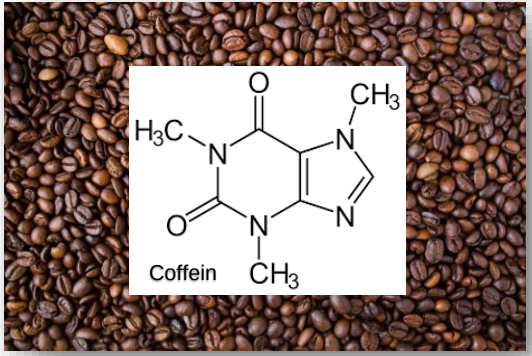
Karlsruher Institut für Technologie



Organische Chemie I – Teil 19

Stefan Bräse
Institut für Organische Chemie & Institut für Biologische und Chemische Systeme

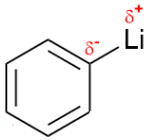
Reaktivität von Nukleophilen und Elektrophilen

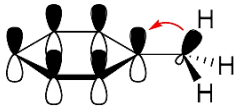
- Sterische Effekte
  - Größe und Form von Substituenten bzw. Gruppen im Molekül

- Elektronische Effekte
  - Ergeben sich aus der ungleichmäßigen Verteilung der Elektronen im Molekül
  - ***I-Effekt*** – Induktiver Effekt
    - Ergibt sich aus der Polarisierung von σ-Bindungen durch Elektronegativitätsunterschiede → Bindungsdipol
    - +I/-I-Effekt
  - ***M-Effekt*** – Mesomerer Effekt
    - Die Elektronendichte wird über π-Bindungen verändert
    - +M/-M-Effekt
  - Substituenten können auch I- und M-Effekte gleichzeitig aufweisen

Reaktivität von Nukleophilen und Elektrophilen

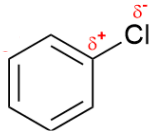
- ***+I-Effekt:***
  - Hervorgerufen durch Substituenten mit einer geringerer Elektronegativität als Wasserstoff → Substituent **schiebt Elektronen** → Substituent partiell positiv geladen
  - Sonderfall Alkylsubstituenten
    - Geringere EN eines sp^3-C im Vergleich zu sp^2-C
    - Konjugation des π-Systems mit den Elektronen der C–R-σ-Bindung im Substituenten → Hyperkonjugation
  - Alkylgruppen ($–CR_3$), Silane ($–SiR_3$), Borane ($–BR_2$) oder Metalle wie Lithium, Magnesium oder Zink (–M)





I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2,1							He ---
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne ---
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar ---
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr ---
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe ---
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn ---

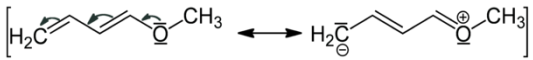
- ***-I-Effekt:***
  - Substituent mit einer größeren Elektronegativität als Wasserstoff → **zieht Elektronen** aufgrund hoher Elektronegativität zu sich → negative Partialladung → ruft bei angrenzende Atomen eine partielle Positivierung hervor
  - Halogene (–X), Alkohole (–OH), Mercaptane/Thiole (–SH), Amine ($–NH_2$), Nitrogruppen ($–NO_2$) sowie ungesättigte Kohlenstoffsubstituenten (sp^2-C), Carbonylgruppe (–C=O), Carboxygruppe (–COOH), Cyanogruppe (–CN)



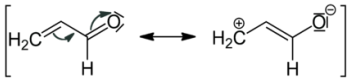
Hyperkonjugation:
Delokalisation von Elektronen durch Überlappung aus einem σ-Bindung mit einem einfach oder unbesetzten p-Orbital

Reaktivität von Nukleophilen und Elektrophilen

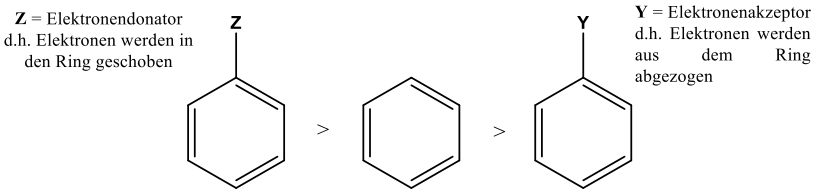
- ***M-Effekt:***
  - Verteilung von Elektronen in π-Bindungen – wirkt durch konjugierte Systeme, d.h. ungesättigte Bindungen oder Atome mit freien Elektronenpaaren
  - ***+M-Effekt:***
    - ein freies Elektronenpaar wird zur Mesomerie zur Verfügung gestellt → Die Elektronendichte im System wird erhöht.
    - $-O^-$, $-NH_2$, $-NR_2$, –OH, –OR, –NH(CO)R, –O(CO)R, –(Aryl) (z. B. –Phenylgruppe), –Br, –Cl, –I, –F



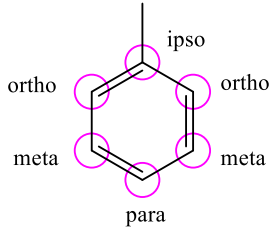
  - ***-M-Effekt:***
    - Substituent mit Doppel- oder Dreifachbindung → dem System wird Elektronendichte entzogen
    - –COOR, –COOH, –CHO, –(CO)R, –CN, –CH=CH–COOH, $-NO_2$, $-SO_3H$



(Des)Aktivierung und dirigierender Effekt



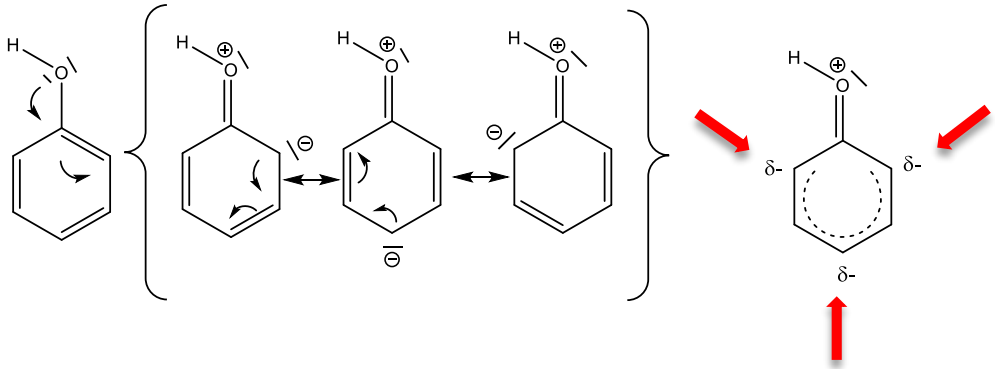
- Aktivierende Substituenten
  - ***+I***- und/oder ***+M***-Substituenten, da Elektronen in das System gegeben werden
- Desaktivierende Substituenten
  - ***-I***- und/oder ***-M***-Substituenten, da Elektronen abgezogen werden



- Dirigierender Effekt:
  - Position des Zweitsubstituenten wird durch den Erstsubstituenten bestimmt
    - +I- und/oder +M-Effekt: ortho- oder para-Position
    - -I und/oder -M-Effekt: meta-Position

Dirigierender Effekt

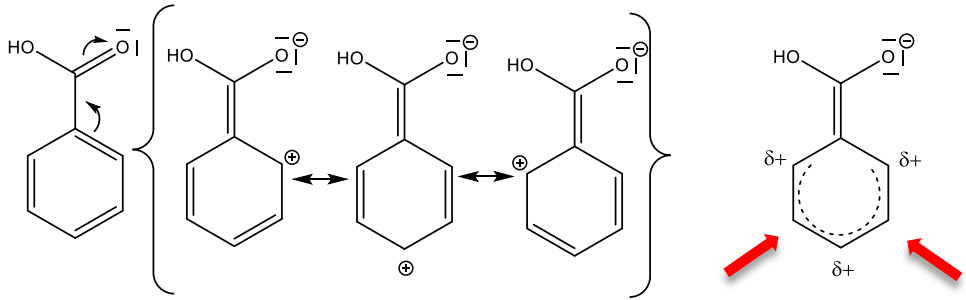
- +M-Effekt:



Bevorzugter Angriff des Elektrophils

→ o-, p-dirigierend

- -M-Effekt:

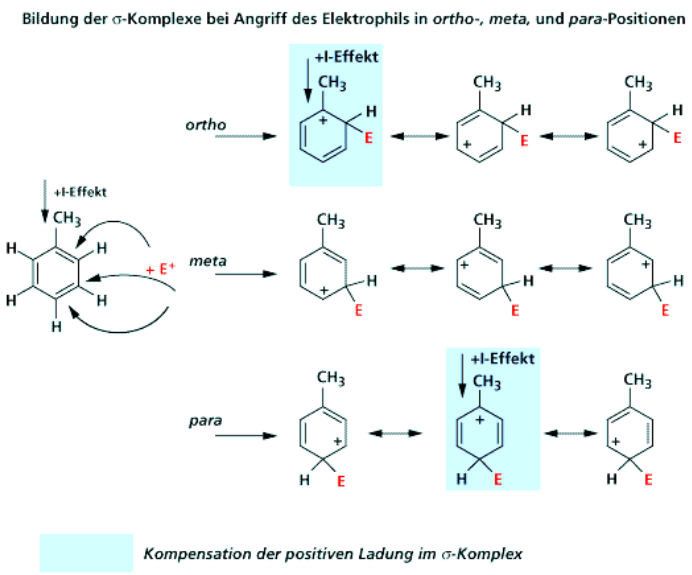


Bevorzugter Angriff des Elektrophils

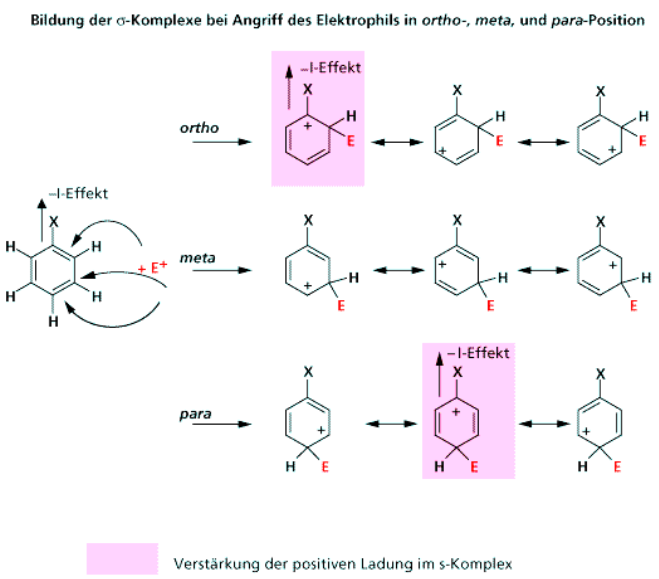
→ m-dirigierend

Dirigierender Effekt

- +I-Effekt:

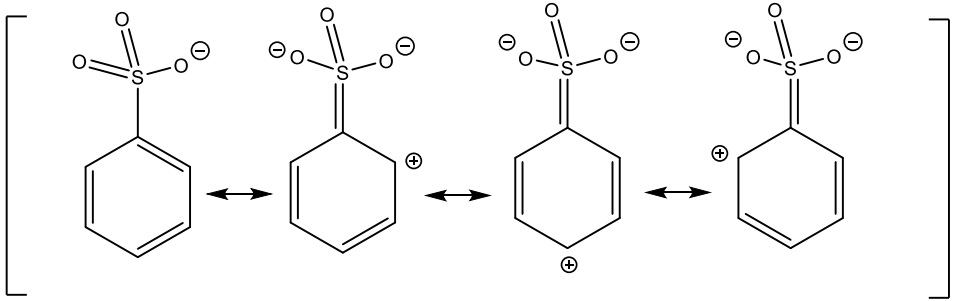


- -I-Effekt:



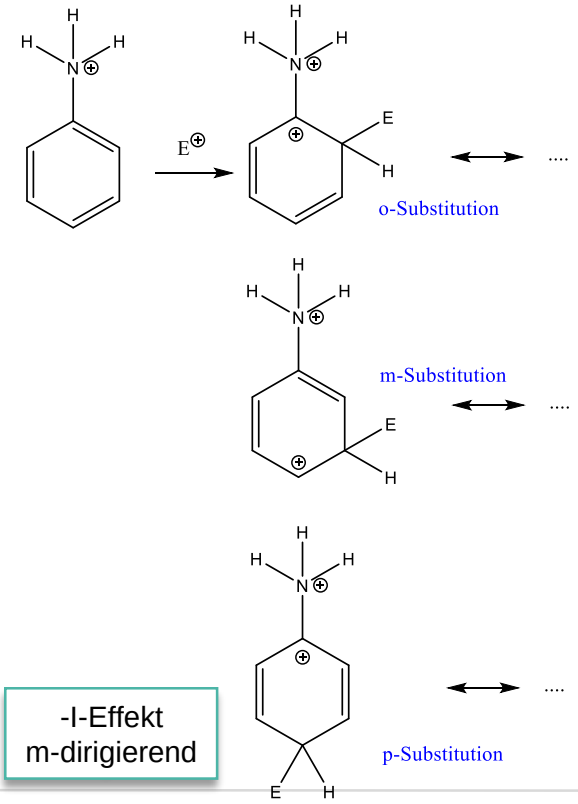
Dirigierender Effekt – Beispiele

- $-SO_3^-$



-M-Effekt
m-dirigierend

- $-NH_3^+$



-I-Effekt
m-dirigierend

Übersicht

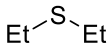
I-Effekt		M-Effekt	
+I	-I	+M	-M
$-CR_3$	–C=O	$-O^-$	–COOR
$-SiR_3$	–OH	$-NH_2$	–COOH
$-BR_2$	–Br, –Cl, –I, –F	$-NR_2$	–CHO
–M (Li, Zn, Mg…)	$-NO_2$	–OH	–(CO)R
	–NH2	–OR	–CN
	–COOH	–NH(CO)R	–CH=CH–COOH
	–CN	–O(CO)R	$-NO_2$
		–(Aryl) (z. B. –Phenylgruppe)	$-SO_3H$
		–Br, –Cl, –I, –F	
aktivierend	*desaktivierend*	*aktivierend*	*desaktivierend*

Übersicht

Thioalkohole

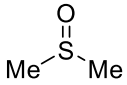
Thioethanol

Sulfide



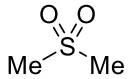
Diethylsulfid

Sulfoxide



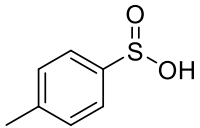
Dimethylsulfoxid

Sulfone



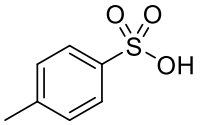
Dimethylsulfon

Sulfinsäuren



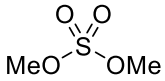
Toluolsulfinsäure

Sulfonsäuren



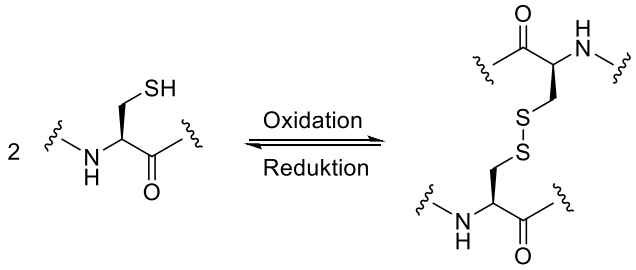
Toluolsulfonsäure

Sulfate

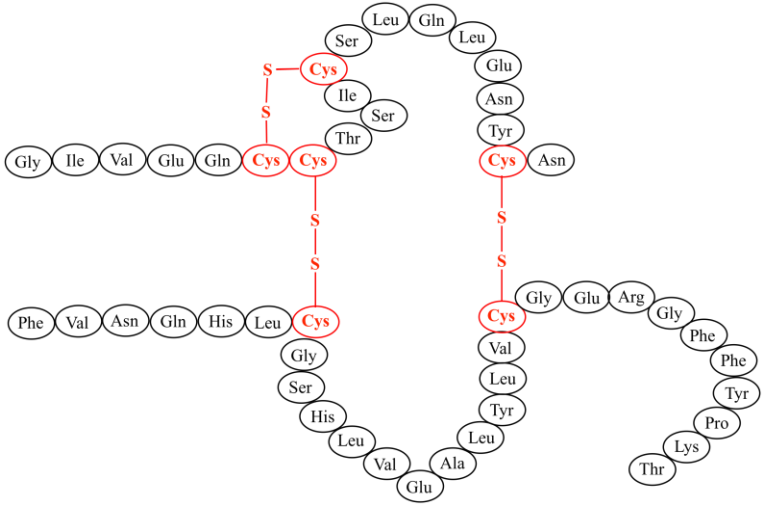


Dimethylsulfat

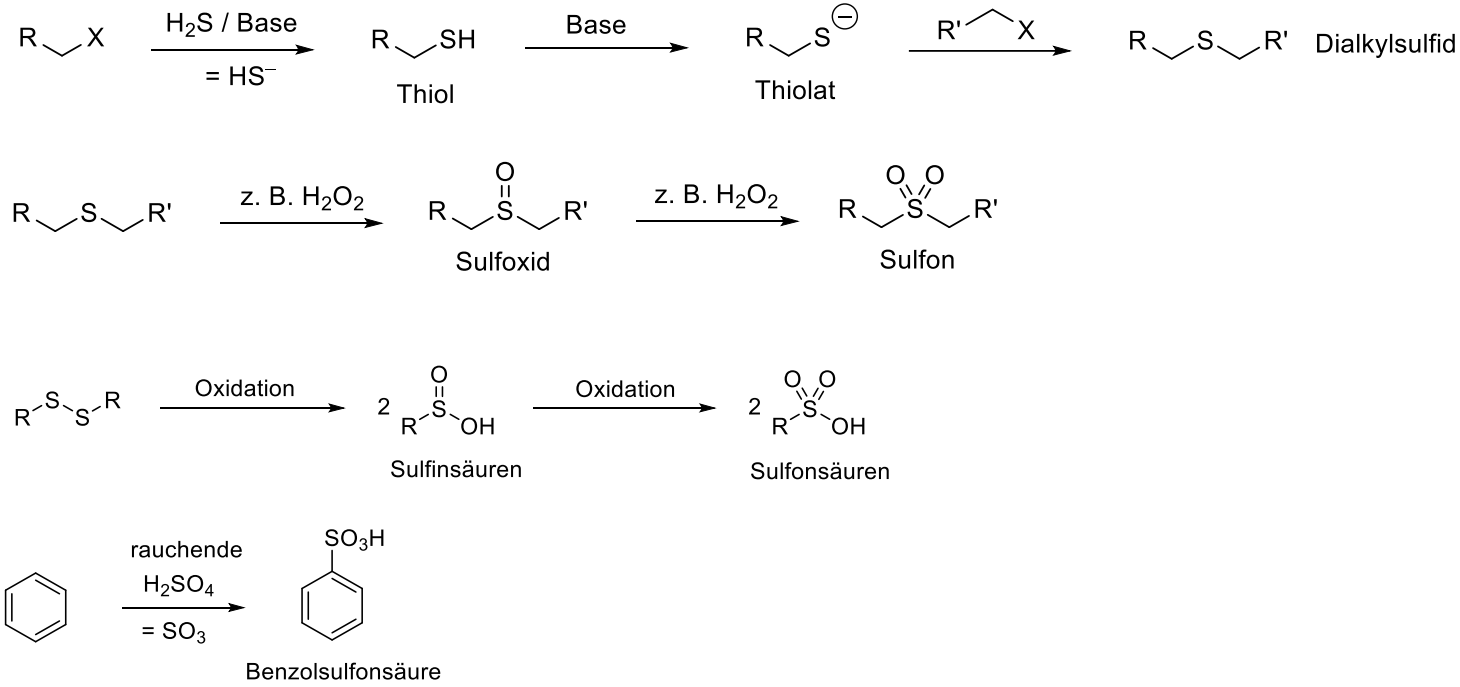
Disulfide



Cystein Cystin

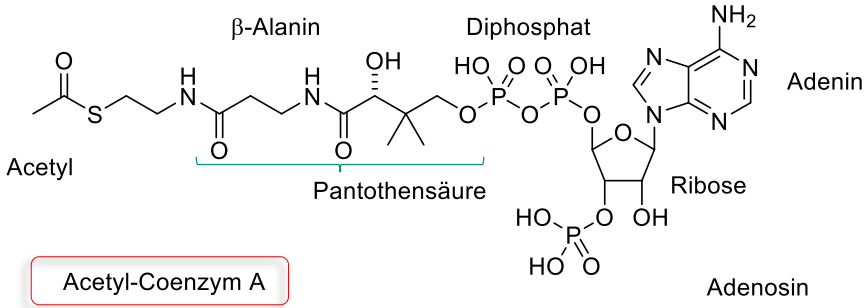


Synthesen


R X
H2S / Base
= HS⁻
R SH
Thiol
Base
R S ⊖
Thiolat
R' X
R S R'
Dialkylsulfid
R S R'
z. B. H2O2
R S R'
O
Sulfoxid
z. B. H2O2
R S R'
O O
Sulfon
R S S R
Oxidation
2
R S OH
O
Sulfinsäuren
Oxidation
2
R S OH
O O
Sulfonsäuren
rauchende
H2SO4
= SO3
SO3H
Benzolsulfonsäure

Acetyl-Coenzym A

- Thiocarbonsäureester
- Wichtigstes Zwischenprodukt im Zellstoffwechsel



(Phosphate sind in physiologischer Umgebung zum großen Teil deprotoniert)

Fragen?