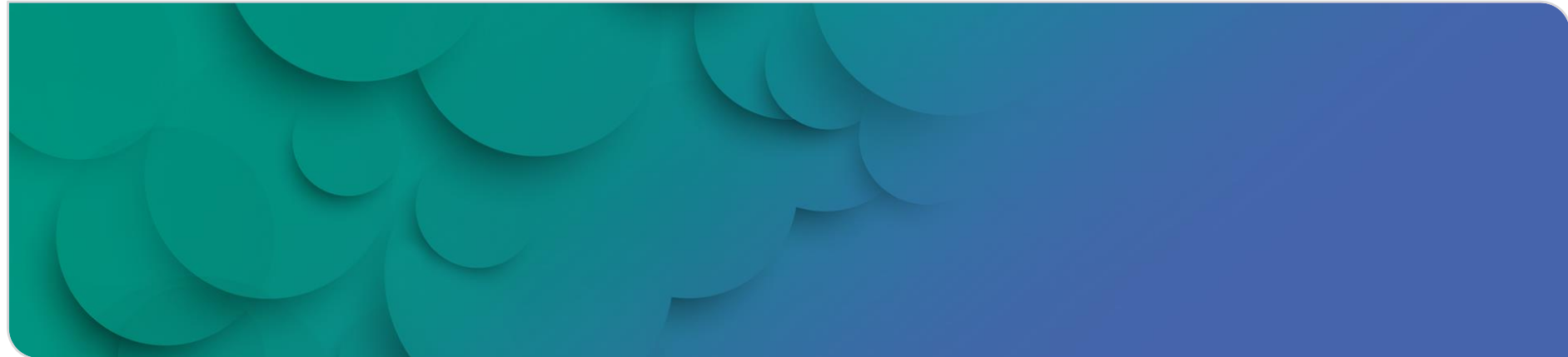


Organische Chemie I – Teil 3

Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme



Zwischenmolekulare Wechselwirkungen I

■ Unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente

PAULING Elektronegativitäten

H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7

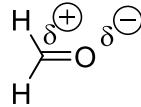
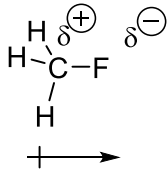
Bezogen auf Fluor

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen II

- Unterschiedlichen Elektronegativitäten der Elemente



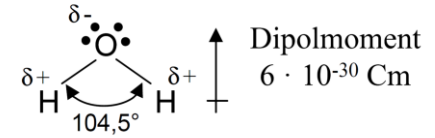
Dipolmoment μ
[in Debye ($D = C \cdot m$)]



$O=C=O$
kein Dipol

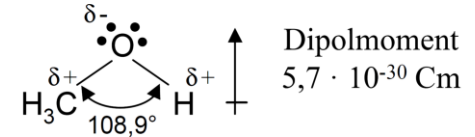
$$\mu = e * d [Cm]$$

e: Elementarladung, $1.6 \times 10^{-19} C$
d: Abstand in m



Dipolmoment
 $6 \cdot 10^{-30} Cm$

Wasser



Dipolmoment
 $5,7 \cdot 10^{-30} Cm$

Methanol

Bindungslängen:

OH-Bindung 96 pm

OC-Bindung 143 pm

Cm = Coulombmeter

Zwischenmolekulare Wechselwirkungen III

■ Coulomb-Wechselwirkung – interionisch

$$F = \frac{q \cdot q'}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r^2}$$

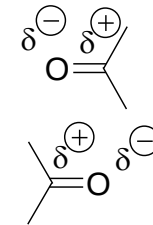
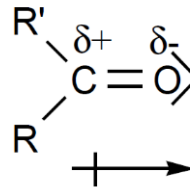
q, q' : Ladungen
 ϵ : Dielektrizitätskonstante
 r : Abstand

- Je höher die Dielektrizitätskonstante ϵ , desto besser lösen sich Salze.
- In polaren Lösungsmitteln mit höherem ϵ nimmt die Kraft ab.

	ϵ	μ in [D]
H ₂ O	~80	1.84
DMF	111	3.37
Aceton	20	2.69
DMSO	46.7	3.90
Et ₂ O	4.2	1.15
Hexan	~2	0.085

■ Dipol-Dipol-Wechselwirkung

- Zwischen permanenten Dipolen



Molekülanordnung durch
Dipol-Dipol-Wechselwirkung

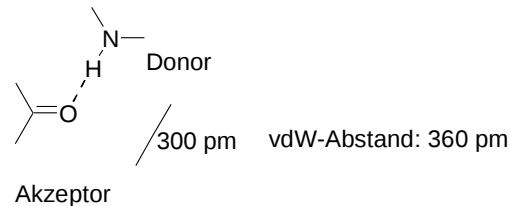
Zwischenmolekulare Wechselwirkungen IV

■ Van-der-Waals Wechselwirkung

- Zwischen induzierten Dipolen
- attraktive Wechselwirkung z. B. in Alkanen
- 2 – 8 kJ/CH₂-Gruppe
- Reichweite ca. 0,3 - 0,6 nm

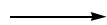
■ Wasserstoffbrücken

- sehr stark: ca. 10 – 35 kJ/mol (je nach Lösungsmittel)
- Die Bindung ist gerichtet!

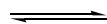


Thermodynamik

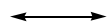
■ Reaktionspfeile



Reaktionspfeil



Gleichgewichtspfeil



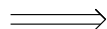
Mesomeriepfeil



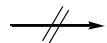
Verschieben von Elektronenpaaren



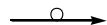
Verschieben von Elektronen



Retrosynthesepfeil (Gedankenexperiment)



Reaktion findet nicht statt

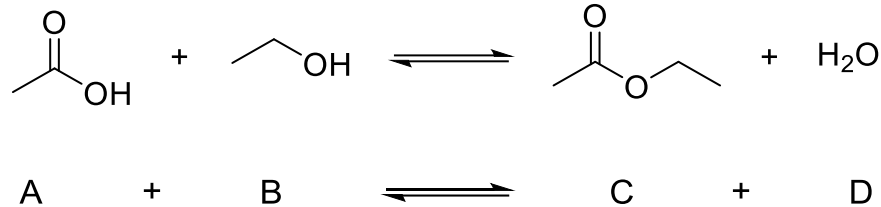


Umlagerung

- Läuft die Reaktion überhaupt ab?
- Wie schnell läuft sie ab?
- Läuft sie vollständig ab?
- Was kann man tun, damit sie schnell und vollständig abläuft?

Gleichgewichtslage und ΔG^0 I

■ Beispiel:



$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

$$K = \frac{2 \cdot 2}{1 \cdot 1} = 4$$

Gleichgewichtslage und ΔG^0 II

- Wie lässt sich diese Gleichgewichtskonstante ermitteln bzw. was bedeutet eine ermittelte Gleichgewichtsreaktion für den Energieinhalt der Komponenten?

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K$$

Gibb'sche freie Standard-Reaktionsenthalpie

R: allgemeine Gaskonstante, 8.314 kJ / mol · K

bei T: 298 K, 25 °C



$$\Delta G^0 = -2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \ln K$$

Gleichgewichtslage und ΔG^0 III

- Welchen Energieunterschied bräuchte es, um das Gleichgewicht zu 99% auf die rechte Seite zu schieben?

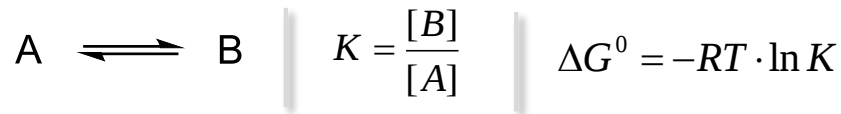
$$K = \frac{99 \cdot 99}{1 \cdot 1} = 9801$$



$$\Delta G^0 = -2.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot \ln 9801 = -23 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Gleichgewichtslage und ΔG^0 IV

- Für ein Gleichgewicht zwischen A und B gilt in etwa:



K	B [%]	A [%]	ΔG^0 [kJ/mol] bei 25 °C
0.0001	0.01	99.99	+22.84
0.001	0.1	99.9	+17.11
0.01	0.99	99.0	+11.42
0.1	9.1	90.0	+5.69
0.33	24	75	+2.72
1	50	50	0
3	75	25	-2.72
10	90.9	9.1	-5.69
100	99.0	0.99	-11.42
1000	99.9	0.1	-17.11
10000	99.99	0.1	-22.84

Sich dies in etwa einzuprägen kann sehr hilfreich sein!

Gleichgewichtslage und ΔG^0

- Bedeutet all das, dass die Reaktion zwischen Essigsäure und Ethanol stattfindet? → Nein
- Grund:
 - Aktivierungsenergie
 - Eine hohe Aktivierungsbarriere verhindert eine Gleichgewichtseinstellung.



Kinetik – Geschwindigkeit der Reaktion