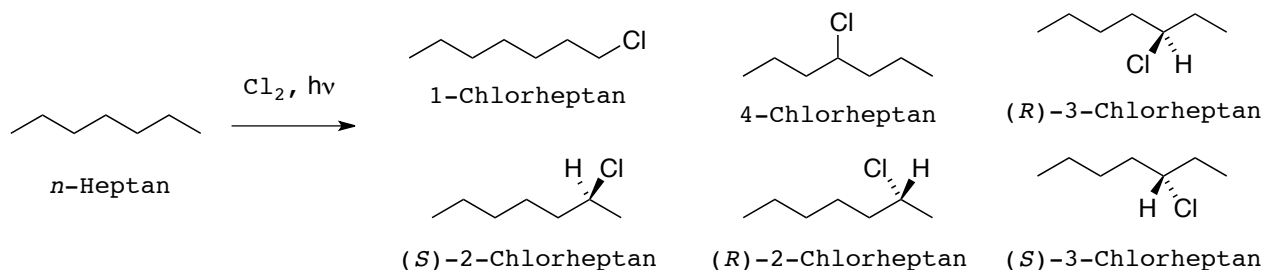


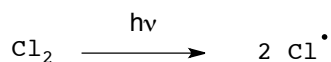
Vorlesung "Organische Chemie 1"

Übungsblatt 3

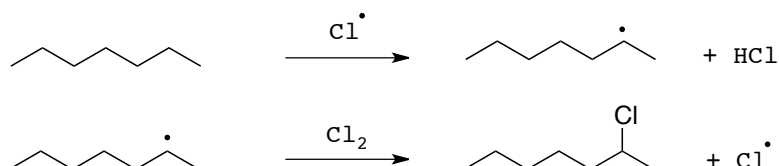
Ü1: Welche Produkte können bei der radikalischen Mono-Chlorierung von n-Heptan entstehen? Welche Produktverteilung erwarten Sie (qualitativ)? Zeigen Sie für eines der gebildeten Produkte wie die Reaktion mechanistisch verläuft!



Initiierung:

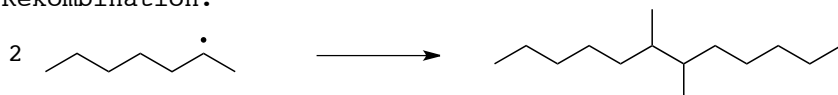


Kettenfortpflanzung (Propagierung):

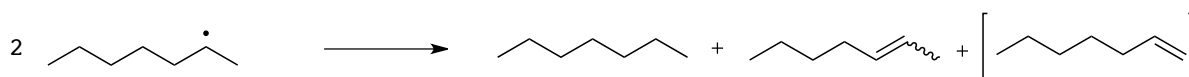


Kettenabbruch (Terminierung):

Rekombination:



Disproportionierung:



Statistik:

6 C-H Bindungen für primäres Radikal / 10 C-H Bindungen für sekundäres Radikal

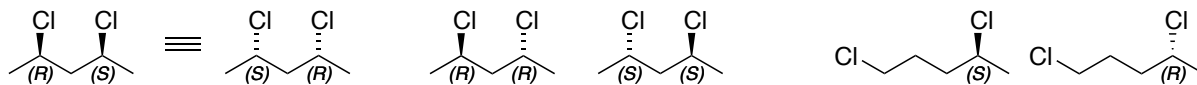
Chlorierung Propan (Notizen S.46): $\text{Reaktivität (C-H}_{\text{Prim}}) \sim 1/5 * \text{Reaktivität (C-H}_{\text{SEK}})$

Primär : Sekundär = $(6 * 1/5) : 10 = 1.2 : 10 = 1 : 8$

Take-Home-Message

Radikalische Halogenierung: Reaktivität der Halogene $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ (Fluor ist zu reaktiv und Iod zu unreaktiv). Zur homolytischen Spaltung der X-X Bindung muss Energie zugeführt werden, wobei höher substituierte C-H Bindungen leichter zu spalten sind und niedrigere Bindungsdissoziationsenergien aufweisen. (Stabilität: allyl/benzyl > tertiäres > sekundäres > primäres Radikal). Benachbarte Substituenten können das Radikal durch Mesomerie (Allyl und Benzyl-Radikale) und Hyperkonjugation (Wechselwirkung der benachbarten σ -C-H Bindung mit dem halbgefüllten p-Orbital ähnlich zur Ausbildung von π -Bindungen) stabilisieren.

Ü2: Die doppelte Chlorierung von Pentan kann zu einer Reihe isomerer Verbindungen der Summenformel $C_5H_{10}Cl_2$ führen, die sich in Konstitution und Konfiguration unterscheiden. Geben Sie für alle Isomere eine Lewis-Struktur in Keilstrich-Schreibweise und einen IUPAC-konformen Namen an!



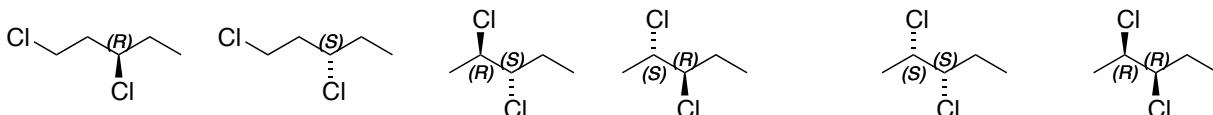
meso-2,4-Dichloropentan

(2R,4R)-2,4-Dichloropentan

(2S,4S)-2,4-Dichloropentan

(S)-1,4-Dichloropentan

(R)-1,4-Dichloropentan



(R)-1,3-Dichloropentan

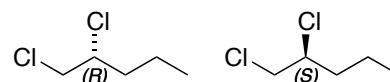
(S)-1,3-Dichloropentan

(2R,3S)-2,3-Dichloropentan

(2S,3R)-2,3-Dichloropentan

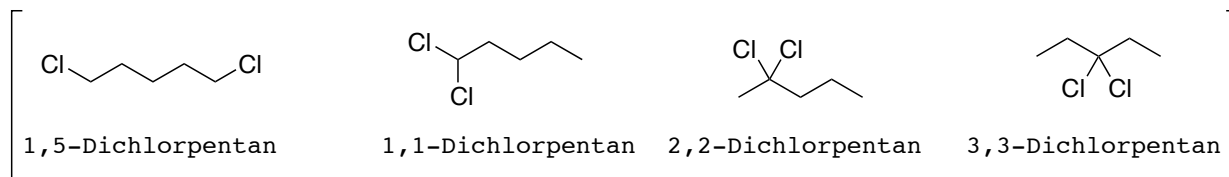
(2S,3S)-2,3-Dichloropentan

(2R,3R)-2,3-Dichloropentan



(R)-1,2-Dichloropentan

(S)-1,2-Dichloropentan



1,5-Dichloropentan

1,1-Dichloropentan

2,2-Dichloropentan

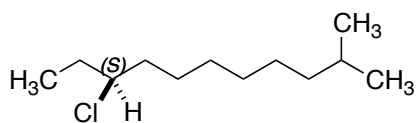
3,3-Dichloropentan

Take-Home-Message

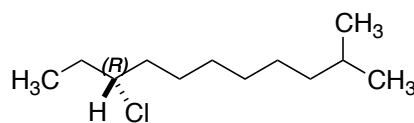
Was sind Enantiomere, was sind Diastereomere? Enantiomere verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, sind chiral, enthalten keine Symmetrie-Ebenen (Symmetrie-Zentren). Diastereomere hingegen sind nicht ineinander überführbar (ohne Bindungen zu brechen). Wie unterscheiden sie sich bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften? Enantiomere haben identische skalare Eigenschaften (Schmelzpunkte, Siedepunkte, Löslichkeiten, Brechungsindizes, IR-Spektren, NMR-Spektren) aber unterschiedliche vektorielle Eigenschaften. Polarisiertes Licht wird von den beiden Enantiomeren in die entgegengesetzte Richtung gedreht. Es besteht kein Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen der optischen Drehung (+ oder -) und der Konfiguration (R oder S).

Was ist eine meso-Verbindung und welches Symmetrieelement weist sie auf (Spiegelebene, Drehspiegelebene bzw. Inversionszentrum. CIP (Cahn-Ingold-Prelog) Nomenklatur zur Benennung von Stereoisomeren. Priorität von Substituenten anhand ihrer Ordnungszahlen, Behandlung von Mehrfachbindungen, Stereodeskriptoren.

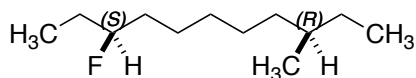
Ü3: Welche der Moleküle, die auf Übungsblatt 2 in Aufgabe Ü3 gezeigt sind, enthalten chirale Zentren? Welche der Moleküle können Stereoisomere bilden? Wenn Stereoisomere gebildet werden können: welche sind dies?



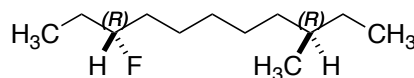
(*S*)-9-Chlor-2-methylundecan



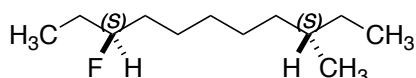
(*R*)-9-Chlor-2-methylundecan



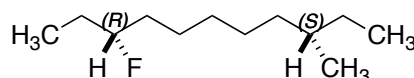
(*3S,9R*)-3-Fluor-9-methylundecan



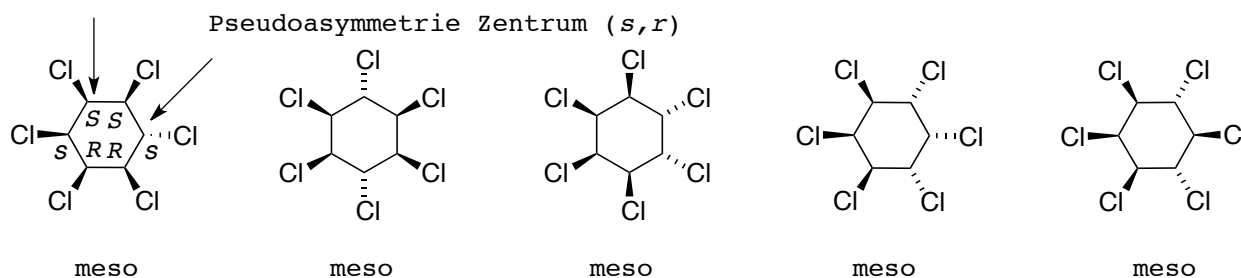
(*3R,9R*)-3-Fluor-9-methylundecan



(*3S,9S*)-3-Fluor-9-methylundecan

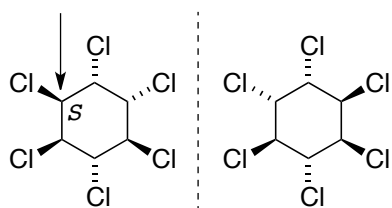


(*3R,9S*)-3-Fluor-9-methylundecan



Isomere besitzen asymmetrische und stereogene Kohlenstoffatome, Spiegelebene
=> meso-Verbindung

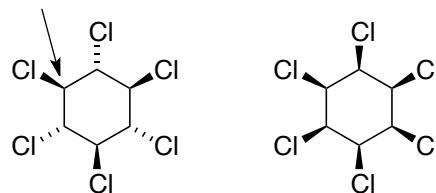
stereogenes Zentrum (*R, S*)



chiral

Isomere besitzen asymmetrische (stereogene) Kohlenstoffatome, keine Spiegelebene
=> Enantiomere

kein (Pseudo)asymmetrie Zentrum



nicht chiral

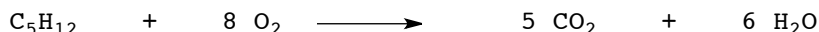
Isomere besitzen keine (pseudo)asymmetrischen Kohlenstoffatome, Spiegelebene

Take-Home-Message

Welche Voraussetzungen muss ein Molekül erfüllen, dass es chiral ist? CIP (Cahn-Ingold-Prelog) Nomenklatur zur Benennung von Stereoisomeren. Pseudoasymmetrie-Zentrum. *R, S*-Nomenklatur (asymmetrische Kohlenstoffatome) versus *r, s*-Nomenklatur (Pseudoasymmetrie-Zentrum). *R* hat höhere Priorität als *S* und *SS* (*RR*) hat höhere Priorität als *R, S* (*S, R*). Die Anzahl der möglichen Stereoisomere *m* ist proportional zur Anzahl der vorhandenen stereogenen Einheiten *n*: $m = 2^n$, mit 2^{n-1} Enantiomerenpaaren und $2^n \times (2^{n-1} - 1)$ Diastereomerenpaaren.

Jedes asymmetrisches Kohlenstoffatom ist auch ein stereogenes Zentrum aber nicht jedes stereogenes Zentrum ist asymmetrisch!!

Zusatz-Ü3: Stellen Sie für die Verbrennung von Pentan in reinem Sauerstoff zu CO₂ und H₂O die vollständige Reaktionsgleichung auf! Berechnen Sie unter Verwendung der entsprechenden thermochemischen Daten die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie! Ist die Reaktion bei 298.15 K exotherm? Und ist die Reaktion bei 298.15 K exergonisch?



Enthalpie-Term:

$$\Delta_{\text{R}}H = \Sigma(H(\text{Produkte})) - \Sigma(H(\text{Edukte}))$$

$$\Delta_{\text{R}}H = [5 \times (-393.5 \text{ kJ mol}^{-1}) + 6 \times (-241.8 \text{ kJ mol}^{-1})] - [(-146.8 \text{ kJ mol}^{-1}) + 8 \times (0.0 \text{ kJ mol}^{-1})] = \mathbf{3271.5 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

→ **exotherme Reaktion (Wärme wird an die Umgebung abgegeben)**

Entropie-Term:

$$\Delta_{\text{R}}S = \Sigma(S(\text{Produkte})) - \Sigma(S(\text{Edukte}))$$

$$\Delta_{\text{R}}S = [5 \times (+213.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + 6 \times (+188.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})] - [(+347.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) + 8 \times (205.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})] = \mathbf{+212.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

Gibbs-Energie:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -3271.5 \text{ kJ mol}^{-1} - (298.15 \text{ K} \times 0.2124 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = \mathbf{-3334.8 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

→ **exergonische Reaktion**

Take-Home-Message

$$\Delta_{\text{R}}H = \Sigma(H(\text{Produkte})) - \Sigma(H(\text{Edukte}))$$

$$\Delta_{\text{R}}S = \Sigma(S(\text{Produkte})) - \Sigma(S(\text{Edukte}))$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Was ist H, S, G, exergonisch, endergonisch, exotherm und endotherm? Gibbs-Energie, Reaktionsenthalpie, Entropie, negative (positive) Gibbs-Energie für exergonische (endergonischen) Reaktionen negative (positive) Reaktionsenthalpie für exotherme (endotherme) Reaktionen.

Wie geht man an solche Energieberechnungen heran, wo findet man tabellarische Werte (z. B. NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>), Cox/Pilcher „Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds“, Academic Press, London and New York, 1972, CRC Handbook of Chemistry and Physics 91. Edition oder Wikipedia Data Pages z.B. [http://en.wikipedia.org/wiki/Isobutane_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Isobutane_(data_page)))?