



ACOC II Übungsstunde: Recap

Dominik Götz

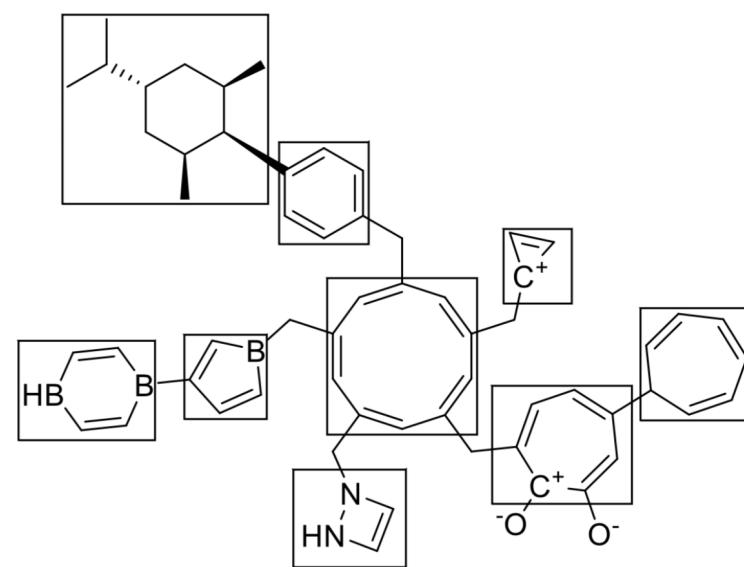
26.03.2024



Outline

1. Prüfungsaufgabe
2. Aufgabe: 5.1
3. Aufgabe: 5.2
4. Theorie: Elektrophile Aromatische Substitution
5. Mental Health

Prüfungsaufgabe

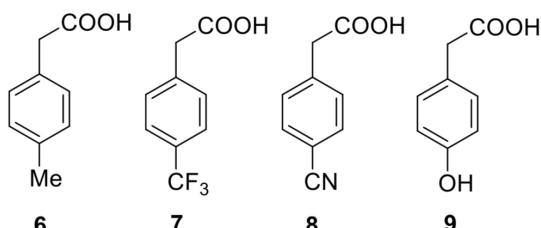
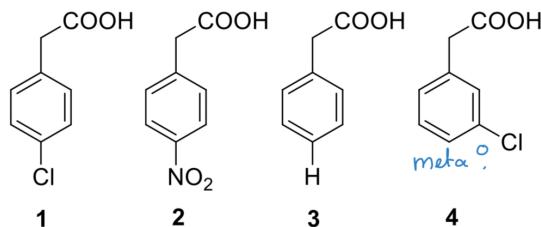


Aufgabe 5.1

Lösung zur Übung Nr. 5

5.1. Die Hammett-Beziehung

In der untenstehenden Tabelle sind die pK_A -Werte einiger Phenylsäuren aufgelistet:



Verbindung	$\log(K_A(X) / K_A(H))$	σ -Wert
1	0.11	0.23
2	0.37	0.78
3	0.00	0.00
4	0.18	0.38
5	-0.13	-0.27
6	-0.08	-0.17
7	0.25	0.54
8	0.31	0.66

$$\log(k_{rel}) = \log(K_A(H)) - \log(K_A(X))$$

$$\text{da } \log(K_A(H)) = -pK_A(H)$$

- sigma werte aus dem Skript
- die $\log(k_{rel})$ aus den pK_A s

Aufgabe: 5.1

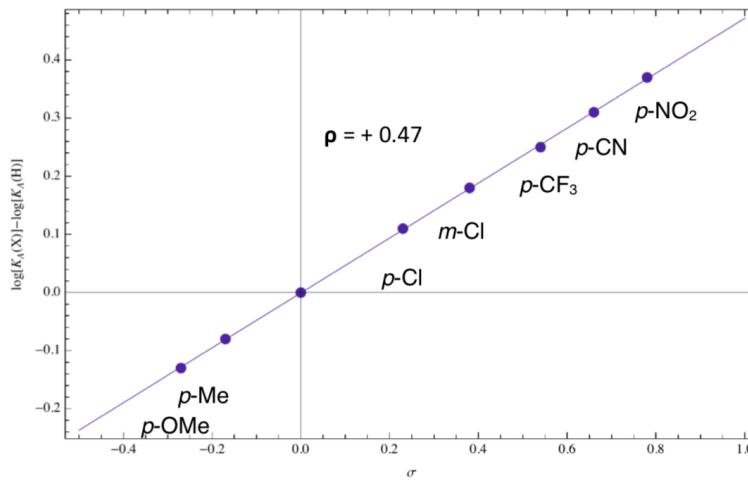
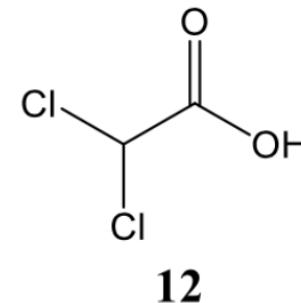
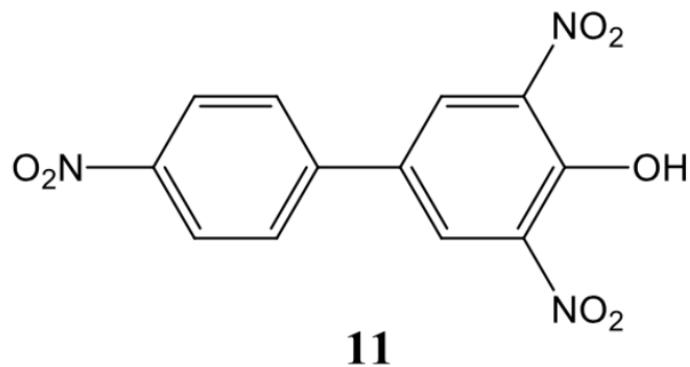


Abb. 1 zeigt die Hammett-Gerade, die sich aus der Auftragung von $\log(K_A(X) / K_A(H))$ gegen σ eribt.

- $\rho > 0 \Rightarrow$ Akzeptoren stabilisieren da negative Ladung im TS
- Das macht auch Sinn mit den Positionen der Substituenten
- Starke Akzeptoren wie NO₂ sind stark stabilisierend

Ausgabe: 5.2



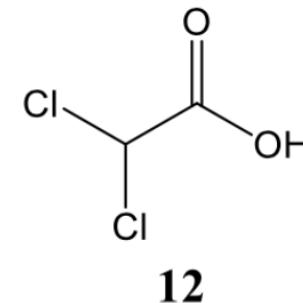
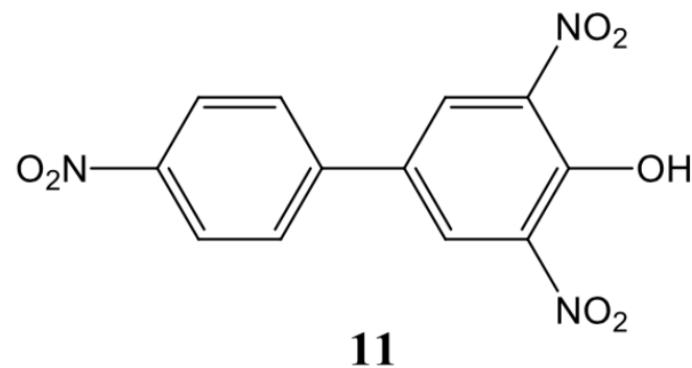
Water

- 11: Viel Resonanz, keine gute solvataion da Nitro gruppe blockt
- 12: Sehr gute solvataion, kaum Resonanz

DMSO

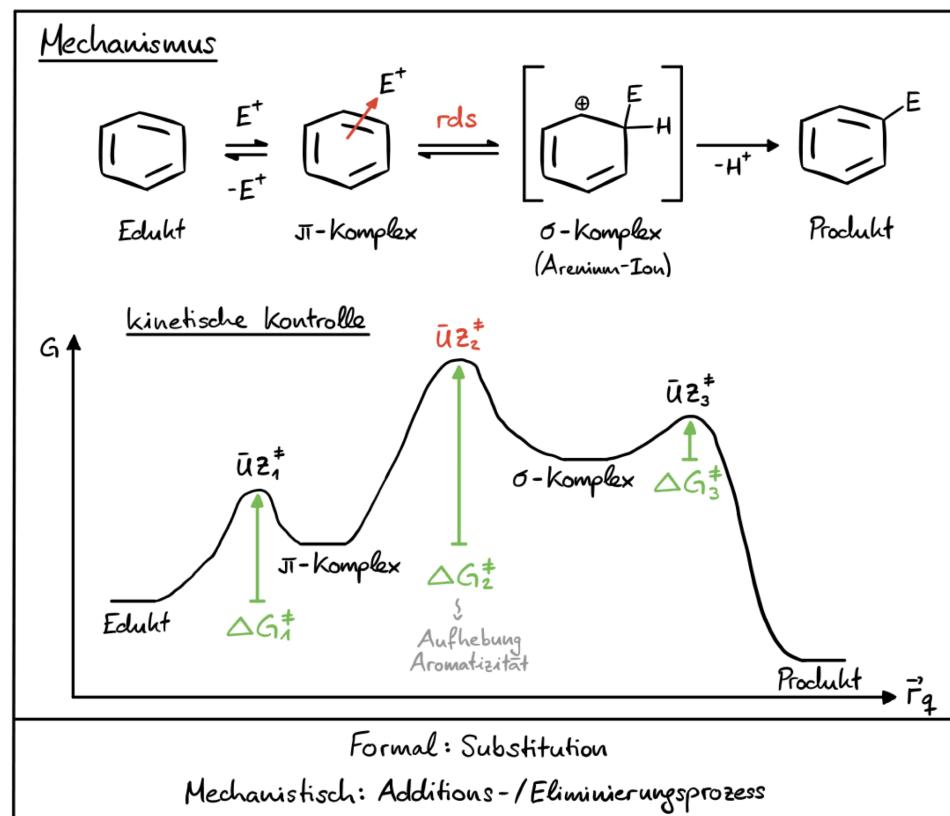
- 11: Viel Resonanz, keine solvataion (von Anionen!)
- 12: kaum Resonant, keine solvation (von Anionen!)

Aufgabe 5.2



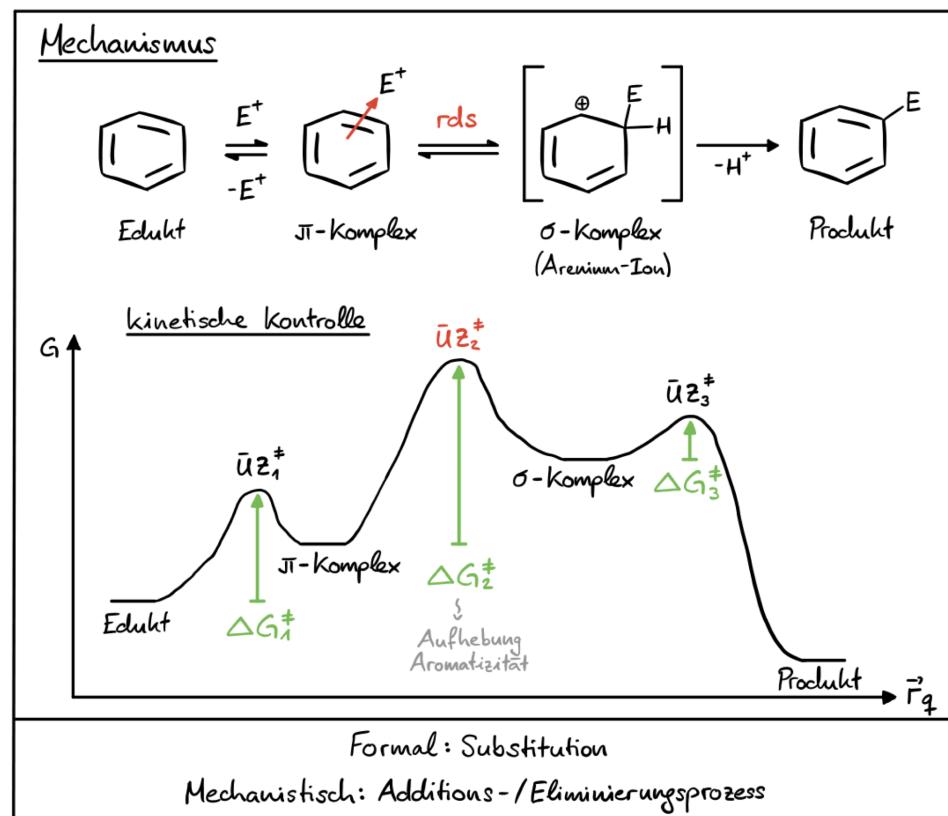
- 11: Intrinsisch stabilisiert
- 12: gut Solvatisierbar, externer Faktor+

Elektrophile Aromatische Substitution



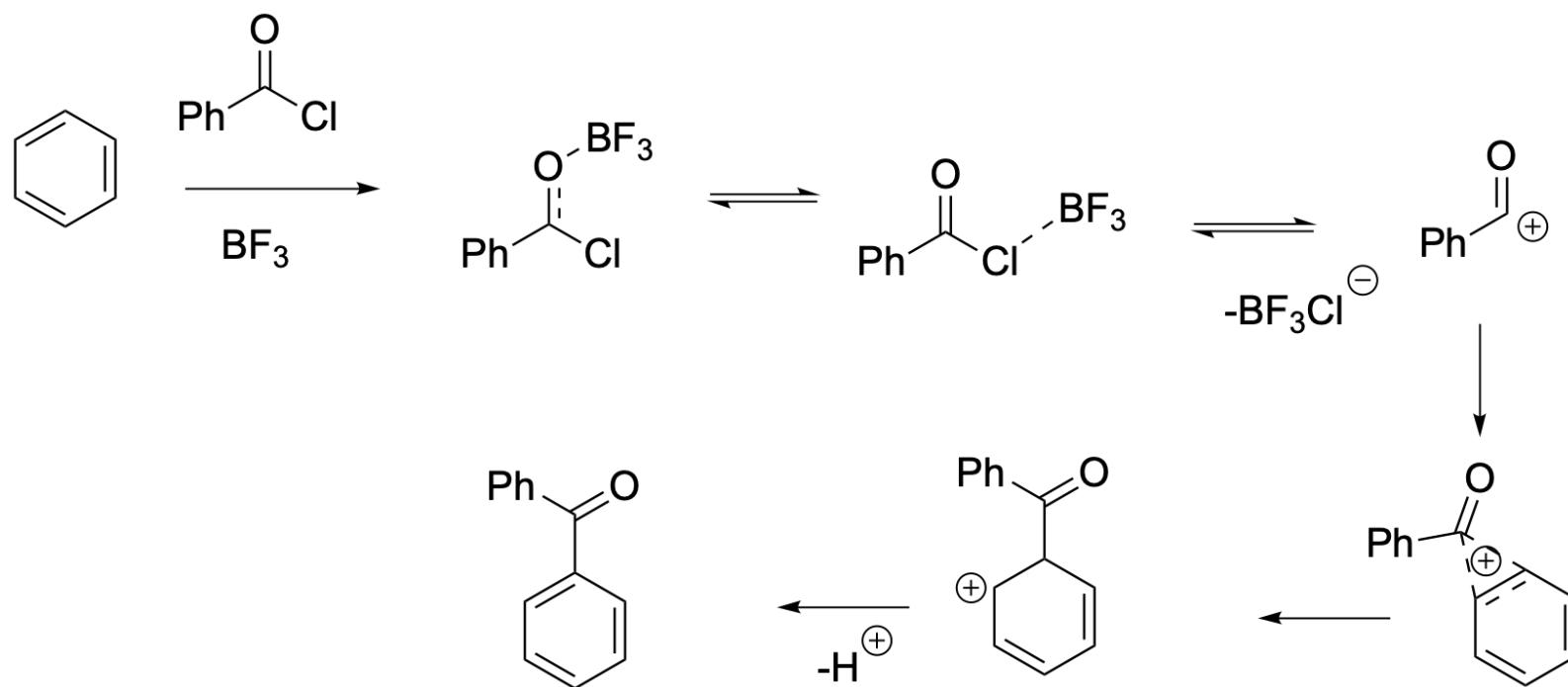
- rds = rate-determining step
- wir formen einen π -Komplex
- danach ein σ -Komplex
- erst dann greift das Elektrophil an

Elektrophile Aromatische Substitution: Polanyi-Hammond



- Polanyi-Hammond Postulat: Sind zwei benachbarte Zst. längs der Rkt.-Koordinate einander energetisch ähnlich, sind sie einander auch strukturell ähnlich.
- Da TS2 der rds ist und dieser ähnlich zum σ -Komplex ist, wird der TS von allem stabilisiert was den σ -Komplex stabilisiert.

Beispiel: Fridel-Krafts Acylierung



Elektrophile Aromatische Substitution: was passiert wenn schon ein Substituent da ist ?

Zweitsubstitution

- Orientierung des Zweitsubstituenten (σ, m, p)
- Beeinflussung der Reaktivität

π -Donoren: stark aktivierend, $\sigma \& p$ -dirigierend

σ -Donoren: schwach aktivierend, $\sigma \& p$ -dirigierend

π -Akzeptoren: stark desaktivierend, m -dirigierend

σ -Akzeptoren: desaktivierend, m -dirigierend

Halogene*: schwach desaktivierend, $\sigma \& p$ -dirigierend

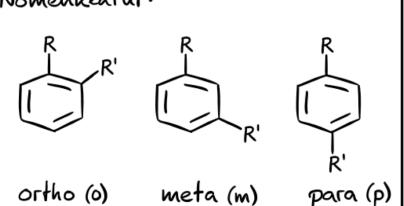
* π -Donoren und starke σ -Akzeptoren

Drittsubstitution

Regeln:

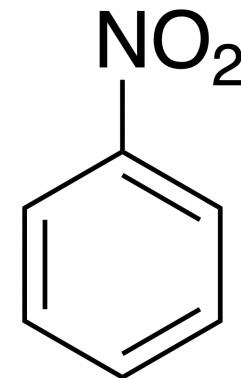
- 1) Am stärksten aktivierende Gruppe bestimmt Ort.
- 2) W'keit zwischen meta-ständigen Substituenten am geringsten.
- 3) Bei zwei meta-ständigen Gruppen (eine aktivierend, andere desaktivierend) erfolgt Drittsubst. bevorzugt para zur aktivierenden (σ, p -dirigierenden) Gruppe.

Nomenklatur:



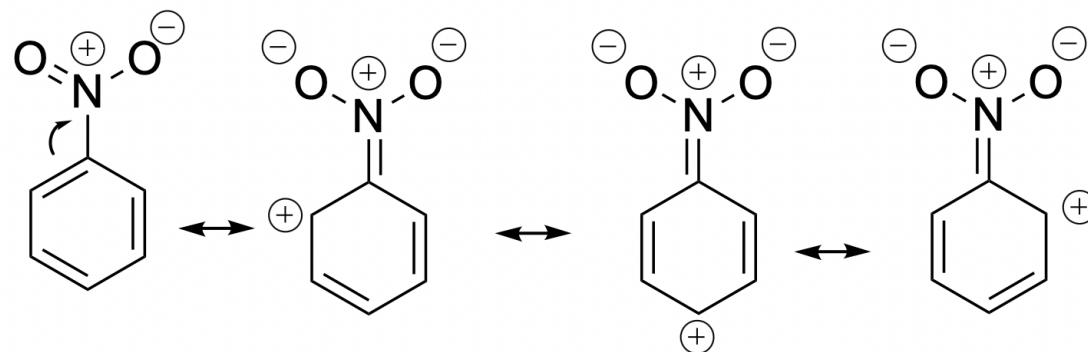
Statistisch bevorzugt: ortho & meta (je 2x vorhanden)

Sterisch bevorzugt: para > meta > ortho



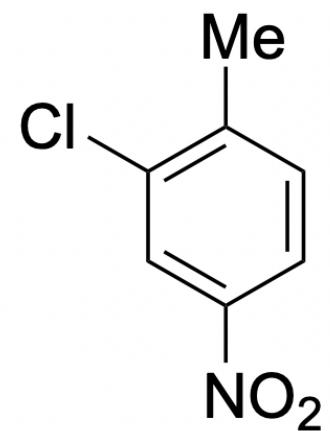
- Dieser dirigiert die Reaktion und sorgt für Regioselektivität
- da aufgrund von Resonanz manche C eine partielle positive oder negative Ladung bekommen

BSP mit Akzeptor



- Es gibt dann nur noch 2 Kohlenstoffe, die keine positive Ladung haben können. An denen kann dann das Elektrophil anreifen.
- Daher sind akzeptoren meta-Dirigierend
- Aus dem selben Grund sind Donoren ortho und para-Dirigierend
- Hier sind pi effekte auch stärker als sigma

Wo wird Substituiert?



Wichtig

Auch wen sigma effekte nicht über die Pi bindung gehen, sind sigma-Donoren o/p dirigierend!

Tipps

Priorität

- **6.2 > 6.1b > 6.3 > 6.1a**

Tipps

1. a: schaut einfach die Resonanz an. b: achtet auf die Reaktionsbedingungen es muss nicht immer elektrophile aromatische Substitution sein. SOCl_2 macht aus $\text{COOH} \Rightarrow \text{COCl}$, was ein sehr gutes Elektrophil ist
2. Kategorisiere nach Akzeptor/Donor und überlege wie sie dirigieren
3. Geht Schritt für Schritt durch. a: wo sind Kationen am stabilsten? b: Resonanz

Mental Health

- Unter diesem Link [!\[\]\(73b059f51b6349c47bd4937a81c667dc_img.jpg\)](#) findet ihr Hilfe, falls es euch nicht gut geht.

**Vielen Dank für eure
Aufmerksamkeit!**

Dominik Götz
dgoetz@ethz.ch