



ACOC II

Übungsstunde: Recap

Dominik Götz
26.03.2024



Outline

1. Theorie: Substituenten

2. Aufgabe: w.3

3. Aufgabe: w.4

4. Aufgabe: 5.3

5. Mental Health

Serie 5

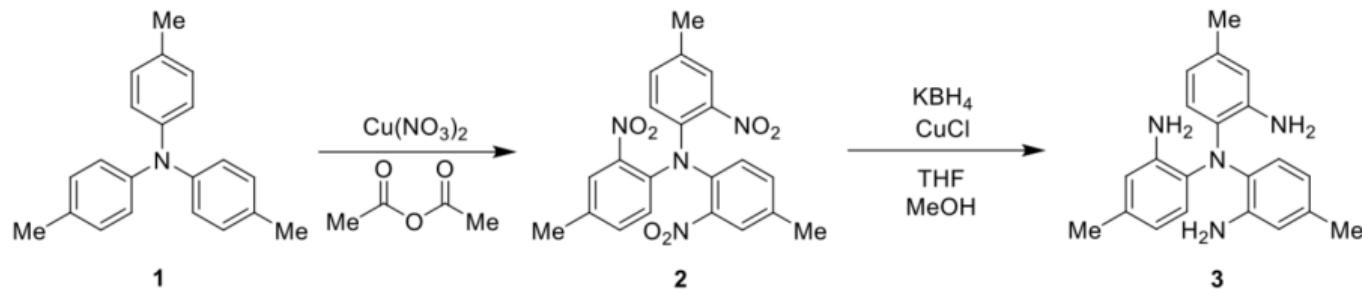
- Wir skippen 5.5 und 5.4, wir werden es nach den Ferien besprechen, da ihr sie bis Freitag abgeben könnt

Substitution

- Menti :)

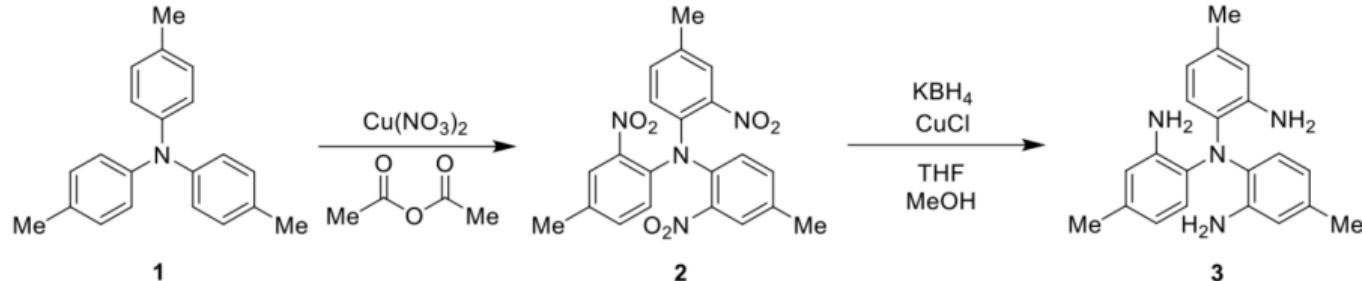
Aufgabe w.3

- Warum trigonal planar?
- wie hybridisiert?
- wo ist das HOMO



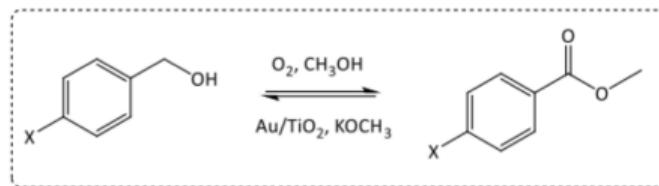
Aufgabe w.3: Lösung

- Warum trigonal planar?
- wie hybridisiert?
- Was ist das HOMO

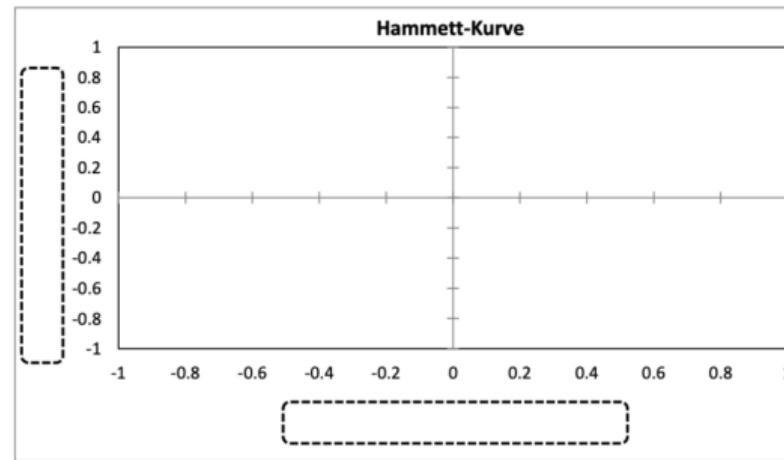


- sp² Hybridisierung erlaubt Konjugation mit den aromatischen Resten und dementsprechend Delokalisierung des einsamen Paars.
- HOMO: Orbital, wo sich das einsame Paar befindet.

Aufgabe w.4

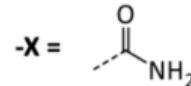


$-X$	σ / σ^+	$\log(k_{\text{rel}})$
-Me	- 0.31	0.35
-Br	0.15	- 0.2
-NO ₂	0.63	- 0.7

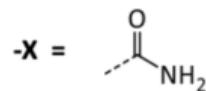


Aufabe w.4

- B) Ergänzen Sie das oben vorgelegte Diagramm mit den **relativen Reaktionsgeschwindigkeiten**, die Sie in etwa für die **folgenden Substituenten** erwarten:



- C) Wie wirken sich die folgenden Substituenten auf die **Geschwindigkeit** dieser Reaktion **relativ zu X = H** aus? Welche **Ladung** erwarten Sie im **Übergangszustand** dieser Reaktion?



- dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H



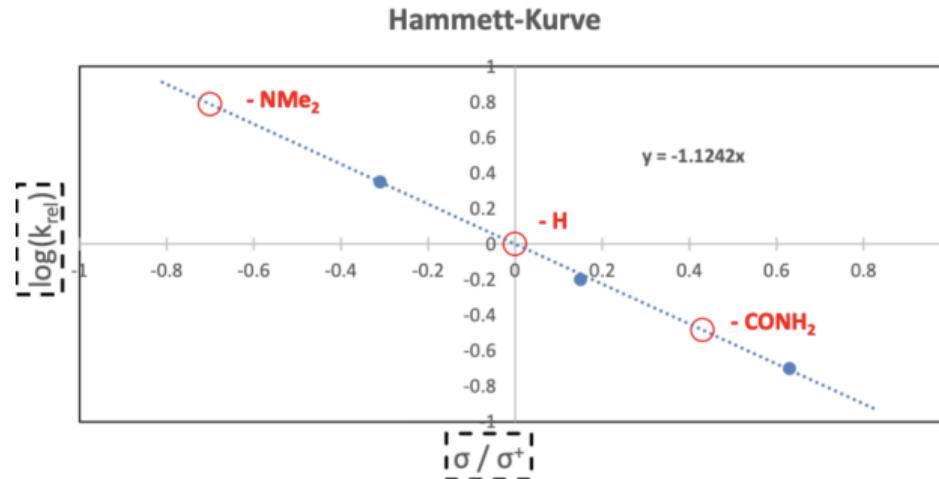
- dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

Die **Ladung im Übergangszustand** dieser Reaktion ist eher:

- positiv
 negativ

Aufgabe w.4: Lösung

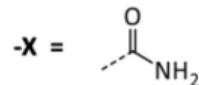
- Werte aus Tabelle in Plott
- Achsenbeschriftung aus Tabelle



- Steigung negative => positive Ladung im TS
- NMe₂ ist pi-Donor => stabilisiert => $\log(k)$ sehr positive
- H ist referenz => 0,0
- CONH₂ pi und sigma akzeptor => schwächer als NO₂ also mittig

Aufgabe w.4: Lösung

C) Wie wirken sich die folgenden Substituenten auf die **Geschwindigkeit** dieser Reaktion relativ zu X = H aus? Welche **Ladung** erwarten Sie im **Übergangszustand** dieser Reaktion?



- dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H



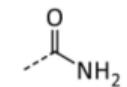
- dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

Die **Ladung im Übergangszustand** dieser Reaktion ist eher:

-
- positiv
 negativ

Aufgabe w.4: Lösung

C) Wie wirken sich die folgenden Substituenten auf die **Geschwindigkeit** dieser Reaktion **relativ zu X = H** aus? Welche **Ladung** erwarten Sie im **Übergangszustand** dieser Reaktion?

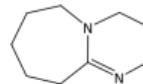
- $-X =$ 
- dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H
- $-X = -NMe_2$ dieser Substituent **beschleunigt** die Reaktion relativ zu X = H
 dieser Substituent **verlangsamt** die Reaktion relativ zu X = H

Die **Ladung im Übergangszustand** dieser Reaktion ist eher:

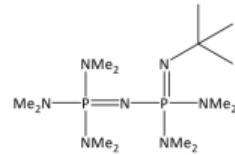
- positiv
 negativ

Aufgabe 5.3 a

a) Wo werden die beiden untenstehenden Verbindungen **13 (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, kurz: DBU)** und **14 (ein Phosphazen, t-Bu-P4)** protoniert? Begründen Sie Ihre Antwort.



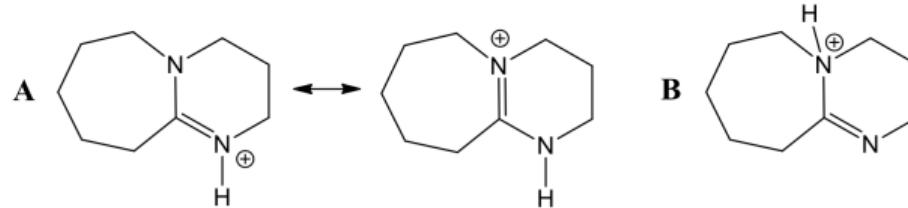
13



14

- Wo protoniert = wo ladung am stabelsten

Aufgabe 5.3 a : Lösung

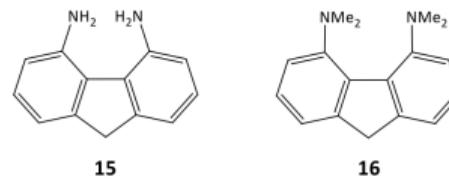


Das Phosphazen (eine nicht-nucleophile, starke Neutralbase) wird am *tert*-Butyl substituierten Imino-N-Atom protoniert unter Bildung des Kations **C**, bei dem die positive Ladung über das ganze System verteilt ist. Bei Protonierung an einem der Dimethylamino-N-Atome würden lokalisierte Kationen wie **D** entstehen. Bei Protonierung am mittleren N-Atom entsteht zwar auch ein resonanzstabilisiertes Kation (**E**), aber die Ladung ist im Gegensatz zu **C** nicht über das ganze System verteilt.

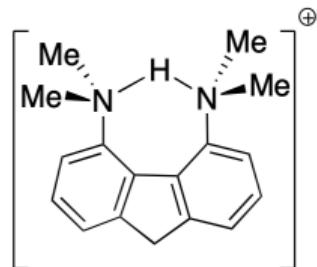
- Analog zweite Struktur

Aufgabe 5.3 b

b) Verbindung **16** ist viel basischer als Verbindung **15** (pK_A 13.5 bzw. 5.16). Aufgrund ihrer sehr hohen Basizität gehört **16** zu den sogenannten „Protonenschwämmen“. Geben Sie eine Erklärung! (Hinweis: es gibt mindestens zwei Effekte)



Aufgabe 5.3 b: Lösung



- Effekt: Methylgruppen sind -Donoren und schieben Elektronendichte zum Stickstoff.
- Effekt: Aufgrund der Grösse der Methylgruppen müssen sich beide NMe₂-Gruppen aus der Ebene des Aromaten herausdrehen. Dadurch können die freien Elektronenpaare nicht mehr über das aromatische System delokalisiert werden.
- Effekt: Die freien Elektronenpaare der beiden Aminogruppen stossen sich gegenseitig ab. Kommt ein Proton dazwischen, so wird es von beiden freien Elektronenpaaren fixiert (Siehe untenstehende Abbildung).

Mental Health

- Unter diesem Link  findet ihr Hilfe, falls es euch nicht gut geht.

**Vielen Dank für eure
Aufmerksamkeit!**

Dominik Götz
dgoetz@ethz.ch