Die Bearbeitung erfolgt mit Textausschnitten des Buches Chemie Teil 2 (Diesterweg Verlag)

Fragen zu der sp³ Hybridisierung (S. 124-128):

- 1.) Notieren Sie die Elektronenverteilung des Methans in den Orbitalen.
- 2.) Erklären Sie die Entstehung eines sp³ Hybrides.
- 3.) Wie kann man die Existenz der 4 gleichwertigen Hybride beweisen?

Fragen zu der sp² Hybridisierung (S.128-132):

- 1.) Was ist ein sp² Hybrid?
- 2.) Was versteht man unter π Bindung bzw. σ -Bindung?
- 3.) Wie lassen sich die chemischen Eigenschaften der Alkene erklären?
- 4.) Was versteht man unter cis-trans Isomerie?
- 5.) Erklären Sie den Reaktionsmechanismus der elektrophilen und der nukleophilen Addition.

Fragen zu der sp Hybridisierung (S.132-134):

- 1.) Was ist ein sp Hybrid?
- 2.) Aus welchen Bindungen bestehen Alkine?
- 3.) Wie lassen sich die Eigenschaften der Alkine erklären?
- 4.) Was sind Acetylide und welche Eigenschaften haben sie oft?

Die Bearbeitung erfolgt mit Textausschnitten des Buches Chemie Teil 2 (Diesterweg Verlag)

Fragen zu Cycloalkanen und Cycloalkenen (S.135 – 139)

- 1.) Wie kann man nachweisen, dass Cyclohexan besonders stabil ist?
- 2.) Formulieren Sie den Reaktionsverlauf für die Reaktion von Brom mit Cyclohexan.
- 3.) Geben Sie an warum Fluorchlorkohlenwasserstoffe die Ozonschicht der atmosphäre abbauen.
- 4.) Warum greift das Brom bei der Reaktion mit Cyclohexen die Doppelbindung an? Welcher Reaktionstyp liegt vor?

Fragen zum Benzol (S.140 – 147)

- 1.) Welche Fehler hat die Strukturformel nach Kekulé?
- 2.) Was versteht man unter Mesomerie?
- 3.) Was versteht man unter induktiven und mesomeren Effekten?
- 4.) Wie läuft eine elektrophile Substitution am Benzol ab?

Elektrophile Substitution am Benzol

Um Benzol auf dem Wege der elektrophilen Substitution reagieren zu lassen, benötigt man Katalysatoren. Entdeckt wurden diese Reaktionen von Friedel und Craft, daher werden Reaktionen, die zu einer Alkylierung (Bildung einer Seitenkette am Benzolkern) führen als Friedel-Crafts Alkylierung bezeichnet.

 $AlCl_3 = Katalysator$ R-Cl = Halogenalkan

$$\begin{array}{c} & \xrightarrow{\delta^{+}} & \xrightarrow{\delta^{-}} \\ & + R \cdots Cl \cdots AlCl_{3} \\ \hline & \pi\text{-Komplex} \end{array} \xrightarrow{R} AlCl_{4}^{-} \longrightarrow \\ & & \\ \hline & & \\ & &$$

Ähnlich verläuft eine Reaktion mit Ethen und Schwefelsäure als Katalysator:

Oder mit Acetylchlorid (auch mit Benzylchlorid mögl.)und AlCl₃ als Katalysator:

Die folgende Abbildung zeigt den genauen Mechanismus der Reaktion:

$$\begin{array}{c|c} H & Br^{+} \\ H & Br^{-} \\ H & Br^{-} \\ \hline \\ Reaktion von Benzol mit Brom^{1} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} H & H & Br^{+} \\ \hline C & |\overline{Br}| \\ \hline C & |\underline{Br}| \\ \hline H & H \end{array} \longrightarrow \begin{bmatrix} H \\ H - \overline{C} - \overline{Br}| \\ H - \overline{C} \oplus \\ H \end{bmatrix}^{+} |\overline{Br}|^{-}$$

$$\begin{array}{c|c} Reaktion von Ethen mit Brom \end{array}$$

Eine Additionsreaktion ist nicht möglich, da das mesomere System zerstört werden würde.

$$\begin{bmatrix} H & B \overline{r} \\ H & H \\ H & B \overline{r} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} FeBr_4 \end{bmatrix}^{-} \xrightarrow{H} & H \\ H & B \overline{r} \end{bmatrix} + FeBr_3$$

$$\begin{bmatrix} H & H & B \overline{r} \\ H & B \overline{r} \end{bmatrix} + B \overline{r} \end{bmatrix} + B \overline{r} \end{bmatrix} + B \overline{r} \end{bmatrix} \xrightarrow{H} + B \overline{r} \end{bmatrix}$$

$$H - C - B \overline{r}$$

Durch Abspaltung eines Protons wird der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt:

$$\begin{bmatrix} H & H & Br \\ H & H & H \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} FeBr_4 \end{bmatrix}^{-} \longrightarrow H & Br \\ H & H & H \end{bmatrix} + FeBr_3 + HBr$$
Elektrophile Substitution

Wichtige Reaktionen auf Basis der elektrophilen Substitution:

Nitrierung: $HNO_3 + 2 H_2SO_4 \rightarrow H_3O^+ + NO_2^+ + 2 HSO_4^-$

$$-H^{\oplus}$$
 \bigcirc NO_2

Nitrobenzol

Sulfonierung: $2 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3 + \text{HSO}_4^-$

Der Reaktionsmechanismus läuft in bereits bekannter Weise ab:

$$\begin{array}{c|c} & +SO_3 \\ & & \\ \hline & \pi\text{-Komplex} \end{array}$$

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline & & \\ \hline$$

Induktiver Effekt

Toluol reagiert wesentlich leichter als Benzol. Dies liegt daran, dass die Methylgruppe elektronenschiebend wirkt. Die Elektronendichte im Benzol wird erhöht und ein elektrophiler Angriff erleichtert. Man spricht von einem +I Effekt. Im Gegensatz dazu gibt es Substituenten, die die Elektronendichte im Benzol verringern. Es handelt sich um Substituenten mit hoher Elektronegativität (z.B. -Cl, -Br, -NO₂). Dieser Effekt wirkt genau gegenteilig und erschwert eine elektrophile Substitution.

Mesomerer Effekt

Mit dem induktiven Effekt lassen sich nicht alle Reaktionen erklären. Beispielsweise reagiert Phenol, obwohl es eine elektronegative OH Gruppe enthält, sehr gut. Hier tritt ein zweiter Effekt ein, welcher stärker ist als der induktive. Freie Elektronenpaare eines Substituenten können mit den π -Elektronen in Wechselwirkung treten und somit die Elektronendichte am Benzolkern verstärken oder verringern.

Beispiel: Phenol

Es handelt sich hier um einen + M Effekt und einen –I Effekt. Der + M Effekt wirkt jedoch stärker. Elektrophile Teilchen können hier gezielt an den Stellen mit negativern Ladung angreifen. Man muss jedoch immer berücksichtigen, das es sich um Grenzstrukturen handelt!

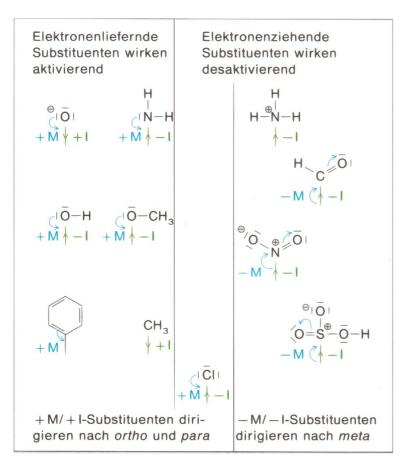
Beispiel: Nitrobenzol

Aufgaben:

- 1.) Welche Effekte spielen beim Nitrobenzol eine Rolle und wie wirkt sich das auf die Reaktivität aus?
- **2.)** Wo greift hier ein elektrophiles Teilchen am Kern an?
- 3.) Stellen Sie die mesomeren Grenzstrukturen für Anilin und Benzolsulfonsäure auf:

$$SO_3H$$
Anilin
Benzolsulfonsäure

Für die Zweitsubstitution lassen sich Regeln aufstellen:



Begriffe der Pharmakologie:

Biotransformation: Da lipophile Substanzen nach der globilären Filtration in den Nierentubuli weitgehend rückresorbiert werden, können sie nur langsam renal (über die Niere) ausgeschieden werden. Es bestünde daher die Gefahr, dass solche Stoffe im Körper verbleiben und sich im Fettgewebe anreichern. Der Körper wandelt solche Stoffe in der Leber zu hydrophileren Stoffen um. Diesen Prozess bezeichnet man als Biotransformation. Dies geschieht mit Hilfe von relativ unspezifischen Enzymen (Esterasen, Amidasen und Sulfotransferasen).

Wirkungsdauer: Die Wirkungsdauer ist abhängig von der Art der Applikation und der Elimination. Die Wirkungsdauer kann z.B. durch retardierte Medikamente verlängert werden. Hier bei wird der Wirkstoff von einer geeigneten Substanz umhüllt und langsam abgegeben. Bei einer intravenösen Applikation ist der Wirkungseintritt meist sofort gegeben, jedoch die Elimination groß.

Wirkungsintensität: Die Wirkungsintensität ist umso größer je schneller eine Invasion stattfindet, d.h. der Wirkstoff in den Organismus gelangt und dort wirksam werden kann.

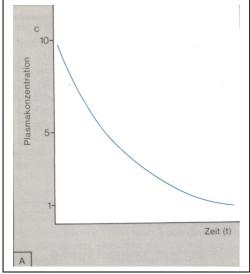
Bioverfügbarkeit: Die applizierten Wirkstoffe werden nicht komplett im Körper wirksam. Ein Teil geht durch mangelnde Resorption und Elimination verloren. Die Bioverfügbarkeit ist abhängig von der Art der Applikation.

Minimale therapeutische Konzentration: Die Wirkung eines Arzneistoffes tritt erst dann ein, wenn eine bestimmte Konzentration im Blut und damit die für die Wirkungsschwelle erforderliche Konzentration am Wirkungsort erreicht ist.

Kinetische Modelle:

Zeitgesetz nach 1.Ordnung:

Bei der intravenösen Injektion verteilt sich ein Wirkstoff relativ schnell im Blut und wird schnell wieder abgebaut. Man kann für diesen Stoff folgende Graphik annehmen:



Bei oralen Applikationen muss der Wirkstoff erst vom Körper resorbiert und zum jeweiligen Wirkungsort transportiert werden. Die Plasmakonzentration ist dementsprechend erst gering und steigt dann je nach Wirkstoff unterschiedlich schnell an. Die Elimination erfolgt meist langsamer als bei der intravenösen Applikation.

