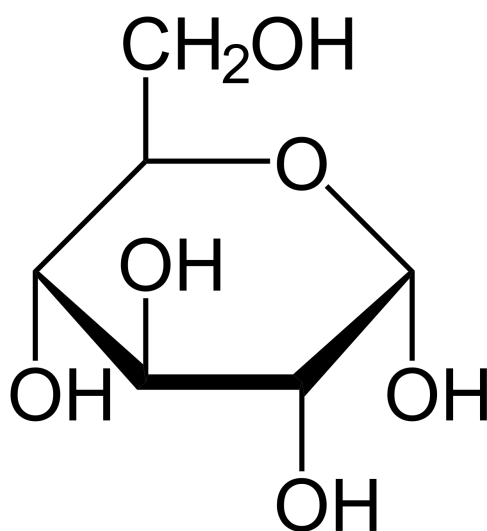


Allgemeine Chemie I

Zusammenfassung

Organische Chemie



Student

Tim Juerss , tjuerss@student.ethz.ch
BSc Chemical Engineering , 2nd Semester
D-CHAB, ETH Zürich

Dozent

Peter Chen , peter.chen@org.chem.ethz.ch

May 5, 2022

Allgemeine Chemie I Zusammenfassung

Organische Chemie

1 Einleitung

Diese Vorlesung beschäftigt sich zunächst mit der Stabilität und Beschreibung von Atomen und Molekülen. Chemische Reaktionen, deren Kinetik, Mechanismen, und alles weitere werden näher in der ACOC II Vorlesung behandelt. Zur exakten Beschreibung und Bewertung der Stabilität eines Moleküls sind Nomenklatur, die klassische Strukturenlehre, Quantenchemie und die Konformationsanalyse notwendig. Außerdem behandelt diese Vorlesung eine Einführung in die organische Thermochemie und die Reaktionslehre.

1.1 Die Prüfung

Die ACOC1 Prüfung ist relativ ähnlich aufgebaut. Gleichbleibende Aufgabentypen, die Prof. Chen bis jetzt in allen Prüfungen waren sind:

- Die Bestimmung von Symmetrie-Elementen und Punktgruppenbestimmung
- Die Bestimmung der Topizität einer Verbindung
- Zeichnen der Fischerprojektion eines Zuckers
-

Contents

1	Einleitung	1
1.1	Die Prüfung	1
2	Nomenklatur	3
2.1	Funktionalisierte Verbindungen	8
2.2	Liste von Trivialnamen	13
3	Klassische Strukturrehre	16
3.1	Zentrale Konzepte	16
3.2	Bindungscharakter	17
3.3	Isomerie	17
3.4	Symmetriehre	21
4	Einführung in die Quantenchemie	24
4.1	Atomorbitale	24
4.2	Chemische Bindung	25
4.3	Geometrie eines Moleküls und Hybridisierung	26
4.4	Konjugierte Systeme	27
5	Konformationsanalyse	29
5.1	Wechselwirkungen	29
5.2	Konformation offenkettiger Verbindungen	30
5.3	Konformationsanalyse ringförmiger Moleküle	30
5.4	Cyclohexan	30
6	Organische Thermochemie	32
6.1	Zentrale Begriffe	32
6.2	Homodesmische und Isodesmische Reaktionen	32
6.3	Anwendungen von homodesmischen und isodesmischen Reaktionen	33
7	Chemische Reaktionslehre	35
7.1	Thermodynamik und Reaktionsgleichgewicht	35
7.2	Reaktionskinetik	35
8	Lösungen zu Aufgaben	37

2 Nomenklatur

Nomenklatur ist die systematische Benennung von Molekülen. Man unterscheidet grundlegend zwischen **Trivialnamen** und **systematischen Namen**. Nicht jedes Molekül hat einen Trivialnamen, allerdings lässt sich jedes Molekül systematisch benennen. Diese systematische Benennung funktioniert immer gleich. Zunächst wird die **Stammverbindung** gesucht (das ist immer eine Kohlenstoffkette) und dann werden **Substituenten** benannt.

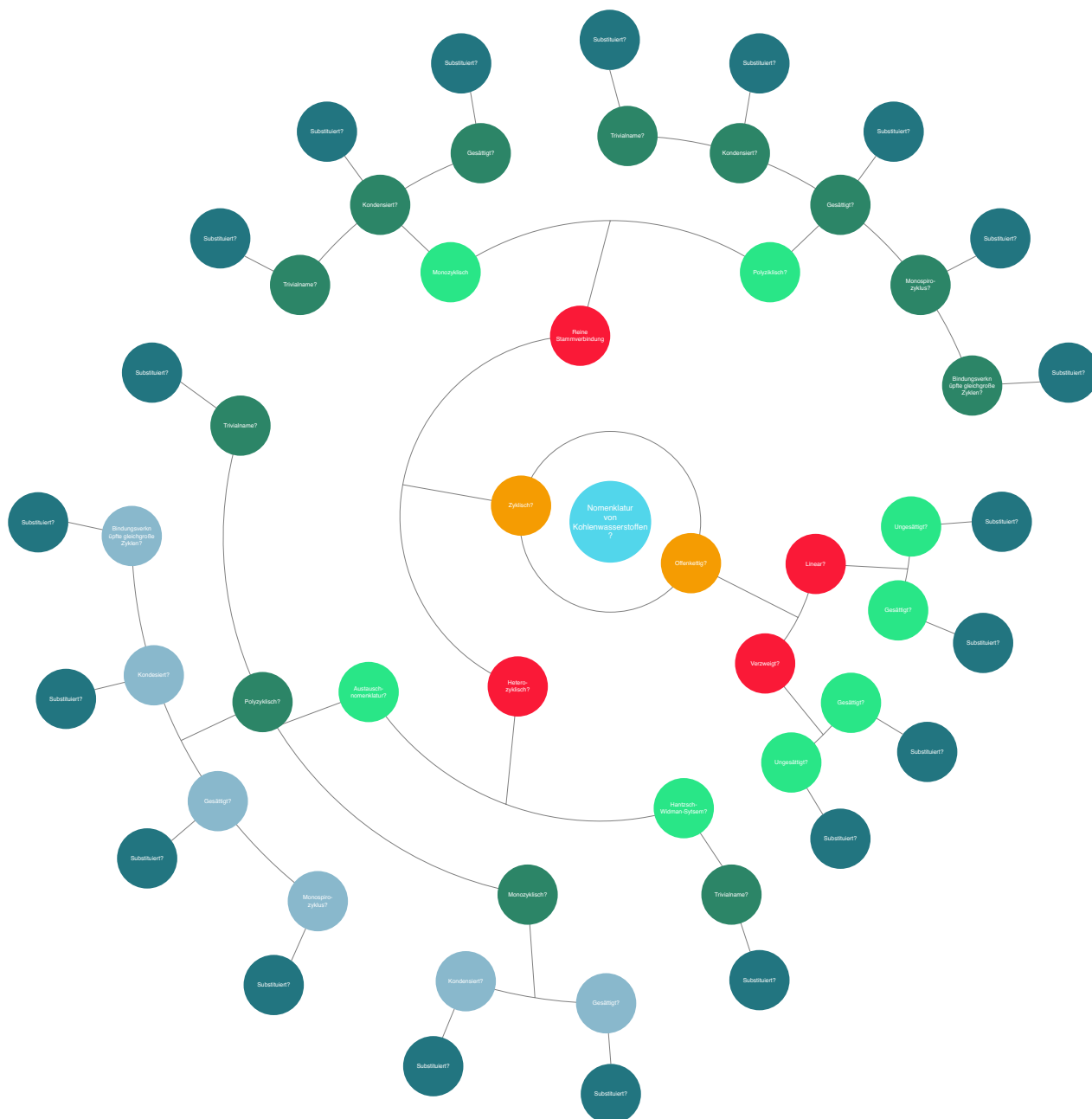
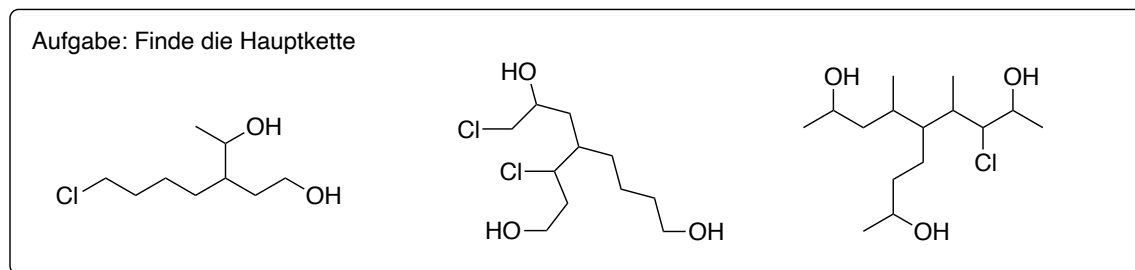


Figure 1: Systematisches Vorgehen bei der Benennung von Molekülen

Bestimmung von Hauptketten

”Verzweigte Alkane werden als Derivate ihrer Hauptkette betrachtet”

Wofür muss man Hauptketten überhaupt bestimmen? Besonders für die substituierte Nomenklatur spielt die richtige Bestimmung der Hauptkette eine zentrale Rolle. Es gibt zwei verschiedene Varianten zur Bestimmung von Hauptketten. Zum einen für **unsubstituierte Kohlenwasserstoffe** und zum anderen für **substituierte Kohlenwasserstoffe**.



Benennung linearer Alkane **Ausnahmen:** Manche Kettenlängen werden nicht nach dem unten stehenden System benannt. **11 ist Undecan, 20 ist Isocan und 21 ist Hencosan.**

Einer	Zehner
1 hen-	10 Decan
2 do-	20 Cosan
3 tri-	30 Triacontan
4 tetra-	40 Tetracontan
5 penta-	50 Pentacontan
6 hexa-	60 Hexacontan
7 hepta-	70 Heptacontan
8 octa-	80 Octacontan
9 nona-	90 Nonacontan
	100 Hectan



Ausnahme:
11, 20, 21

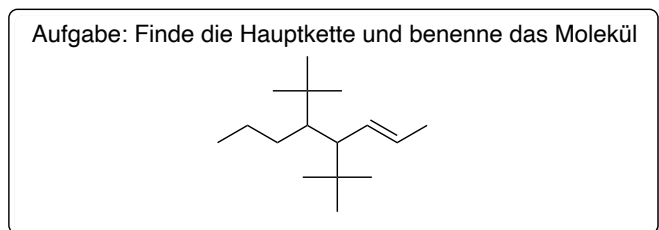
Figure 2: System zur Benennung linearer Alkane

Benennung verzweigter Alkane Hierfür gibt es ein einfaches Rezept. Zunächst wird die **Hauptkette bestimmt**. Danach werden alle Substituenten benannt und dann in alphabetischer Reihenfolge sortiert. Dabei werden multiplikative Präfixe nicht beachtet. **Ausnahmen:** Bei Seitenketten, die in Klammern stehen, wird der erste Buchstabe betrachtet. Deskriptoren wie Iso- und Neo- werden beachten, Deskriptoren wie *sec-* und *tert* werden nicht beachtet.



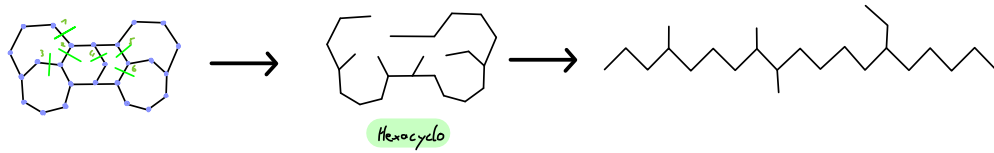
Ausnahme:
Iso, Neo zählen
sec, tert, nicht

Multiplikative Präfixe Die Multiplikativen Präfixe sind allgemein bekannt (hoffentlich). **Ausnahme:** Für verzweigte Seitenketten, die mehrmals vorkommen (zum Beispiel Neopentan oder ähnliches) werden andere Präfixe (Bis-, Tris-, Tetrakis- ...) verwendet.

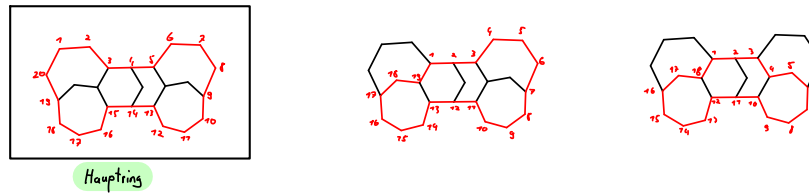


Substitutionsgrad Der Substitutionsgrad beschreibt die Anzahl an nicht Wasserstoff-Atom-Resten an einem Atom. Er ist definiert als die Anzahl an Wasserstoffatomen, die ersetzt wurden.

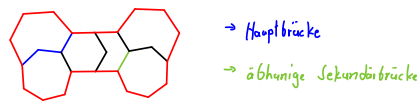
Nomenklatur von gesättigten polyzyklischen Verbindungen Kondensierte und gesättigte Polyzyklen werden nach dem gleichen System benannt. Zunächst wird die **Anzahl der Ringe aus der Anzahl an hypothetischen Bindungsbrüchen**, die nötig wären damit der Polyzykus eine offene Kette ist.



Dann wird der **Hauptring** aus der längst möglichen Kette an Kohlenstoffatomen bestimmt.

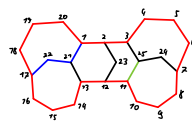


Der **Hauptring** wird durch **Brücken** in verschiedene **Äste** unterteilt. Die Brücke mit den meisten Kohlenstoffatomen wird **Hauptbrücke** genannt. Alle anderen Brücken nennt man **Sekundärbrücken**. Man unterscheidet abhängige und unabhängige Sekundärbrücken. Alle Brücken deren Brückenköpfe nicht Teil des Hauptrings oder der Hauptbrücke sind, sind abhängig.

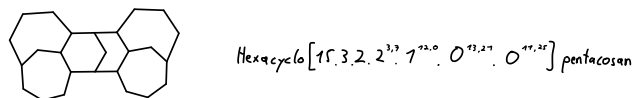


bei unabhängigen Nebenbrücken ist mind. ein Brückenkopf Teil einer anderen Nebenbrücke

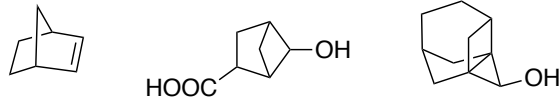
Der Lokantensatz wird wie folgt bestimmt. Man beginnt an einem Ende der Hauptbrücke (egal welches) und zählt dann zunächst über den größeren und dann über den kleineren Ast zurück zum Anfang. Dann wird die Hauptbrücke nummeriert. Dann werden alle anderen Brücken so nummeriert, dass jene mit größeren Brückenkopf-lokanten zuerst nummeriert werden.



Schließlich wird der Name nach folgender Formel zusammengesetzt: $cyclo[A.B.C.D^{e,f}]$. Dabei ist A die Anzahl an Kohlenstoffatomen im größeren Ast, B die Anzahl an Kohlenstoffatomen im kleineren Ast, C die Anzahl an Kohlenstoffatomen der Hauptbrücke, D die Anzahl an Kohlenstoffatomen der Nebenbrücken, wobei unabhängige und jene mit kleineren Lokanten zuerst genannt werden und e und f, sind die Lokanten der Brückenköpfe



Aufgabe: Benenne die folgenden Moleküle



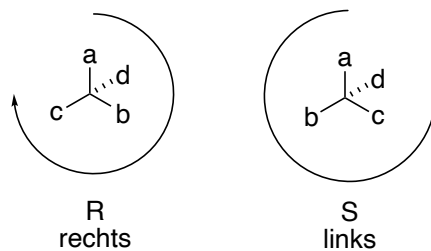
Nomenklatur von gesättigten Heterozyklen Heterozyklen sind zyklische Verbindungen, bei denen Kohlenstoffatome im Ring durch ein oder mehrere Heteroatome ersetzt sind. Die Benennung jener Moleküle kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Zum einen durch das Hantzsch-Widman-System und zum anderen und zum anderen durch die Austauschnomenklatur. Das Hantzsch-Widman-System ist **nicht** Prüfungsrelevant. Es sind lediglich einige Triviale Verbindungen zu kennen. Die Austauschnomenklatur ist recht simpel. Jedes Heteroatom hat einen Präfix. Diese werden mit dem entsprechenden Lokanten vor den Stammnamen gestellt.

CIP-System Die Priorität von Substituenten wird durch die Regeln von Cahn, Ingold, Prelog festgelegt.

1. Höchste Ordnungszahl des ersten Atoms am Zentrum
2. Höchste Massenzahl des ersten Atoms am Zentrum
3. Höchste Ordnungszahl am zweiten Atom am Zentrum
4. Meiste Atome mit höchster Ordnungszahl am zweiten Atom am Zentrum
5. Mehrfach gebundene Atome werden durch zweifach gewertet.

Nomenklatur von Stereozentren Stereozentren haben stets zwei mögliche Konfigurationen. Die Nomenklatur von Verbindungen dieser Art verläuft eine einfache Zuordnung der Priorität über die **CIP**-Regeln.

- Man bestimmt die vier Substituenten des Zentrum und bestimmt die Priorität der vier Zentren.
- Das Molekül wird räumlich so angeordnet, dass der Substituent der niedrigsten Priorität nach hinten zeigt
- Man verbindet die anderen Substituenten vom höchsten zu. zweit niedrigsten. Wenn man rechts rum läuft ist es die Konfiguration **R** und wenn man links rum läuft ist es **L**.



Wenn in einem Molekül ein Stereogenes Zentrum vorkommt, dann wird das Zentrum nach den oben stehenden Regeln bestimmt und der Buchstabe des Zentrums wird mit dem Lokanten vor den gesamten Molekül-Namen gehängt. Dabei stehen die Konfigurationen der Doppelbindungen vor denen der Stereozentren.

Nomenklatur von Chiralitätsebenen Die R,S Nomenklatur ist identisch mit der Benennung von normalen chiralen Zentren, allerdings wird die Priorität nicht vollständig nach den CIP-Regeln benannt. Was Chiralitätsebenen genau sind wird in Kapitel 2 näher behandelt. Das Atom mit höchster Priorität ist stets an Ebene und Brücke gebunden und wird auch **Leitatom** genannt. Das zweit höchste Atom liegt in der Ebene und ist an das Leitatom gebunden. Das Atom mit niedrigster Priorität wird nach den CIP Regeln bestimmt.

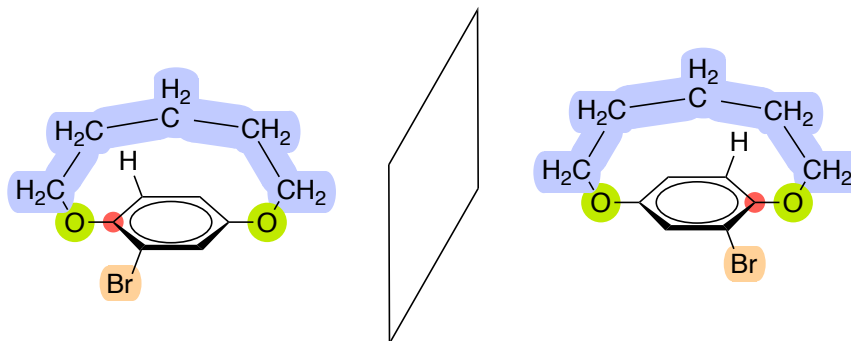
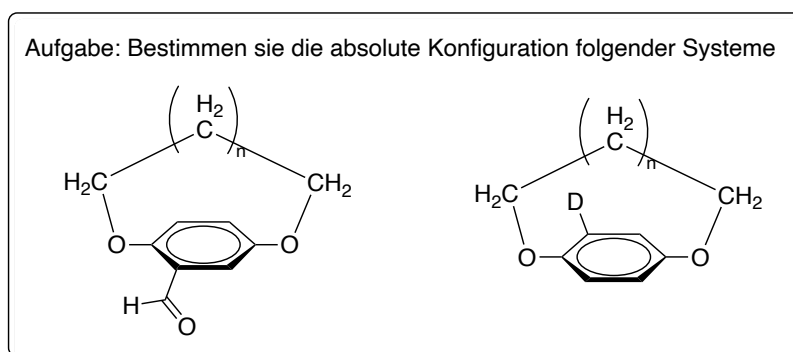


Figure 3: Beispiel einer Chiralitätsebene (nicht farblich markiert). Dabei wäre die Brücke blau markiert, das Leitatom Grün, das atom nächsthöchster Priortität rot und das mit niedrigster Priorität Orange

Die Blickrichtung um die R,S-Konfiguration zu bestimmen wird durch die Brücke festgelegt. Man schaut über die Brücke auf das Leitatom in der Ebene.



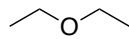
Nomenklatur von Doppelbindungen Es gibt zwei mögliche Konfigurationen für Doppelbindung. Entweder sind die jeweils höchsten Substituierten einer Seite auf der identischen Seite entlang der Bindungsachse liegen oder auf unterschiedlichen. Dann sagt man entweder **Z** für Zusammen oder **E** für entgegen.

Stereoisomerie bei Helixstrukturen Es gibt zwei mögliche Konfigurationen für Helixstrukturen. Entweder hat ein Helix einen rechtsdrehenden Spin von oben nach unten oder einen linksdrehenden Spin von oben nach unten haben. Die rechtsdrehenden bezeichnet man mit **P** und die linksdrehenden mit **M**.

Substitutive Nomenklatur Die Substitutive Nomenklatur bildet die Grundlage der Nomenklatur für funktionelle Verbindungen. Dabei werden alle funktionellen Gruppen als Präfixe oder Suffixe an die Hauptkette angegliedert. Die Gruppe mit der höchsten Priorität wird als Suffix angehängt. Alle anderen funktionellen Gruppen werden als Präfix alphabetisch sortiert vor den Namen der Hauptkette geschrieben.

Funktionsklassennomenklatur Kleine einfache Moleküle können mit der Funktionsklassennomenklatur benannt werden. Dabei wird der Alkylrest einfach vor den Namen der funktionellen Gruppe gestellt.







Aufgabe: Benennen sie die folgenden Moleküle nach Funktionsklassennomenklatur




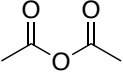







2.1 Funktionalisierte Verbindungen

Im Folgenden findet sich eine Liste mit allen wichtigen funktionellen Gruppen und ihren Prä- und Suffixen, die für die Substitutive Nomenklatur verwendet werden. Dabei lässt sich die Priorität dieser Gruppen relativ einfach merken. Die Priorität ist nämlich übergeordnet von der Oxidationszahl des substituierten Kohlenstoffs abhängig.

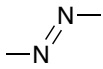








1. Radikale, Anionen, Kationen
2. Säuren
3. Säuresalze
4. Carbonsäureanhydride
5. Ester
6. Säurehalogenide
7. Säureamide
8. Hydrazide, Amidine, Nitrile
9. Carbonylverbindungen
10. Other stuff










Verbindungs- klasse	Charakteristische Gruppe	Präfix	Suffix
Freie Radikale	R^{\cdot}		-yl
Anionen	R^{\ominus}		-id
Kationen	R^{\oplus}	-io-	-ium
Carbon säuren		Carboxy-	-carbonsäure -säure
Sulfon säuren		Sulfo-	-sulfonsäure
Sulfin säuren		Sulfino-	-sulfinssäure
Sulfen säuren		Sulfeno-	-sulfensäure
Boron säuren		Borono-	-boronsäure
Carbonsäure salze		M-carboxylato-	M -carboxylat










Verbindungs- klasse	Charakteristische Gruppe	Präfix	Suffix
Sulfonsäure salze		M-sulfonato	M -sulfonat
Sulfinsäure salze		M-sulfinato-	M -sulfinat
Sulfensäure salze		M-sulenato-	M -sulfenat
Carbon säureanhydride			-säure... säureanhydrid
Carbonsäure ester		...yloxycarbonyl-	-yl...oat
Sulfonsäure ester		-yloxysulfonyl-	-yl...sulfonat
Sulfinsäure ester		-yloxysulfonyl-	-yl...sulfinat
Sulfensäure ester		-yloxysulfonyl-	-yl...sulfenat
Carbonsäure halogenide		Halogen carbonyl-	-carbonyl halogenid

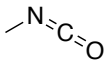
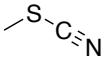
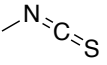

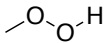


Verbindungs- klasse	Charakteristische Gruppe	Präfix	Suffix
Sulfonsäure halogenide		Halogen sulfonyl-	-sulfonyl halogenid
Sulfinsäure halogenide		Halogen sulfinyl-	-sulfinyl halogenid
Sulfensäure halogenide		Halogen sulfenyl-	-sulfenyl halogenid
Carbonsäure amide		Carbamoyl-	-carboxamid
Sulfonsäure amide		Sulfamoyl-	-sulfonamid
Sulfinsäure amide		Sulfinamoyl-	-sulfinamid
Sulfensäure amide		Sulfenamoyl-	-sulfenamid
Carbonsäure hydrazide			-hydrazid
Hydroxam säuren			-hydroxamsäure

Verbindungs- klasse	Charakteristische Gruppe	Präfix	Suffix
Amidine		Carbamimidoyl-	-imidamid
Nitrile		Cyan-	-nitril
Aldehyde		Oxo-	-al
Thioaldehyde		Thioxo-	-thial
Ketone		Oxo-	-on
Thioketone		Thioxo-	-thion
Acetale		...yloxy...yloxy	-al...yl...ylacetal
Oxime		Hydroxyimino-	-aloxim
Hydrazone		Hydrazono-	-alhydrazon

Verbindungs- klasse	Charakteristische Gruppe	Präfix	Suffix
Azine		Aziodi-	-ylidenhydrazon
Alkohole		Hydroxy-	-ol
Thiole		Sulfanyl-	-thiol
Alkoholate		M-oxido-	M -olat
Amine		Amino	-amin
Hydroxyl amine		Hydroxyl amino-	-N- hydroxylamin
Imine		Imino-	-imin
Fluor		Fluor	
Chlor		Chlor	










Verbindungs- klasse	Charakteristische Gruppe	Präfix	Suffix
Brom		Brom	
Iod		Iod	
Chlorosyl-		Chlorosyl-	
Chloryl-		Chloryl-	
Perchloryl-		Perchloryl-	
Iodosyl-		Iodosyl-	
Iodyl-		Iodyl-	
...yl-sulfanyl-		...yl-sulfanyl-	
...ylsulfanyl-		...ylsulfanyl-	







Verbindungs- klasse	Charakteristische Gruppe	Präfix	Suffix
Di-...ylthio...			
Epithio			
Hydrazino-			
Azido-			
Diazo-			
Isocyan-			
Nitroso-			
Nitro-			
Cyanat-			


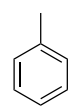
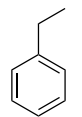
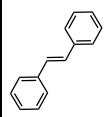

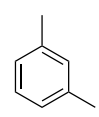
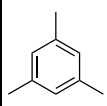
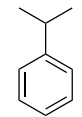
Verbindungs- klasse	Charakteristische Gruppe	Präfix	Suffix
Isocyanat-			
Thiocyanat-			
Isothiocyanat-			
...yloxy-			
Hydroperoxy-			
...ylperoxy-			
Epoxy-			

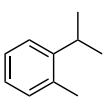
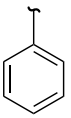
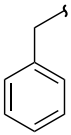
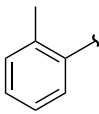
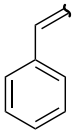
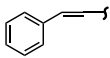
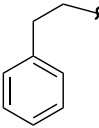
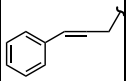
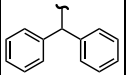
2.2 Liste von Trivialnamen

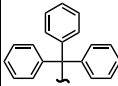
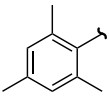



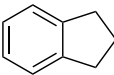



Generell gilt, Trivialnamen sind nicht zwingend notwendig, da ein richtig benanntes Molekül natürlich (wenn richtig benannt) richtig ist lol, aber es lohnt sich **sehr** sie zu lernen.

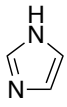

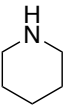
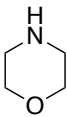


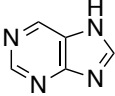


Struktur	Name	Art
	Isobutan	Molekül
	Isopentan	Molekül
	Neopentan	Molekül
	Isopropyl-	Rest
	Isobutyl-	Rest
	Isopentyl-	Rest
	sec-Butyl-	Rest
	tert-Butyl-	Rest
	tert-Pentyl-	Rest










Struktur	Name	Art
	Neopentyl-	Rest
$=C=$	Allen	Molekül
	Isopren	Molekül
\equiv	Acetylen	Molekül
	Vinyl-	Rest
	Allyl-	Rest
	Isopropenyl-	Rest
	Isopropyliden-	Rest
$=C\equiv$	Vinyliden-	Rest







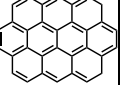


Struktur	Name	Art
$=C=C\equiv$	Allenyliden-	Rest
	Benzol	Molekül
	Toluol	Molekül
	Styrol	Molekül
	Stilben	Molekül
	Fulven	Molekül
	m-Xylol	Molekül
	Mesitylen	Molekül
	Cumuol	Molekül










Struktur	Name	Art
	o-Cymol	Molekül
	Phenyl-	Rest
	Benzyl-	Rest
	o-Tolyl-	Rest
	Benzyliden-	Rest
	Styryl-	Rest
	Phenethyl-	Rest
	Cinnamyl-	Rest
	Benzhydryl-	Rest

Struktur	Name	Art
	Trityl-	Rest
	Mesityl-	Rest
	Adamantan	Molekül
	Cuban	Molekül
	Prisman	Molekül
	Indan	Molekül
	Furan	Molekül
	Tetrahydrofuran	Molekül
	Pyrrol	Molekül

Struktur	Name	Art
	Imidazol	Molekül
	Thiophen	Molekül
	Piperidin	Molekül
	Morpholin	Molekül
	Pyridin	Molekül
	Pyrimidin	Molekül
	Purin	Molekül
	Oxiran	Molekül
	Aziridin	Molekül

Struktur	Name	Art
	Oxetan	Molekül
	Azetidin	Molekül
	1,4-Dioxan	Molekül
	Aceanthrylen	Molekül
	Acenaphthylen	Molekül
	Acephenanthylen	Molekül
	Anthracen	Molekül
	Azulen	Molekül
	Chrysen	Molekül

Struktur	Name	Art
	Coronen	Molekül
	Fluoranthren	Molekül
	Fluoren	Molekül
	as-Indacen	Molekül
	s-Indacen	Molekül
	Naphtalin	Molekül
	Ovalen	Molekül
	Perylen	Molekül
	Phenalen	Molekül

Struktur	Name	Art
	Phenantren	Molekül
	Picen	Molekül
	Pleiaden	Molekül
	Pyranthren	Molekül
	Pyren	Molekül
	Rubicen	Molekül
	Formyl-	Rest
	Acetyl-	Rest
	Benzoyl-	Rest

3 Klassische Strukturenlehre

Die Struktur eines Moleküls ist verantwortlich für dessen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Analyse dieser Struktur ist Hauptthema dieses Kapitels. Zunächst einmal ein paar zentrale Begriffe.

3.1 Zentrale Konzepte

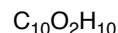
Valenz Die Valenz ist definiert als die Anzahl an Elektronen, die ein Atom für Bindungen zu seinen Bindungspartnern verwendet. Deshalb kann die maximale Anzahl an Bindungen die ein Atom mit einem oder mehreren Partner eingeht nicht höher als die Anzahl an Valenzelektronen eines Atoms sein. **Ausnahme:** Obwohl Stickstoff 5 Valenzelektronen hat kann es maximal 4 Bindungen eingehen.

Doppelbindungsäquivalente Doppelbindungsäquivalente (DBA) werden verwendet um Strukturelemente aus der Summenformel eines Moleküls zu bestimmen. Dabei ist ein DBA entweder eine **Doppelbindung** oder ein **Ringsystem**. **Dreifachbindungen** werden als zwei DBAs gewertet.

$$DBA = 1 + \frac{1}{2} \cdot \sum n_i \cdot (v_i - 2)$$

Dabei ist n_i die Anzahl eines Atoms und v_i Die Valenz eines Atoms. **Ausnahme:** Falls Stickstoff in der Verbindung vorhanden ist wird setzt man für in die Formel für v_i 3 ein.

Aufgabe: Bestimmen sie die DBA und zeichnen sie eine mögliche Struktur



Formalladung und Oxidationszahlen Hierbei handelt es um puren Formalismus. Oxidationszahlen ergeben sich aus der formellen Zuordnung aller Elektronen einer Bindung zu dem elektronegativeren Partner zugeordnet werden. Die Formalladung berechnet man wie folgt:

$$F = V - E - \frac{1}{2} \cdot B$$

wobei V die Anzahl an Valenzelektronen im freien Atom ist, E die Anzahl an Atomen in freien Elektronenpaaren und B die Anzahl Bindungselektronen darstellen.

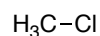
Ionisationspotential Die Energie, die für die Freisetzung eines Elektrons aus dem Atom nötig ist.

Elektronenaffinität Die Energie, die bei der Aufnahme eines Elektrons ins neutrale Atom freigesetzt wird

Elektronegativität Die Elektronegativität ist die Fähigkeit eines Elements fremde Valenzelektronen in einer Bindung anzuziehen.

Dipolmoment Dipolmomente entstehen in einem Molekül aufgrund von asymmetrisch verteilten Atomen mit verschiedener Elektronegativitäten und den daraus resultierenden Partialladungen auf dem Atomen.

Aufgabe: Bestimmen sie den Dipolmoment des Moleküls.



3.2 Bindungscharakter

Der Bindungscharakter einer chemischen Bindung ist eigentlich nicht Teil dieser Vorlesung, trotzdem soll es hier kurz angesprochen werden. Es gibt drei generelle Arten von Bindungen. **Metallische**-, **Ionische**- und **kovalente** Bindungen. Der wahre Charakter einer chemischen Bindung ist oft eine Mischung aus den drei zentralen Bindungen.

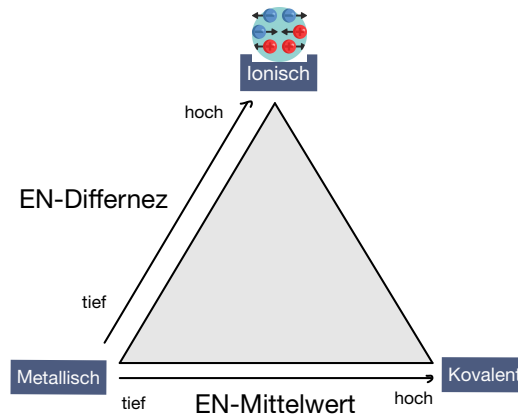


Figure 4: Bindungsdreieck

Metallische Bindung Die Atome geben ihre Valenzelektronen in einer Elektronenwolke ab. Diese sind dann im ganzen Metallgitter delokalisiert.

Ionische Bindung Beide Bindungspartner erreichen die Oktettregel, indem die Komponente mit tieferem Ionisierungspotential seine Valenzelektronen an die Komponenten mit höherer Elektronenaffinität abgibt.

Kovalente Bindung Die Bindungselektronen sind zwischen den beiden Atomen delokalisiert. Je nach Elektronegativitätsdifferenz ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen näher an einem Bindungspartner als an dem anderen.

Dative Bindung Wenn alle Bindungselektronen von einem Bindungspartner kommen, dann spricht man von einer Dativen Bindung.

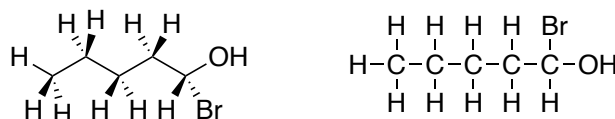
3.3 Isomerie

Die Bestimmung von Isomeren ist Teil **JEDER** Prüfung. Isomere sind definiert als Moleküle, welche zwar die gleiche Summenformel haben aber eine unterschiedliche Struktur.

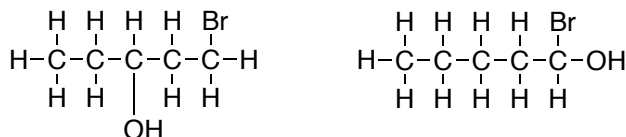
„Die Art der Isomiere wird darüber bestimmt, wie sich zwei Isomere ineinander überführen lassen.“

Dabei ist vorangestellt: Wenn man nur durch Drehen des gesamten Moleküls die Moleküle bereits ineinander überführen kann dann ist es schlicht einfach das gleiche Molekül.

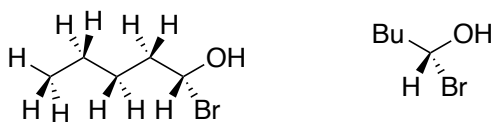
Die einfachste Art der Isomerie, die wir wohl alle kennen ist die Konstitutionsisomerie. Konstitution ist ein schweres Wort für planare Struktur eines Moleküls.



Das dargestellte Molekül hat die Summenformel $C_5H_{11}BrOH$. Die rechte Darstellung von 1-Brom-pentan-1-ol kennt man eher aus der Schule. Natürlich ist 1-Brom-pentan-1-ol nicht planar, aber für die Konstitutionsisomerie ist diese Darstellung eher vorteilhafter. Zwei Konstitutionsisomere lassen sich ineinander überführen, wenn man ein Atom aus dem Molekül entfernt und an einer anderen Stelle wieder einführt.



Es gibt noch eine weitere Möglichkeit zwei Moleküle ineinander zu überführen. Es kann sein, dass zwei Moleküle zwar die gleiche Konstitution haben, aber trotzdem eine andere sterische Anordnung (das geht aus der planaren Darstellung nicht hervor).



Betrachtet man diese tetraedischen Teil von 1-Brom-pentan-1-ol etwas genauer (Bu=Butyl) so fällt vielleicht auf, dass es zwei Möglichkeiten gibt ihn Räumlich anzuordnen.



Diese beiden **Enantiomere** lassen sich durch eine Spiegelebene außerhalb des Moleküls ineinander überführen. (Baut das mal mit nem Molekülbaukasten und versucht schaut es euch selber an)

Wenn sich zwei Moleküle nicht durch **eine** Operation im Molekül ineinander überführen lassen, dann sind es Diastereomere. Dabei ist nicht zu vergessen: jedes Diastereomer ist auch Teil eines Enantiomerenpaars.

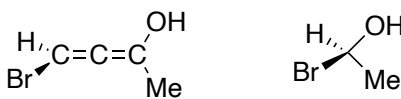
Mediziner Trick Der Mediziner Trick ist eine Methode um ein gegebenes chirales Molekül in sein Enantiomer zu überführen.

Stereogene Zentren

„Ein Molekül ist chiral wenn es mit seinem Spiegelbild durch Rotation nicht zur Deckung gebracht werden kann.“

Es gibt vier Arten von Stereozentren. Die wohl bekannteste ist die **Tetraeder Struktur**. Ansonsten gibt es **Chiralitätsachsen**, **Chiralitätsebenen** und **Helicestrukturen**. Tetraeder Strukturen wurde im Absatz für Isomerie bereits besprochen.

Eine Chiralitätsachse funktioniert ähnlich wie ein Tetraederzentrum nur das statt einem Kohelstoffatom eine Achse vorhanden ist.



Alle Achsen die eine Tetraeder Form produzieren sind Chiralitätsachsen. Chiralitätsebenen kommen eigentlich eher selten in Prüfungen vor, da sie alle gleich sind. Es handelt sich dabei immer um überbrückte planare Aromaten mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen.

Fischerprojektion Alle Zucker der Kohlenstofflänge n haben $n - 2$ Stereozentren. Um die Konfiguration dieser Stereozentren besser erkennen zu können wurde die Fischerprojektion eingeführt.

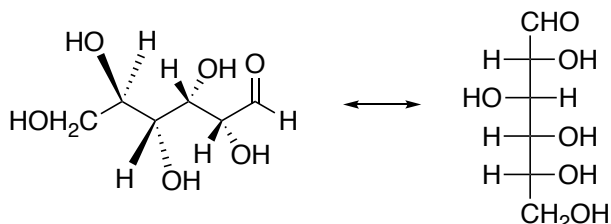


Figure 5: Fischer Projektion von D-Glucose

Vor allem in der Zuckeraufklärung nach Fischer wird diese dem allgemeinen Verständnis helfen. Wie stellt man diese Projektionen auf?

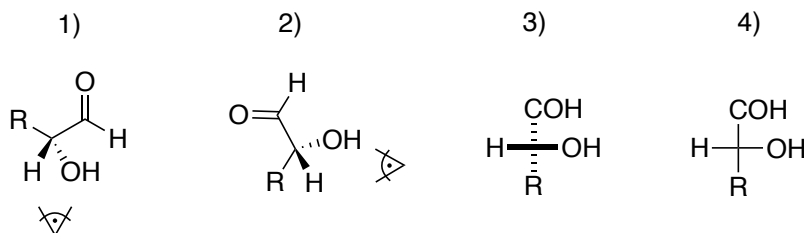
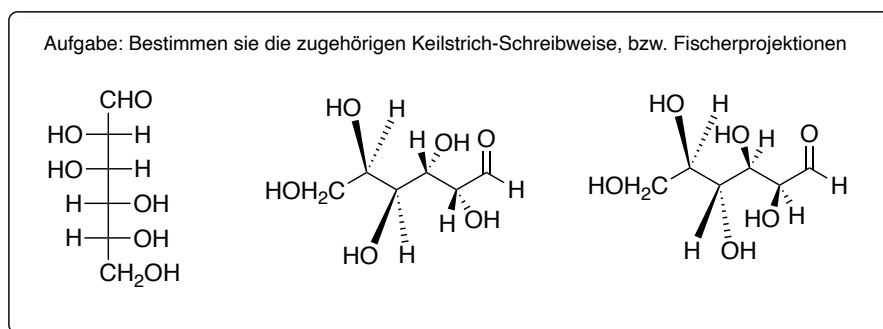


Figure 6: Walkthrough von der Keilstrich-Schreibweise in die Fischerprojektion

Im Prinzip ist es recht simpel. Man stellt sich vor man schaut auf *den Berg* (*Der Berg* ist die Kohlenstoffkette). Und dann sagt man schreibt man auf welcher Rest rechts und welcher Rest links vom Berg liegt.



Zuckeraufklärung nach Fischer Hierbei handelt es sich um ein **Beispiel**. 1891 publizierte Emil Fischer die Struktur verschiedener Zucker. Auf diese ist er nur durch logische Rückschlüsse gekommen. Dabei verwendete er folgende Konzepte

- Das Oxidations und Reduktionsverhalten war bekannt.

- Die relative Konfiguration einer Verbindung konnte durch optische Aktivität eines Racemats bestimmt werden. Die relative Konfiguration ist wie die Hydroxy-Gruppen relativ zueinander stehen.
- Kleinere Zucker über die etwas bekannt ist können in größeren Zuckern überführt werden. Die Konfiguration ändert sich dabei nicht
- Manche Stereozentren können in Verbindung zerstört werden.

Die vier zentralen Zucker um die es hier geht sind Glucose, Mannose, Galactose und Fructose. Bei diesen Zuckern handelt es sich um Hexosen mit der Summenformel $(\text{CH}_2\text{O})_6$.

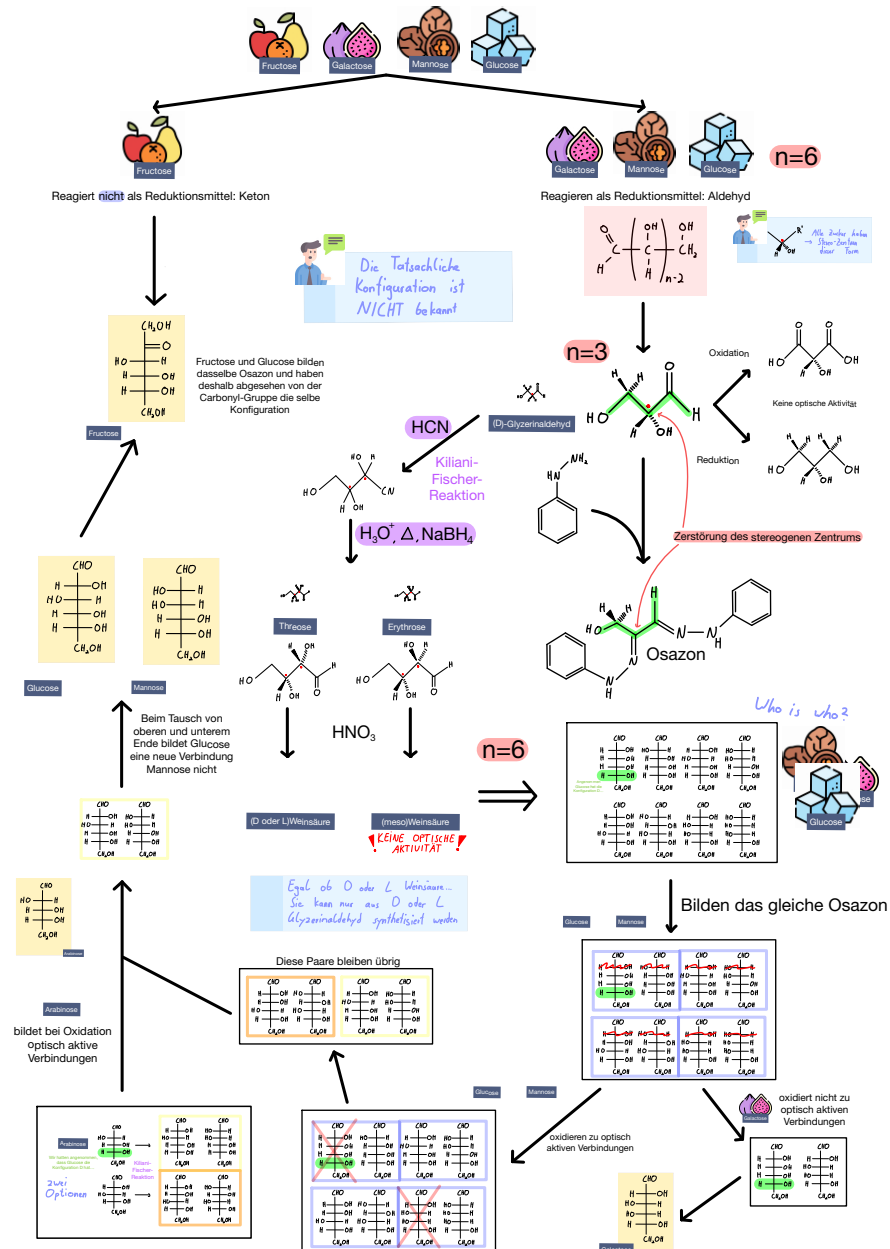


Figure 7: Flussdiagramm der Rückschlüsse von Fischer's Zuckeraufklärung

Damit konnten die Strukturen von Fructose, Galactose, Maltose und Glucose bestimmt werden. Dabei ist es wichtig nochmal zu betonen.

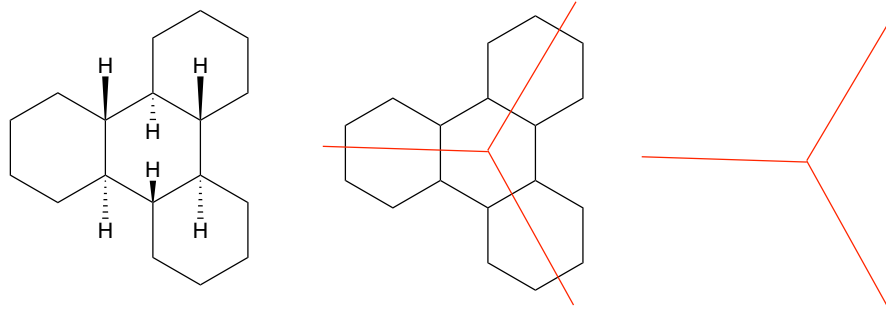
Fischer kannte die struktur nicht wirklich und eigentlich hatte er auch nur eine 50/50 Chance richtig zu liegen.

3.4 Symmetriellehre

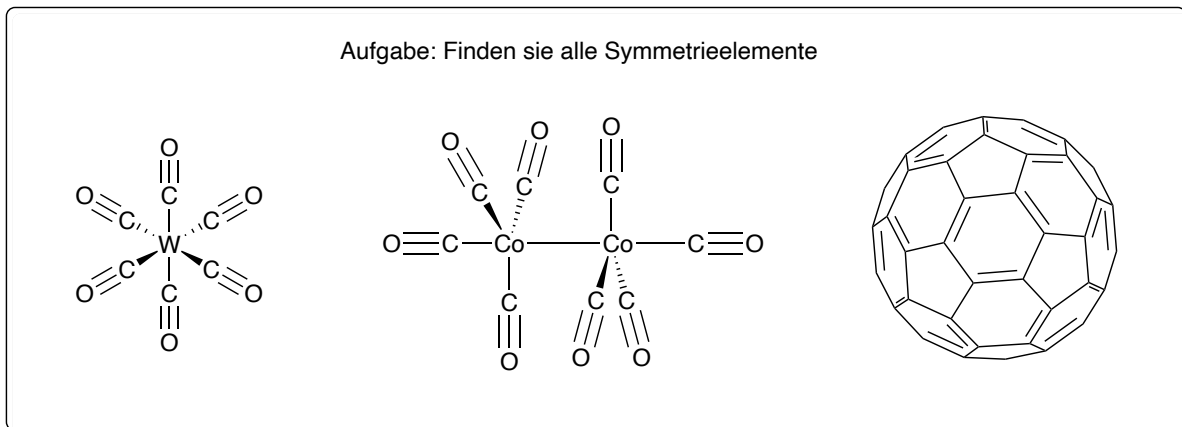
Das Kapitel der klassischen Strukturrehre befasst sich auch mit der beschreiben von Symmetrieelementen in Molekülen. Es gibt **vier Arten** von Symmetrieelementen:

- **σ -Ebenen** sind interne Spiegelebenen, sodass die eine Hälfte dem Spiegelbild der anderen Hälfte entspricht und andersrum.
- **C_n -Achsen** sind Geraden im Molekül, sodass bei einer Drehung um $360^\circ/n$ um diese Gerade das selbe Molekül wieder erhält.
Eine C_2 -Achse würde also eine Drehung um 180° , eine C_3 -Achse würde also eine Drehung um 120° , usw. bedeuten.
- **Drehspiegelachsen S_n** sind eine Kombination aus den ersten beiden Symmetrieelementen. Diese direkt zu finden ist oft schwer. Deshalb ist es ratsam nur nach den Oberen zu suchen und wenn sich eine C_n -Achsen senkrecht auf einer σ -Ebene stehend findet, dann gibt es keine Drehspiegelachsen S_n .
- **Inversionszentrum i** Ein Molekül ist inversionssymmetrisch, wenn durch Spiegelung in einem Punkt sich das identische Molekül ergibt.

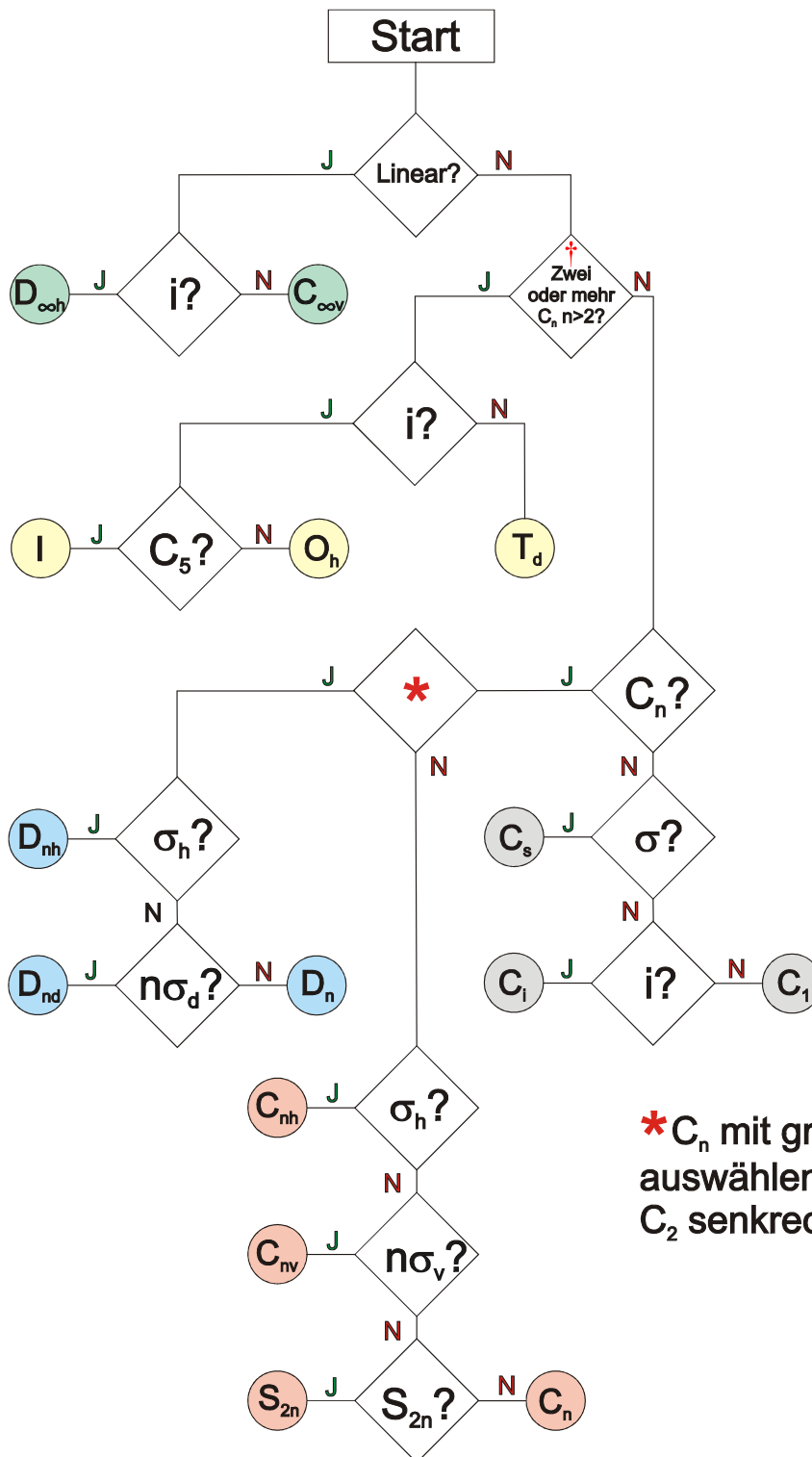
Bei der Bearbeitung der Symmetrieraufgabe in der Prüfung ist es wichtig sich nicht verwirren zulassen. Oft werden Extraintformationen zu Molekülen gegeben, die auf die Symmetrie des Moleküls keinen Einfluss haben. Das sind zum Beispiel die Information darüber das unsubstituiertes Cyclohexan eine Sesselkonformation hat.



Hier wurden erstmal die Information über die Wasserstoffatome weggelassen und die Struktur wurde auf die Symmetrie dieses Dreiecks vereinfacht. Ein Dreieck hat 3 C_2 -Spiegelachsen und eine C_3 -Spiegelachse.



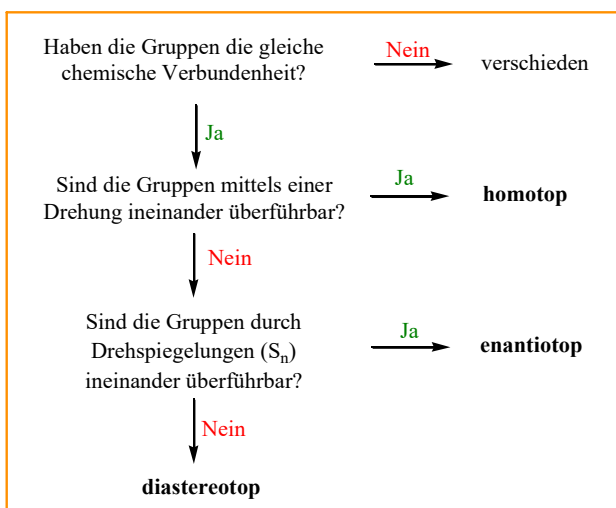
Punktgruppenbestimmung Die Punktgruppenbestimmung ist Teil jeder Prüfung. Im Folgenden ist ein Flussdiagramm aufgeführt. Dieses muss man nicht auswendig können, da es in der Prüfung gegeben wird



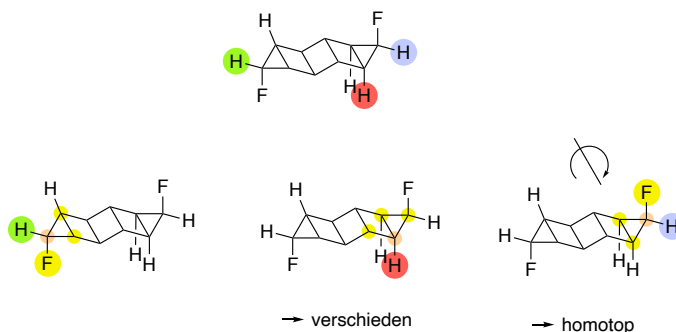
* C_n mit grösstem n auswählen. Gibt es n C_2 senkrecht zu C_n ?

† Drehachsen C_m , die in der (den) Hauptdrehachse(n) C_n ($n > m$) enthalten sind, werden hier nicht gezählt.

Topizität Die Bestimmung der Topizität ist Teil jeder Prüfung. Die Topizität ist ein Konzept, welches die Lagebeziehung von identisches Substituenten innerhalb eines Moleküls relativ zueinander beschreibt. Wofür braucht man das? Dieses Thema wird vor allem in der NMR-Spektroskopie wichtig.



Mit gleicher Chemischer Verbundenheit ist gemeint, dass die Atome, welche die Substituenten tragen um die es geht identische Bindungspartner und Hybridisierung haben.



Vergleicht man zum Beispiel jeweils das Grüne Wasserstoffatom mit dem roten und dem blauen. Dann fällt auf, dass das tragende Kohlenstoffatom des Grünen und des Roten unterschiedliche Bindungspartner haben und deshalb eine unterschiedliche chemische Verbundenheit.

Aufgabe: Bestimmen sie die Topizität des Grünen zu allen anderen farblich markierten Wasserstoffatomen

4 Einführung in die Quantenchemie

Zum genaueren Verständnis der Atome werden Modelle herangezogen. Das Orbitalmodell beschreibt die Energie und die relative Position von Elektron. Energie und Position sind entscheidend, um das Verhalten von Molekülen vorherzusagen.

"Generell finden die chemischen Reaktionen statt, nur um die Gesamtenergie eines Moleküls zu erniedrigen"

4.1 Atomorbitale

Im folgenden ist die Herleitung des Atomorbital des Wasserstoffatoms. Diese ist nicht notwendig für die Prüfung aber ich bin sehr stolz darauf und finde es handelt sich um eine der schönsten Herleitungen in der ganzen physikalischen Chemie.

$$\begin{aligned}
 & \text{as always: } \hat{H} \Psi(x_1, x_2, x_3, x_1, x_2, x_3) = E \Psi(x_1, x_2, x_3, x_1, x_2, x_3) \quad | \quad \hat{H} = \hat{T}_1 + \hat{T}_e + V(x_1, x_2, x_3, x_1, x_2, x_3) \\
 & \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) + V(x_1, x_2, x_3, x_1, x_2, x_3) \right) \Psi(x_1, x_2, x_3, x_1, x_2, x_3) = E \Psi(x_1, x_2, x_3, x_1, x_2, x_3) \quad | \quad \text{Einführung von Schwerpunkt u. relative Koordinaten} \\
 & \left(-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \Delta_{sp} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(x_r, y_r, z_r) \right) \Psi(x_{sp}, y_{sp}, z_{sp}, x_r, y_r, z_r) = E \Psi(x_{sp}, y_{sp}, z_{sp}, x_r, y_r, z_r) \quad | \quad \text{Separierung: } \Psi(x_{sp}, y_{sp}, z_{sp}, x_r, y_r, z_r) = \Psi(x_{sp}, y_{sp}, z_{sp}) \cdot \Psi(x_r, y_r, z_r) \\
 & \left(-\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)} \Delta_{sp} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r + V(x_r, y_r, z_r) \right) \Psi(x_{sp}, y_{sp}, z_{sp}) \Psi(x_r, y_r, z_r) = E \Psi(x_{sp}, y_{sp}, z_{sp}) \Psi(x_r, y_r, z_r) \quad | \quad m_1 + m_2 = m, \text{ Operatoren Anwenden} \\
 & -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{sp} \Psi_{sp} \Psi_r - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \Psi_{sp} \Psi_r + V(x_r, y_r, z_r) \Psi_{sp} \Psi_r = E \Psi_{sp} \Psi_r \quad | \quad : \Psi_{sp} \Psi_r \\
 & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{sp} \Psi_{sp}}_{\text{äußere Struktur betreffend}} \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \Psi_r + V(x_r, y_r, z_r)}_{\text{innen Struktur betreffend}} = E \quad | \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{sp} \Psi_{sp} = E_{sp} \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_r \Psi_r + V(x_r, y_r, z_r) = E_r
 \end{aligned}$$

Im ersten Teil der Herleitung wird die Schrödingergleichung, die die Schwingung zwischen Atomkern und Elektron beschreibt durch die Einführung von Schwerpunktskoordinaten in eine Gleichung, die den Kern betrifft und eine die das Elektron relativ zum Kern beschreibt separiert. Wenn man die Lösung für diese Wellengleichung findet, so lässt sich die Struktur eines Wasserstoffatoms ausreichend beschreiben.

$$\begin{aligned}
 & \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(x, y, z) \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad | \quad V(x) = V_e(x) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \\
 & \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \right) \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad | \quad \text{Einführung Kugelkoordinaten} \\
 & \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \right) + V(r) \right) \Psi(r, \theta, \phi) = E \Psi(r, \theta, \phi) \quad | \quad -E \Psi(r, \theta, \phi) \\
 & \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(r) - E) - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \right) \Psi(r, \theta, \phi) = 0 \quad | \quad \text{Operatortrennung} \\
 & \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) \Psi(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r^2} \hat{L}^2 \Psi(r, \theta, \phi) \quad | \quad \cdot r^2 \hbar^2 \\
 & r^2 \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) \Psi(r, \theta, \phi) = \hat{L}^2 \Psi(r, \theta, \phi) \quad | \quad \text{Separierung: } \Psi_{n, l, m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n, l}(r) Y_{l, m_l}(\theta, \phi) \\
 & r^2 \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) R(r) Y(\theta, \phi) = \hat{L}^2 R(r) Y(\theta, \phi) \quad | \quad : R(r) Y(\theta, \phi) \\
 & r^2 \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(r) - E) \right) R(r) = \frac{1}{Y(\theta, \phi)} \hat{L}^2 Y(\theta, \phi)
 \end{aligned}$$

Dann wird die gefundene Lösung für die Energie des Elektrons wieder in die Schrödingergleichung eingesetzt. Durch die Einführung von Kugelkoordinaten kann dann eine Lösung für die Wellengleichung gefunden werden.

Die Lösung der Schrödinger Gleichung ist abhängig von vier Quantenzahlen. Die Orbitale wie das 4s Orbital zum Beispiel beschreiben dann eine Lösung dieser Wellengleichung.

- Die **Hauptquantenzahl n** bestimmt die Energie der Elektronen. Sie kennzeichnet die Zahl vor dem Buchstaben. In dem oben genannten Beispiel die 4
- Die **Orbitalquantenzahl l** bestimmt den Drehimpuls des Elektrons. Sie wird nicht als Zahl sondern als Buchstabe ausgeschrieben.
- Die **magnetische Quantenzahl m** beschreibt die möglichen Orientierungen des Elektrons. Die Ausrichtung gibt es nur für Orbitale mit $l > 0$
- Die **Spinquantenzahl s** gibt den Spin der Elektronen an. Diese Quantenzahl ist notwendig, da nach dem Pauli-Ausschlussprinzip Elektronen in einem Mehrelektronenatom nicht in allen Quantenzahlen gleich sein dürfen.

Elektronen im angeregten Zustand Ebenfalls wichtig ist es die Elektronenkonfiguration von Atomen näher bestimmen zu können und ob sie sich in einem angeregten Zustand bestimmen.

Aufgabe: Bestimmen sie die Elektronenkonfiguration dieser Elemente

Sauerstoff	Natrium	Kohlenstoff	Scandium
------------	---------	-------------	----------

4.2 Chemische Bindung

„Eine chemische Bindung ist eine Überlagerung zweier Atomorbitale zu einem Molekülorbital, welches gebildet wird, da es die Gesamtenergie des Moleküls senkt“

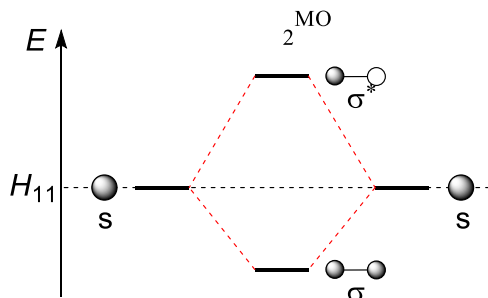
Der Charakter der chemischen Bindung wurde bereits in vorherigen Kapiteln näher besprochen. Quantenmechanisch kann man eine chemische Bindung durch die Beschreibung der Moleküle durch die Schrödingergleichung bestimmen. Da diese für ein Mehrelektronensystem leider nicht lösbar ist gibt es nur Methoden um diese anzunähern. Eine ist das LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) Verfahren.

$$\Psi_i = \sum_{k=1}^N c_{ik} \Phi_k$$

Die oben beschriebene Gleichung begründet das Molekülorbitalmodell. Verschiedene Eigenschaften resultieren aus dieser Näherung.

- Atomorbitale, die ja nichts anderes als Wellenfunktionen sind können, bei Annäherung der Atomkerne miteinander interferieren.
- Die Interferenz ist umso besser, desto ähnlicher sich die Wellenfunktionen sind. Wellenfunktionen sind sich ähnlich, wenn sie sich in ihren Quantenzahlen und somit ihrer Symmetrie ähneln.
- Die Wechselwirkung zwischen zwei Orbitalen führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus.
- Die Menge der Atomorbitale muss gleich der Menge an Molekülorbitalen sein.

Konstruktion von MO-Diagrammen Man beginnt damit die Atomorbitale aufzuzeichnen. Dann werden zwei Atomorbitale einer Sorte jeweils in ein bindendes und ein anti bindendes Molekülorbital aufgeteilt. (Falls es euch noch niemand gesagt hat, die farbliche Kennzeichnung der Orbitale bedeutet **nicht** die Besetzung durch ein Elektron, sondern die **Phase** der Wellenfunktion. Wenn beide Atomorbitale gleich gekennzeichnet sind, dann bedeutet es, dass sie Phasen identisch sind)



Wenn zwei s -Orbitale gleicher Phase miteinander interagieren ergibt sich ein σ -Orbital. Das Betragsquadrat der Wellenfunktion hat dann ein lokales Maxima in der Mitte zwischen den beiden Kernen (Das ist *energetisch günstig*. Im anderen Fall, also wenn die beiden s -Orbitale komplett Phasen versetzt sind, dann würde das Betragsquadrat der Wellenfunktion das lokale Maxima in einem Kern der einzelnen Atome und das wäre *energetisch ungünstig*.

Aufgabe: Zeichnen sie die MO-Diagramme für die unten stehenden Moleküle



4.3 Geometrie eines Moleküls und Hybridisierung

Die Molekülorbitaltheorie wird sehr schnell zu komplex, um sie ausführlich zu betrachten. Dafür wurde das Konzept der Hybridisierung eingeführt. Die Grundannahme ist, dass bevor sich zwei Atom und deren Atomorbitale zu Molekülorbitalen verbinden, verbinden sich die verschiedenen Atomorbitale zu einem hybridisierten Atomorbital. In diesem Atomorbital werden alle Atome vereint, die Teil der σ -Bindung sind. π -Bindungen werden durch laterale Überlappung (lateral=seitlich) der nichthybridisierten p -Orbitale gebildet.

Die Hybridorbitale eines p und eines s -Orbitals werden sp -Hybridorbitale genannt. Die aus zwei p und einem s -Orbital werden sp^2 -Hybridorbitale genannt und so weiter.

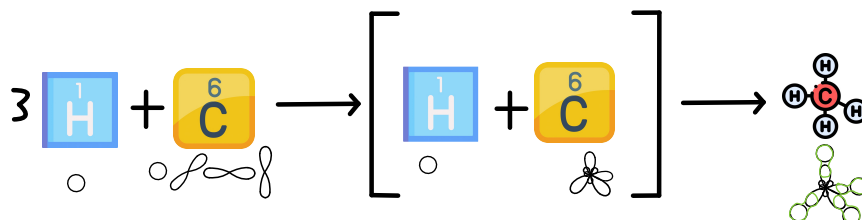


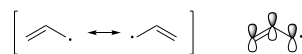
Figure 8: Schematische Darstellung der Hybridisierung

Je nachdem wie viele σ -Bindungen gebildet werden hybridisieren dann mehr p -Orbitale oder weniger. π -Bindungen entstehen wenn über den σ -Bindungen, noch nicht hybridisierte p -Orbitale zu π -Orbitalen überlappen.

4.4 Konjugierte Systeme

Die Symmetrie von manchen Molekülen verursacht eine Vermischung der nicht oder einfach besetzten π -Orbitale zu einer Art Elektronenwolke.

Die Hückel-Methode Die Hückel-Methode wird verwendet, um die relative Energie-Differenz zwischen Molekülorbitalen abzuschätzen. Man nehme zum Beispiel das Arylradikal. In dem Aryl-Radikal stehen die nicht hybridisierten p -Orbitale in einer Ebene. Dadurch können die Elektronen sich innerhalb diesen frei bewegen.



Wie bestimmt man nun die Energie dieser Moleküle bestimmen? Wie immer verwendet man dafür die **Schrödingergleichung**.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Die zentrale Vereinfachung der Hückel-Methode ist, dass anstatt eines quantenmechanischen Operators der auf eine Wellenfunktion angewendet wird. Wird eine Matrix verwendet, die auf einen Vektor abgebildet wird.

$$H\vec{x} = E\vec{x}$$

Dabei ist \vec{x} ein Vektor bestehend aus den Vorfaktoren der Atomorbitale die sich aus der *Linear Combination of atomic Orbitals* ergeben.

$$\Psi = \sum_{i=1}^N c_{ik} \Phi_k$$

H ist eine $n \times n$ -Matrix, wobei n die Anzahl an Π -Zentren (Kohlenstoffatomen) im Resonanz-System ist. Man stellt sich vor, dass die Spalten und Zeilen jeweils die Atome sind und in der Matrix dann die Wechselwirkung zwischen den Atomen ist. Somit wären dann auf der Diagonalen einfach die Energie eines Atoms α , bzw. die Wechselwirkung mit sich selbst. Die Wechselwirkungen von zwei nicht benachbarten Atomen wird nicht beachtet. Somit bleibt nur die Wechselwirkung zwischen zwei benachbarten Atomen β übrig, um die Gesamtenergie des Moleküls, nach den Vereinfachungen der Hückel-Methode, darzustellen.

*"Bei der Hückel-Methode geht es darum **keine** Integrale zu berechnen, sondern die Integrale als Parameter festzulegen*

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 \\ \beta & \alpha & \beta \\ 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

Um die Energie des Moleküls sofort beschreiben zu können bestimmt man die **Sekulärdeterminante**. Diese lässt sich mit durch die Parametrisierung sofort vereinfachen.

$$x \equiv \frac{\alpha - E}{\beta}$$

$$0 = \begin{pmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{pmatrix}$$

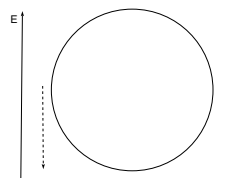
Löst man diese Matrix nach x auf und setzt das in den gewählten Ansatz ein, dann ergeben sich die relativen Energien, der verschiedenen Zustände.

Frost-Musulin-Diagramme Frost-Musulin-Diagramme sind eigentlich nicht wirklich nützlich, da alles was sie aussagen, auch durch die Hückel-Regel für Aromaten und Anti-aromaten belegt werden kann. Die Konstruktion dieser Diagramme funktioniert wie folgt.

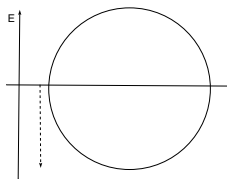
1. Zeichne ein Koordinatensystem, wobei auf der y-Achse die Energie steht



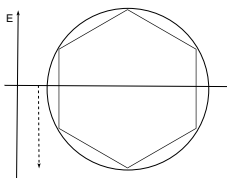
2. Zeichne einen Kreis und markiere den Radius mit 2β .



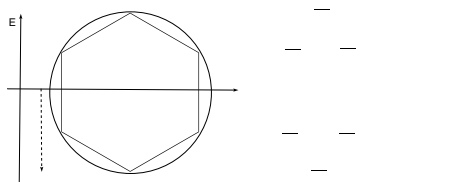
3. Halbiere den Kreis. Das ist dann das mittlere Energieniveau



4. Zeichne in den Kreis den gewünschten Aromaten. Achte darauf, dass stets eine Spitze nach unten zeigt.



5. Auf der Höhe jeder Ecke wird ein Orbital in das Energie-diagramm eingezeichnet.



Aromatizität Es gibt zyklische Verbindungen, die mit wenn verglichen mit ihren offenkettigen Formen, deutlich energetisch günstiger sind. Solche Verbindungen nennt man **Aromaten**. Bedingungen für diese sind, dass das Molekül planar und cyclisch ist, komplett durchkonjugiert und $(4 \cdot n + 2)$ π -Elektronen besitzt.

Außerdem gibt es antiaromatische Strukturen, welche die selben Bedingungen erfüllen, aber $(4 \cdot n)$ π -Elektronen besitzen.

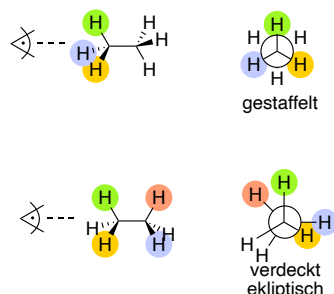
5 Konformationsanalyse

Im Kapitel zur Isomerie wurde die Art der Isomerie darüber definiert wie sich zwei Isomere ineinander überführen lassen. Dabei wurde als Operation die Drehung um einfach Bindungen vollständig ausgelassen. Das wird jetzt näher behandelt.

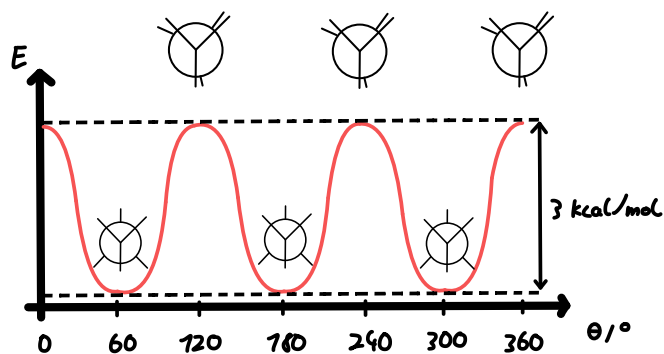
Ist genügend Energie vorhanden, so ist es einem Molekül möglich verschiedene Konformationen einzunehmen. Diese Energie ist natürlich für jedes Molekül unterschiedlich.

Zwei Konformere lassen sich also durch Drehung um eine oder mehrere Einfachbindungen ineinander überführen. Der Winkel, um den man die Einfachbindung dreht wird **Diederwinkel** θ genannt.

Die Newman Projektion Die Newman Projektion ist ein wichtiges Werkzeug in der Konformationsanalyse. Sie entsteht wenn man innerhalb eines Moleküls auf eine oder zwei parallele Bindungen (wird dann doppelte Newman-Projektion genannt) schaut. Fürs Verständnis: Die farblich markierten Wasserstoffatome sind identisch.



Energiediagramme Trägt man die relative Energie des Moleküls gegen den Diederwinkel θ auf, dann ergibt sich ein Energiediagramm. Lokale Energieminima werden **Konformere** genannt. Lokale Energiemaxima **Übergangszustände**.



5.1 Wechselwirkungen

Ekliptische Abstoßung Die ekliptische Abstoßung oder Pitzer-Spannung entsteht, wenn der Diederwinkel zwischen zwei Substituenten in 1,2-Position Null beträgt.

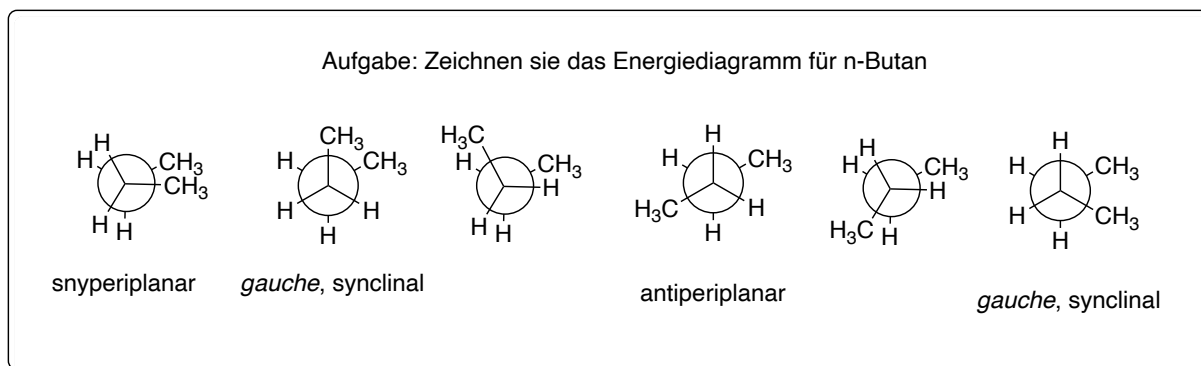
Gauche-Wechselwirkung In der *Gauche*-Anordnung beträgt der Diederwinkel 60° . Dies führt zu einer leichten Destabilisierung des Systems, da sich die beiden Substituenten noch nah befinden.

Baeyer-Spannung Diese Spannung wird in zyklischen Systemen beobachtet, in denen die sp^3 -hybridisierten Atome ihre Geometrie ändern müssen, um den Ring zu schließen. Das heißt, dass die tetraedische Struktur und der typische Bindungswinkel von $109,5^\circ$ nicht eingehalten werden kann.

1,3-Diaxiale Wechselwirkung Diese Wechselwirkungen sind ein Spezialfall von *Gauche*-Abstoßungen und eignen sie sich zur Beschreibung von Verbindungen mit einem cyclohexanartigen Grundgerüst. Im Allgemeinen sind diese Wechselwirkungen stark destabilisierend, was die Bevorzugung der äquatorialen Position der Substituenten am Cyclohexanring erklärt.

5.2 Konformation offenkettiger Verbindungen

Butan Die Folgende Aufgabe beinhaltet auch die Nomenklatur der Konformere von n-Butan.



5.3 Konformationsanalyse ringförmiger Moleküle

In den ersten beiden Beispielen soll es erst um die energetisch günstigsten Konformationen von Cyclobutan, Cyclopentan und Cyclohexan.



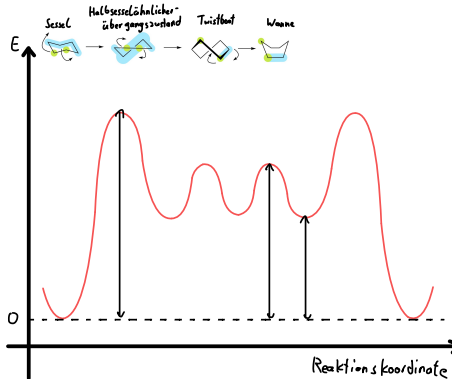
Cyclobutan



Cyclopentan

5.4 Cyclohexan

Das wohl wichtigste Molekül dieses Themas ist Cyclohexan. Cyclohexan ist nicht wie Benzol ein planares Molekül. Es gibt zwei Konformere und zwei Übergangszustände von Cyclohexan. Das stabilste Konformer ist der sogenannte Sessel. Die Ringinversion von einem Sessel zu dem andern verläuft über alle möglichen Konformer von Cyclohexan.



Stabilität von substituierten Cyclohexan Allgemein kann man hier sagen, dass desto größer ein Substituenten ist desto stabiler ist das Molekül wenn er in Axialer Position ist. In der folgenden Tabelle ist der sogenannte A-Parameter verschiedener Substituenten aufgelistet. Der A-Parameter ist die Energiedifferenz zwischen dem Axialen und dem Äquatorialen Konformer.

Substituent	A / kcal mol ⁻¹	Substituent	A / kcal mol ⁻¹
F	0.2	Me	1.7
Cl	0.4	Et	1.8
Br	0.5	ⁱ Pr	2.1
I	0.4	n-Pr	2.1
OH	0.3	n-Bu	2.1
OMe	0.7	^t Bu	5.5
OEt	0.9	Neopentyl	2.0
OAc	0.7	Cyclohexyl	2.2
OTs	0.7	Ph	3.1
OBn	1.0	COOH	1.2
SH	0.9	COO ⁻	2.3
SPh	0.9	COOMe	1.1
NH ₂	1.2	COOEt	1.1
NH ₃ ⁺	1.9	C≡N	0.2
NMe ₂	2.1	C≡CH	0.2
NHMe ₂ ⁺	2.4	HgBr	0
NMe ₃ ⁺	4.1		

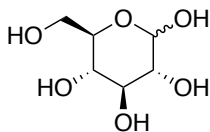
In der Tabelle ist der sogenannte A-Parameter verschiedener Substituenten aufgelistet. Der A-Parameter ist die Energiedifferenz zwischen dem Axialen und dem Äquatorialen Konformer.

Das Verhältnis von axialem und äquatoralem Konformer lässt sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln \frac{[ax]}{[eq]}$$

Dabei wird für ΔG° der A-Wert aus der oben stehenden Tabelle entsprechend dem Substituenten, um den es geht eingesetzt. R und T sind selbsterklärend.

Aufgabe: Zeichnen sie für die dargestellten Diastereomere die stabilste Konformation



6 Organische Thermochemie

6.1 Zentrale Begriffe

Dissoziationsenergie Die Energie welche benötigt wird um Atome in einem Molekül zu isolieren.

Enthalpie ΔH Die Energieänderung bei konstantem Druck. Die Menge an Zuständen.

Freie Gibbs Enthalpie ΔG Dabei handelt es sich um die Energie, die in Arbeit überführt werden kann und beinhaltet einen enthalpischen und entropischen Teil.

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Exotherm Eine Reaktion ist exotherm, wenn durch die Reaktion Wärme freigesetzt wird.

Endotherm Eine Reaktion ist endotherm, wenn durch die Reaktion Wärme aus der Umgebung verbraucht wird.

Exergonisch Eine Reaktion ist exergonisch wenn gilt $\Delta G^\circ < 0$.

Endergonisch Eine Reaktion ist endergonisch wenn gilt $\Delta G^\circ > 0$.

Standardbildungsenthalpie ΔH° Die Energieänderung, die bei konstantem Druck und Normalzustand bei der Bildung einer Verbindung aus Elementen resultiert.

Reaktionsenthalpie ΔH° Mithilfe der Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte lässt sich die Reaktionsenthalpie berechnen. Sie ist die Energie, welche bei konstantem Druck während einer Reaktion frei wird oder aus der Umgebung aufgenommen wird. Die Reaktionsenthalpie berechnet man wie folgt:

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Edukte})$$

Beispielsweise kann man diese Gleichung auf die Reaktion von Ethen zu Ethan anwenden

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) - [\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)] = (-20) - (13 + 0) = -33[\text{kcal/mol}]$$

6.2 Homodesmische und Isodesmische Reaktionen

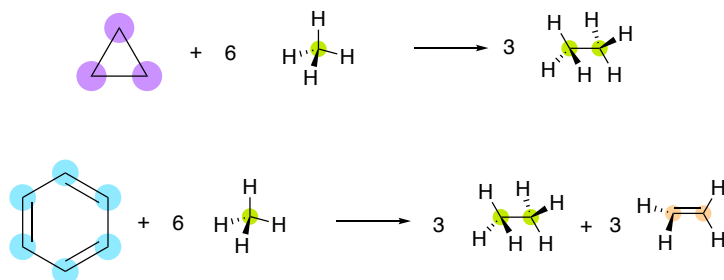
In diesem Kapitel soll es jetzt darum gehen die SBE von verschiedenen Molekülen zu bestimmen, um damit ihre relative Stabilität bewerten zu können.

Desto geringer die Standardbildungsenthalpie eines Moleküls ist, desto stabiler ist sie.

Um die SBE eines Moleküls zu berechnen kann man die oben beschriebene Formel verwenden, indem man zunächst die RE ΔH° zum Beispiel in einem Kalorimeter misst. (Zur Berechnung in der Prüfung sind die gegeben)

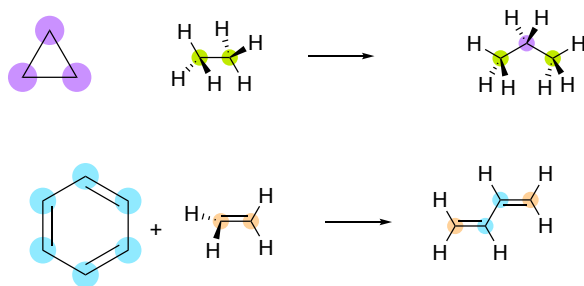
Immer wieder beobachtet man, dass Moleküle sich anders verhalten als man es mit der gemessenen RE berechnen würde. Typische Beispiele dafür sind Benzol und Cyclopropan. Berechnet man die SBE dieser Moleküle so fällt auf, dass Cyclopropan und Benzol weniger stabil als Graphit wären und das Cyclopropan stabiler sein sollte als Benzol... **Das ist natürlich quatsch.** Deshalb muss eine neue Methode her, um die SBE zu berechnen. Diese funktioniert so, dass man sich Reaktionen wählt in denen, die Moleküle die man kennt vorkommen und die Moleküle von denen man die SBE berechnen will. Man unterscheidet **Homodesmische** und **Isodesmische** Reaktionen.

Isodesmische Reaktionen Reaktion bei denen die Bindungsart der Moleküle beibehalten wird, **aber nicht** ihre Hybridisierung, beziehungsweise die Bindungswinkel werden isodesmische Reaktionen genannt.



Diese Reaktionen würden also nicht exakt die Bildungsenthalpien von echtem Cyclopropan und echtem Benzol wiedergeben, sondern von ungespanntem Cyclopropan und 1,3,5-Cyclohexatrien.

Homodesmische Reaktionen Reaktion bei denen die Bindungsart der Moleküle beibehalten wird **und** ihre Hybridisierung, beziehungsweise die Bindungswinkel werden homodesmische Reaktionen genannt.



Wenn man nun die Differenz der beiden berechneten SBE von echten und unechten Molekülen nimmt kann man damit die **Stabilisierung quantifizieren**.

Aufgabe: Formulieren Sie die homodesmischen Gleichungen für THF und THP

Die Bildungsenthalpien für Et₂O (-250 kJ/mol), Propan (-105 kJ/mol), Ethan (-85 kJ/mol), THF (-185 kJ/mol), und THP (-225 kJ/mol) sind gegeben.



THF



THP

6.3 Anwendungen von homodesmischen und isodesmischen Reaktionen

Thermodynamischer Effekt der Aromatizität Homoaromatizität beschreibt eine Komponente, die Aromatizität aufweist, wobei die zyklische Konjugation durch eine oder mehrere gesättigte Einheiten un-

terbrochen ist. Im Skript wird dabei die Diskussion um Triquinancen aufgeführt. Letztendlich hat sich herausgestellt, dass Triquinancen kein Homoaromat ist.

Ringspannung Die Berechnung der Ringspannung ist prüfungsrelevant. Die Ringspannung wird berechnet, indem für eine isodesmische und eine homodesmische Reaktion die SBE für das betroffene cyclische Molekül berechnet wird und dann die Differenz der beiden SBE genommen wird.

Cyclus	ΔH_f exp.	Homodesmische Reaktion	ΔH_f ber.	Span- nung
Cyclopropan	12.7		-15	28
Cyclobutan	6.8		-20	27
Cyclopentan	-18.7		-25	6
Cyclohexan	-29.5		-30	~0
Cycloheptan	-28.3		-35	7
Cyclooctan	-29.7		-40	10

Stabilisierung in quantifizierten Systemen Identisch wie für die Berechnung der Ringspannung kann auch die Stabilisierung durch ein konjugiertes System berechnet werden.

7 Chemische Reaktionslehre

Im letzten Kapitel wurde eine allgemeine Einführung in die organochemische Thermodynamik gegeben. Um den Ablauf von chemischen Reaktionen zu beschreiben sind aber zwei Konzepte wichtig. Betrachtet man nur die Thermodynamik würde Glucose spontan verbrennen... **Das ist natürlich quatsch**. Das liegt daran, dass die Reaktionen extrem langsam ablaufen. Die Lehre der Reaktionsgeschwindigkeit nennt sich **Kinetik**.

*Die Thermodynamik befasst sich mit der **Stabilität/Instabilität** und die Kinetik mit der **Labilität/Inlabilität** einer Reaktion*

7.1 Thermodynamik und Reaktionsgleichgewicht

Chemisches Gleichgewicht

Das chemische Gleichgewicht ist definiert als der Punkt ab dem die Hin- und Rückreaktion gleich schnell ablaufen.

Die Lage des Reaktionsgleichgewichts kann durch das Verhältnis von Produkten zu Edukten beschrieben werden. Wenn also das Verhältnis groß ist, wurde viel Edukt zu Produkt umgesetzt. Wenn das Verhältnis klein ist wurde wenig umgesetzt.

$$K = \frac{\prod c_{\text{Produkte}}^{v_i}}{\prod c_{\text{Edukte}}^{v_i}}$$

Es gibt einen Zusammenhang zwischen freier Enthalpie und Reaktionsgleichgewicht. Die Gleichung zur Berechnung wurde bereits bei der Konformationsanalyse genannt.

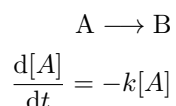
$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \log K$$

Führt man einer Reaktion mehr Energie zu so lässt sich das chemische Gleichgewicht verschieben. (**Aber nicht die unbedingt die Geschwindigkeit**). Oft gibt es in der Prüfung Aufgaben, wo man die Lage des chemischen Gleichgewichts abschätzen muss. Dafür gibt es einen Trick.

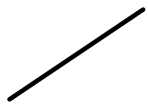
ΔG°	0	-1.4	-2.8	-4.2	-5.6	-7.0
K	1	10	100	1000	10000	100000

7.2 Reaktionskinetik

In diesem Kapitel geht es um die Geschwindigkeitsgesetze von chemischen Reaktionen. Verständnisweise ist es eigentlich immer das gleiche ausgehend von einer bekannten Gleichung.



Beim Aufstellen muss man sich immer fragen, wie groß ist die Abnahme der Edukte und wie groß ist die Abnahme der Produkte.

Reaktion	Geschwindigkeitsgesetz	Mögliche Vereinfachungen
$A \rightarrow B$ Reaktion 1. Ordnung	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad \int ()$ $\Leftrightarrow \ln[A] = -k \cdot t + c$ $\Leftrightarrow [A] = [A]_0 e^{-kt}$	
$A + B \rightarrow \text{Produkt}(c)$ Reaktion 2. Ordnung	$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B]$	$\rightarrow \text{wenn } [B] \gg [A]$ $\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B] \quad k[B] = k'$ $\Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k'[A]$ $\rightarrow \text{wenn } 2 A \rightarrow \text{Produkte}$ $\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad \int ()$ $\Leftrightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t$
$A \xrightarrow{k_1} B$ $B + C \xrightarrow{k_2} D$	$\begin{cases} \frac{d[D]}{dt} = k_2[B][C] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][C] \end{cases}$	$\rightarrow \text{wenn } k_2 \gg k_1 \text{ bzw. } [B] \neq 0$ $\text{"steady-state-Näherung"}$ $[B] = \frac{k_1[A]}{k_2[C]}$ $\frac{d[D]}{dt} = k_1[A] \quad \text{bzw. } A \xrightarrow{k_2} D$
$A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ $B + C \xrightarrow{k_2} D$	$\frac{d[D]}{dt} = k_2[B][C]$ $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B][C]$	$\rightarrow \text{wenn } k_2 \gg k_1 \text{ bzw. } [B] \neq 0$ $\text{"steady-state-Näherung"}$ $\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B][C] \approx 0$ $[B] = \frac{k_1[A]}{k_{-1} + k_2[C]}$ $\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][C]}{k_{-1} + k_2 [C]}$ $\rightarrow \text{wenn } k_2 \gg k_1 \text{ bzw. } [B] \neq 0$ $\text{"steady-state-Näherung"}$

Aktivierungsenergie und Arrheniusgleichung Die Arrheniusgleichung wird verwendet um die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante in einem Reaktionssystem zu bestimmen. Damit kann sie genutzt werden, um die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion ersten Ordnung bei verschiedenen Temperaturen und Energiebarrieren zu berechnen.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

8 Lösungen zu Aufgaben

