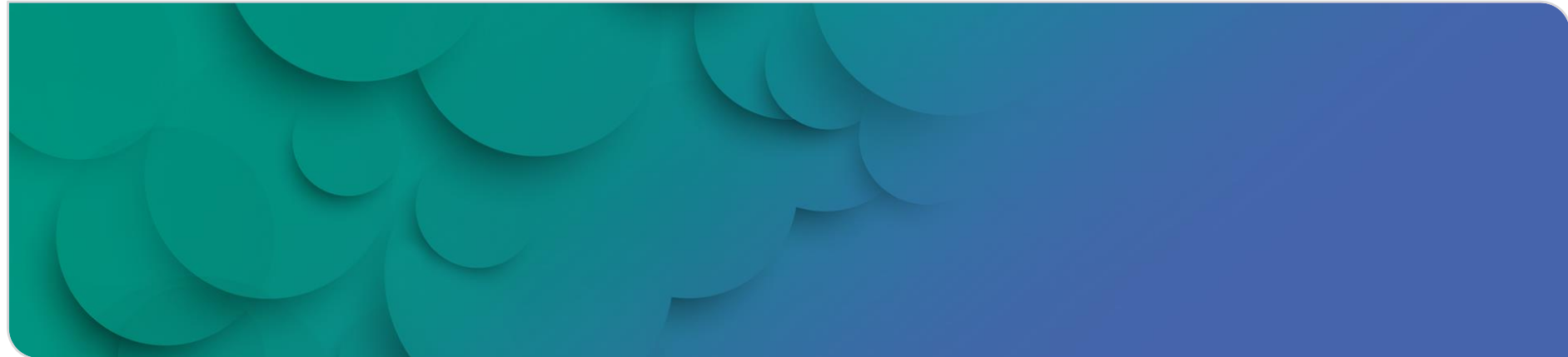


Organische Chemie I – Teil 4

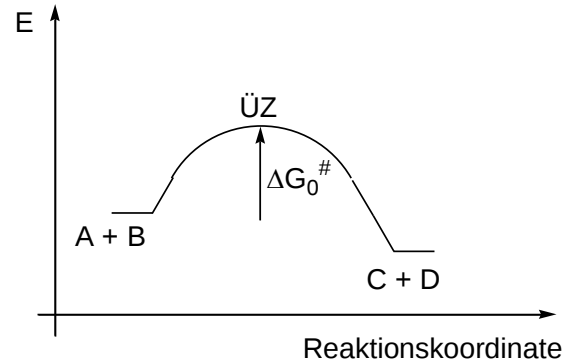
Stefan Bräse

Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme



Kinetik I

■ Aktivierungsenergie:



Kinetik II

- Reaktionsgeschwindigkeit berechnen

$$v = k \cdot [A] \cdot [B]$$

v: Reaktionsgeschwindigkeit

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

- Proportionalitätsfaktor k, Geschwindigkeitskonstante

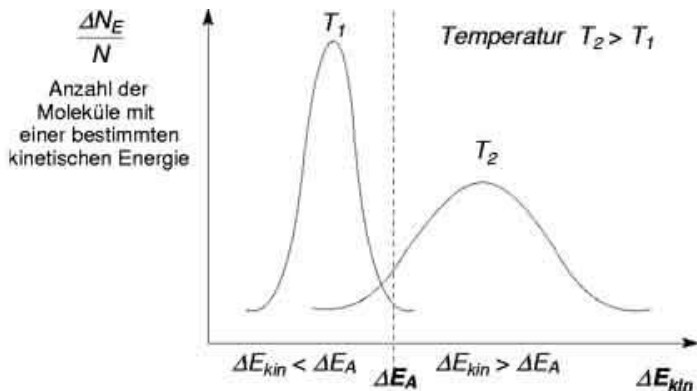
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

Arrhenius-Gleichung

- A: virtuelle Geschwindigkeit, mit der die Reaktion abläuft, wenn alle Moleküle die notwendige Energie hierfür haben
- E_A ist die Aktivierungsenergie.

Kinetik III

- Höhe des Aktivierungsbergs: Je höher, desto kleiner der Anteil der Teilchen, die diese Aktivierungsenergie aufbringen können → (zu) langsame Reaktion



Welche Möglichkeiten haben wir?

Kinetik IV

■ Erhitzen

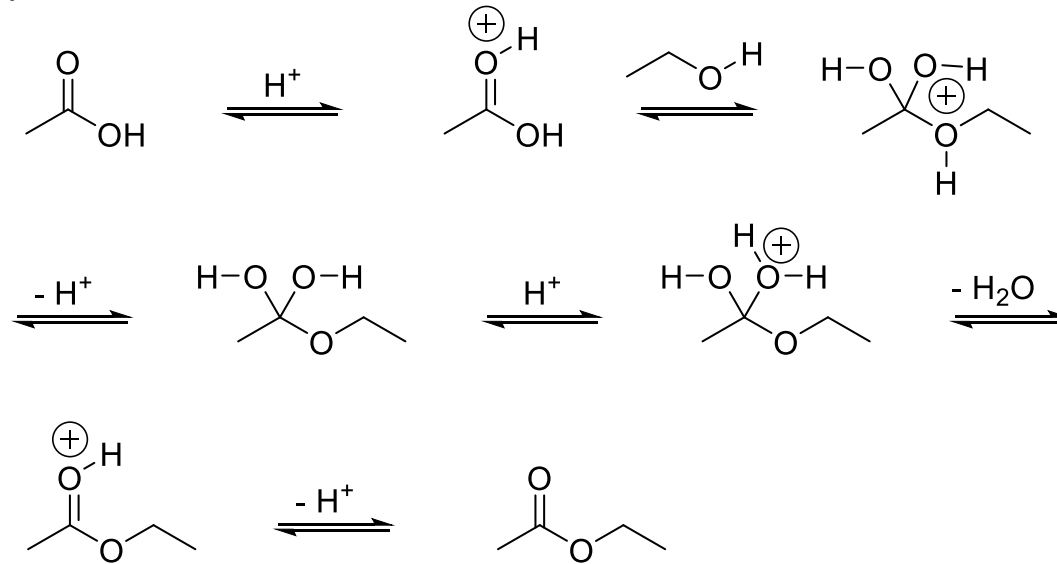
- Temperaturerhöhung um 10 °C → Beschleunigung der Reaktion um den Faktor 2 – 3

■ Aktivierungsenergie verringern: Katalyse

- Der Katalysator muss unverändert aus der Reaktion hervorgehen!
- Nur unterstöchiometrisch einzusetzen

Kinetik V

■ Ein Beispiel:



Kinetik VI

- Wie kann man eine Reaktion zum vollständigen Umsatz führen?

→ Satz von Le Châtelier: das Prinzip vom kleinsten Zwang

(1) Entfernen des Wassers während der Reaktion: GG auf die rechte Seite verschoben

→ Einsatz eines Wasserabscheiders

→ oder wasserziehendes Mittel, z. B. H_2SO_4

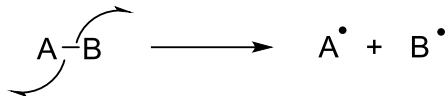
(2) Verwendung einer der Reaktionskomponenten im Überschuss

→ z.B. Ethanol als Lösungsmittel

Reaktionstypen I

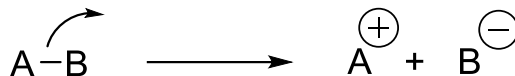
■ Homolytische Bindungsspaltung

- Radikale, ungepaarte Elektronen, "Halbpfeile"



■ Heterolytische Bindungsspaltung

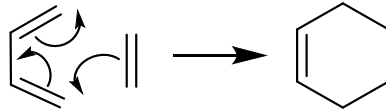
- Nucleophile, Elektrophile, geladen oder ungeladen, keine ungepaarten Elektronen, "normale" Pfeile



Reaktionstypen II

■ Pericyclische Reaktionen

- Elektronen in einer geschlossenen, cyclischen Anordnung gleichzeitig umgeordnet



Elementarreaktionen I

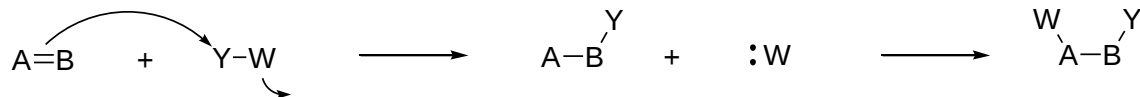
■ Substitution, S

Nucleophile Substitution

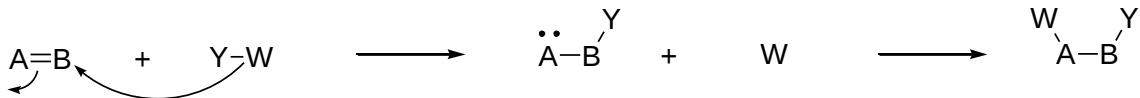


■ Addition, A

Elektrophile Addition

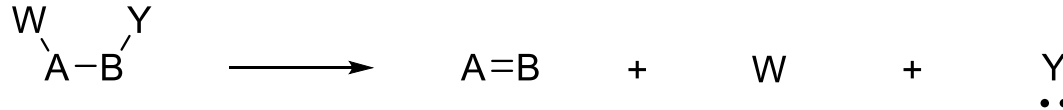


Nucleophile Addition

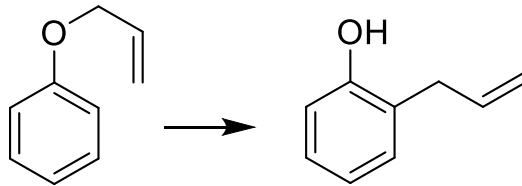


Elementarreaktionen II

■ Eliminierungen, E

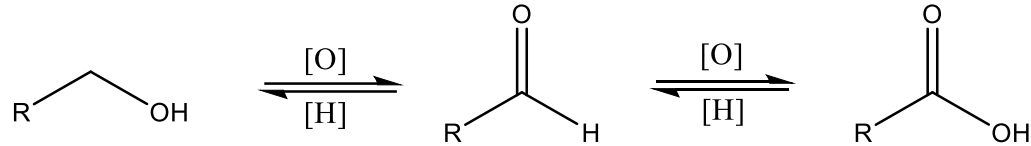


■ Umlagerungen, U



Elementarreaktionen III

■ Oxidation/Reduktion

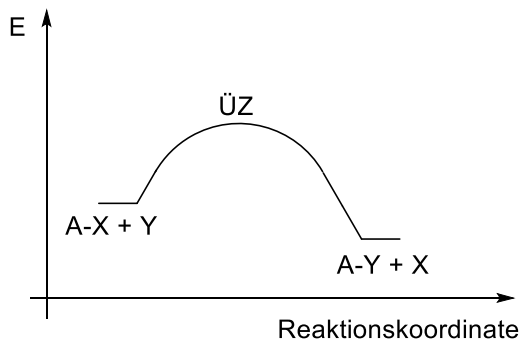
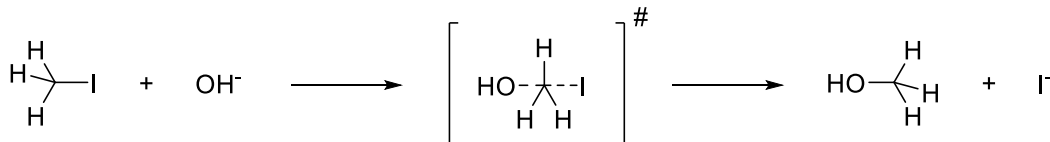


■ Komplexe Reaktionen

Die nucleophile Substitution I

■ Methyljodid mit Natronlauge

- Ein Nucleophil (OH^-) greift an einem elektrophilen Zentrum (Kohlenstoff) an
- Übergangszustand ÜZ



Zwei Molekülsorten haben Einfluss
auf die Geschwindigkeit:
Bimolekulare Reaktion
→ Reaktion 2. Ordnung

$$v = k[\text{CH}_3\text{-I}] \times [\text{OH}^-]$$

$$v = k[A] \cdot [B]$$

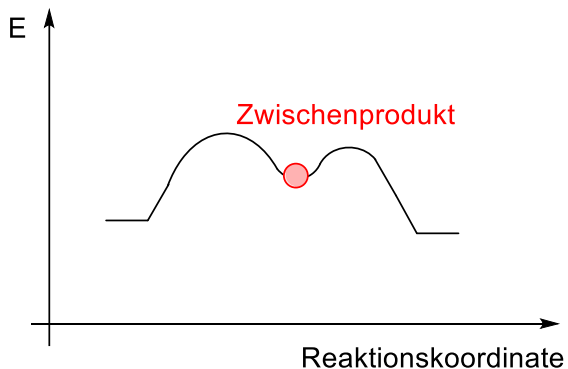
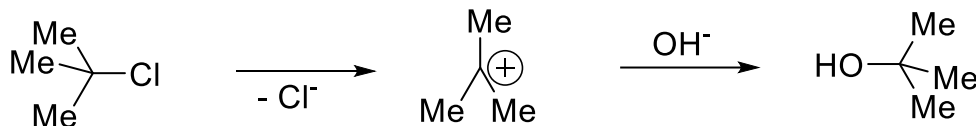
S_N2 Reaktion

Substitution nukleophil 2 Moleküle

Die nucleophile Substitution II

■ *tert*-Butylchlorid mit Natriumhydroxid

- Carbokation als Zwischenstufe
- Hohen Aktivierungsenergie



Nur eine Molekülsorte am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt:
 Monomolekulare Reaktion
 → Reaktion 1. Ordnung

$$v = k[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}]$$

$$v = k[A]$$

S_N1 Reaktion

Substitution nukleophil 1 Molekül

Säuren und Basen I

■ Arrhenius:

- Eine Säure ist eine Verbindung, die ein Proton abgeben kann.
- Eine Base ist eine Verbindung, die ein Hydroxid abgeben kann.
- Ist also NH_3 eine Base?

■ Brønsted:

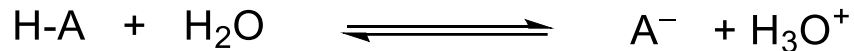
- Eine Säure ist eine Verbindung, die ein Proton abgeben kann.
- Eine Base ist eine Verbindung, die ein Proton aufnehmen kann.
- Ist also BH_3 oder AlCl_3 eine Säure?

■ Lewis:

- Eine Säure ist eine Verbindung, die ein Elektronenpaar-Akzeptor ist.
- Eine Base ist eine Verbindung, die ein Elektronenpaar-Donator ist.

Säuren und Basen II

- Wie stark ist eine Brønsted-Säure?
- Wie lässt sich die Säurestärke bestimmen?



$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

K: Gleichgewichtskonstante

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a: Säurekonstante

Säuren und Basen III

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$pH = pK_a \quad \text{wo} \quad [A^-] = [HA]$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

Säuren und Basen IV

Welche Prinzipien gibt es, nach denen man Aciditäten abschätzen kann?

- (1) Position des Protonen-tragenden Atoms im Periodensystem
- (2) Hybridisierung des Protonen-tragenden Atoms
- (3) Resonanzstabilisierung
- (4) Induktive Effekte
- (5) Statistische Effekte
- (6) Solvatisierung

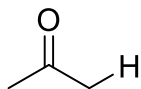
Säuren und Basen V

(1) Position des Protonen-tragenden Atoms im Periodensystem

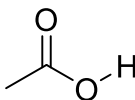
→ Je weiter rechts und je weiter unten das Atom im PSE steht, desto acider ist die Verbindung.

→ Grund hierfür ist jeweils die Stabilität der konjugierten Base. Je stabiler die Base, desto acider die konjugierte Säure.

CH ₄	48	H ₃ N	38	H ₂ O	16	HF	3.2
						HCl	-7
						HBr	-9
						HI	-10



$\text{pK}_a = 19$

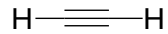


$\text{pK}_a = 4.8$

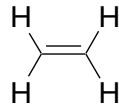
Säuren und Basen VI

(2) Hybridisierung des Protonen-tragenden Atoms

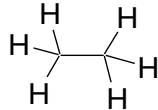
→ Großer s-Anteil, bessere Stabilisierung der negativen Ladung



$$\text{p}K_{\text{a}} = 25$$



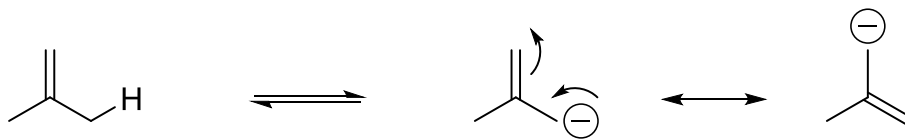
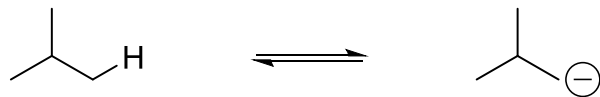
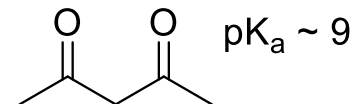
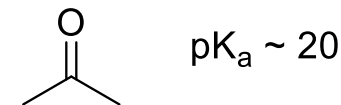
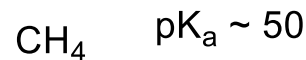
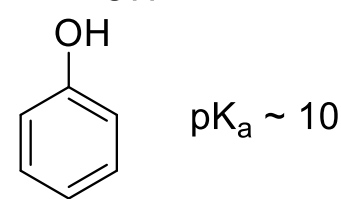
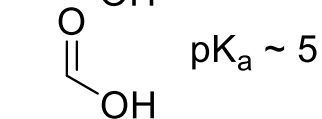
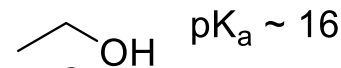
$$\text{p}K_{\text{a}} = 44$$



$$\text{p}K_{\text{a}} = 50$$

Säuren und Basen VII

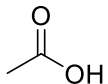
(3) Resonanzstabilisierung


 $pK_a = 43$

 $pK_a = \sim 50$


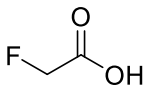
Säuren und Basen VIII

(4) Induktive Effekte

→ Substituenten, die Elektronendichte abziehen, stabilisieren die konjugierte Base und bewirken so eine höhere Acidität

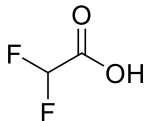


$pK_a = 4,8$

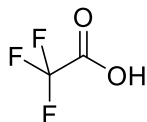


$pK_a = 2,7$

-I-Effekt



$pK_a = 1,2$

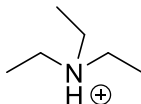


$pK_a = 0,2$



$pK_a = 9,2$

+I-Effekt

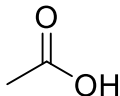


$pK_a = 10,7$

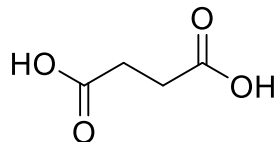
Säuren und Basen IX

(5) Statistische Effekte

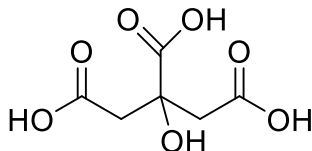
→ Mehrprotonige Säuren sind acider als Monosäuren



$pK_a = 4,8$



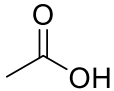
$pK_a = 4,2$



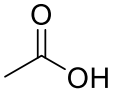
$pK_{a1} = 3.1; pK_{a2} = 4.8; pK_{a3} = 6.4$

Säuren und Basen X

(6) Solvatisierung



$\text{pK}_a = 4,8$ in Flüssigphase



$\text{pK}_a = 130$ in Gasphase

Säuren und Basen XI

Mehr pK_a-Werte:

- <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>
- http://ccc.chem.pitt.edu/wipf/MechOMs/evans_pKa_table.pdf

Säure	pK _a (ca.)	Säure	pK _a (ca.)
H-Cl	-7	Cyclopentadienyl-H	16
R ₂ C=OH ⁺	ca. -7	MeOH	16
RC(OH) ₂ ⁺	-6	EtOH	16
R ₂ OH ⁺	ca. -4	ClCH ₂ COMe	17
H ₃ O ⁺	-1.74	tBuOH	19
HNO ₃	-1.4	CH ₃ COPh	19
RCO ₂ H	4 – 5	CH ₃ COMe	20
Ar-NH ₃ ⁺	4.6	Ph-C≡C-H	ca. 21
Pyridinium	5.2	CH ₃ COOEt	25
Ar-OH	8 – 11	CH ₃ CN	25
MeCOCH ₂ COMe	9	HC≡C-H	25
NCCH ₂ COOEt	9	Cyclopropenyl-H	26
NH ₄ ⁺	9.24	Ph ₃ C-H	30
CH ₃ NO ₂	10	MeSOCH ₃	35
RNH ₃ ⁺	10 – 11	Ph-CH ₃	41
MeCOCH ₂ COOEt	11	H ₂ C=CH-CH ₃	43
H ₂ N-C(Me)=NH ₂ ⁺	12.4	Ph-H	43
MeSO ₂ CH ₂ SO ₂ Me	12.5	H ₂ C=CH-H	44
CH ₂ (COOR) ₂	13	Cyclopropyl-H	46
Guanidinium	13.7	Alkyl-H	48-55
CCl ₃	ca. 15	CH ₄	ca. 58
H ₂ O	15.74	tBu-H	ca. 71

Säuren und Basen - Beispiel

