

# Organische Chemie II

Für Studierende der Biologie,  
der Pharmazeutischen Wissenschaften  
sowie der Gesundheitswissenschaften und Technologie

2. Semester, FS 2017

Prof. Dr. Carlo Thilgen

## Organisatorisches zur Lehrveranstaltung



## Reaktionslehre: Klassifizierung von OC-Reaktionen, HMO-Betrachtungen

C. Thilgen, OC II, 20.2.17

Diese Unterlagen sind nur für den ETH-internen Gebrauch durch die Studierenden der Vorlesung OC II gedacht. Sie dürfen ohne ausdrückliche schriftliche Genehmigung des Dozenten nicht an Aussenstehende weitergegeben werden.

© Carlo Thilgen, ETH Zürich.

# Vorlesungen in Organischer Chemie

für die Studiengänge

- **Biologie**
- **Pharmazeutische Wissenschaften**
- **Gesundheitswissenschaften & Technologie**

HS 2016: Organische Chemie I → Strukturlehre

FS 2017: Organische Chemie II → Reaktionslehre

# Vorlesungstermine

Dienstags, 10:15-11:55 Uhr, mit 10-minütiger Pause von 11:00-11:10,  
ETH-Zentrum, HG F5 und F7.

Mittwochs, 15:15-16:55 Uhr, mit 10-minütiger Pause von 16:00-16:10,  
ETH-Zentrum, HG F5 und F7.

Werden evtl. geringfügige Verschiebungen der Pause gewünscht?

# Übungen

In 20 Gruppen

- „**Frühschicht**“ → für **HST-Studierende**  
Freitags, 12<sup>45</sup>-13<sup>45</sup> (60 min), ETH Hönggerberg,  
diverse Räume (s. Vorlesungsverzeichnis).
- „**Spätschicht**“ → für **BIOL- & PHARM-Studierende**  
Freitags, 13<sup>45</sup>-14<sup>45</sup> (60 min), ETH Hönggerberg,  
diverse Räume (s. Vorlesungsverzeichnis).
- Die Gruppeneinteilung wird im Lauf dieser Woche vorgenommen  
und online (Moodle-Kurs) veröffentlicht.
- Die **erste Übungsstunde** findet am **3. März** statt.
- **Übungsaufgaben** und **Musterlösungen** werden wöchentlich  
über die e-Learning-Plattform Moodle bereitgestellt.

# Skript

## Das Skript

- enthält verbindlichen Prüfungsstoff.
- Es kann ab sofort bei *ADAG Copy AG*, Universitätsstrasse 25, für ca. CHF 18.- gekauft werden.

Begrenzter Vorrat; Nachdruck möglich → telefonische Vorbestellung empfohlen (044 261 35 54, [info@adagcopy.ch](mailto:info@adagcopy.ch)).

**Der Tabellenanhang** des OC-I-Skripts (HS 2016) wird weiterhin benutzt.

*Auch wenn das Skript den Stoff im Wesentlichen abdeckt, so wird die **Verwendung eines Lehrbuchs** dringend empfohlen (wichtiger als in der OC I) !*

# Lehrbücher

Auch für spätere  
OC-Vorlesungen  
geeignet !

## **Allgemeine Lehrbücher zur Organischen Chemie**

- **Basisbuch Organische Chemie.** Carsten Schmuck, Pearson Studium, 2013. (Kompaktes, 352-seitiges Lehrbuch für die ersten beiden Semester).  
→ *besonders geeignet für diejenigen, die nur 1 Jahr lang OC haben.*
- **Organic Chemistry: Structure and Function.** K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore, 7th ed., W. H. Freeman & Company, 2014.
- **Organische Chemie.** K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore, Übers. hrsg. von Holger Butenschön, 5. Aufl., Wiley-VCH, 2011.
- **Organic Chemistry.** T. W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, Scott A. Snyder, 11th ed., internat. stud. vers., Wiley, Hoboken, N. J., 2014.
- **Organic Chemistry.** J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, 2<sup>nd</sup> ed., Oxford University Press, 2012.
- **Organische Chemie.** J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, 2. Aufl., Springer Spektrum, 2013.

# Lehrbücher

## ***Allgemeine Lehrbücher zur Organischen Chemie***

- **Organic Chemistry.** Paula Y. Bruice, 7th ed., Pearson new int. ed., Pearson, Harlow, UK, 2014.
- **Organische Chemie.** Paula Y. Bruice, 5. akt. Aufl., München, Pearson Studium, 2007.
- **Essential Organic Chemistry.** Paula Y. Bruice, Pearson, Harlow, UK, 2014. (Designed for a one-term course)
- **Organische Chemie: studieren kompakt.** Paula Y. Bruice. Aus dem Amerikanischen von Thomas Lazar, deutsche Bearbeitung von Oliver Reiser, 5. akt. Aufl., Pearson Studium, München, 2011.

**Chemgapedia** = guter, von Fachleuten verfasster und in Lektionen gegliederter Online-Kurs (Chemie, Physik, Mathematik, ...):

<http://www.chemgapedia.de>

*Der Gebrauch von **Molekülmodellen** und **Visualisierungsprogrammen** wird weiterhin wärmstens empfohlen.*

# Lehrbücher

## *Lehrbücher zu Teilgebieten der Organischen Chemie*

- **Aspekte der organischen Chemie: Struktur.** Gerhard Quinkert, Ernst Egert, Christian Griesinger, Verlag Helvetica Chimica Acta, Basel, 1995.
- **Stereochemie.** Siegfried Hauptmann, Gerhard Mann, Spektrum Akademischer Verlag (Spektrum Hochschultaschenbuch), Heidelberg, 1996.
- **Stereochemie: Grundbegriffe.** Karl-Heinz Hellwich, Springer, 2007.  
Begleitbuch: Übungen zur Stereochemie: 191 Aufgaben und Lösungen. Karl-Heinz Hellwich, Springer, 2007.
- **Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie: eine Gebrauchsanweisung.** D. Hellwinkel, 5. erw. korr. u. ergänzte Aufl., Berlin, Springer, 2006. ( Als E-Book verfügbar, s. [www.clicaps.ethz.ch](http://www.clicaps.ethz.ch) ).
- **Chemische Nomenklatur: die systematische Benennung organisch-chemischer Verbindungen – ein Lehrbuch für Pharmazie- und Chemie-studenten.** Karl-Heinz Hellwich, 3. Aufl. (überarb.), Eschborn, Govi-Verlag, 2008.
- **Organisch-chemische Nomenklatur: Grundlagen, Regeln, Beispiele.** Philipp Fresenius, Klaus Görlitzer, 4. Aufl. (durchges. und erw.), WVG Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1998.



# e-Learning-Plattform Moodle

Die PowerPoint-Präsentationen der Vorlesung werden auch auf der **e-Learning-Plattform Moodle** der ETH im PDF-Format bereitgestellt.

- Einstiegsseite:  
<https://moodle-app2.let.ethz.ch> Kurs *529-1012-00L Organische Chemie II (für Biol./ Pharm. Wiss./HST) FS2017*  
Direktlink:  
<https://moodle-app2.let.ethz.ch/course/view.php?id=2972> .
- Wenn Sie sich über myStudies für die Lehrveranstaltung eingeschrieben haben, sind Sie automatisch im Moodle-Kurs registriert. Sie können sich aber auch manuell einschreiben (ohne Passwort).

# e-Learning-Plattform Moodle

Der Moodle-Kurs ist die zentrale Drehscheibe für alles elektronisch zur Verfügung gestellte Material:

- **Skript** (pdf-Datei)
- Anhang mit synthetischen **Anwendungsbeispielen** (in die Vorlesung eingeflochtene Tafelbeispiele)
- **Powerpoint-Präsentation** der Vorlesung
- **Übungen** und **Musterlösungen**
- **Online-Übungen**
- **Alte Prüfungen** (inkl. Musterlösungen) finden Sie im Moodle-Kurs OC I des letzten Herbstsemesters.

# Prüfungsstoff

- Inhalt des **Skripts**.
- Stoff der **zusätzlich während der Vorlesung** an der Leinwand (Vorlesungspräsentation), am Projektor oder an der Tafel behandelt wird (insbesondere die **Anwendungsbeispiele**).
- **Übungen**.
- **Grundlagen** aus den anderen Chemievorlesungen – insbesondere der OC I – (OC ist ein kumulatives Fach).
- **Testat**: es gibt kein Testat als Zulassungsbedingung zur Prüfung OC I und OC II.

# Zur Methodik

- Die **Vorlesung** dient der Einführung und Erklärung von Konzepten, der Beleuchtung von Hintergründen, der Illustration mit Beispielen sowie der Überwindung von Verständnisproblemen (→ Rückmeldungen erforderlich!).
- **Sie erarbeiten den Stoff aber prinzipiell im Selbststudium.** Die entsprechenden Kapitel im Skript sind auf Vorlesung und Übungen hin durchzuarbeiten, möglichst unter Hinzuziehen eines Lehrbuchs.
- **Die Übungen sind zentral.** Hier erwerben Sie die nötigen Fertigkeiten und stellen fest, ob Sie den Stoff begriffen haben. Sie sollten unbedingt die Gelegenheit nutzen, im kleineren Rahmen der Übungsgruppen Fragen zu stellen und Probleme zu diskutieren.

# WissenschaftlerIn sein heisst Fragen stellen!

*Fragen* können Sie stellen:

- Während der **Vorlesung** (bitte laut und deutlich sprechen!).
- In der **Pause**, (vor) und **nach der Vorlesung**.
- In den **Übungen** (→ Assistierende).
- Im **FORUM** des **Moodle**-Kurses  
Hier können Sie vor allem *untereinander* Fragen und Antworten austauschen.
- Wenn alles Andere versagt,  
Per e-mail an:  
[thilgen@org.chem.ethz.ch](mailto:thilgen@org.chem.ethz.ch)

*Wer, wie, was – wieso, weshalb, warum ?  
Wer nicht fragt, bleibt dumm ...*



# SemestersprecherInnen

Damit ich konkrete Ansprechpartner habe,  
bitte ich die **SemestersprecherInnen**,  
mir ihre **Kontaktdaten** möglichst bald mitzuteilen.

Es ist wichtig, dass Sie mir **Rückmeldungen** bzgl.  
Vorlesung und Übungen frühzeitig über die  
SemestersprecherInnen zukommen lassen und Ihre  
**Bedürfnisse** dabei **klar artikulieren**.

Machen Sie auch ausserhalb des 1x im Semester  
vorgeschriebenen Gesprächs von dieser Möglichkeit  
Gebrauch.

# Chemie und organische Chemie

## Chemie

= die Wissenschaft, die sich mit den Stoffen und der Umwandlung von Stoffen befasst.

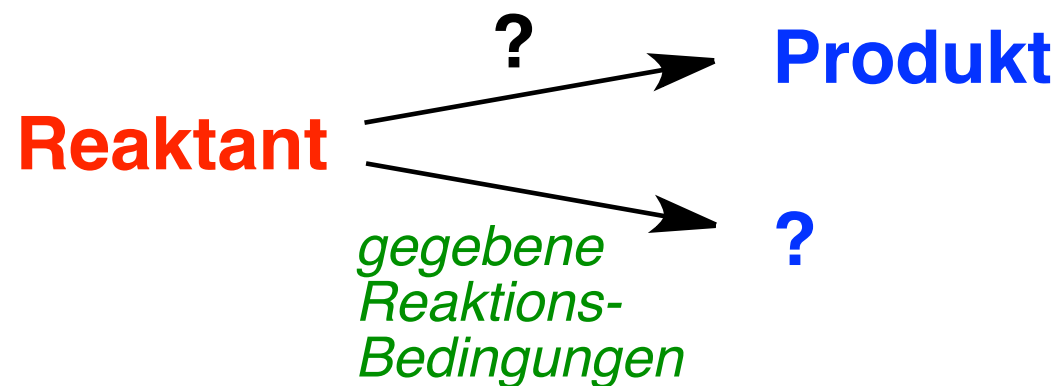
≈ die Wissenschaft, die sich mit den **Molekülen** befasst.

**Struktur ↔ Reaktivität**

**Organische Chemie** =  
die Chemie der Verbindungen (Moleküle) des **Kohlenstoffs**.

# Lernziele

Fragestellungen der synthetischen Chemie:



*In der Praxis oft:* ?  $\xrightarrow{\quad ? \quad}$  Produkt

Voraussetzungen zur Beantwortung dieser Fragen:

- Kenntnis der wichtigsten **Reaktionen** und **Reagenzien**.
- Kenntnis der **Reaktivität der funktionellen Gruppen**.
- *Fine-Tuning*: Kenntnis der **abgestuften Reaktivität** ähnlicher funktioneller Gruppen.



# Lernziele

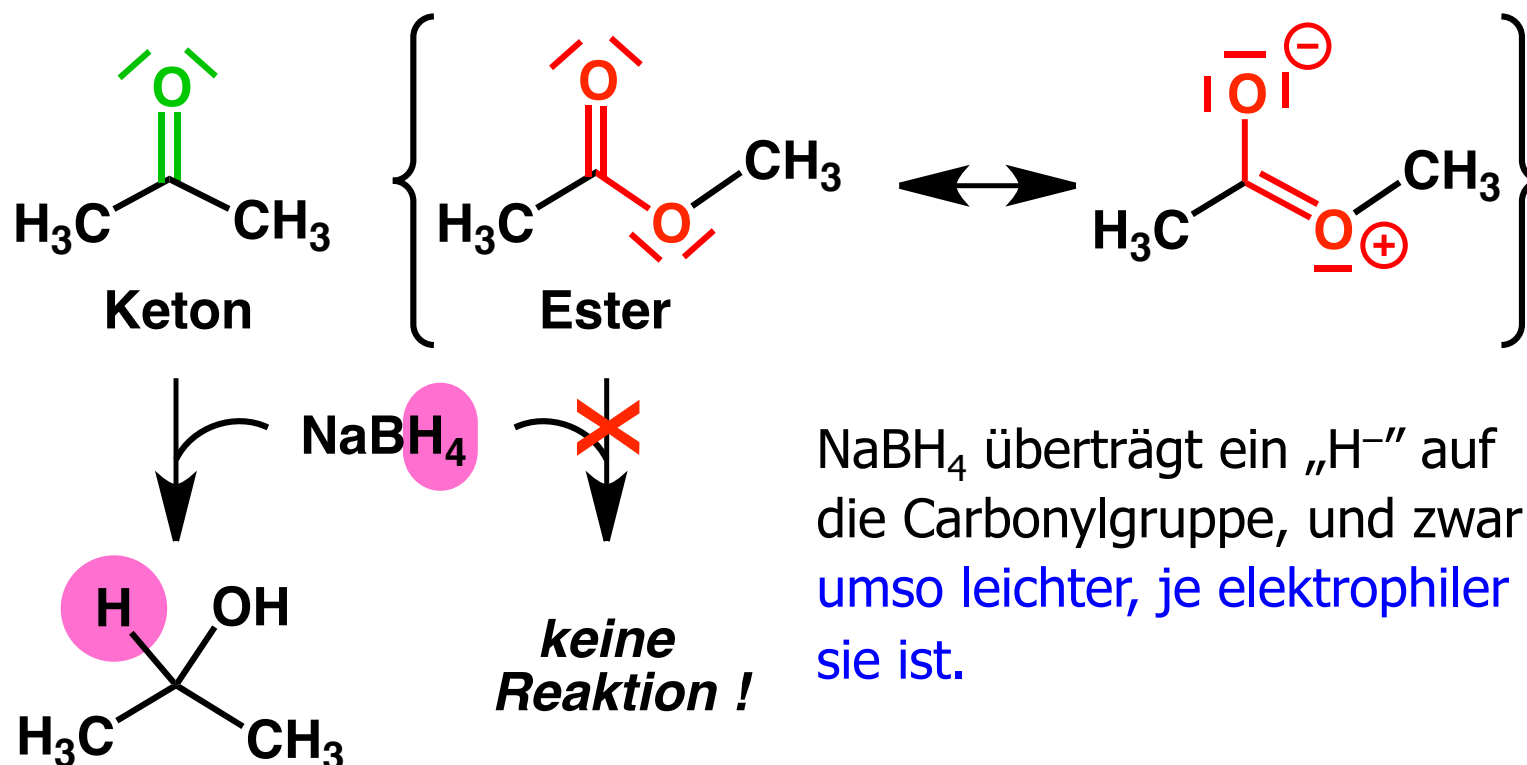
- Kenntnis & Verständnis des Zusammenhangs:

Struktur



Reaktivität

Beispiel:



# Lernziele

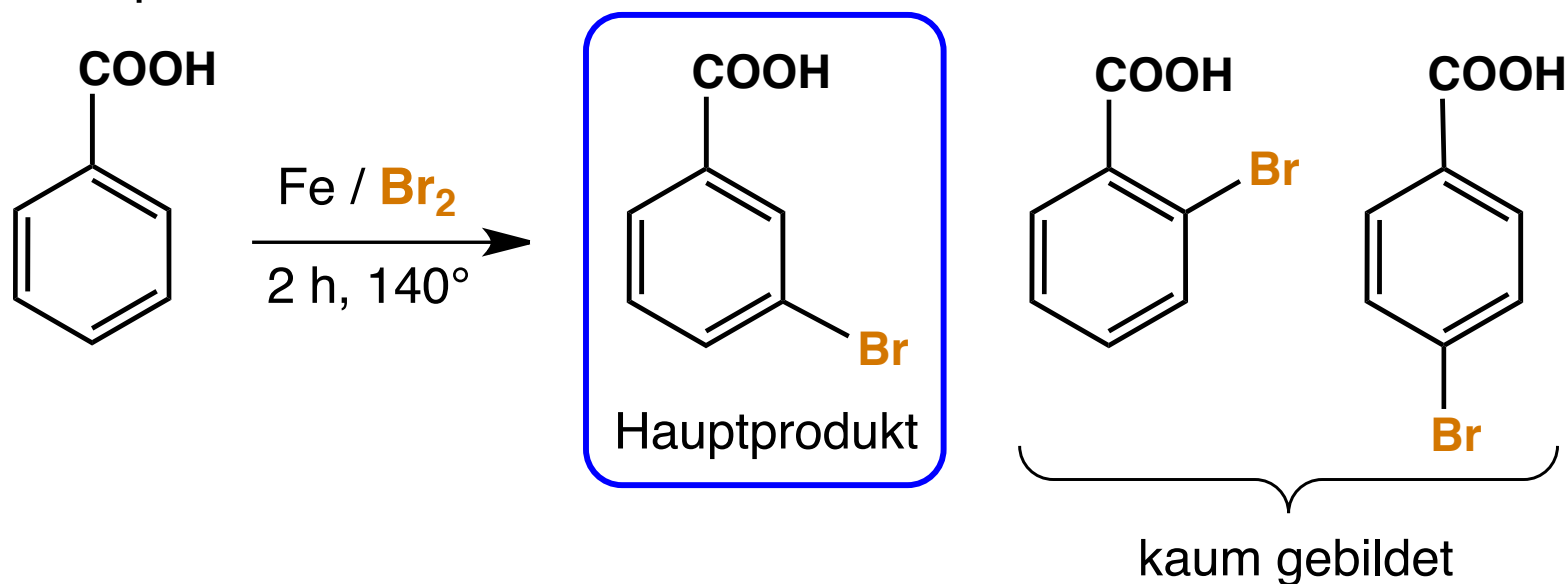
- Kenntnis & Verständnis des Zusammenhangs:

Struktur



Reaktivität

Beispiel:

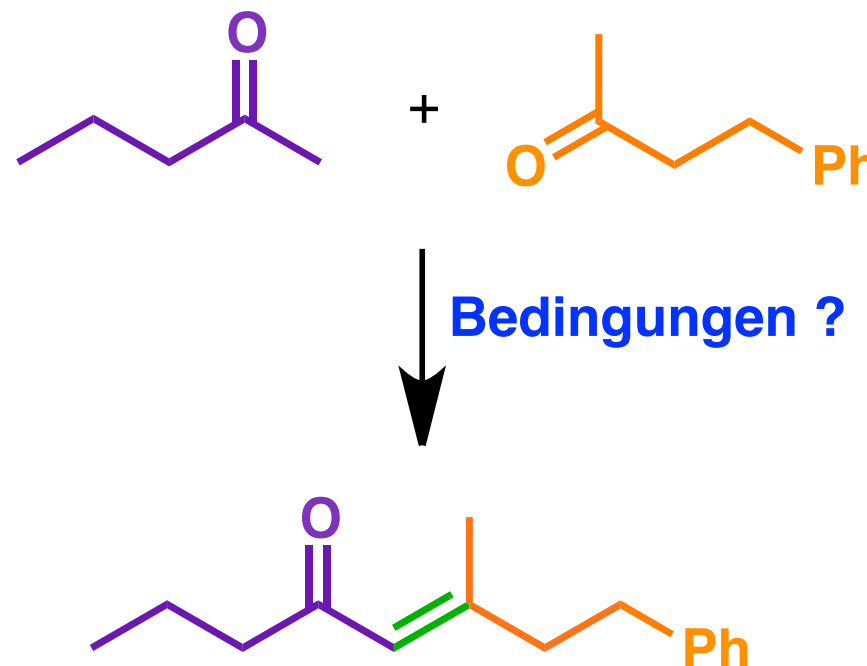


Warum entsteht bei der Bromierung von Benzoesäure fast ausschliesslich **3-Brombenzoesäure**? Kenntnis des **Reaktionsmechanismus** ist essentiell für das Verständnis !

# Lernziele

- Wie baue ich grössere Moleküle aus kleineren auf?

→ ***C–C-Verknüpfungsmethoden, Syntheserepertoire, funktionelle Gruppen, Stoffklassen.***

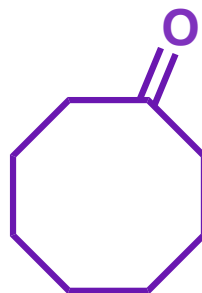


- Warum reagieren diese Moleküle überhaupt miteinander, und warum so und nicht anders? Unter welchen Bedingungen tun sie das?

→ ***Reaktionsmechanismen, Reaktivitätsverständnis, Selektivitäten.***

# Lernziele

Wie würden Sie



aus



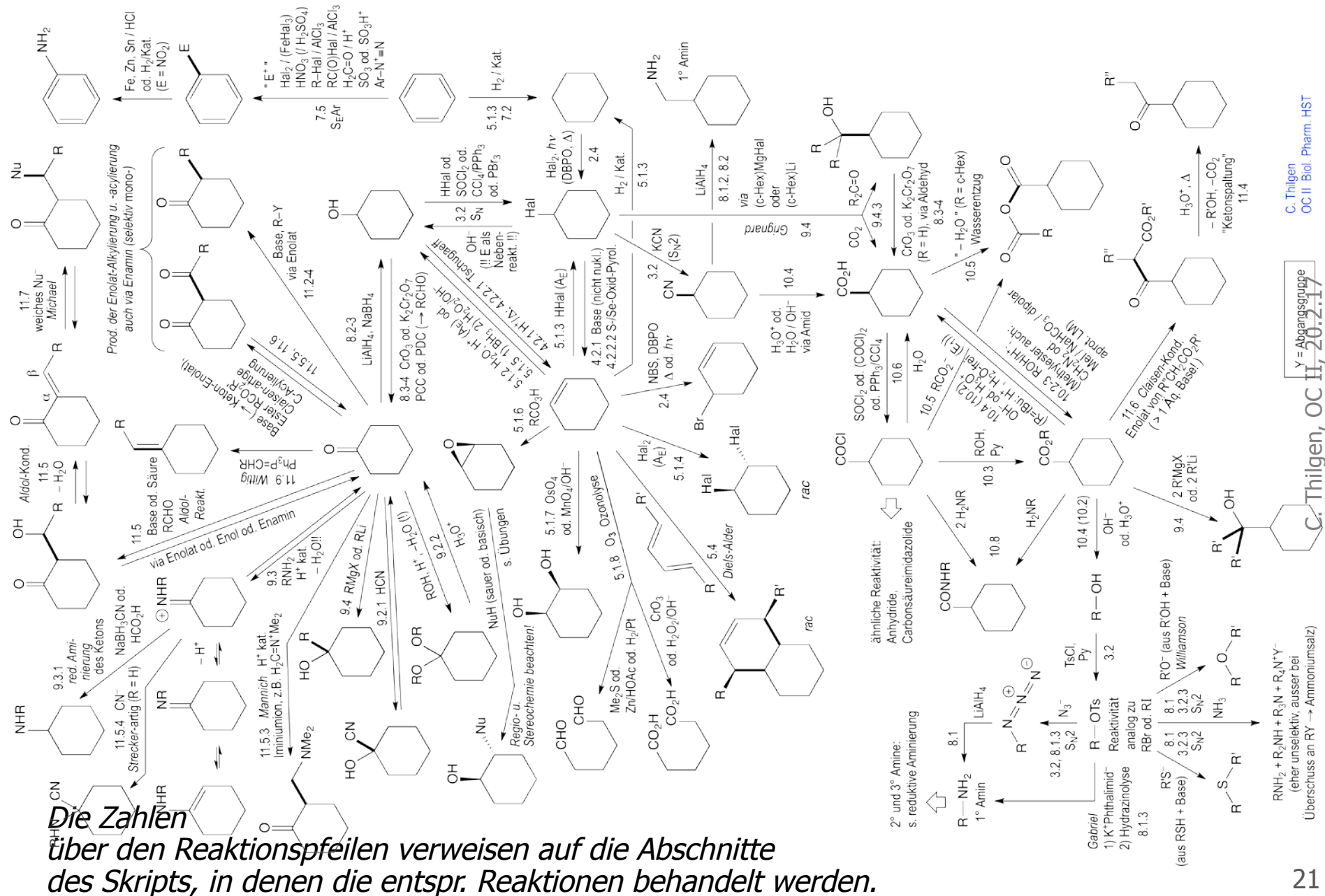
oder aus anderen  
Stoffen herstellen?

Das erworbene Verständnis soll Sie in die Lage versetzen, **einstufige und kurze mehrstufige Synthesen** für vorgegebene Zielmoleküle vorzuschlagen.

## Lernziele

Am Ende des Semesters sollten Sie sich in diesem Schema „zu Hause“ fühlen !

Am Ende des Semesters sollten Sie sich in diesem Schema „zu Hause“ fühlen !



# Lernziele

- Bevor wir uns konkreten **Reaktionen** zuwenden, schauen wir uns an, nach welchen Gesichtspunkten man sie **klassifizieren** kann. Dabei wird das Augenmerk jeweils auf unterschiedliche Aspekte gelegt, etwa:
- die **Art der Spaltung** einer massgebenden Bindung: **homolytisch** (1 e<sup>-</sup> pro Fragment) oder **heterolytisch** („the winner takes it all“);
  - die **Art der strukturellen Änderung** (summarisch) **am Substrat**: **Substitution**, **Eliminierung**, **Addition**, **Umlagerung** ...
  - die **Art des eingesetzten Reagenzes**: **elektrophil** (negative Ladung, d.h. hohe e<sup>-</sup>-Dichte suchend) oder **nukleophil** (positive Ladung, d.h. niedrige e<sup>-</sup>-Dichte suchend).
- Das Konzept von Elektrophilie und Nukleophilie ist sehr zentral in der OC ! Seine korrekte Anwendung ist bei vielen Aufgaben bereits die halbe Miete.***

# Lernziele

- Schliesslich kann man viele organische Reaktionen als **Redox-Reaktionen** betrachten. Dabei gilt bzgl. der *Verschiebungsrichtung von  $e^-$*  und der *Oxidationsstufen* das Gleiche wie in der AC. In der OC entsprechen darüber hinaus **Oxidationen** oft einem **Verlust von „H“** oder einer **Aufnahme von „O“**, während **Reduktionen** oft durch eine **Aufnahme von „H“** oder einen **Verlust von „O“** gekennzeichnet sind.
- Diese Klassifizierung (s. auch vorhergehende Folie) ist nicht frei von Überschneidungen, da jeweils voneinander unabhängige Aspekte betrachtet werden. Deshalb können die meisten Reaktionen mehreren Klassen gleichzeitig zugeordnet werden.

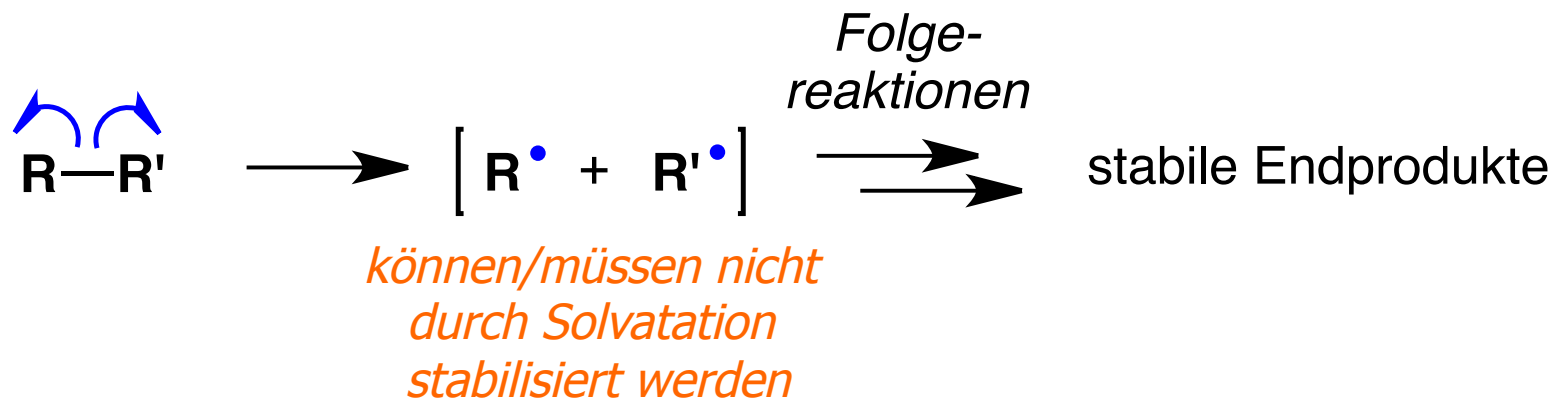
# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art der Bindungsspaltung einer massgebenden Bindung

## 1. Homolytische Bindungsspaltung

Kovalente  $\sigma$ -Bindung wird symmetrisch gespalten:

→ beide gebildeten Fragmente erhalten je 1  $e^-$  aus dem Bindungs- $e^-$ -Paar

→ es entstehen 2 reaktive Radikale mit je einem einsamen (ungepaarten)  $e^-$ .

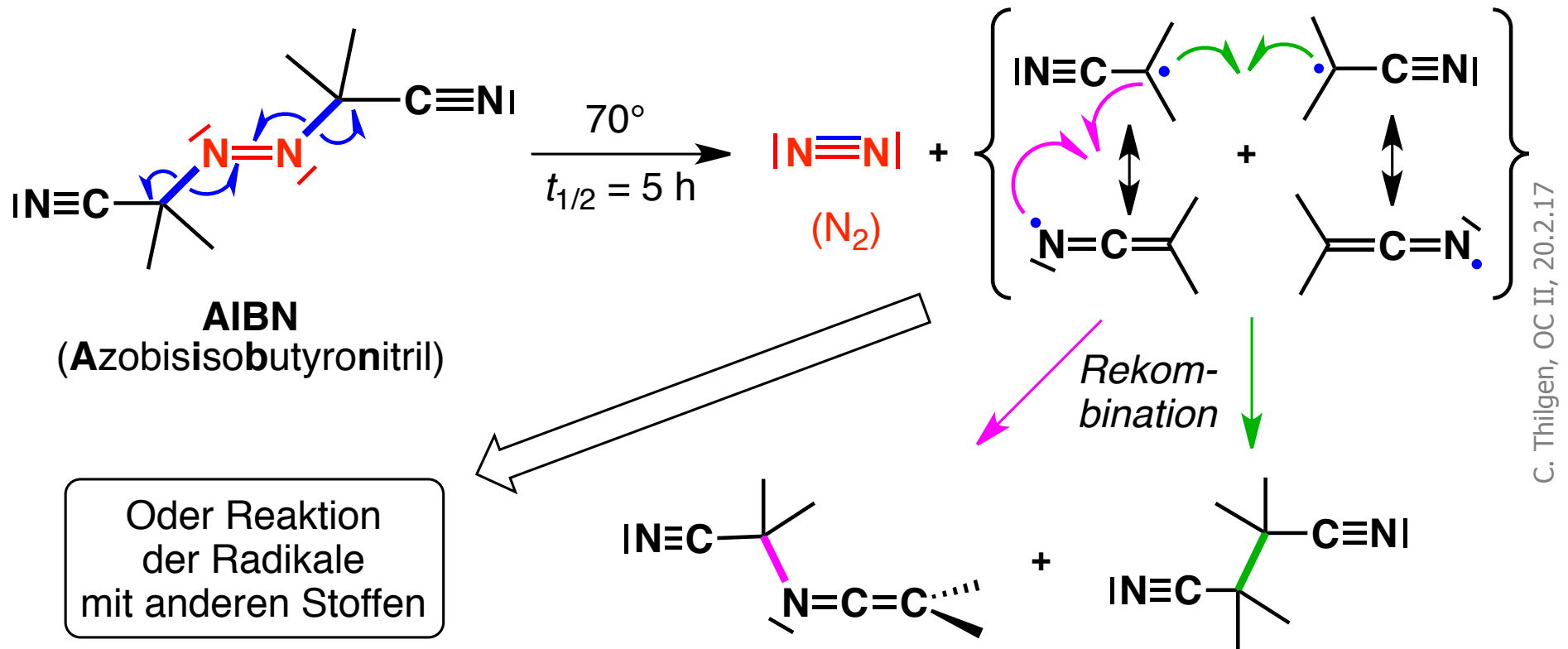


- Ausgangsmaterial und Radikale sind **ungeladen** → Homolyse findet vor allem in der **Gasphase** oder **in apolaren LM** statt.
- Die aufzubringende Energie entspricht der **Bindungsdissoziationsenthalpie BDE** der R-R'-Bindung ( $\hat{=}$  in 1. Näherung der mittleren Bindungsenthalpie mBE).
- Die entstehenden Radikale sind energetisch hoch angesiedelt und damit **sehr reaktiv** (→ ausgeprägte Neigung zur Paarung der einsamen  $e^-$ ).



# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art der Bindungsspaltung

Beispiel für Homolyse: Thermischer Zerfall von AIBN



- **AzobisIsoButyroNitril** = gebräuchlicher **Radikalstarter** für radikalische Reaktionen.
- Die einhergehende Bildung des **stabilen  $\text{N}_2$** -Moleküls **erleichtert** den Prozess **enthalpisch** und **entropisch** ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ).

# ***Einschub: Gebrauch von Pfeilen in der Chemie***

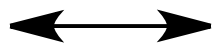
**Konvention bzgl. der in der organischen Chemie verwendeten Pfeile:**



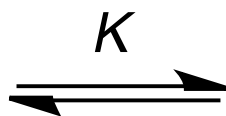
"Angelhaken": Verschiebung **eines einzelnen Elektrons** in die angegebene Richtung.



Verschiebung eines **Elektronenpaars** in die angegebene Richtung.



Verbindet Grenzstrukturen eines Teilchens miteinander.



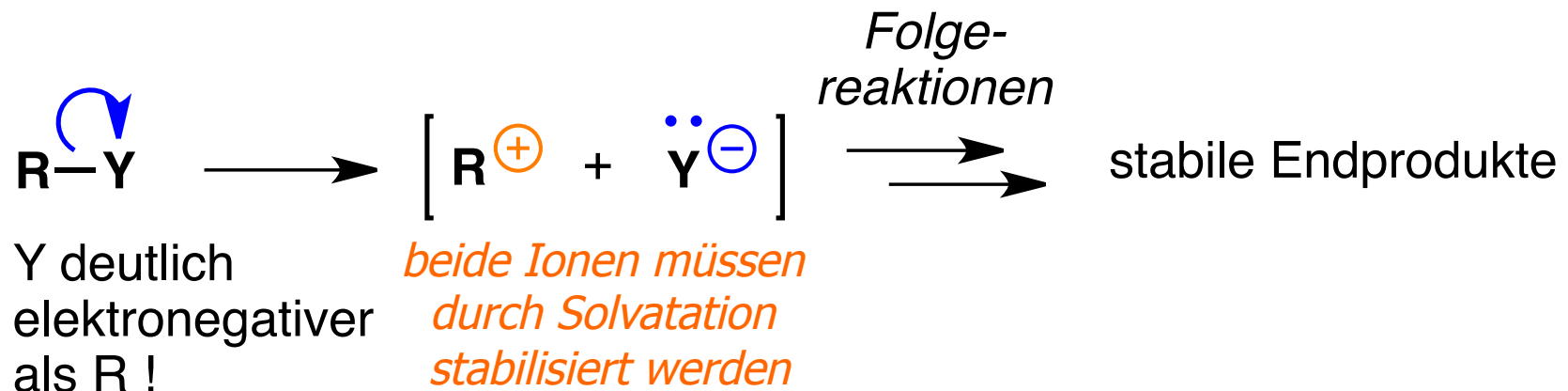
Chemisches Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten  $K$ .

# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art der Bindungsspaltung

## 2. Heterolytische Bindungsspaltung

Eine kovalente  $\sigma$ -Bindung wird unsymmetrisch gespalten:

- ein Fragment erhält beide  $e^-$  aus dem Bindungs- $e^-$ -Paar;
- das andere Fragment erhält kein  $e^-$  ;
- es wird ein Ionenpaar ohne ungepaarte  $e^-$  gebildet.

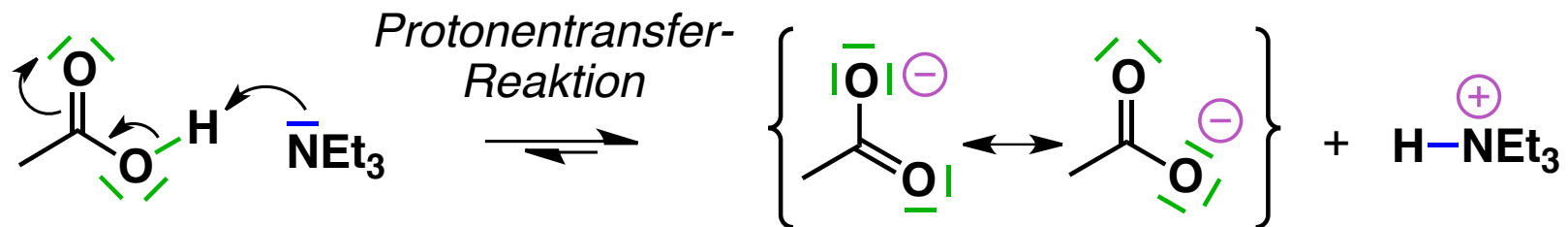


- Ausgangsmaterial ist polar und Ionen sind **geladen** → Heterolyse findet vor allem in **polaren LM** statt.
- Entstehende Carbeniumionen sind energetisch hoch angesiedelt und meist **sehr reaktiv** (→ Folgereaktionen).

# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art der Bindungsspaltung

Beispiel für heterolytische Bindungsspaltung:

Säure/Base-Reaktion



- **Polares LM begünstigt** die Dissoziation zu Ionen, indem es sie solvatisiert.
- Im vorliegenden Fall sind die entstehenden, solvatisierten Ionen recht stabil und gehen nicht unbedingt Folgereaktionen ein. Oft sind durch Heterolyse gebildete Ionen aber reaktiver (viele Bsp. folgen in dieser Vorlesung).

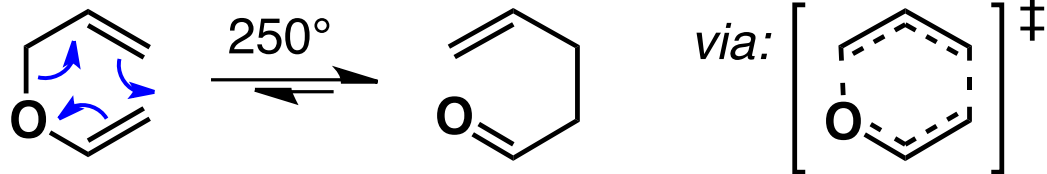
# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art der Bindungsspaltung

## 3. Pericyclische Reorganisation der Bindungen

Synchrone cyclische Verschiebung von mehreren (oft 3) e<sup>-</sup>-Paaren, meist in einem 5- oder 6-gliedrigen Ring. Es treten weder Ionen noch Radikale auf.

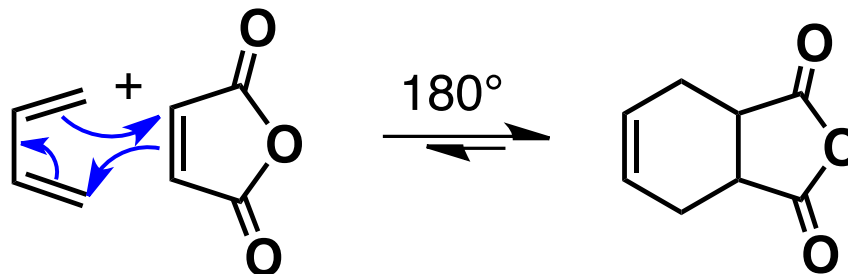
1. Bsp.

*Claisen-  
Umlagerung*



2. Bsp.

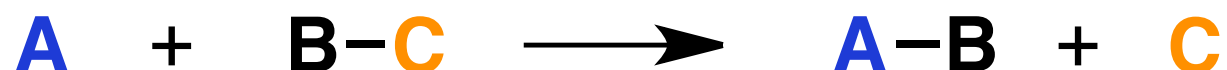
*Diels-Alder-  
Reaktion*



(*Diels-Alder-Reaktion*: s. Kap. 5 dieser Vorlesung)

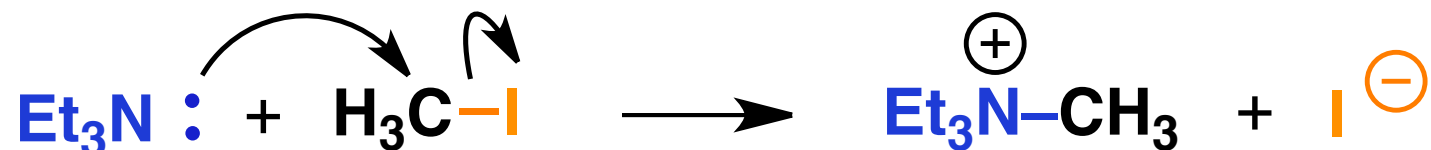
# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art der strukturellen Änderung

## Substitution



**C** wird durch **A** substituiert (ersetzt) [Bezugspunkt = Substrat **B**].

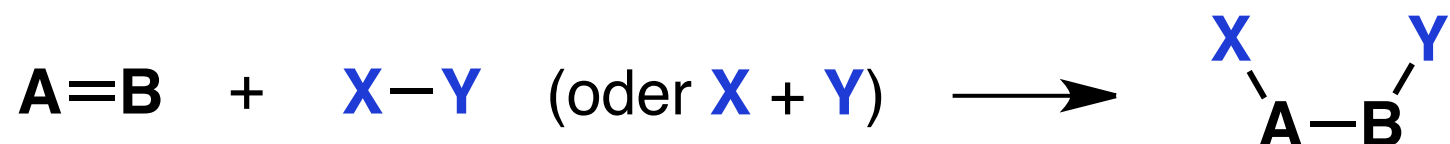
Beispiel:



(S. Kap. 3 dieser Vorlesung)

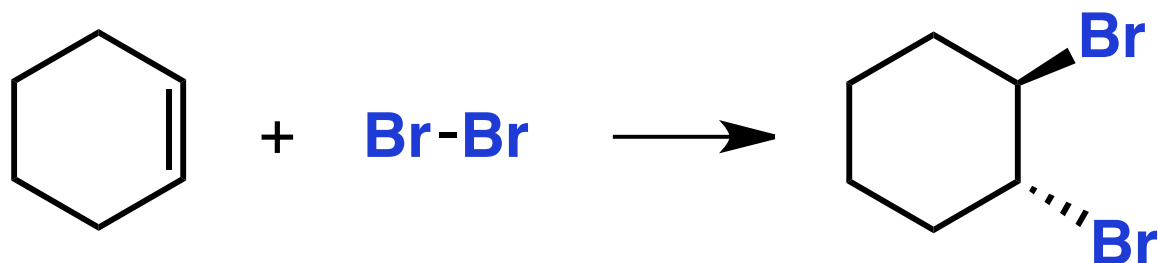
# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art der strukturellen Änderung

## Addition



**X–Y** (oder X + Y) wird an **A=B** addiert.

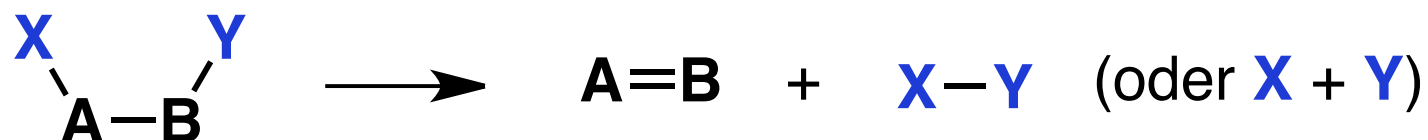
Beispiel:



(S. Kap. 5 dieser Vorlesung)

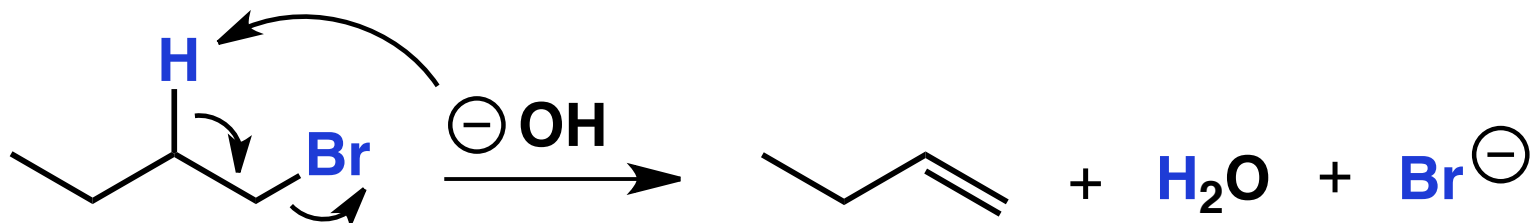
# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art der strukturellen Änderung

**Eliminierung** (= Umkehrung der Addition)



**X–Y** (oder X + Y) wird aus **XABY** eliminiert.

Beispiel:

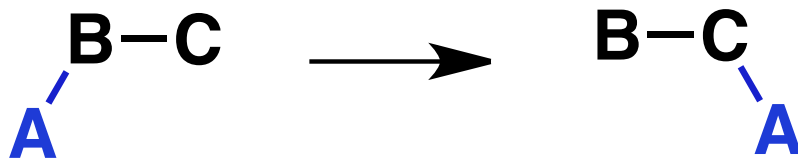


(S. Kap. 4 dieser Vorlesung)

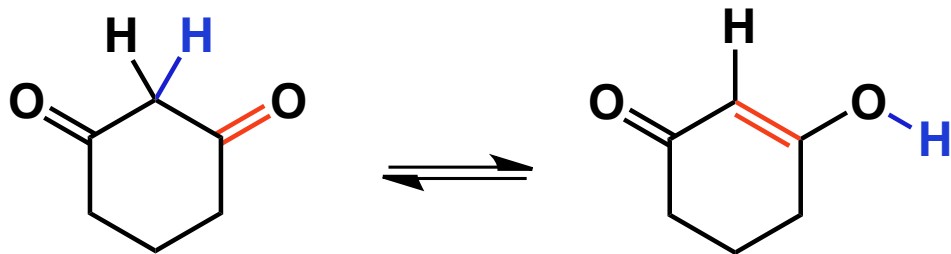


# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art der strukturellen Änderung

**Umlagerung** (= Umwandlung in ein Konstitutionsisomer)

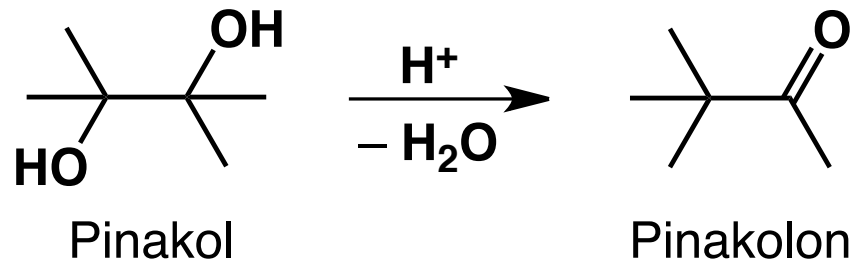


Beispiel 1: *Keto/Enol-Tautomerie (Prototropie)*



Wird als einzige Umlagerung in dieser Vorlesung besprochen.

Beispiel 2: *Pinakol-Umlagerung* (Kombination aus Eliminierung und Umlagerung)



Pinakol

Pinakolon

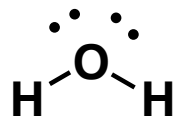
# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art des eingesetzten Reagenzes

## Nukleophiles Reagenz

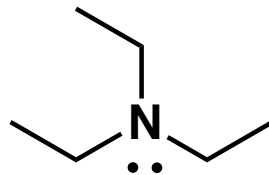
- lat. *nucleus* (= Kern) steht für „positive Ladung“, die Nachsilbe *phil* (gr. φίλος, 'philos') für Freund → **nukleophil** = „die positive Ladung liebend“.  
Weist reaktive Zentren erhöhter (–)-Ladungsdichte auf.
- Verfügt über  $\geq 1$  einsames  $e^-$ -Paar (evtl. auch ein  $\pi$ - $e^-$ -Paar; Bsp.: Ethen) → **Lewis-Base** → energetisch hoch liegendes **HOMO** !
- Neutral** oder **negativ** geladen (nie positiv).

Beispiele:

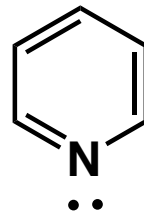
ungeladen:



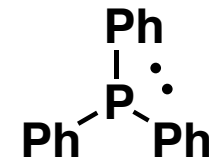
Wasser



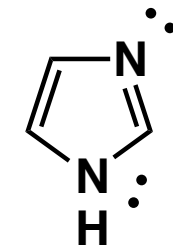
Triethylamin



Pyridin

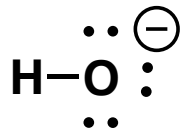


Triphenylphosphan



Imidazol

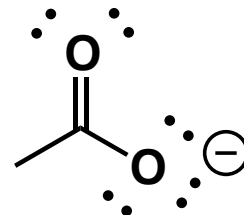
geladen:



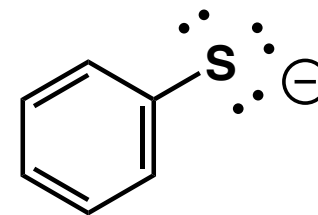
Hydroxid-  
Ion



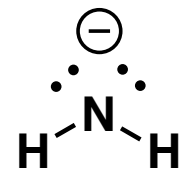
Cyanid-  
Ion



Acetat-  
Ion



Benzolthiolat-  
Ion



Amid-  
Ion

# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art des eingesetzten Reagenzes

## Elektrophiles Reagenz

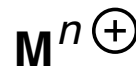
- gr.  $\epsilon\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\omicron\nu$  (*elektron*) = Bernstein, steht für „negative Ladung“; die Nachsilbe *phil* (gr.  $\phi\iota\lambda\omicron\sigma$ , *philos*) = Freund → **elektrophil** = „die negative Ladung liebend“. Weist reaktive Zentren erhöhter (+)-Ladungsdichte auf.
- Verfügt über eine Elektronenlücke bzw. ein energetisch tief liegendes LUMO → **Lewis-Säure** !
- **Neutral** oder **positiv** geladen (nie negativ).

Beispiele:

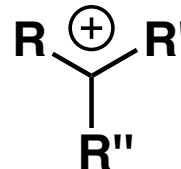
geladen:



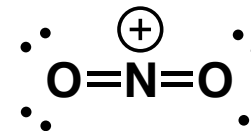
Proton



Metall-Kation



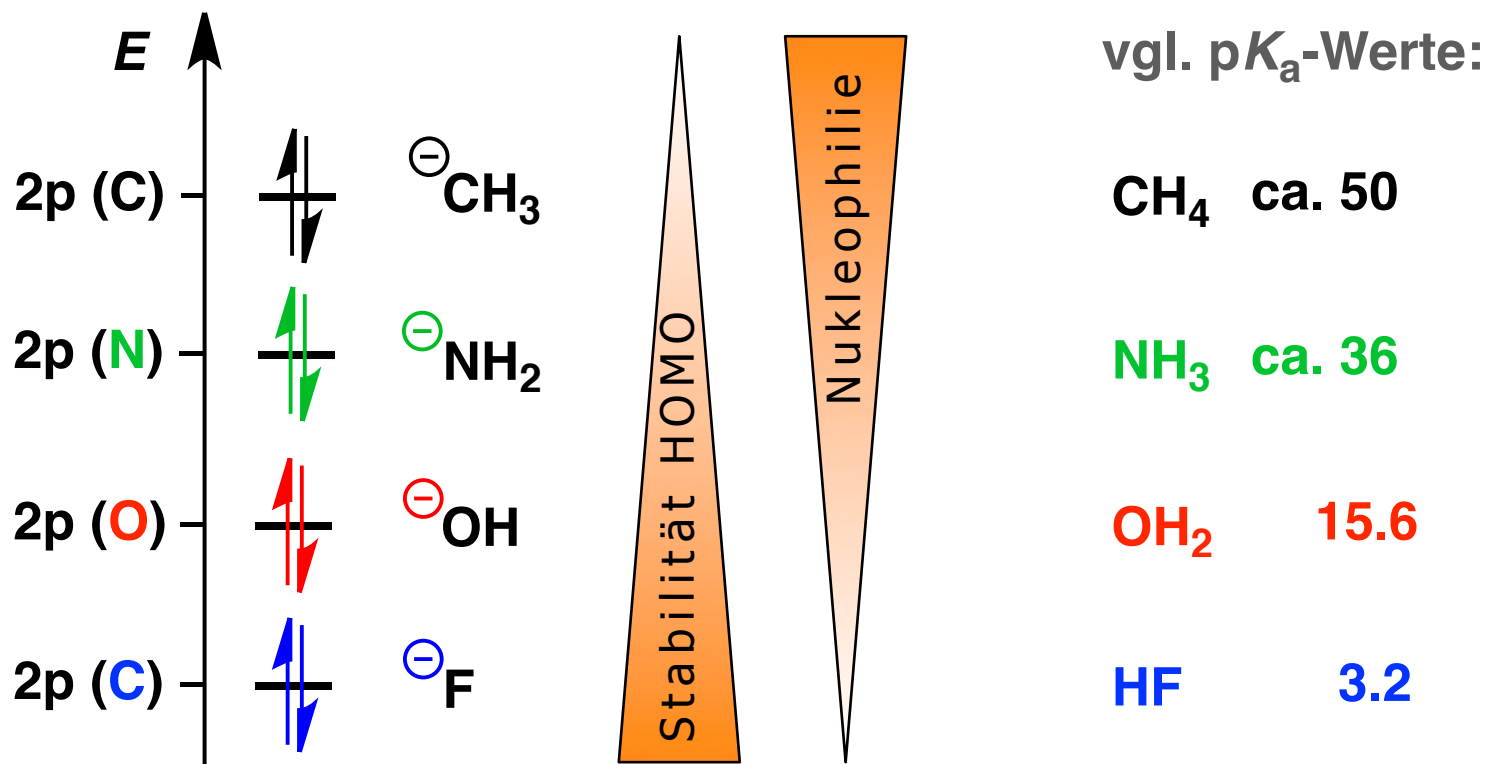
Carbeniumion



Nitronium-Ion

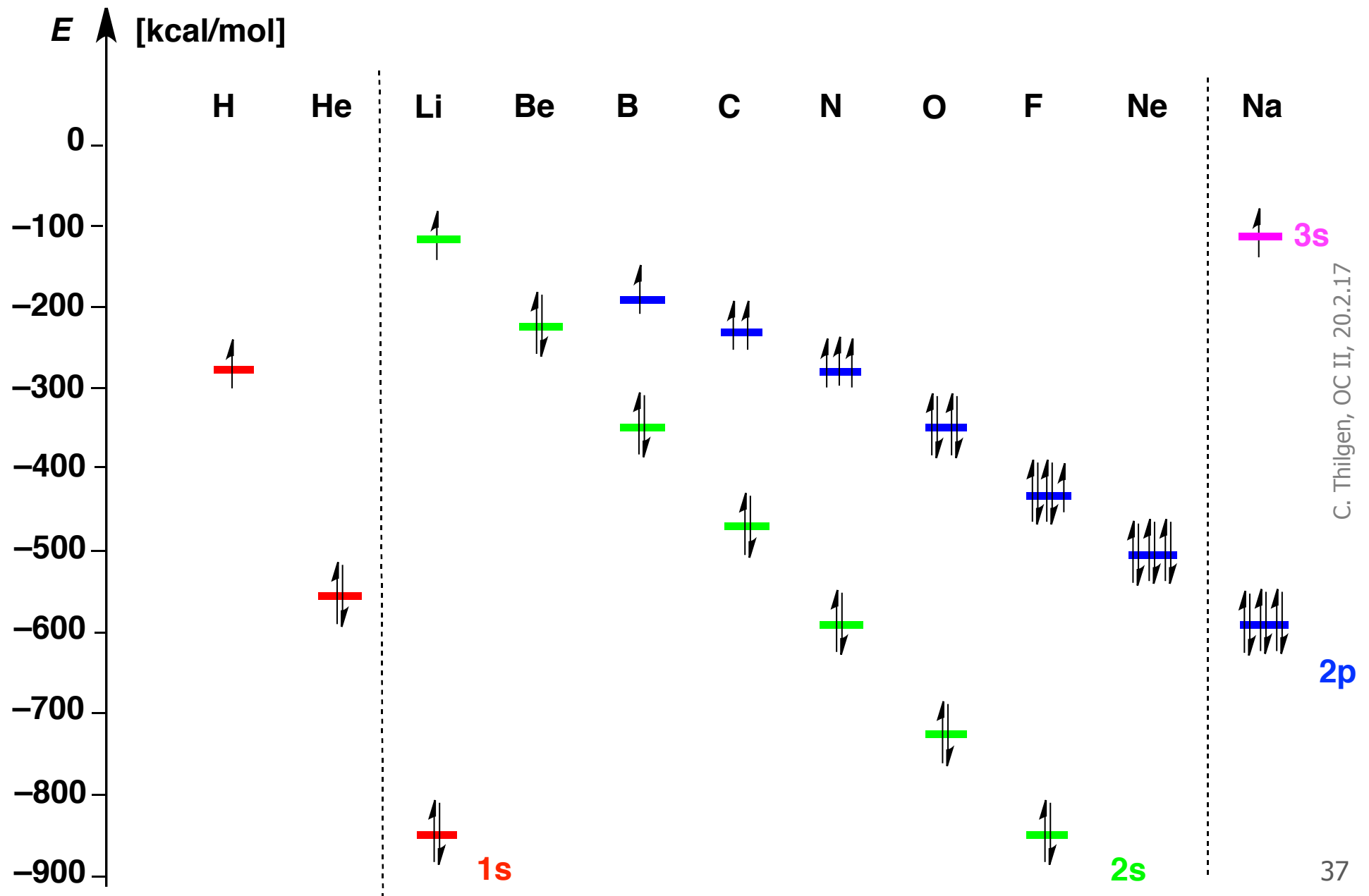
# Stärke von Nukleophilen

Je **energiereicher** das einsame e<sup>-</sup>-Paar (HOMO),  
umso **reaktiver** und **nukleophiler** (basischer) das Teilchen.

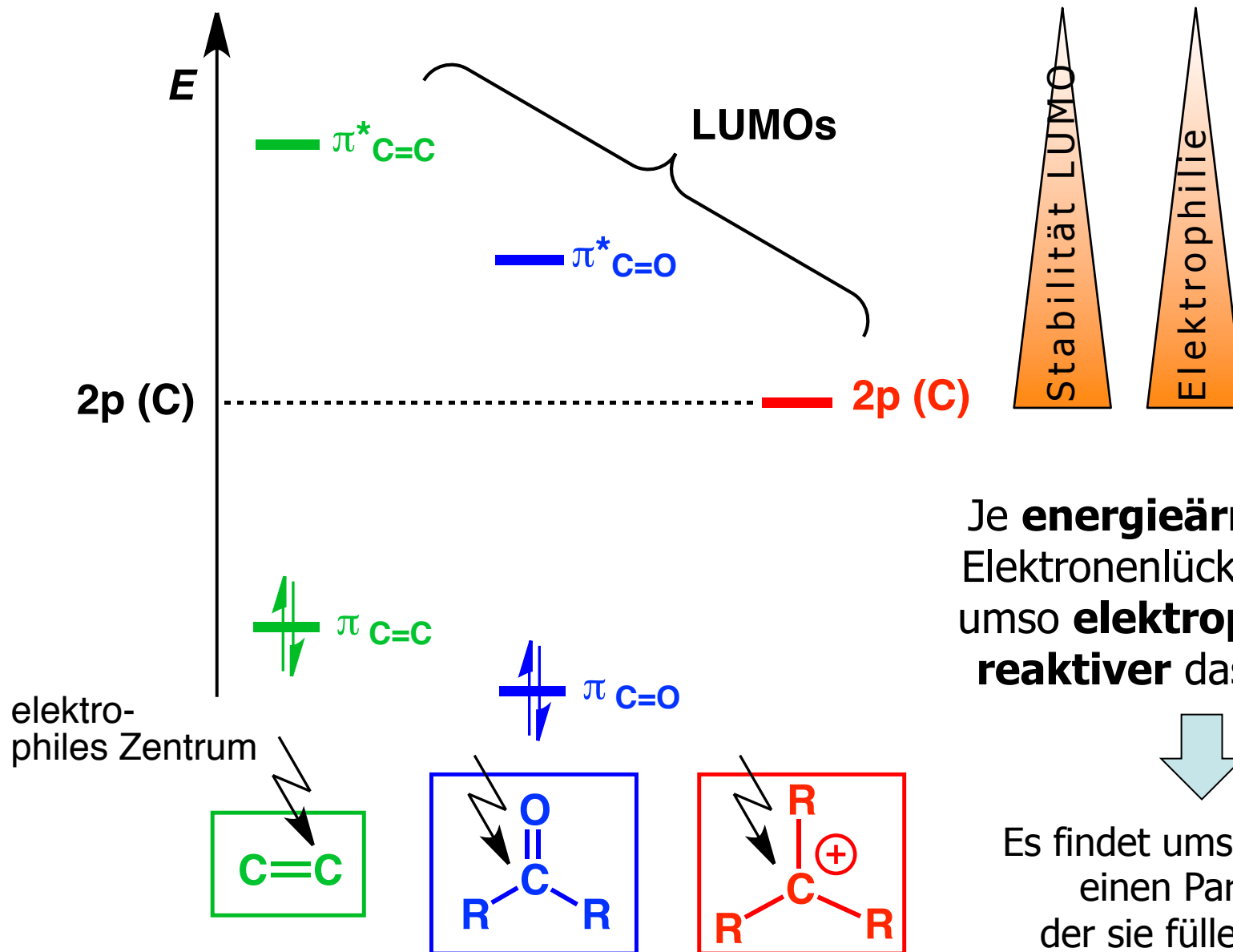


Generell gilt: Je **stabiler** (energieärmer) ein Teilchen,  
umso **weniger reaktiv** ist es.

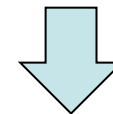
# Zur Erinnerung: Orbitalenergien der Atome



# Stärke von Elektrophilen



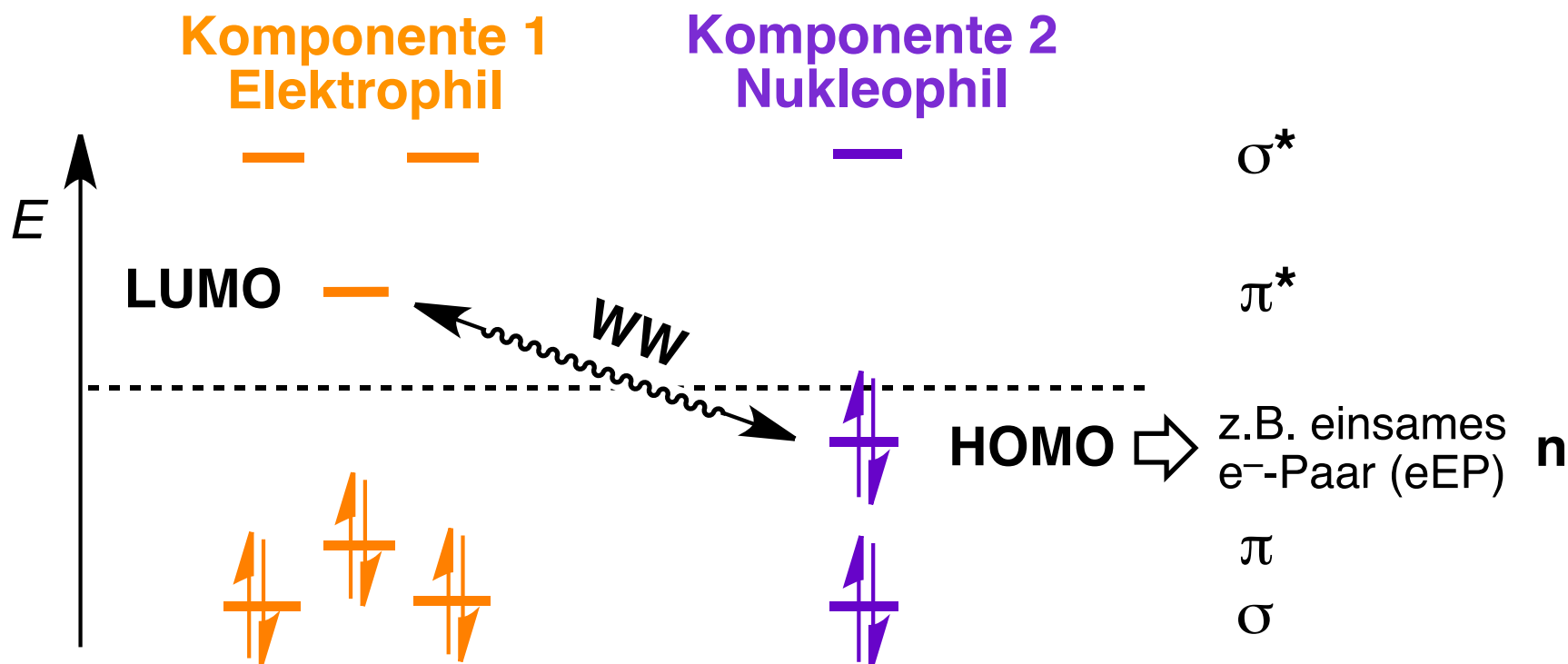
Je **energieärmer** seine Elektronenlücke (LUMO), umso **elektrophiler** und **reaktiver** das Teilchen.



Es findet umso leichter einen Partner, der sie füllen kann.

# Chemische Reaktionen und Grenzorbitale

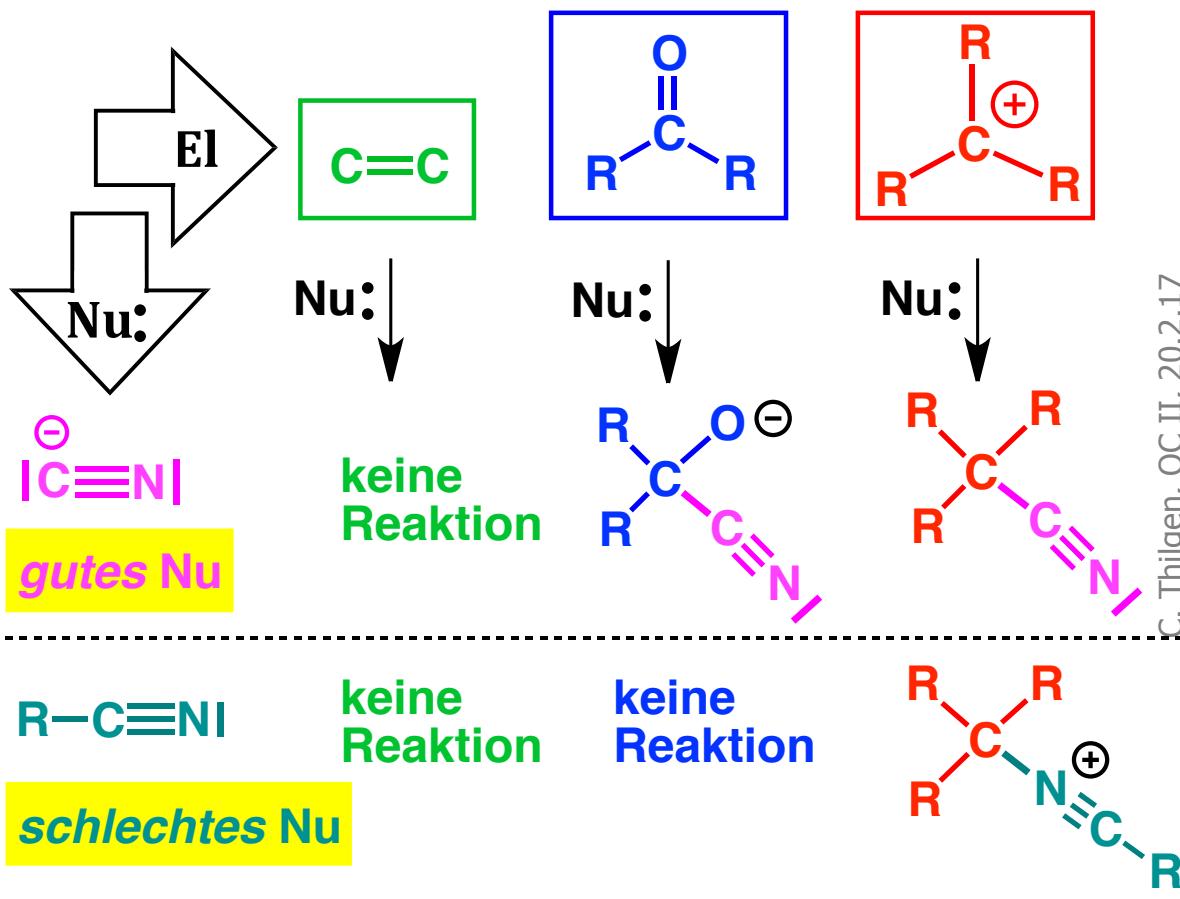
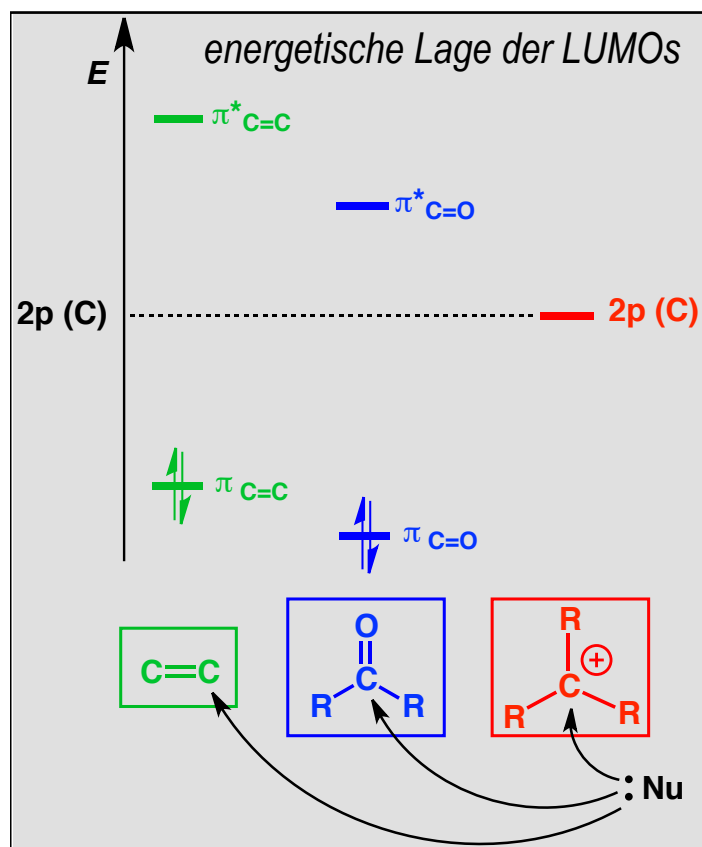
Massgebend für chemische Reaktionen zwischen zwei Komponenten ist die **Wechselwirkung zwischen ihren Grenzorbitalen:**  
**HOMO** des einen [nukleophilen] und **LUMO** des anderen [elektrophilen] Partners.



C. Thilgen, OC II, 20.2.17

Je näher HOMO (Nu) und LUMO (El) energetisch beieinander liegen, umso besser ist die WW und umso leichter erfolgt die Reaktion.

# Stärke und Reaktivität von Elektrophilen

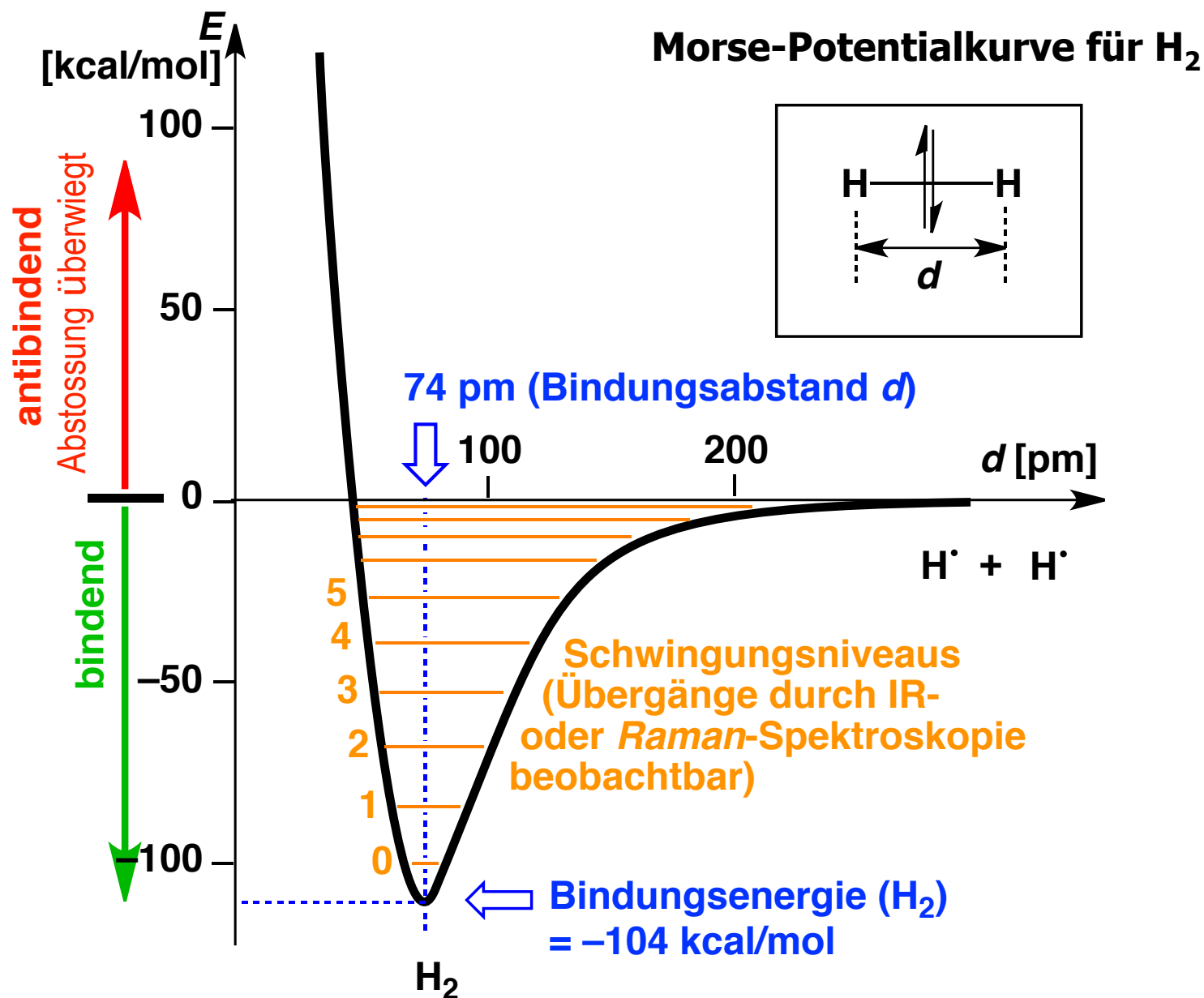


C. Thilgen, OC II, 20.2.17

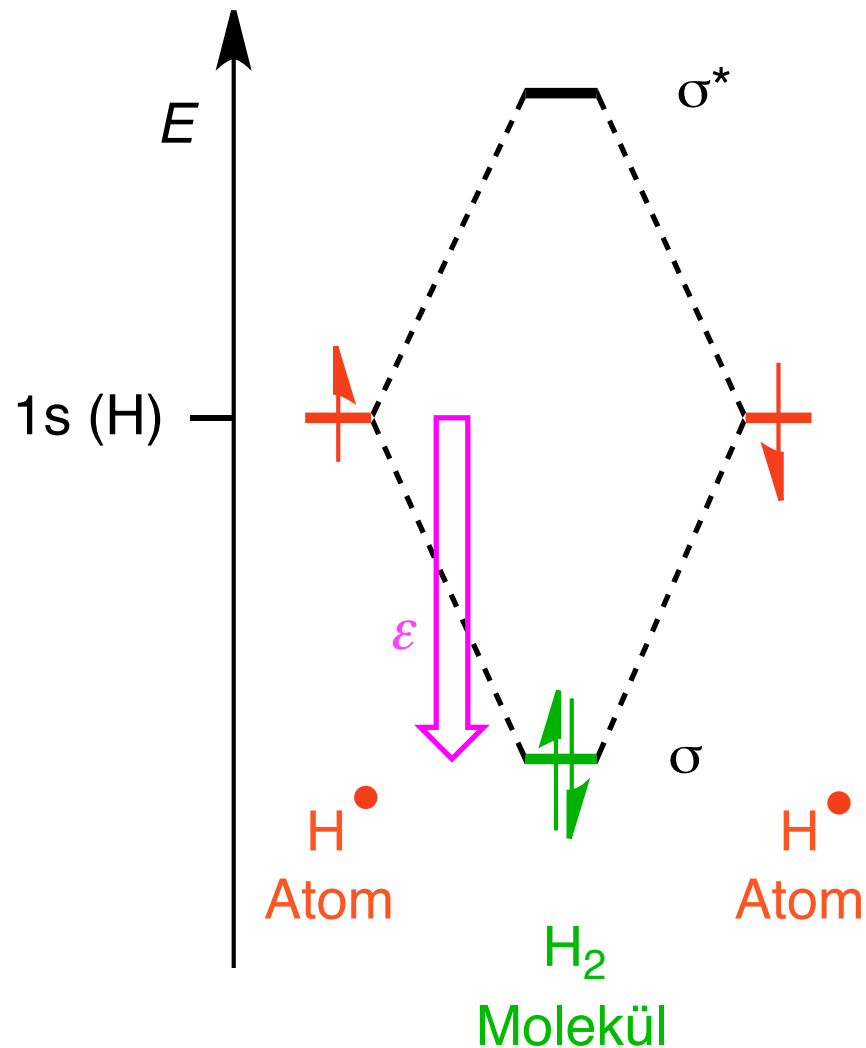
vgl.  $pK_a$ -Werte: **HCN 9.1**    **R-C≡N<sup>+</sup>-H ca. -10**



# Einschub: MO-Theorie (Wdh.)



# H-H: Prototyp der kovalenten Bindung



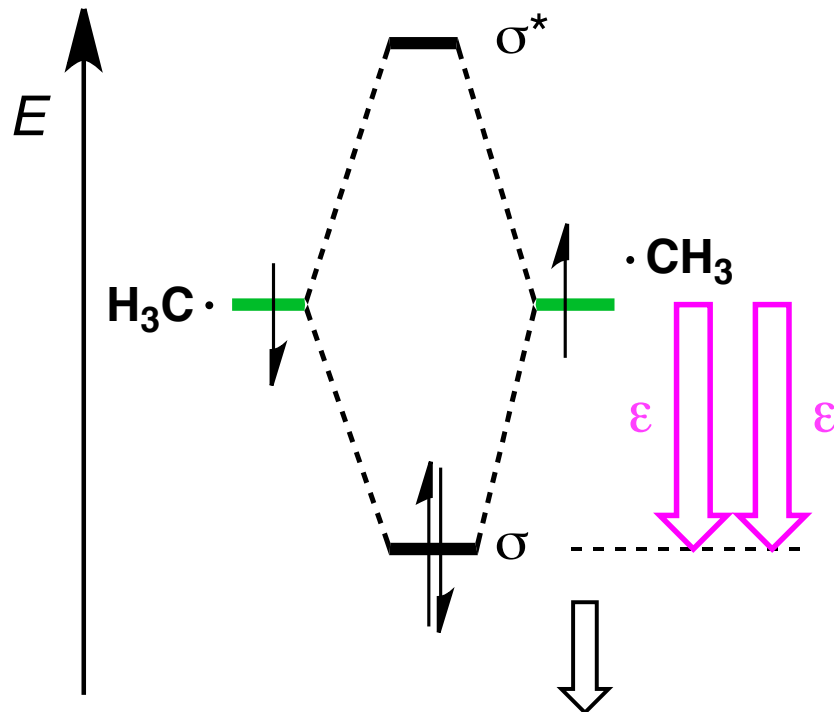
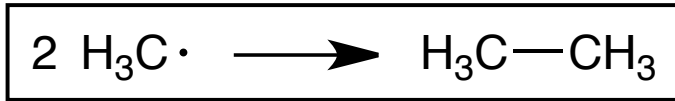
$\Delta(EN)$  zwischen Bindungspartnern = 0.  
 $\rightarrow$  nicht polarisierte kovalente Bindung.

Allgemein: **aus  $n$  AOs entstehen  $n$  MOs.**  
 $H_2$ : aus zwei  $1s$ -AOs entstehen zwei MOs ( $\sigma$  und  $\sigma^*$ ).

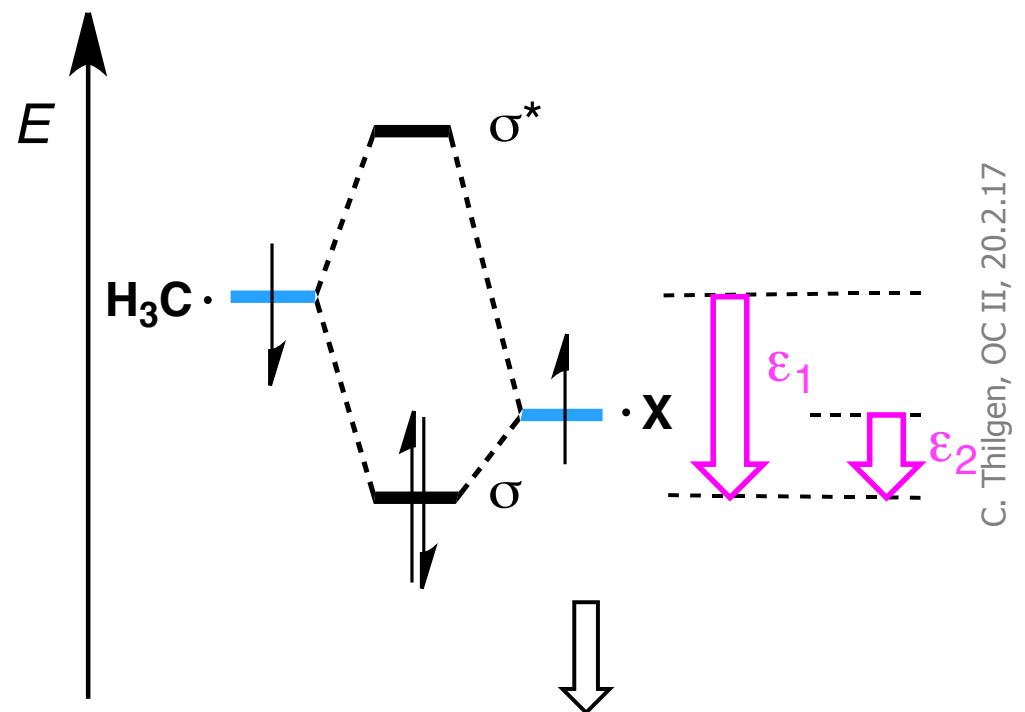
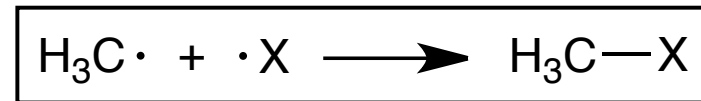
**Energiegewinn** bei der Linearkombination von zwei H-Radikalen (H-Atomen):  
 **$2 \cdot \epsilon$  = Bindungsenergie** des  $H_2$ -Moleküls (104 kcal/mol).

Zur **Grundzustandsenergie** eines Moleküls tragen nur **die mit  $e^-$  besetzten Orbitale** bei!

# Unpolare und polare kovalente Bindung



nicht polarisierte  
kovalente Bindung



polarisierte  
kovalente Bindung

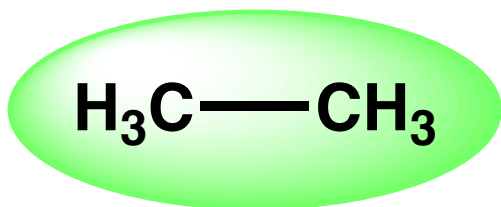
$$2\epsilon > \epsilon_1 + \epsilon_2$$

# Unpolare und polare kovalente Bindung

AOs auf **gleichem Niveau**  
(**EN gleich gross**)



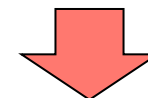
**nicht polarisierte**  
 **$\sigma$ -Bindung**



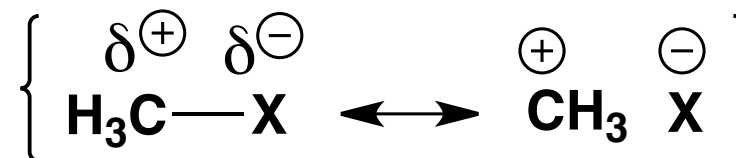
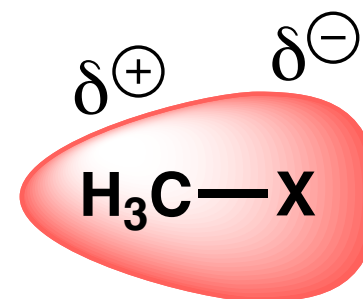
Resultierende **e<sup>-</sup>-Dichteverteilung**  
ist **symmetrisch**

bietet bessere „Angriffspunkte“  
für elektrophile bzw. nukleophile  
Reagenzien

AOs auf **verschiedenem Niveau**  
(**EN unterschiedlich**)



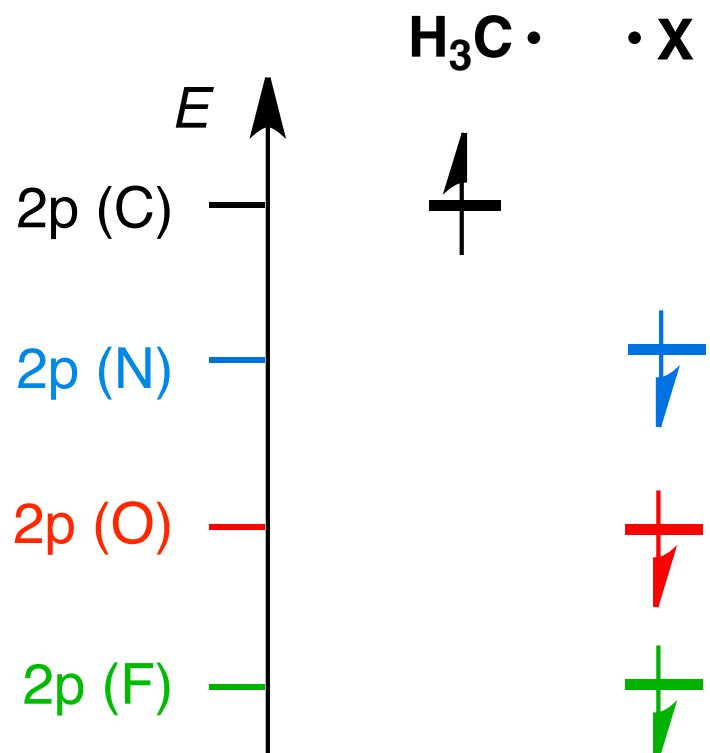
in Richtung des  
elektronegativeren Partners  
**polarisierte  $\sigma$ -Bindung**



kovalente GS      ionische GS  
(nichtklassische GS)

Resultierende **e<sup>-</sup>-Dichteverteilung**  
ist **asymmetrisch**

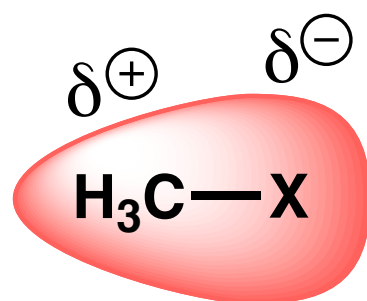
# Polare kovalente Bindung



Polarisierung C-X

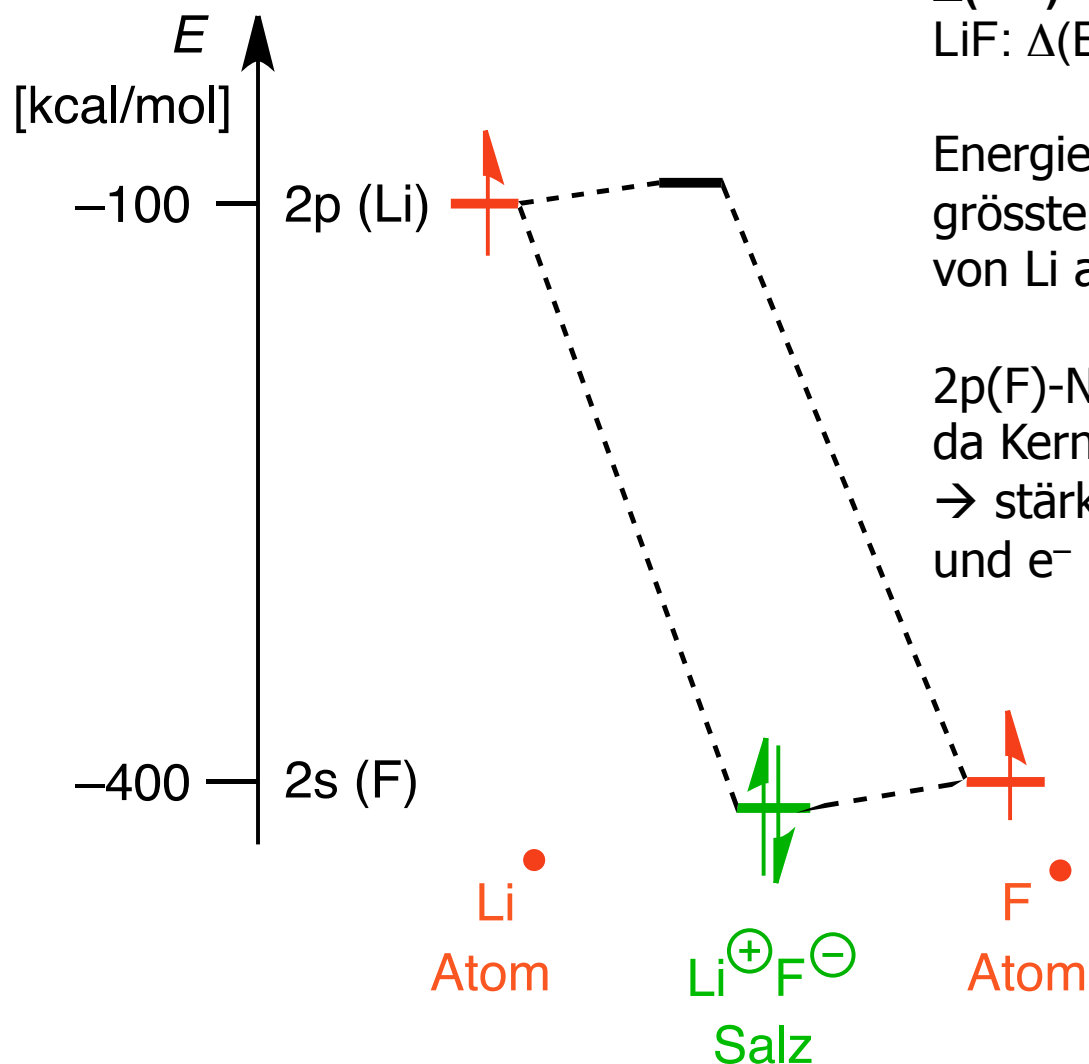
Je **höher** die Kernladung  
umso **tiefer** das 2p-Niveau !

→ stärkere *Coulomb*-WW  
zwischen Kern und  $e^-$  !



in Richtung des  
elektronegativeren Partners  
**polarisierte  $\sigma$ -Bindung**

# LiF: Prototyp der ionischen Bindung



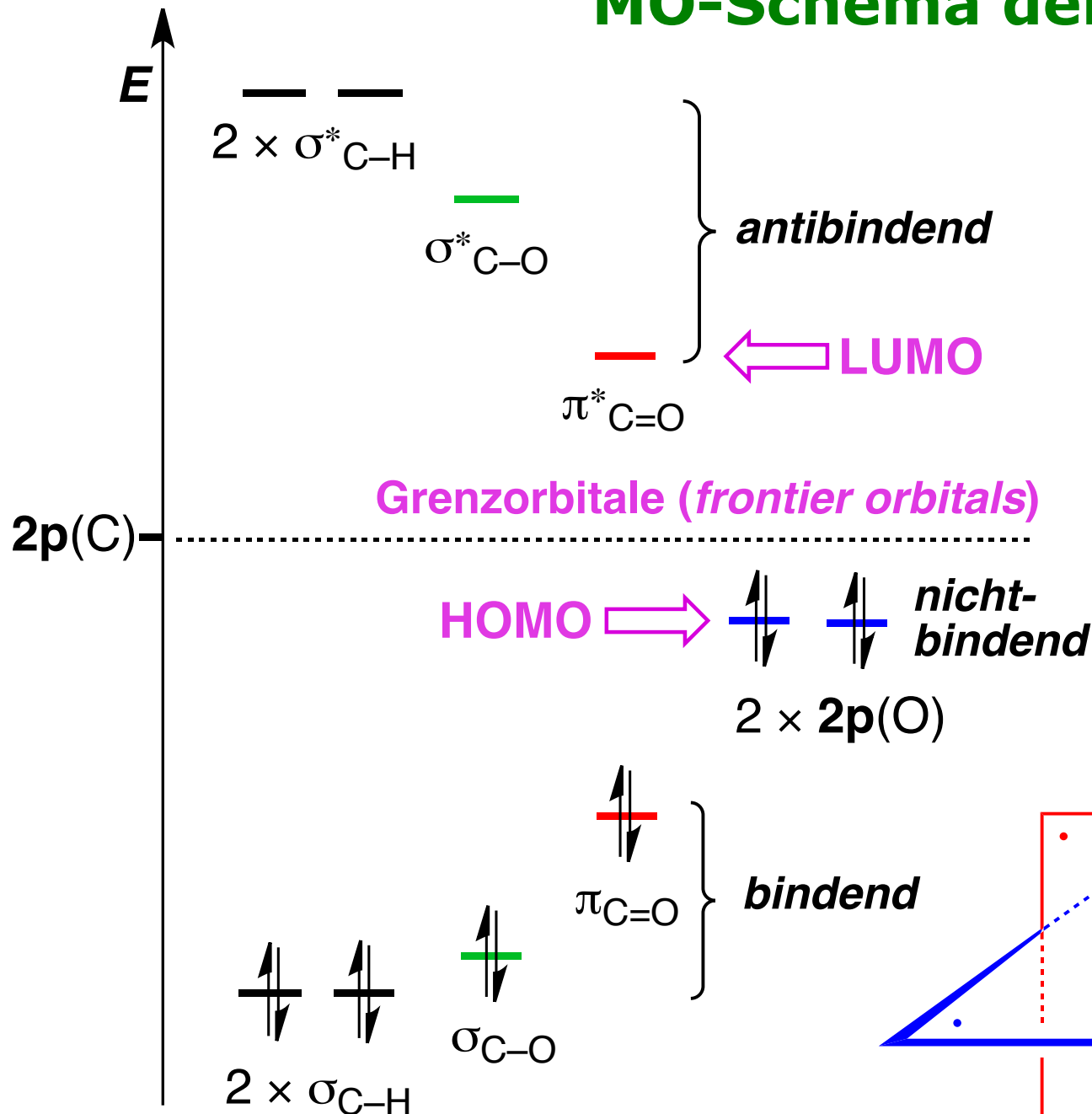
$\Delta(EN)$  zwischen Bindungspartnern **gross** !

LiF:  $\Delta(EN) = 4 - 1 = 3$ .

Energiegewinn der LiF-Bildung stammt grösstenteils aus dem **e<sup>-</sup>-Transfer** von Li auf F.

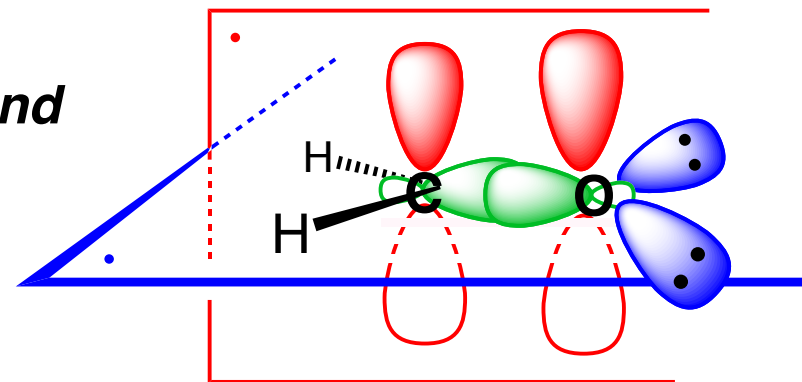
2p(F)-Niveau liegt viel tiefer als 2s(Li), da Kernladungszahl um 6 grösser ist  
→ stärkere Coulomb-WW zwischen Kern und e<sup>-</sup> !

# MO-Schema der C=O-Gruppe, Grenzorbitale



**LUMO** =  
Lowest **U**nnoccupied  
**M**olecular **O**rbital

**HOMO** =  
Highest **O**ccupied  
**M**olecular **O**rbital



# Chemische Reaktionen und Grenzorbitale

*Ian Fleming, „Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions“, John Wiley (1976), p. 29:*

As two molecules collide, three major forces operate:

- Any **positive charge** on one **attracts** any **negative charge** on the other (and **repels** any **positive**).
- The **occupied orbitals** of one **repel** the **occupied orbitals** of the other.
- The **occupied** orbitals (especially the **HOMOs**) of each **interact with** the **unoccupied** orbitals (especially the **LUMOs**) of the other, causing an **attraction** between the molecules.



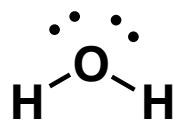
# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art des eingesetzten Reagenzes

## Nukleophiles Reagenz

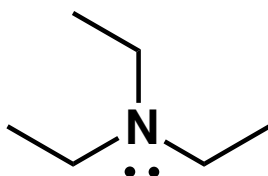
- lat. *nucleus* (= Kern) steht für „positive Ladung“, die Nachsilbe *phil* (gr. φιλος, 'philos') = Freund → **nukleophil** = „die positive Ladung liebend“.
- Verfügt über  $\geq 1$  **einsames e<sup>-</sup>-Paar** (evtl. auch ein  $\pi$ -e<sup>-</sup>-Paar; Bsp.: Ethen) → **Lewis-Base** → **energetisch hoch liegendes HOMO** !
- **Neutral** oder **negativ** geladen (nie positiv).

### Beispiele:

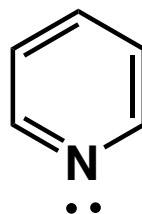
ungeladen:



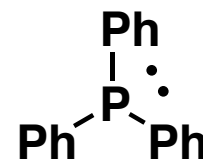
Wasser



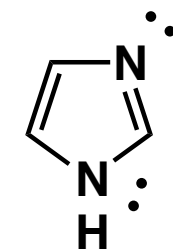
Triethylamin



Pyridin

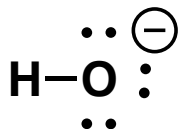


Triphenylphosphan

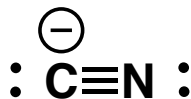


Imidazol

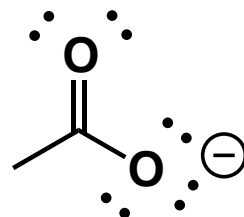
geladen:



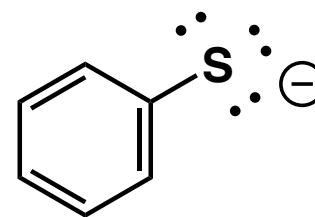
Hydroxid-Ion



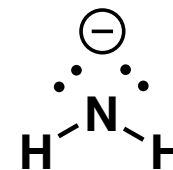
Cyanid-Ion



Acetat-Ion



Benzolthiolat-Ion



Amid-Ion

# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art des eingesetzten Reagenzes

## Elektrophiles Reagenz

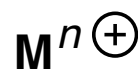
- gr.  $\epsilon\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\omicron\nu$  (*elektron*) = Bernstein, steht für „negative Ladung“; die Nachsilbe *phil* (gr.  $\phi\iota\lambda\omicron\sigma$ , *philos*) = Freund) → **elektrophil** = „die negative Ladung liebend“.
- Verfügt über ein energetisch **tief liegendes LUMO** → **Lewis-Säure** !
- **Neutral** oder **positiv** geladen (nie negativ).

Beispiele:

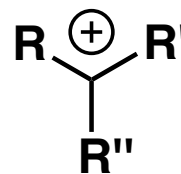
geladen:



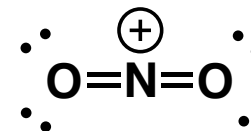
Proton



Metall-Kation



Carbeniumion



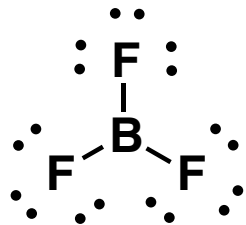
Nitronium-Ion

# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art des eingesetzten Reagenzes

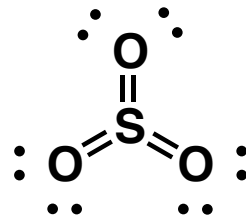
## Elektrophiles Reagenz

Beispiele:

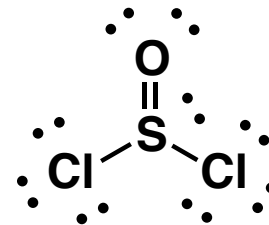
ungeladen:



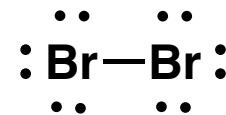
Bortrifluorid



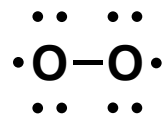
Schwefeltrioxid



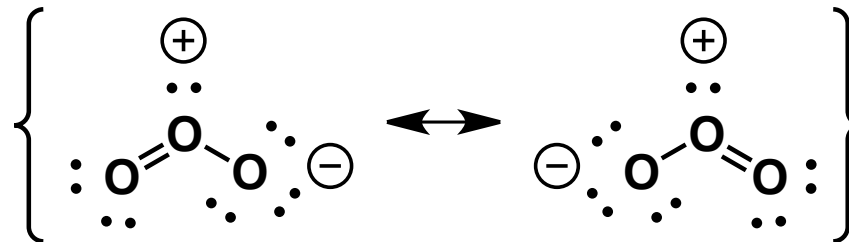
Thionylchlorid



Brom



Sauerstoff

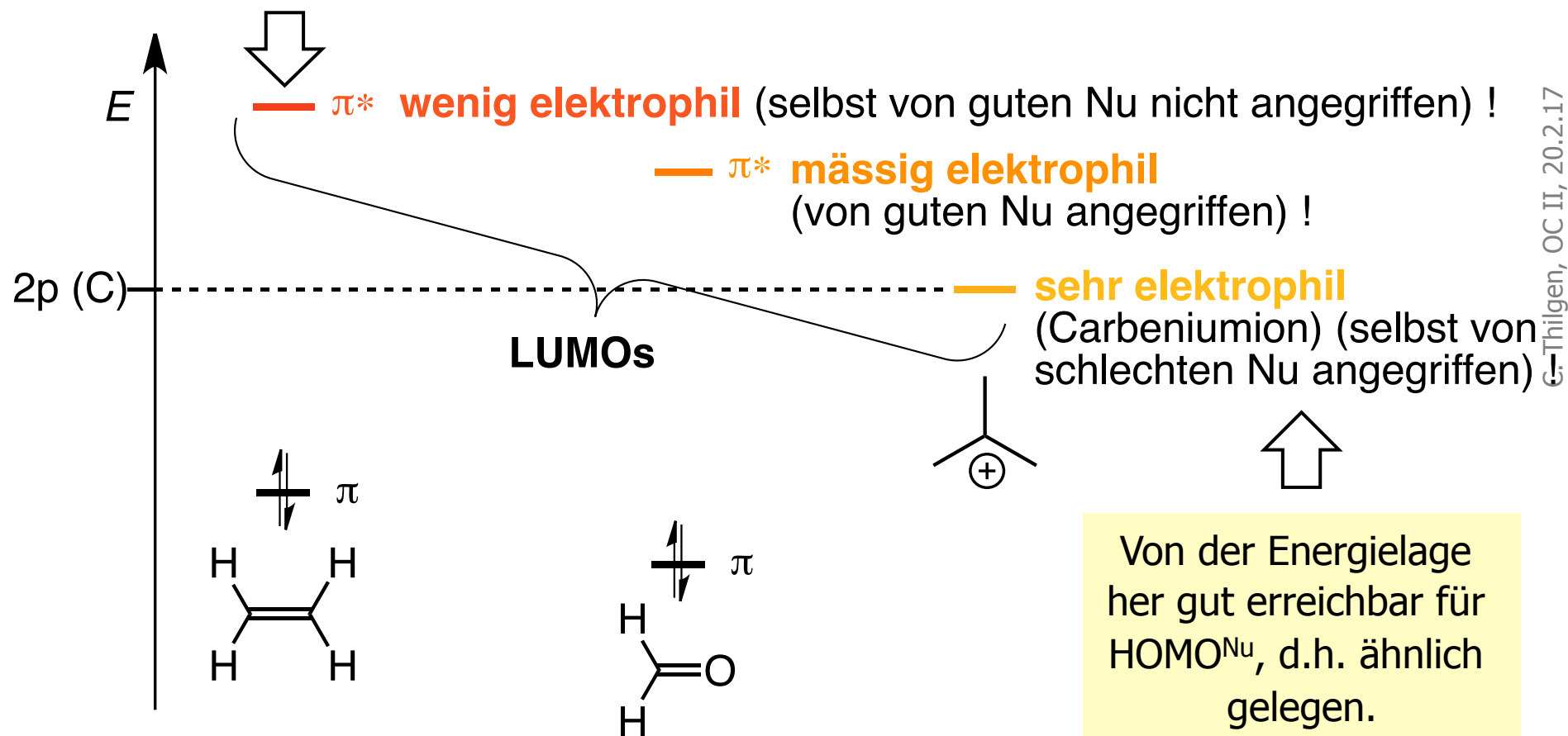


Ozon

# Stärke von Elektrophilen

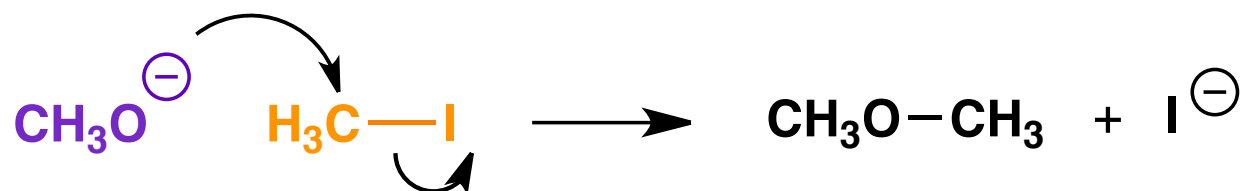
von der Energielage her  
schlecht erreichbar  
(„zu hoch“) für  $\text{HOMO}^{\text{Nu}}$

Ein **Elektrophil** ist **umso stärker**,  
**je energieärmer sein LUMO**  
(Elektronenlücke) ist.

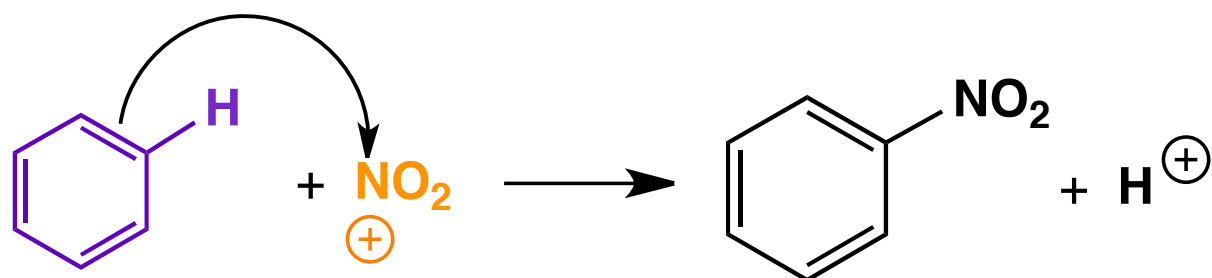


# Klassifizierung chemischer Reaktionen: Reagenzart & strukturelle Änderung

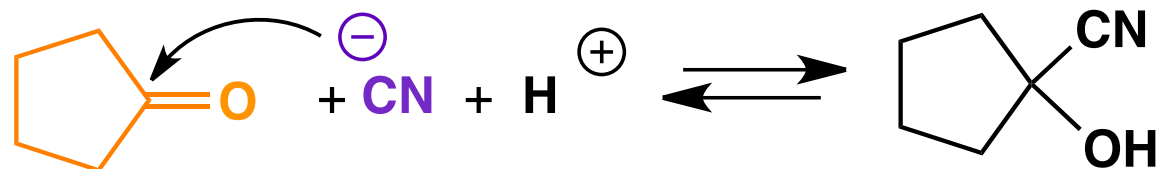
**Nukleophile  
Substitution**



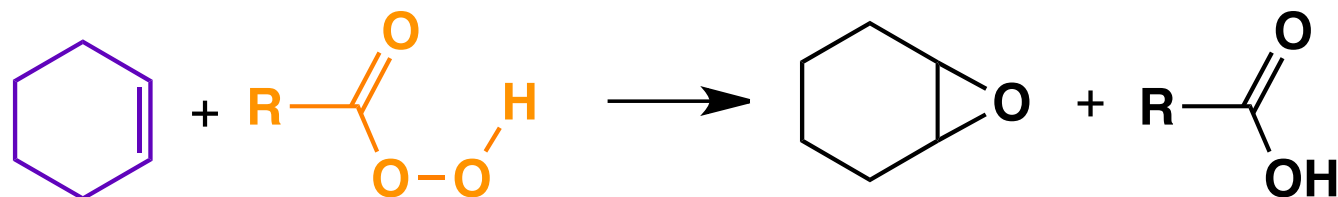
**Elektrophile  
Substitution**



**Nukleophile  
Addition**



**Elektrophile  
Addition**



# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art des eingesetzten Reagenzes

## Reduzierendes Reagenz (Reduktionsmittel)

= **Donor** von  $e^-$ ,  $H^-$  (Hydrid) oder  $2 H^\bullet$

- elektropositive Metalle (Na, Ca, Al, Zn, Fe, ...);
- niedervalente Metallsalze (Fe(II), Cr(II), Sm(II), ... );
- $H_2$  + Kat. (Pt, Pd, Rh, Ni) (katalytische Hydrierung);
- Metallhydride ( $LiAlH_4$ ,  $NaBH_4$ , ...)

in der OC gilt oft:

**Reduktion:**



Natürlich gilt auch in der OC generell und streng:

**Reduktion** einer Spezies  $\hat{=}$  sie nimmt  $e^-$  auf  $\hat{=}$  Oxidationsstufe  $\downarrow$ .

# Klassifizierung chemischer Reaktionen nach Art des eingesetzten Reagenzes

## Oxidierendes Reagenz (Oxidationsmittel)

= Akzeptor von  $e^-$ ,  $H^-$  (Hydrid) oder  $2 H^\cdot$

- Metalle in hohen Oxidationsstufen (Fe(III), Pb(IV), Ce(IV), Cr(VI), Mn(VII), Os(VIII), Ru(VIII), ...);
- Chinone, Persäuren,  $H_2O_2$ ,  $R-O-OH$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $SeO_2$

in der OC gilt oft:

**Oxidation:**



Natürlich gilt auch in der OC generell und streng:

**Oxidation** einer Spezies  $\hat{=}$  sie gibt  $e^-$  ab  $\hat{=}$  Oxidationsstufe  $\uparrow$ .