind miteinander im Gleichgewicht
- Haben oft (aber nicht immer) die gleiche konjugierte Base
- Stabileres Tautomer hat stabilisierende Effekte welche das Instabilere nicht hat wie z.B. Aromatizität, intramolekulare H-Brücken, stabile Resonanzstrukturen, bessere Solvatation, etc...

**Bsp.** Keton/Enol Tautomerie Gleichgewicht:



- Normalerweise: Keto-Form stabiler
- Wenn die Enol-Form stabilisiert ist durch z.B. intramolekulare H-Brücken, dann kann sie stabiler sein als die Keto Form

## Lewis Säuren und Lewis Basen

**Brønsted Säure:** Kann ein Proton abgeben (HA)

**Brønsted Base:** Kann ein Proton aufnehmen (B)

=> Also das was in Übung 10 sowie in dieser Übung (bis auf A11.7) bis jetzt behandelt wurde

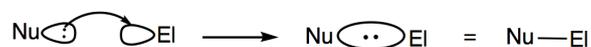
**Lewis Base:** Teilchen mit einem freien Elektronenpaar (manchmal auch  $e^-$  reiche Mehrfachbindung)

- immer auch ein Nukleophil
- Brønsted Base

**Lewis Säure:** Teilchen mit einer Elektronenlücke

- Kann  $e^-$  aufnehmen indem es eine Bindung eingeht
- Besitzt ein leeres Orbital
- immer auch ein Elektrophil
- z.B. ein Proton ( $H^+$ ), Metallkationen, Übergangsmetall Verbindungen (nicht immer)

Lewis Säuren und Lewis Basen können miteinander reagieren indem die Lewis Base als Nukleophil (Nu) die Lewis Säure, also das Elektrophil (El), angreift und eine Bindung gebildet wird:



Mehr dazu in OCII :)