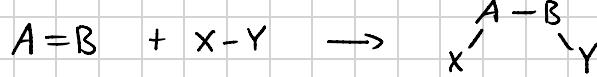


# ÜS 1 – Klassifikationen & Radikale I

## Organische Reaktionstypen

Addition



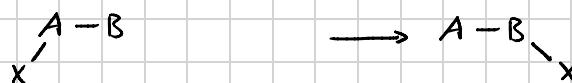
Substitution



Eliminierung



Umlagerung



Das sind allgemeine Reaktionstypen in der OC, welche anhand des angreifenden Teilchens spezifiziert werden:

Elektrophile Addition

Nukleophile Addition

Elektrophile Substitution am Aromaten

Nukleophile Substitution

$\beta$ -Eliminierung

radikalische Substitution

Oxidationen und Reduktionen

$A_E$

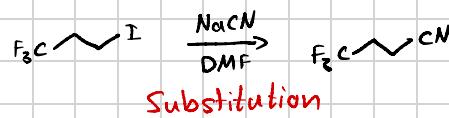
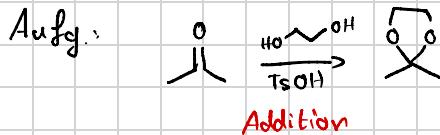
$A_N$  (Carbonylchemie)

$Ar-S_E$

$S_N1/S_N2$

$E1/E2/E1_{CB}$

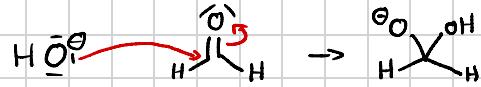
$S_R$



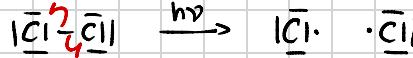
## Elektronenverschiebungspfeile

In OC-Mechanismen kennzeichnet man Elektronenfluss mit Pfeilen:

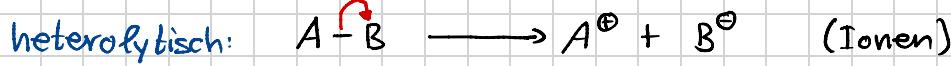
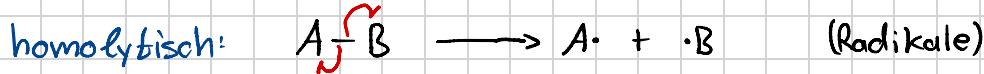
$e^-$ -Paar Verschiebung



$e^-$  Verschiebung



## Bindungsspaltung



Theoretisch benötigen Homolyse (in der Gasphase) weniger Energie jedoch, werden Ionen in Lösungsmitteln viel besser stabilisiert (solvatisiert) als Radikale.

## Nukleophilie vs. Elektrophilie

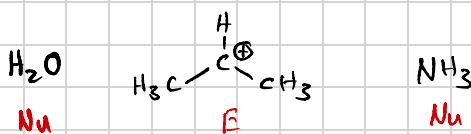
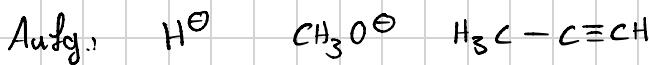
Bei den angreifenden Teilchen in der OC unterscheiden wir zwischen Nukleophilen:  $\text{Nu}^-$  (kemelbend) und Elektrophilen  $\text{E}^+$  (elektronenliebend)

### Nukleophile: $\text{Nu}^-$

- Elektronenüberschuss  
↳ hat immer ein freies Elektronenpaar und ist häufig negativ geladen
- häufig Reduktionsmittel ( $e^-$ -Donor) und Basen
- Bsp.:  $\text{^O}^-\text{OH}$ ,  $\text{MeO}^-$ ,  $:\text{PH}_3$ ,  $:\text{NH}_3$

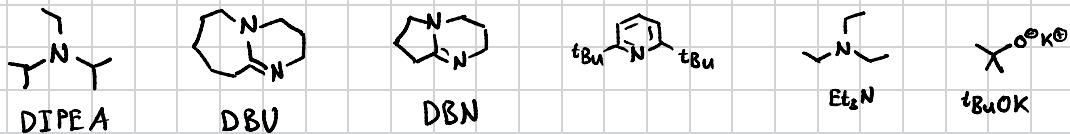
### Elektrophile: $\text{E}^+$

- Elektronenmangel  
↳ kann eine weitere Bindung aufbauen ( $e^-$ -Paar aufnehmen) und ist häufig positiv geladen
- häufig Oxidationsmittel ( $e^-$ -Akzeptor) und Säuren
- Bsp.:  $\text{H}^+$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$

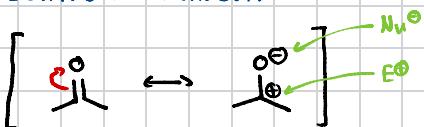


! Elektrophilic / Nukleophilic sind **kinetische** Begriffe (je schneller der Angriff, desto besser das  $E^\theta$  /  $Nu^\theta$ ), wohingegen Säure / Base **thermodynamische** Begriffe sind (je stabiler konj. Base / Säure, desto stärker die Säure / Base). Häufig gehen die in der OC Hand in Hand, ABER es gibt auch explizite Gegenbeispiele  $\Rightarrow$  nicht nukleophile Basen. !

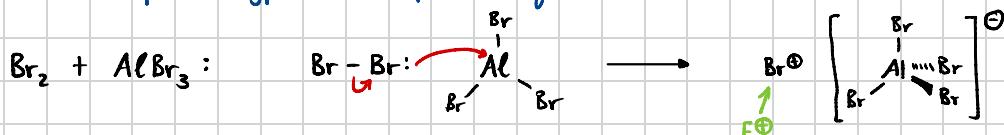
$\Rightarrow$  Nicht-nukleophile Basen: sterisch gehinderte Base



Amphiphilie: Teilchen, die sowohl elektrophile, wie auch nukleophile Zentren haben.



Manche Teilchen sind auch per se erstmal weder Nukleophil noch Elektrophil, reagieren aber mit einer Korregenz zu einem Nukleophil oder Elektrophil (typisches Bsp.: Halogene mit Lewissäure)



## Selektivität

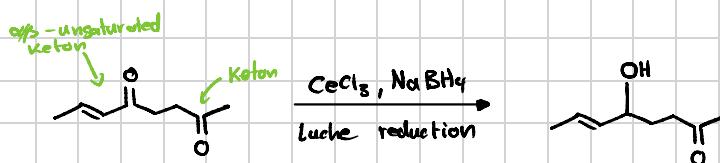
In den meisten Reaktionen entsteht neben dem gewünschten Hauptprodukt auch unerwünschte Nebenprodukte. Wenn eine Reaktion die Bildung eines Produkts mit dem Attribut X bevorzugt, so ist sie bzgl. dem Attribut X (bspw. Regio, Stereo etc.) selektiv. Kontrollieren können wir das thermodynamisch oder kinetisch (ÜSO), jedoch ist eine gute Faustregel: Die Selektivität ist umso höher, je tiefer die Reaktions-temperatur ist.

## Chemospezifität

reagiert bevorzugt mit einer von mehreren verschiedenartigen funktionellen Gruppen.



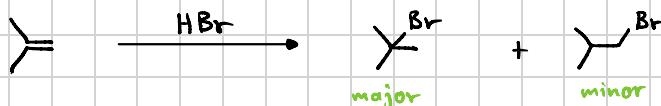
$\text{NaBH}_4$  reagiert chemoselektiv mit Aldehyden in Beisein von Estern



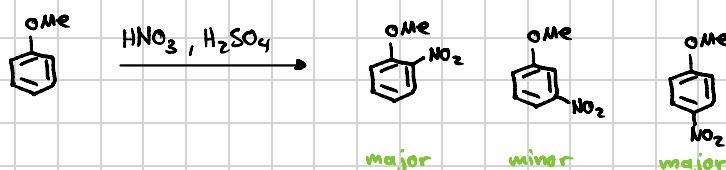
Bei der Luche reduction wird chemoselektiv der allylische Alkohol gegenüber dem nicht konj. Alkohol gebildet.

## Regioselektivität

reagiert bevorzugt mit einer von mehreren gleichartigen, aber verschieden positionierten funktionellen Gruppen.



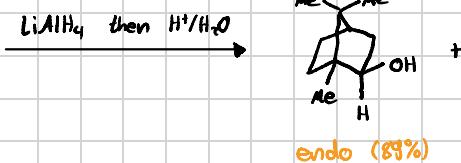
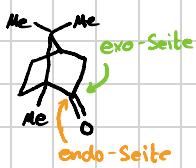
Markovnikow - Regel



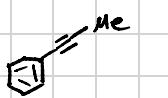
$\sigma/\pi$ -Donoren dirigieren ortho und para

## Diastereoselektivität

reagiert mit einer bestimmten funktionellen Gruppe bevorzugt von einer Seite, sodass bevorzugt ein Diastereomor über dem andoren entsteht.



Die exo-Seite ist sterisch deutlich zu günstiger, weswegen  $\text{H}^+$  von unten addiert wird ( $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{LiAlH}_4$ )

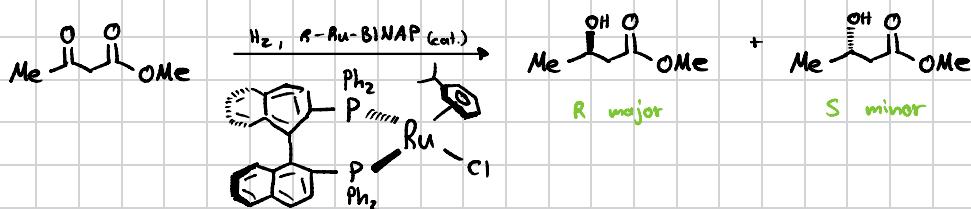
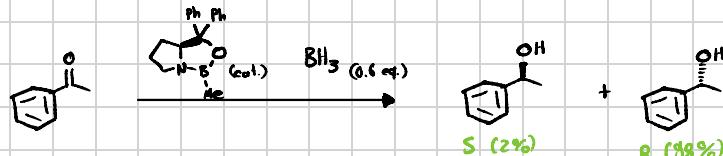


Lindlar catalyst bildet diastereoselektiv das cis-Produkt.

## Enantioselektivität

Das Reagenz kann entweder selektiv mit einem Enantiomer reagieren oder bildet aus einer achiralen Substrat bevorzugt ein Enantiomer

! Rein mathematisch kann eine Reaktion nur dann enantioselektiv sein, wenn die Reagent chiral ist (und nur das eine Enantiomer verwendet wird). Häufig sind das Enzyme !

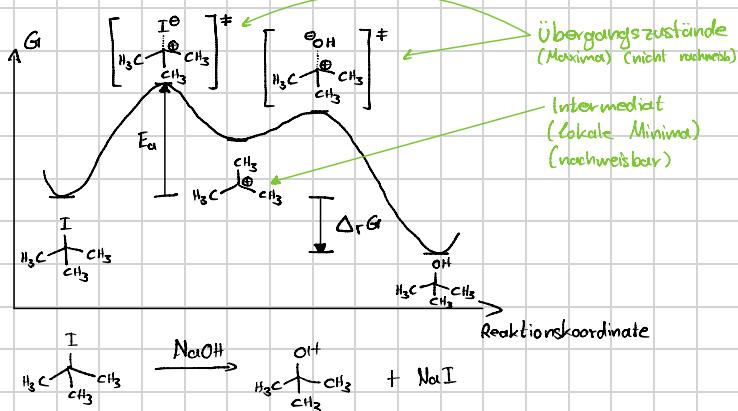


Wichtig: Die allermeisten Reaktionen, die ich euch hier gezeigt habe, sollen auch nur die Selektivität zeigen; die Reaktionen selbst müsst ihr natürlich nicht können oder verstehen.

## Reaktive Zwischenprodukte

Auf dem Reaktionsweg einer organischen Reaktion kommen mechanistisch Übergangszustände und Intermediate (reaktive Zwischenprodukte) vor:

- Radikale
- Carbokatonen
- Carbanionen



	Radikale	Carbokationen	Carbanionen
Art	C mit ungepaartem Elektron (Elektronenmangel)	C mit positiver Ladung (Elektronenmangel)	C mit negativer Ladung (Elektronenüberschuss)
Synthese	Thermolyse (AIBN oder NBS) oder Photolyse	Protonierung einer Doppelbindung, Heterolyse einer C-X-Bindung (Solvolyse von X) oder Oxidation	Deprotonierung einer C-H-aciden Verbindung
Struktur	planar ( $sp^2$ ) aber auch $sp^3$ 	zwingend planar ( $sp^2$ ) 	bevorzugt $sp$ , aber alles möglich 
Brückenkopf?	möglich	nicht möglich	möglich
Stabilisierung	$\sigma, \pi$ -Donoren $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ Resonanz	$\sigma, \pi$ -Donoren $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ Resonanz	$\sigma, \pi$ -Akzeptoren $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ Resonanz (dann $p_z$ bevorzugt, also $sp^2$ )
Reaktionen	rad. Substitution und rad. Addition an Doppelbindungen	Addition eines Nukleophils und $\beta$ -Eliminierung eines Wasserstoffs	

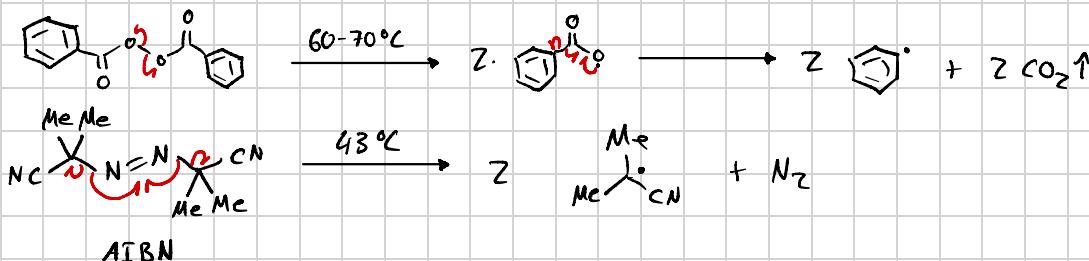
## Radikale

Radikale sind in vielen Reaktionsmechanismen beteiligt und sind sehr wichtig in der organischen Synthese. Es sind Elektronenmangelverbindungen und sind ziemlich reaktive Intermediate. Ihre Stabilisierung ist sehr ähnlich zu Carbokationen. Radikale haben min. ein ungepaartes Elektron (·).

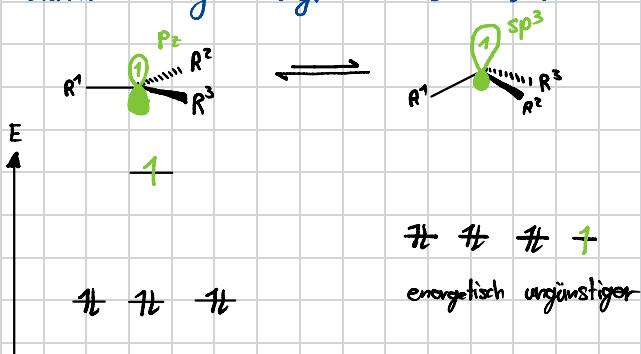


Radikale werden, weil sie Elektronenmangelverbindungen sind, durch  $\sigma/\pi$ -Donoren und Resonanz stabilisiert. Außerdem sind Heteroatome  $\sigma$  zum Radikal stabilisierend.

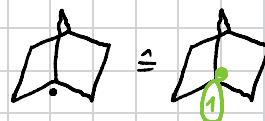
Die Radikalbildung kann durch Homolyse geschehen, entweder durch Licht ( $h\nu$ ) induziert (Photolyse) oder durch Wärme ( $\Delta$ ) induziert (Thermolyse). Sanftere Methoden wären mit soy. Radikalstartern:



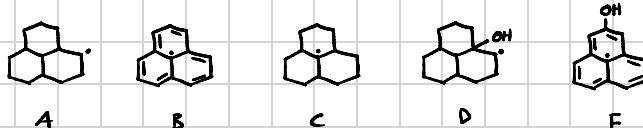
Die Struktur der Radikale ist in der Regel planar ( $sp^2$  und das freie Elektron liegt im  $p_z$ -Orbital), jedoch kann es auch mit relativ wenig Energie in eine tetraedrische Struktur wechseln ( $sp^3$ ).



Weil  $sp^3$ -Hybridisierung für Radikale zwar ungünstig ist, aber möglich, sind Radikale an Brückenköpfen möglich.



Aufg.: ACOC II S 2023



$E > B > C > A > D$

- E, B ist schonmal stabiler als A, C, D, da Resonanzstabilisierung möglich
- E ist stabiler als B da der  $\pi$ -Donor OH stabilisiert
- C ist stabiler als A, D da  $3^\circ$  und nicht  $2^\circ$  ( $\sigma$ -Donoren)
- A ist stabiler als D, da OH nicht als  $\pi$ -Substituent auftritt ( $sp^3$  hybridisiert), sondern nur  $\sigma$ -Akzeptor ist, was destabilisierend wirkt.

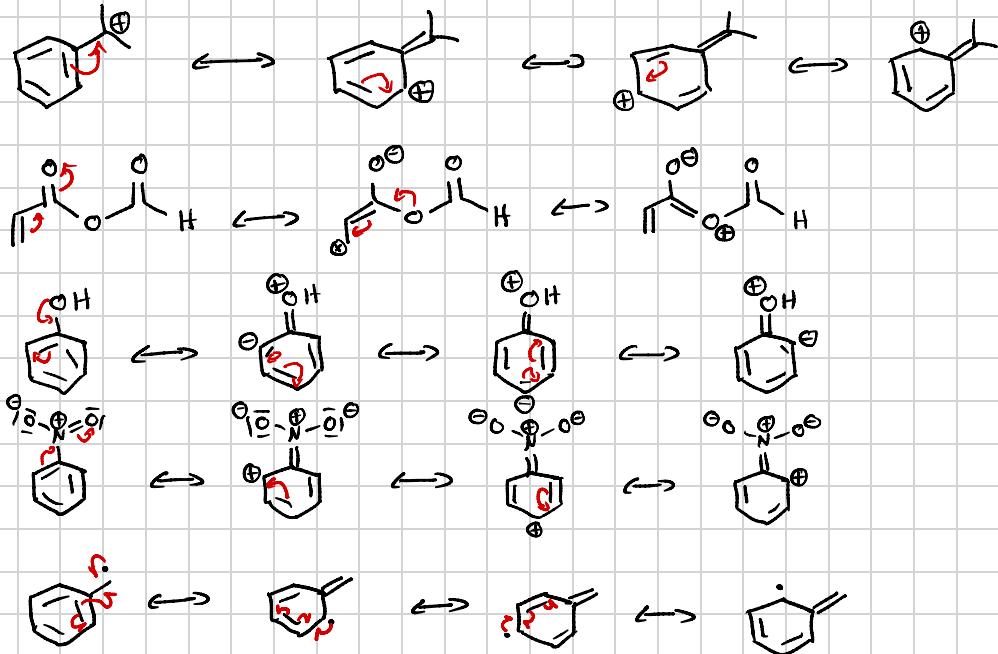
# Anhang 1 - Resonanz

**Mesomerie/Resonanz:** Falls mehrere sinnvolle Lewis-Strukturen eines Moleküls gezeichnet werden können, hat das Molekül mehrere mesomere Grenzstrukturen.

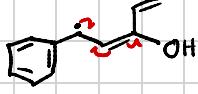
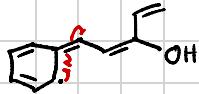
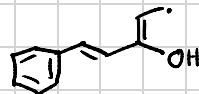
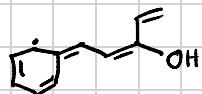
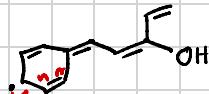
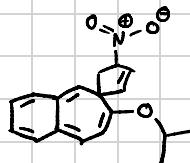
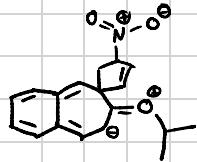
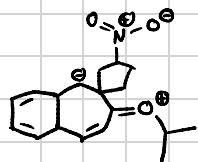
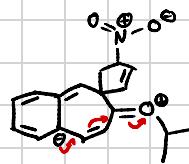
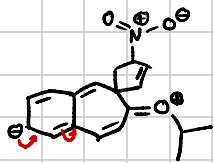
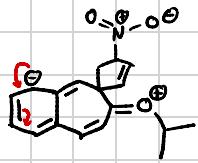
## Regeln für Resonanzstrukturen:

1. Die Atomkoordinaten (also die Lage der Atomkerne) muss gleich bleiben.
2. Die Realstruktur des Moleküls entspricht der gewichteten Überlagerung aller Grenzstrukturen (Grenzstrukturen bilden die Grenzen der Realität ab)
3. Das Molekül ist stabiler als jede Grenzstruktur.
4. Je stabiler eine Grenzstruktur, umso stärker trägt sie zur Realstruktur bei:
  - a) Eine Grenzstruktur ist stabiler wenn sie die Oktettregel erfüllt (für Atome der ersten und zweiten Periode darf die Oktettregel nur unterschritten werden).
  - b) Eine Grenzstruktur ist stabiler, wenn sie nicht ladungsgetrennt ist und falls doch, wenn die Ladung entsprechend der Elektronegativität verteilt ist.
  - c) Eine Grenzstruktur ist stabiler, wenn sie aromatisch ist.
  - d) Positive Ladungen sind bevorzugt auf Zentren mit geringem s-Anteil ('Kernnahe Orbitale sollen mit  $e^-$  besetzt sein')
  - e) Negative Ladungen sind bevorzugt auf Zentren mit hohem s-Anteil (' $e^-$  sind dann näher am Kern')

Bsp.:



Bsp.: ACOC II S 2020



## Anhang 2 - Elektronische Substitutionseffekte

### Induktiver Effekt ( $\sigma$ )

- Unterschiedliche EN von Bindungspartnern verschieben die Elektronendichte



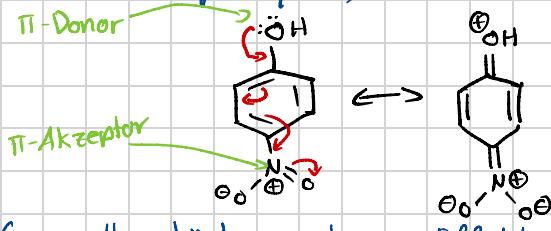
- $\sigma$ -Donoren (+I): +I-Substituenten schieben Elektronen in die Kette hinein
- $\sigma$ -Akzeptoren (-I): -I-Substituenten schieben Elektronen aus der Kette heraus
- $\sigma$ -Effekte kommuniizieren sich und nehmen mit zunehmender Distanz rasch ab

### Mesomerer Effekt ( $\pi$ )

- $\pi$ -Substituenten tragen zum  $\pi$ -System bei, indem:

↳ er ein Elektronenpaar in das System bringt ( $\pi$ -Donor, +M)

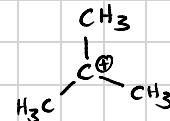
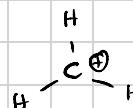
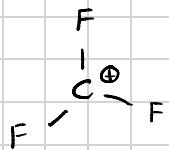
↳ er ein Elektronenpaar auf sich aufnimmt ( $\pi$ -Akzeptor, -M)



- Generell stärker als  $\sigma$ -Effekte

$\sigma$ -Donoren	$\sigma$ -Akzeptoren	$\pi$ -Donoren	$\pi$ -Akzeptoren
Alkyl	$-I < -Br < -Cl < -F$	$-O^-$	$C=O$
$-O^-$	$-NR_2 < -OR < -F < -R_3N^+$	$-OR$	$C=N-R$
$-SiR_3$	$-C=C < -Ph < -C\equiv C$	$-NR_2$	$C\equiv N$
$-GeR_3$	$SO_2R$	$-SR$	$-NO_2$
$-SnR_3$	$NH_3^+, NR_3^+$	Halogene	$-SO_2R$
$CO_2^-$		$-C=C$	$-S(=O)R$
		$-Ph$	

Da elektronische Substituenten die Elektronendichte verschieben können sie gewisse Strukturen stabilisieren



instabil

stabil