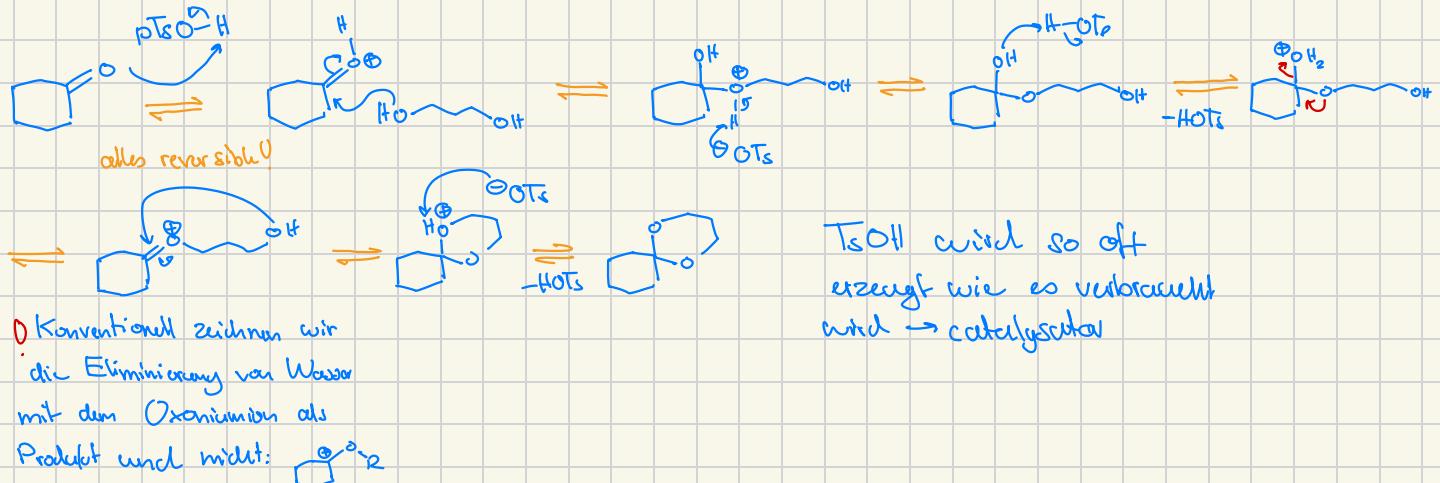


## 2) Acid vs Base cat.

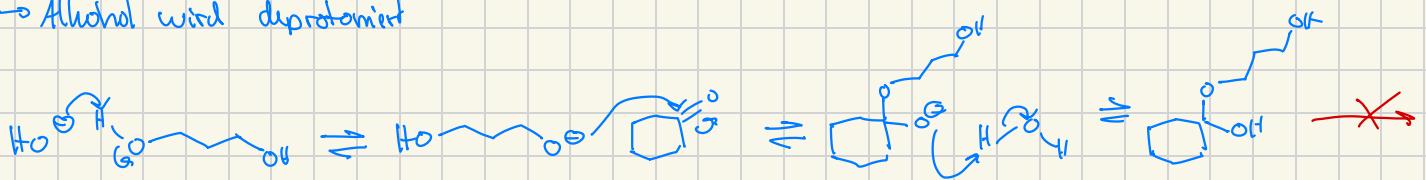
## a) Acid



## b) Base

$$\text{pKa}(\text{ROH}) \approx 16 \quad \text{pKa}(\text{HCO}_2\text{R}) \approx 20$$

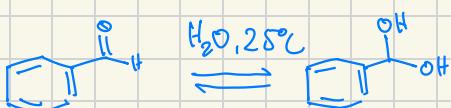
→ Alkohol wird deprotoniert



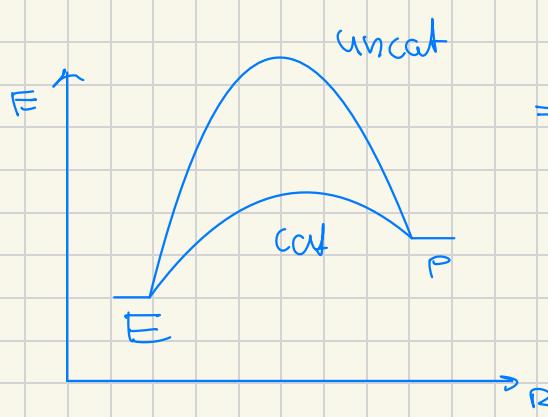
Der  $\text{O}^-\text{OH}$  kein gute leaving group

! Rückwärts ist einfacher die gezeigten Mechanismen von rechts nach links lesen

## 2) GGW Reaktionen



$K_{\text{eq}} \ll 1$  was bedeutet das für die Energien des Produkts / Edelstoffs in GGW Reaktionen? → Edelstoffs müssen tiefer in Energie liegen



$\Rightarrow$  füherer pH ändert nicht die Energien der Grundzustände sondern nur das  $\overline{UZ}$ 's

Aber wie bestimme ich in welchem Verhältnis E und P verliegen?

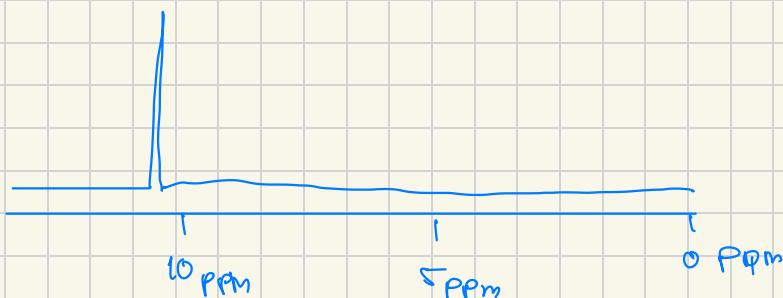


Die markierten H's haben ganz unterschiedliche elektronische Umgebungen - ① ist eher Elektronen arm während ② O<sup>-</sup> reich ist.

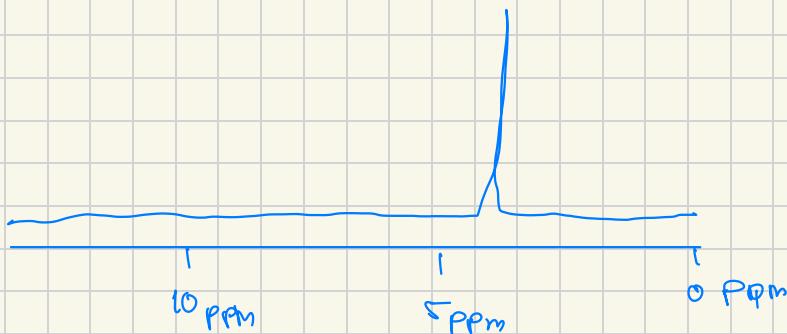
In einem externen Magnetfeld haben diese also unterschiedliche Resonanzen.

### <sup>1</sup>H-NMR.

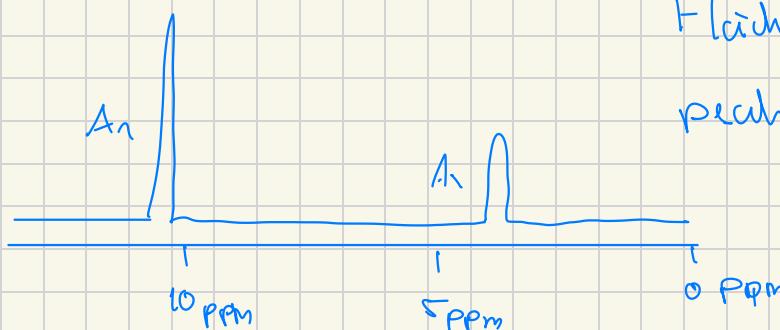
- \* nur ① und nur das gezwungene Proton



- nur 2 Wellen



• Reaktionsgemisch

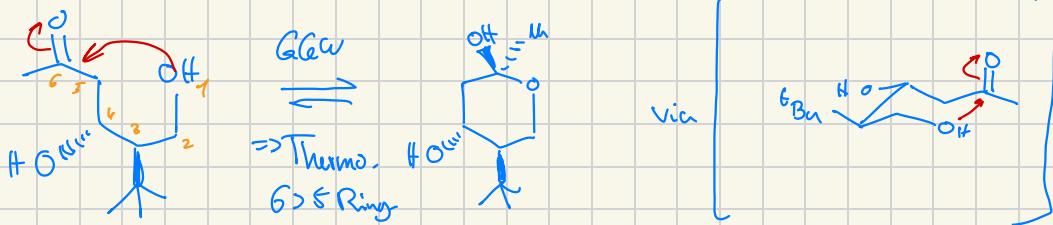


Fläche unter dem  
Peak  $\propto$  # protons

$$\frac{A_2}{A_1} \approx [2] \quad [E_1] \approx K_{eq}$$

B)

a)

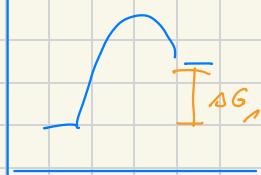


b) Keton vs Aldehyd

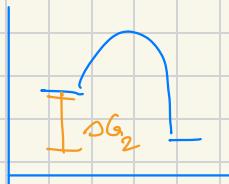
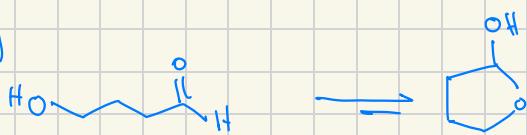
• idR sind Aldehyde reaktiver (sterisch + elektronisch günstiger)  
so auch hier



g)



b)



(Warum?)

$K_{eq}$  oben auf der Seite der Edukte, unten Produkte

$-RT \ln(K_{eq}) = \Delta G$  warum in 1)  $\Delta G >$  und in 2)  $\Delta G < 0$ ?

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$\Delta H$  ist bei beiden ungefähr gleich, da wir immer  $C=O$  brechen und  $C-O$  erzeugen

$\Rightarrow$  muss an  $\Delta S$  liegen da  $T = \text{const.}$

1)  $A + B \rightarrow C$  erhöht die Ordnung  $\Rightarrow$  verringert die Entropie

$\Rightarrow \Delta S < 0 \Rightarrow \text{pos } \Delta G$

2)  $A \rightarrow A'$   $\Rightarrow \Delta S > 0 \Rightarrow \text{neg } \Delta G$

so which is Produkt is more favoured?



3  $\rightarrow$  2



2  $\rightarrow$  2

no entropical penalty