Strukturen, Symmetrien und Energien

Strukturen organischer Moleküle:

Konstitution und Konstitutionsisomerie
Konfiguration, relative und absolute, Konfigurationsisomerie
Klassifikation von Isomeren, Fliessschema
Diastereo- und Enantiomere, physikalische und chemische Differenzierung
CIP-Nomenklatur und Seebach-Prolog-Topizitäts-Nomenklatur

Symmetrien organischer Moleküle:

Symmetrieoperationen und Symmetrieklassen: Einteilung und Nutzen
Verbindungen mit molekularer Chiralität, supramolekulare Chiralität
Chirogenese, Bedeutung und Erklärungsmodelle
Stereogene Elemente
Optische Aktivität, chiroptische Verfahren
„Meso-Trick“

Energien organischer Moleküle:

Abschätzung von Reaktionsenergien über „einfache“ Bindungsenergien (BDE, woher?)
Bessere Abschätzung von Reaktionsenergien über Benson-Standardbildungsenthalpie-Inkremente (woher?)
Messung durch kalorimetrische Methoden
Korrekturen zu Benson-Inkremente
Bedeutung dieser Korrekturen? Ringspannung, Resonanzstabilisierung und –destabilisierung
Abschätzung von Aktivierungsenergien, -enthalpien, -entropien
Anwendung des Hammond-Postulats
Hammett-Korrelationen (LFER) und QFER

Arrhenius equation

An equation that represents the dependence of the *rate constant* k of a reaction on the absolute temperature T:
$k = A \exp(-Ea/RT)$
In its original form the *pre-exponential factor* A and the *activation energy* Ea are considered to be temperature-independent.

Berechnung von Bildungsenthalpien mit Hilfe von Benson-Inkrementen

S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd Ed., J. Wiley, New York, 1976

Table A.1. Group Values for ΔH_f°, S_{int}°

	Group	ΔH_f° 298	S_{int}° 298
—CH_3	C—(H)$_3$(C)	−10.20	30.41
—CH_2—	C—(H)$_2$(C)$_2$	−4.93	9.42
—CH—	C—(H)(C)$_3$	−1.90	−12.07
—C—	C—(C)$_4$	0.50	−35.10
$=CH_2$	C_d—(H)$_2$	6.26	27.61
=CH—	C_d—(H)(C)	8.59	7.97
=C<	C_d—(C)$_2$	10.34	−12.70
	C_d—(C_d)(H)	6.78	6.38
	C_d—(C_d)(C)	8.88	−14.6
	[C_d—(C_B)(H)]	6.78	6.38
	C_d—(C_B)(C)	8.64	(−14.6)
	[C_d—(C_t)(H)]	6.78	6.38
	C_d—(C_B)$_2$	8.0	
	C_d—(C_d)$_2$	4.6	

Group	ΔH_f° 298
Alkane *gauche* correction	0.80
Alkene *gauche* correction	0.50
cis-Correction	1.00[a]
ortho Correction	0.57
1,5 H repulsion[c]	1.5

	Group	$\Delta H°_f$(298)
	C—(C_d)(C)(H)$_2$	−4.76
	C—(C_d)$_2$(H)$_2$	−4.29
	C—(C_d)(C_B)(H)$_2$	−4.29
	C—(C_t)(C)(H)$_2$	−4.73
	C—(C_B)(C)(H)$_2$	−4.86
	C—(C_d)(C)$_2$(H)	−1.48
	C—(C_t)(C)$_2$(H)	−1.72
	C—(C_B)(C)$_2$(H)	−0.98
	C—(C_d)(C)$_3$	1.68
	C—(C_B)(C)$_3$	2.81
≡C—H	C_t—(H)	26.93
≡C—	C_t—(C)	27.55
	C_t—(C_d)	29.20
	C_t—(C_B)	(29.20)

Ring (σ)	ΔH_f° 298
Cyclopropane (6)	27.6
Cyclopropene (2)	53.7
Cyclobutane (8)	26.2
Cyclobutene (2)	29.8
Cyclopentane (10)	6.3
Cyclopentene (2)	5.9
Cyclopentadiene (2)	6.0
Cyclohexane (6)	0
Cyclohexene (2)	1.4
Cyclohexadiene 1,3	4.8
Cyclohexadiene 1,4	0.5
Cycloheptane (1)	6.4
Cycloheptene	5.4
Cycloheptadiene, 1,3	6.6
Cycloheptatriene 1,3,5 (1)	4.7
Cyclooctane (8)	9.9
cis-Cyclooctene	6.0
trans-Cyclooctene	15.3
Cyclooctatriene 1,3,5	8.9
Cyclooctatetraene	17.1
Cyclononane	12.8
cis-Cyclononene	9.9
trans-Cyclononene	12.8
Cyclodecane	12.6
Cyclododecane	4.4

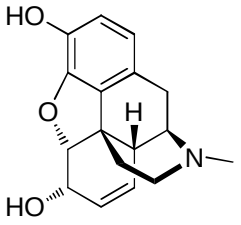
Substituent constants

Substituent	para effect	meta effect
Amine	-0.66	-0.161
Methoxy	-0.268	+0.115
Ethoxy	-0.25	+0.15
Dimethylamino	-0.205	-0.211
Methyl	-0.170	-0.069
None	0	0
Fluor	+0.062	+0.337
Chlorine	+0.227	+0.373
Bromine	+0.232	+0.393
Iodine	+0.276	+0.353

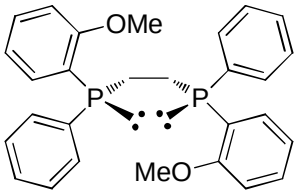
Übungen dazu (OC-WP Übungen 3)

Aufgabe 1

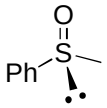
Wie viele stereogene Elemente liegen bei den folgenden Verbindungen vor? Geben Sie für jedes Stereozentrum die absolute Konfiguration an!



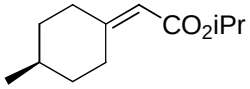
1



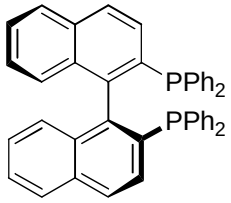
2



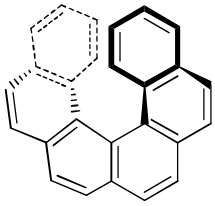
3



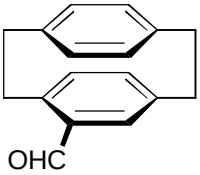
4



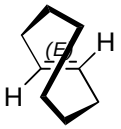
5



6



7



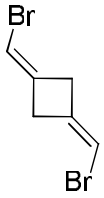
8

Aufgabe 2

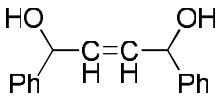
a. Wie viele Stereoisomere mit der Konstitution **9**, **10, 11** bzw. **12** gibt es?

b. Zeichnen Sie für jedes Isomer eine Konfigurationsformel!

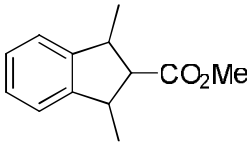
c. Wie verhalten sich die Stereoisomere zueinander?



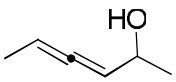
9



10



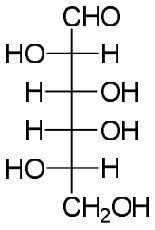
11



12

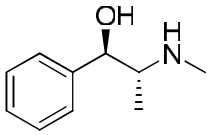
Aufgabe 3:

Übertragen Sie folgende Fischer- in Keilstrich- bzw. Keilstrich- in Fischer-Projektionen. In welcher (D/L-) Konfiguration liegt die Verbindung **12** vor?



L-Galactose
13

Ephedrin



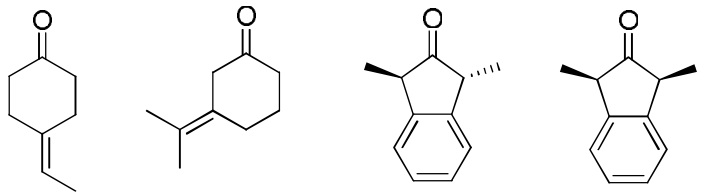
14

Aufgabe 4

a. Wie viele Produkte erwarten Sie jeweils für die Umsetzung der Verbindungen **15** bis **18** mit Natriumborhydrid?

b. Ordnen Sie den Halbräumen der Carbonylgruppen jeweils re- und si-Deskriptoren zu.

c. Bestimmen Sie jeweils, ob die beiden Seiten (Halbräume) der Carbonylgruppen homo-, enantio- oder diastereofacial sind. Geben Sie für Edukte und Produkte an.



15 **16** **17** **18**

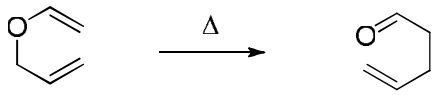
Aufgabe 6

Betrachten Sie die folgenden Transformationen.

a. Um welche Namensreaktionen handelt es sich?

b. Berechnen Sie ΔH_r mit Hilfe der Benson-Inkremente.

(S.W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O´Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh; *Chem. Rev.* **1969**, ***69(3)***, 279-324.)



19 **20**

Inkremente (kcal/mol): C_d-$(H)_2$ 6.26; C_d-(O)(H) 8.6; O-(C_d)(C) -31.3; C-(O)$(C_d)(H)_2$ -6.9; C_d-(H)(C) 8.59; CO-(C)(H) -29.6; C-(C_d)(C)$(H)_2$ -4.76; C-(CO)(C)$(H)_2$ -5.0; CO-(C)(H) -29.6; C-(CO)$(H)_3$ -10.08; CO-(C_d)(H) -31.7; C_d-(CO)(H) 7.7; C-$(C_d)(H)_3$ C-$(H)_3$C -10.08