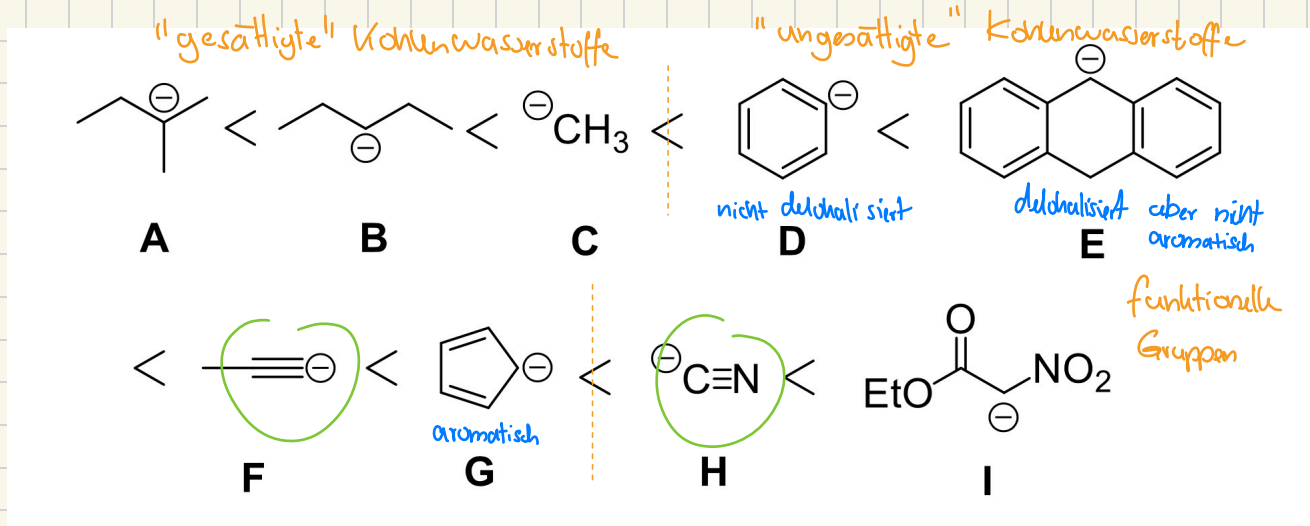
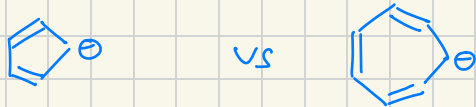


Woche 4



• Funktionellgruppen, haben einen stark stabilisierenden (oder destabilisierenden) Effekt. Bei Anionen σ/π -Akzeptoren

• Was ist stabiler



keine π -Akzeptoren für die negative Ladung: Orbitale sind orthogonal

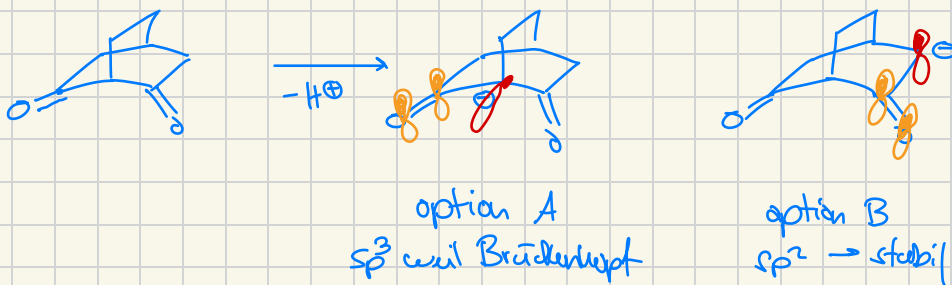
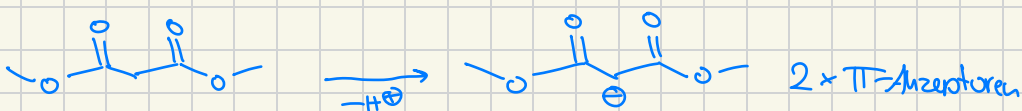
4.2

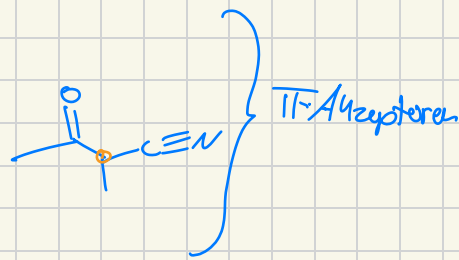
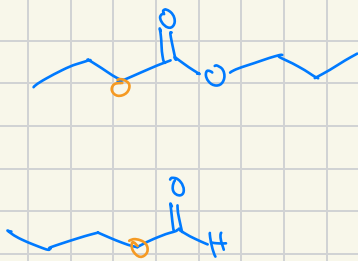
Generell: π -Effekte > σ -Effekte

außer bei Halogenen! Also müssen wir hier den σ -Effekt betrachten

• σ -Effekte sind kurz Reichweitig: ortho > meta > para

b) Wo wird deprotoniert? Ist die gleiche Frage wie wo ist das gebildete Anion am stabilsten?





4.3 Substituenten Effekte

EWG = Electron withdrawing group

Es gibt 2 Arten

EDG = Electron donating group

• Induktiver - Effekt:

σ-Akzeptor: höhere EN oder $\oplus \rightarrow$ haben zu wenig e^-

σ-Donor: tiefere EN oder $\ominus \rightarrow$ zu viel e^-
Ladung überschreibt EN

• Mesomerer - Effekt:

π-Akzeptor: eine Doppelbindung die eingeklappt werden kann

π-Donor: haben immer ein lone pair / DB + lone pair

Säurestärke

π-A
σ-A



π-A
σ-A



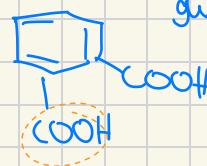
σ-A
π-D



kein Substituent



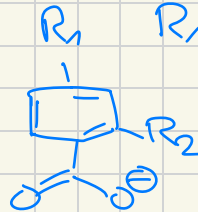
gleicher π/σ-A



betrachten wir die konjugierte Base



$R = H, NO_2$



$R_1 = COOH, OH$

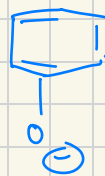
$R_2 = COOH$

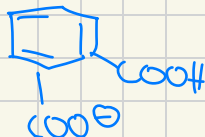
Umso stabiler die konjugierte Base desto stärker die Säure
 $\hat{=}$ welches Anion ist am stabilsten?



Akzeptor stabilisiert
die $-$ ladung

korrespondierende
Säure ist stärker



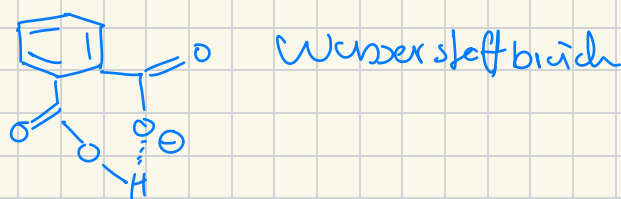


Akzeptor

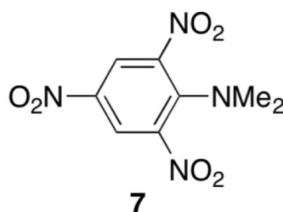
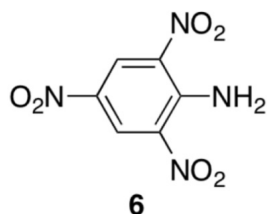
Donor

position scheint wichtig

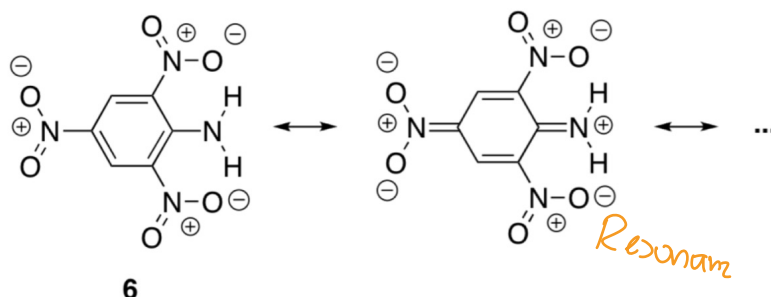
→ immer komplett auszeichnen



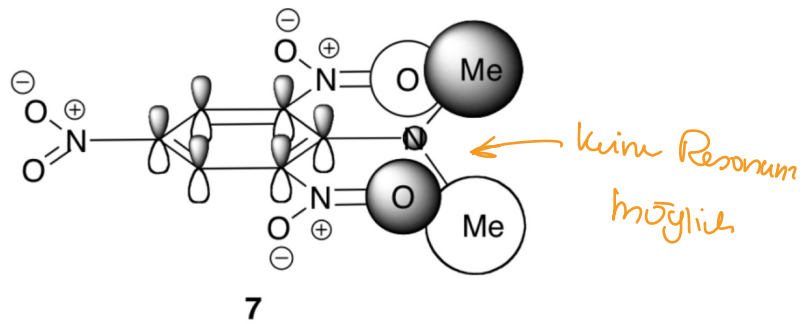
b) Die korrespondierende Säure von **6** ist eine etwa 40000 mal stärkere Säure als die korrespondierende Säure von **7** ($\Delta pK_A = 4,60$). Erklären Sie den grossen Unterschied der Säurestärken.



2,4,6-Trinitroanilin **6** ist eine schwache Base, und somit die korrespondierende Säure eine starke Säure, weil das freie Elektronenpaar am Stickstoff über den Benzolring delokalisiert werden kann. Die Delokalisation wird durch die drei stark elektronenziehenden Nitrogruppen verstärkt.

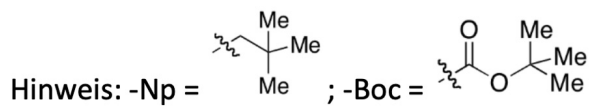


Bei 2,4,6-Trinitro-*N,N*-dimethylanilin **7** ist der sterische Anspruch der Dimethylamino-Gruppe so gross, dass das Elektronenpaar am Stickstoff aus der π -Ebene herausgedreht wird (1,5-Wechselwirkung). Dabei geht die Konjugation über das aromatische System verloren und der Stickstoff der Dimethylaminogruppe in **7** hat somit eine höhere Elektronendichte als der Stickstoff der Amin-Gruppe in **6**. Daher erhöht sich die Basenstärke von **7** und dementsprechend ist der pK_A -Wert der korrespondierenden Säure gegenüber **6** erhöht.

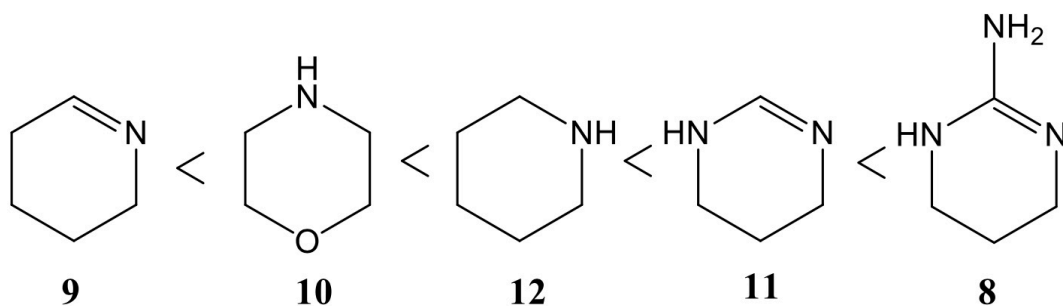


c) Geben Sie für die folgenden Substituenten an, ob sie σ - oder π -Donoren/Akzeptoren sind.

-X	-Br	-CN	-CF ₃	-Np	-NMe ₃ ⁺	-OEt	-Boc	-O ⁻ Na ⁺
σ -Donor				X				x
σ -Akzeptor	X	X	X		X	X	X	
π -Donor	X					X		X
π -Akzeptor		X					X	



h.h



1 π -D

2 π -D

sp²

sp³
+ σ -A

sp³