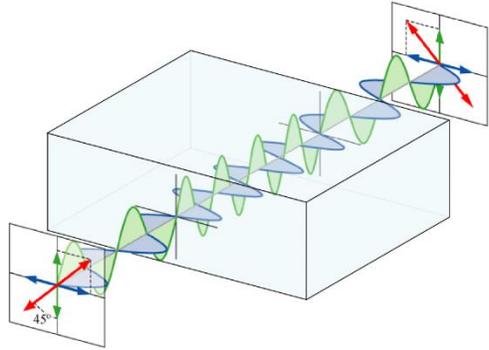


Chiralität

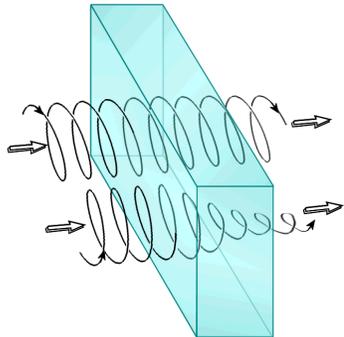
- Verbindungen gleicher Konstitution aber unterschiedlicher Topographie heißen **CHIRAL**. Bild und Spiegelbild solcher Verbindungen sind nicht deckungsgleich.
- Ein Stoff mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom, das 4 unterschiedliche Substituenten trägt ist chiral. Dieses C-Atom heißt **CHIRALITÄTSZENTRUM**
- **ENANTIOMERE** heißen die beiden Isomere, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten (Enantiomere unterscheiden sich nur in ihren topographischen Eigenschaften)
- Ein **RACEMAT** ist eine 1:1 Mischung der beiden Enantiomeren
- **OPTISCHE AKTIVITÄT**: Enantiomere unterscheiden sich nur in ihrer Fähigkeit, die Polarisationssebene von polarisiertem Licht zu drehen (Cotton Effekt). Alle anderen physikalischen Eigenschaften sind identisch.
- **DIASTEREOMERE** sind Stoffe mit zwei Chiralitätszentren, die sich nicht mehr wie Bild und Spiegelbild verhalten. Auch cis/trans-Isomere sind Diastereomere. Diastereomere sind „echte“ Isomere, die sich in allen physikalischen Eigenschaften unterscheiden. (Diastereomere unterscheiden sich in ihren geometrischen Eigenschaften)

Cotton-Effekt von chiralen Verbindungen

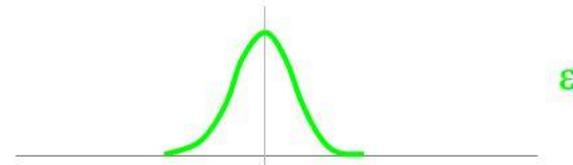
ORD Optische Rotationsdispersion



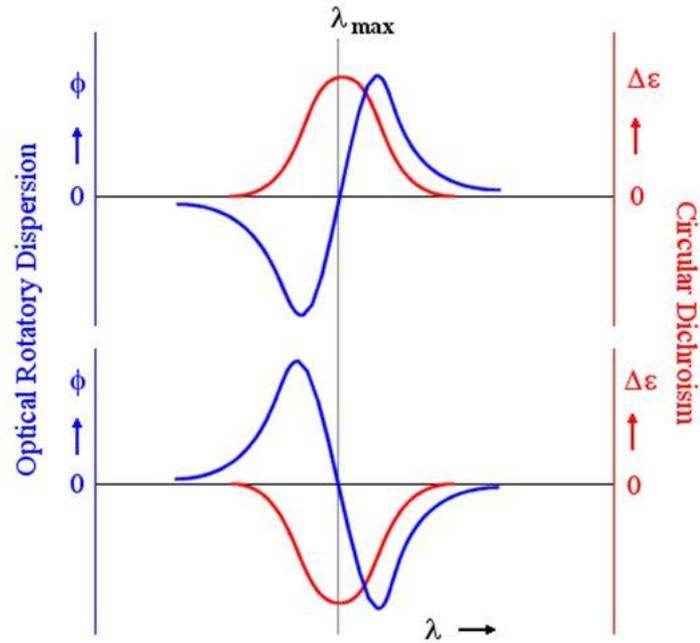
CD Circular dichroismus



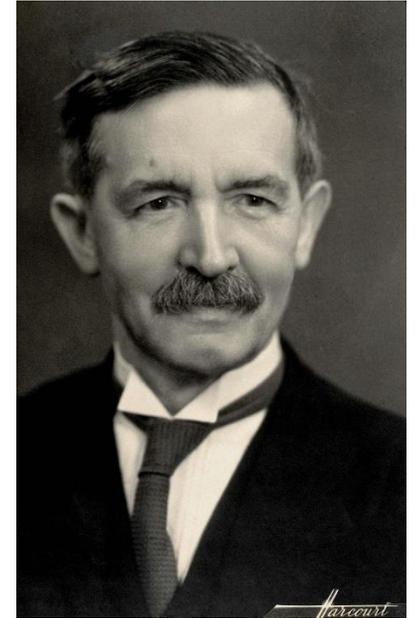
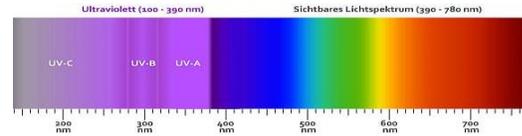
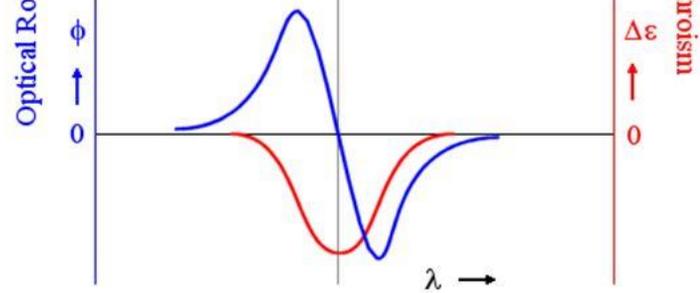
Absorption spectrum



Positive Cotton Effect



Negative Cotton Effect

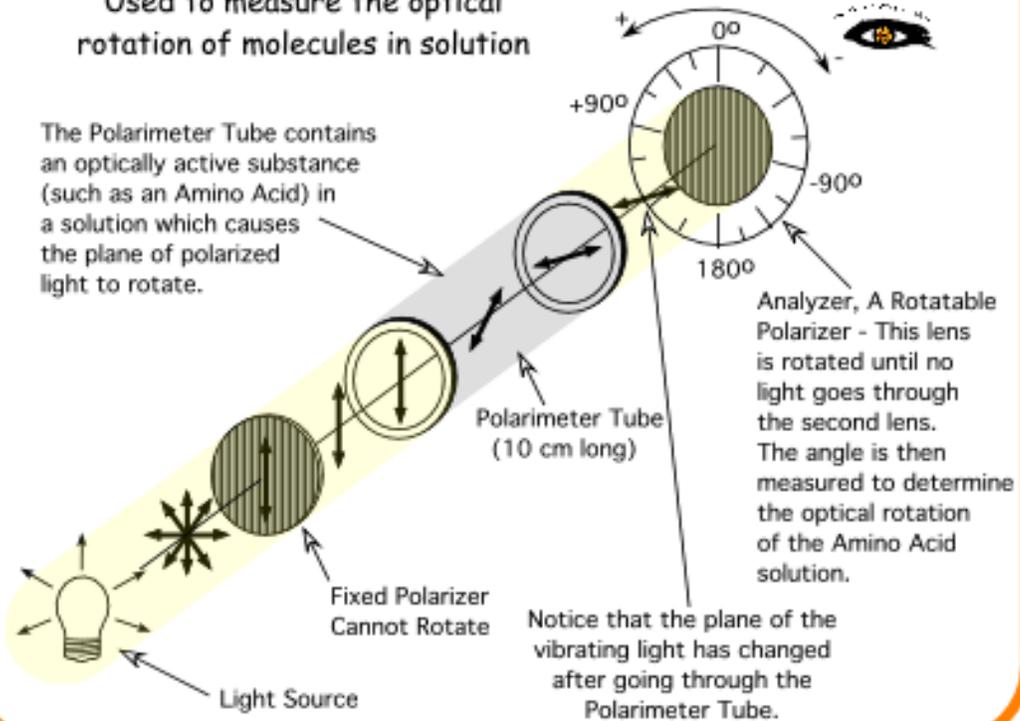


Aimé Auguste Cotton
1869-1951

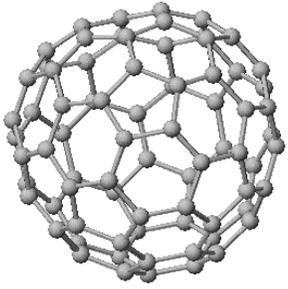
Polarimeter

Used to measure the optical rotation of molecules in solution

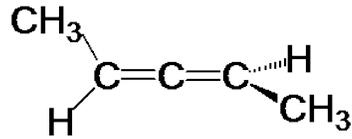
The Polarimeter Tube contains an optically active substance (such as an Amino Acid) in a solution which causes the plane of polarized light to rotate.



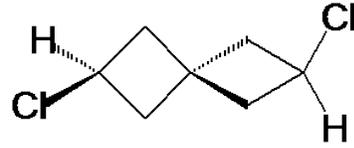
Chirale Moleküle



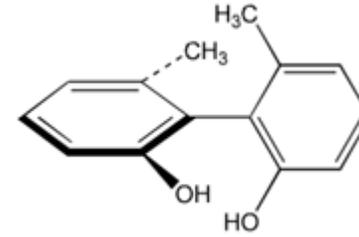
Fulleren C₇₀



Dimethylallene



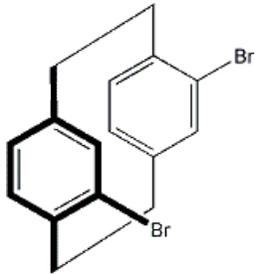
Dichlorospiroheptane



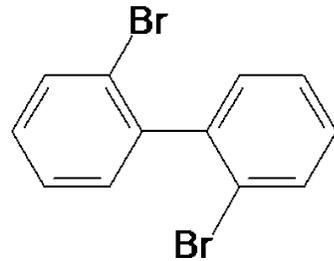
Biphenyle



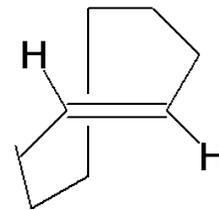
Helicen



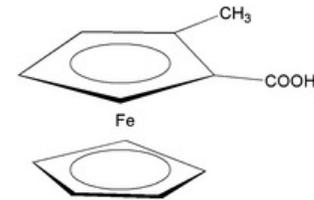
Paracyclophane



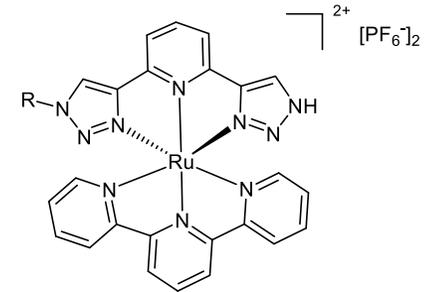
Dibromobiphenyl



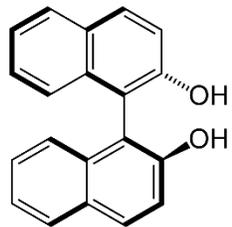
trans-cyclooctene



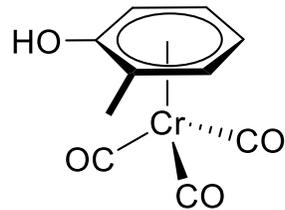
Ferrocen



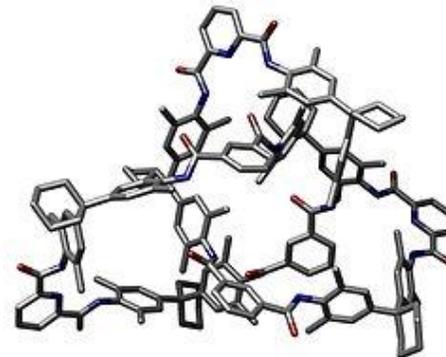
Ru Komplex



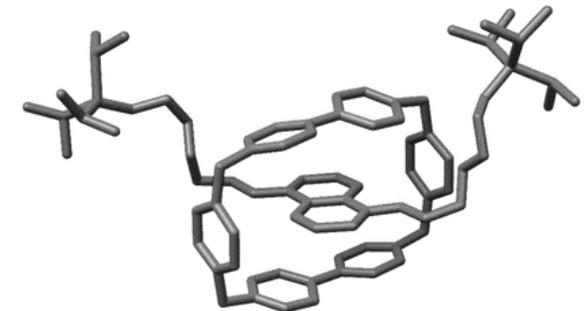
Binol



Chromcarbonyl Komplexe

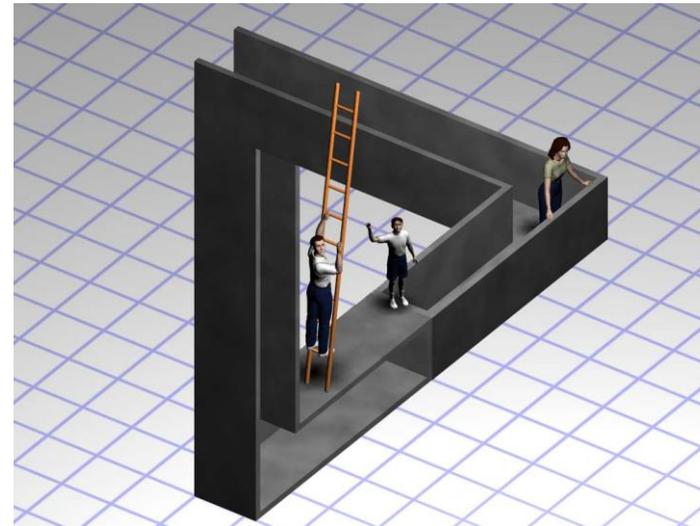
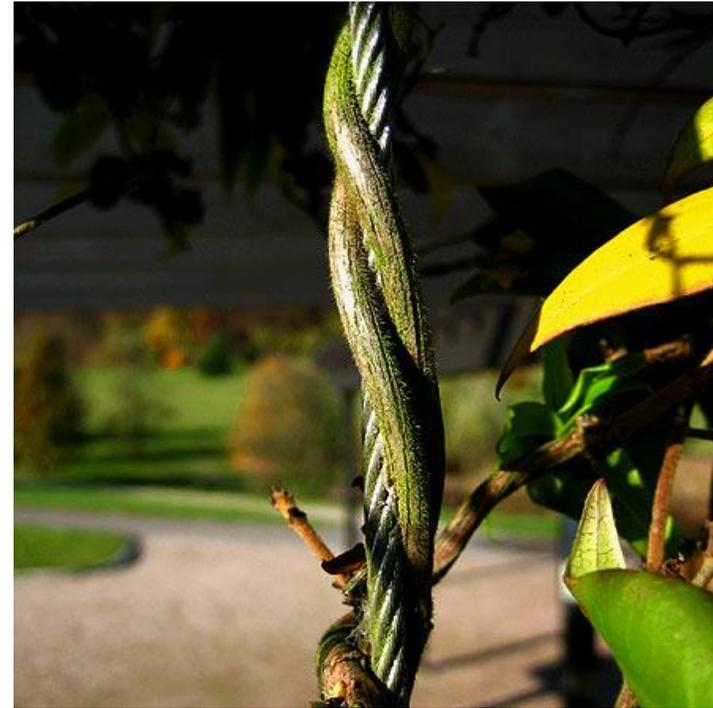
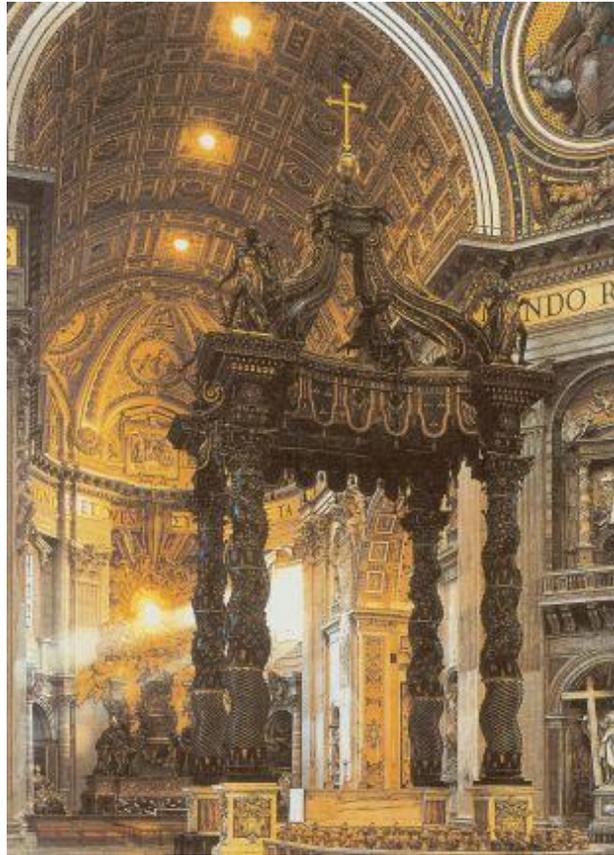


Knotane

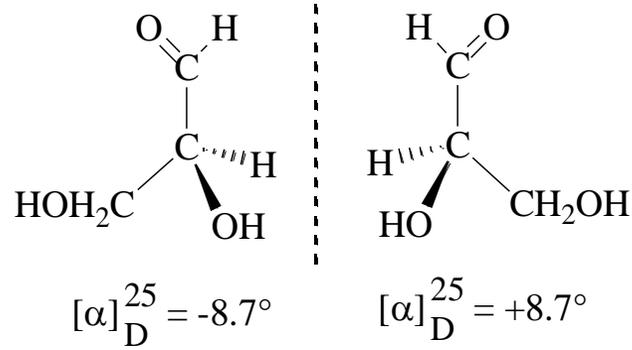


Rotaxane

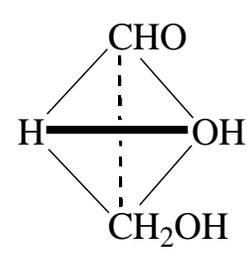
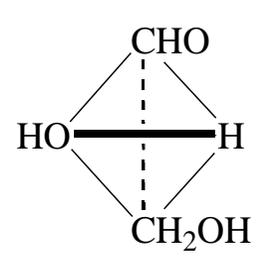
Weinbergschnecken (*helix pomatia*)
(rechtsdrehend (P) zu
linksdrehend (M) = 20.000:1)



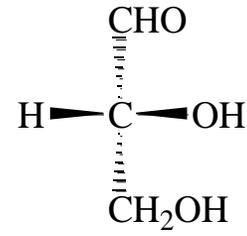
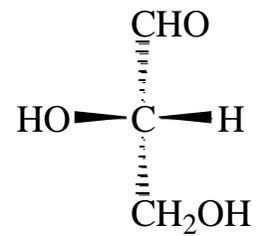
Glycerinaldehyd, Fischer-Projektion, D,L-Nomenklatur



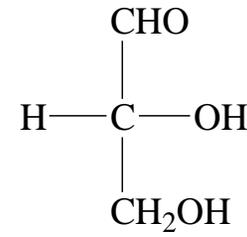
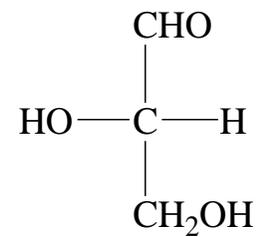
Glycerinaldehyd



Tetraeder-
ansicht



Keilstrich-
Projektion



FISCHER-
PROJEKTION

L-Glycerinaldehyd

D-Glycerinaldehyd

Priorität der Substituenten

1) Ordnungszahl oder Atomgewicht bei Isotopen der direkt am Chiralitätszentrum gebundenen Atome (1. Sphäre).

z.B. $^1\text{H} < ^2\text{H} < \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

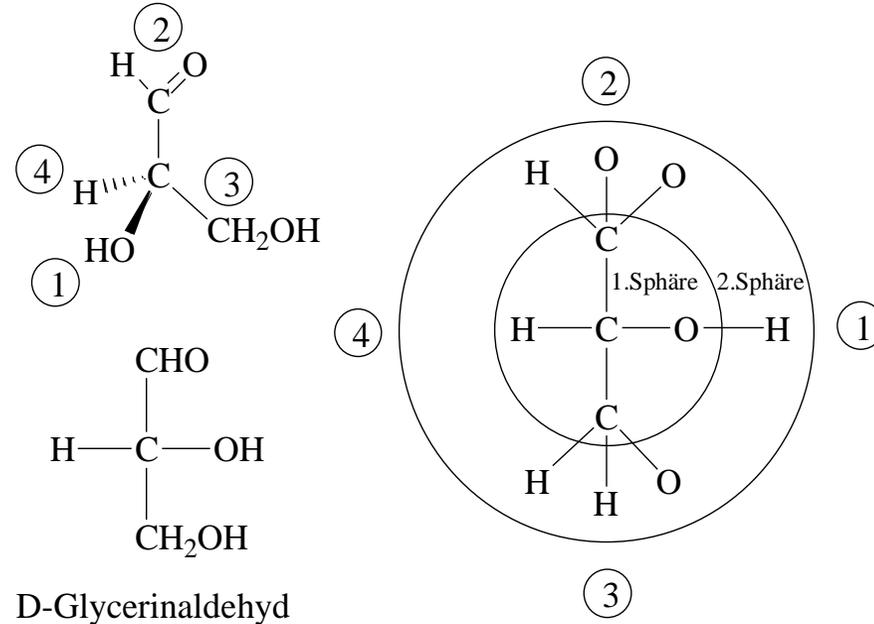
2) Anzahl und Ordnungszahl der benachbarten Atome (2. Sphäre).

z.B. $-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{OH} < -\text{CH}_2\text{Cl}$

3) Doppelt und dreifach gebundene Zeitatome zählen doppelt bzw. dreifach

z.B. $-\text{CH}_2-\text{NH}_2 < -\text{CH}=\text{NH} < -\text{C}\equiv\text{N}$

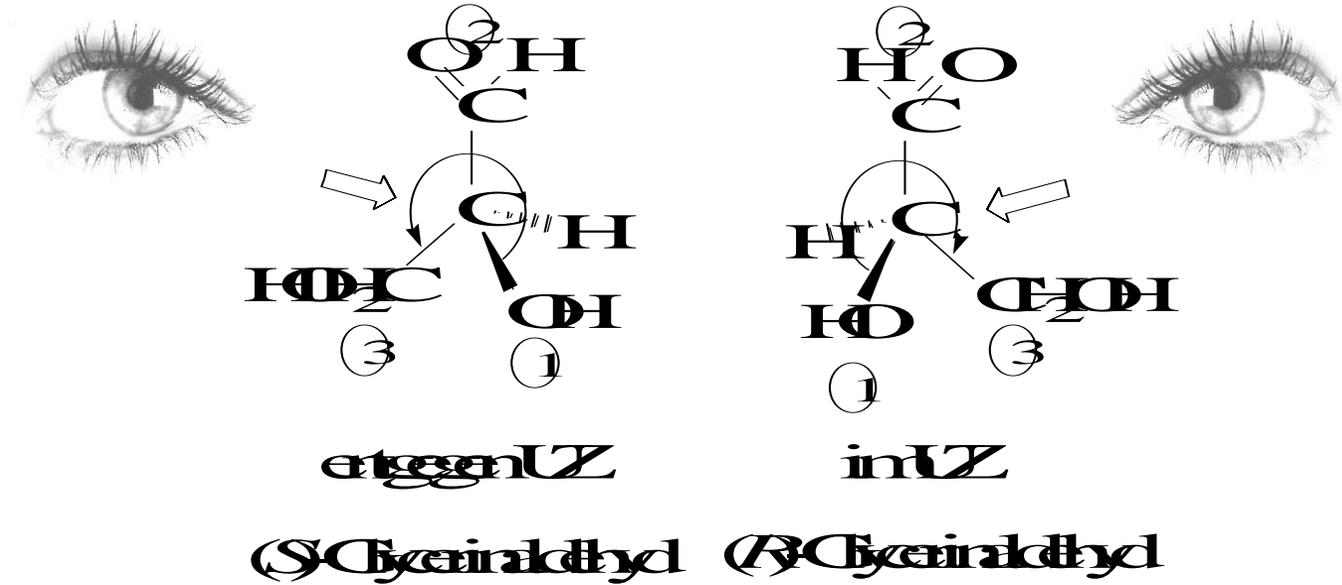
Beispiel D-Glycerinaldehyd



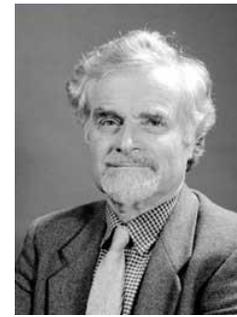
Bestimmung der Drehrichtung folgend der Priorität

In Richtung des Substituenten niedrigster Priorität blicken und Drehsinn der übrigen Substituenten ihrer Priorität folgend bestimmen.

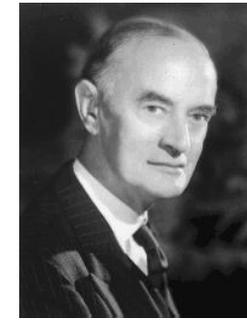
Im Uhrzeigersinn = (*R*); entgegen Uhrzeigersinn = (*S*)



1. Festlegung der Rangfolge nach topologischen Eigenschaften
 - 1.1. Ordnungszahl (OZ): hohe OZ > niedere OZ (z.B. Br > Cl; O > N > C)
 - 1.2. Atommasse: hohe Masse > niedere Masse (z.B. D > H > e⁻ Paar; ¹⁴C > ¹³C > ¹²C)
2. Festlegung der Rangfolge nach geometrischen Eigenschaften
 - 2.1. (Z) > (E) (z.B. *cis*-Propenylrest > *trans*-Propenylrest)
 - 2.2. *lk* > *ul* (z.B. (*R/R*) > (*R/S*))
3. Festlegung der Rangfolge nach topographischen Eigenschaften
(*R*) > (*S*); (*M*) > (*P*)
4. Festlegung des hierarchischen Graphs
 - 4.1. Definition: Alle Atome eines Liganden werden nach ihrer topologischen Entfernung Sphären zugeordnet. Alle Atome, die in der 1. Sphäre liegen und direkt über eine Bindung mit dem chiralen Zentrum verbunden sind heißen „proximal“. Alle Atome, die über 2, 3, 4, usw. Bindungen mit dem chiralen Zentrum verbunden sind liegen in der 2., 3., 4., usw. Sphäre.
 - 4.2. Regel: Atome der n-ten Sphäre haben höheren Rang als Atome der (n+1)-ten Sphäre.



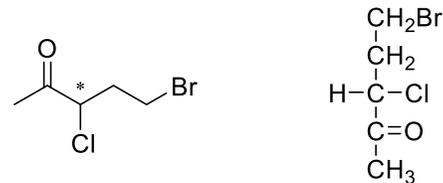
Robert Sidney Cahn
1899-1981



Christopher K. Ingold
1883-1970

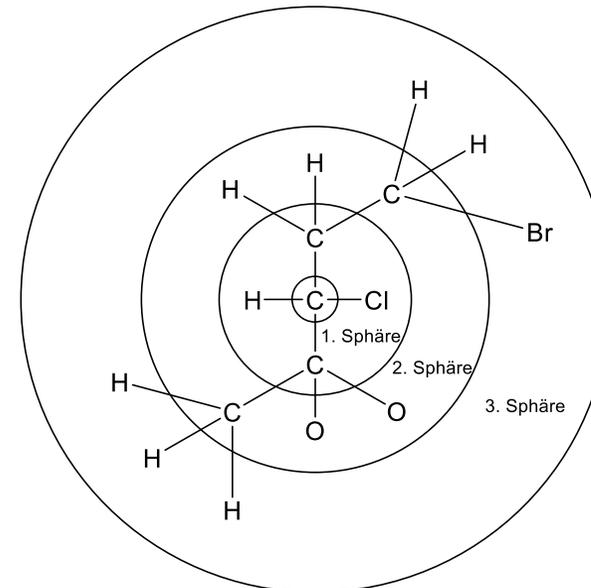
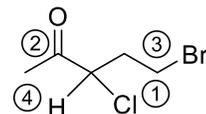


Vladimir Prelog
1906-1998 NP 1975



1. Sphäre (proximal): Cl > C > H
2. Sphäre: O > C > H
3. Sphäre: Br > H

damit gilt (Entscheidung in der 2. Sphäre):
Cl > C(=O)CH₃ > CH₂CH₂Br > H

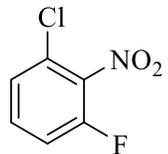
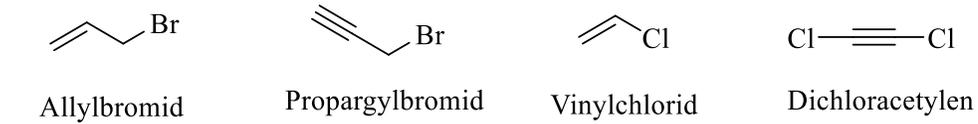
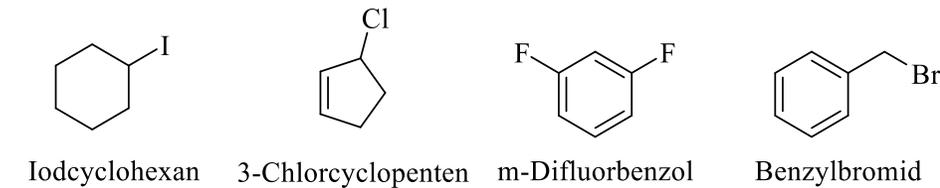
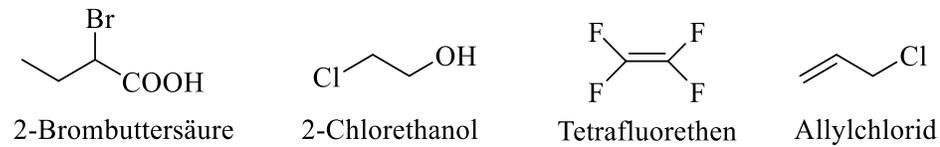
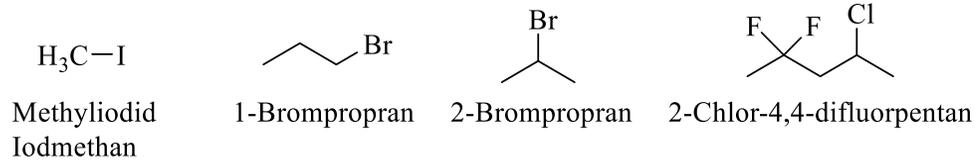


Halogenalkane (Nomenklatur, Eigenschaften, Synthese, Reaktionen)

Nomenklatur

Name = [Position Halogen]-Halogen + KW-Stamm

Beispiele



1-Chlor-3-fluor-2-nitrobenzol

Subst insg. kleine Nummern
 Subst. alphabet. ordnen
 erster Subst. möglichst kleine Nummer

Allgemeines

Bindungslängen [pm]

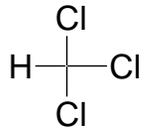
-C-F	136	=C-F	133	≡C-F	130
-C-Cl	179	=C-Cl	172	≡C-Cl	164
-C-Br	195	=C-Br	188	≡C-Br	180
-C-I	214	=C-I	209	≡C-I	199

Technische und andere Anwendungen von Halogenverbindungen

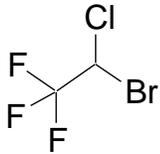
Anästhetika

Nicht halogenhaltige Anästhetika: N₂O (Lachgas), Xe, Diethylether

Halogenhaltige Anästhetika:

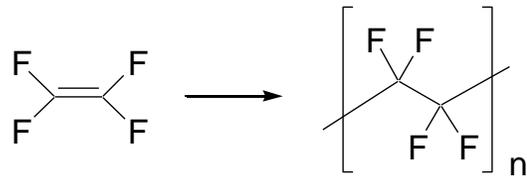


Chloroform
Kp 61°C



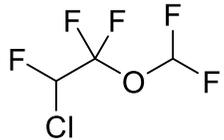
Halotan
Kp 50.2°C
süßlicher Geruch

Polymere (Kunststoffe):

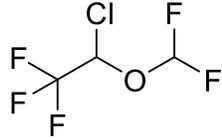


Teflon

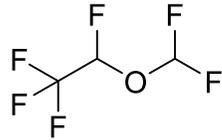
Flurane:



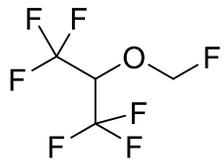
Enfluran
Kp 56.5°C



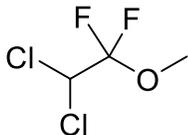
Isofluran
Kp 48.5°C
etherischer Geruch



Desfluran
Kp 22.8°C
etherischer Geruch

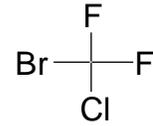


Sevofluran
Kp 58.4°C
wasserlöslich

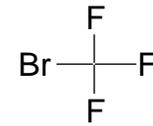


Methoxyfluran
Kp 105°C

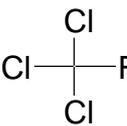
Feuerlöschmittel:



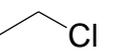
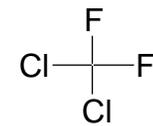
Halon 1211



Halon 1301



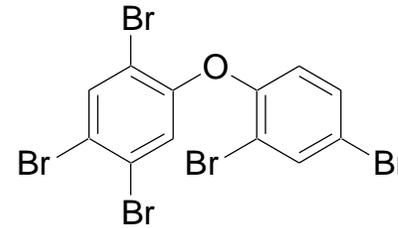
unbrennbare Kälte-, Treibmittel



brennbar

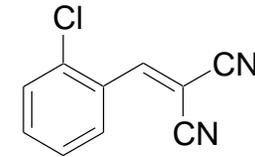
Kältemittel / Treibgase:

Flammschutzmittel:



Flammschutzmittel BDE-99
(Pentabromdiphenylether)

Tränengase:

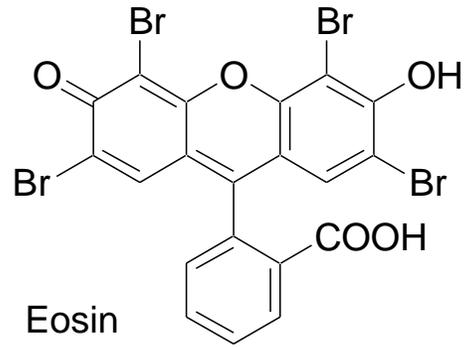


CS Gas
2-Chlorbenzyliden-malonsäuredinitril

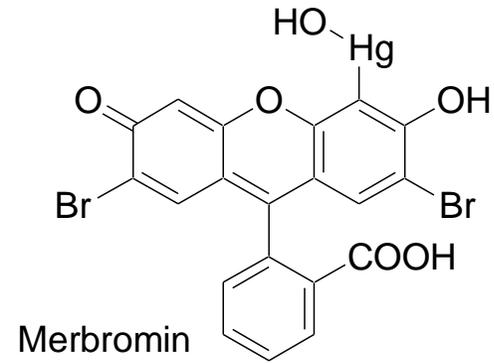
Lösungsmittel:



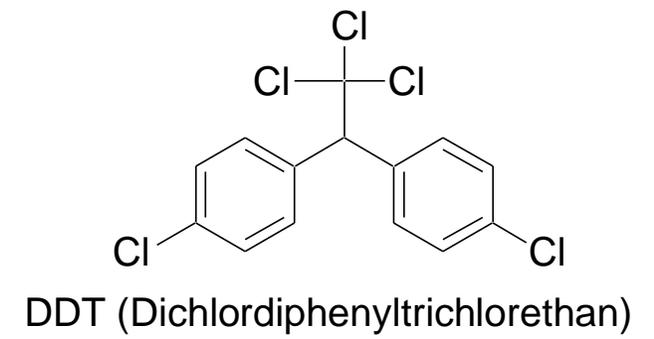
Farbstoffe:



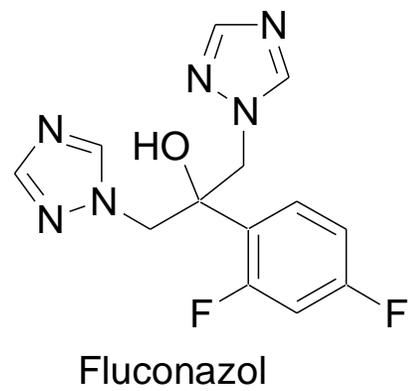
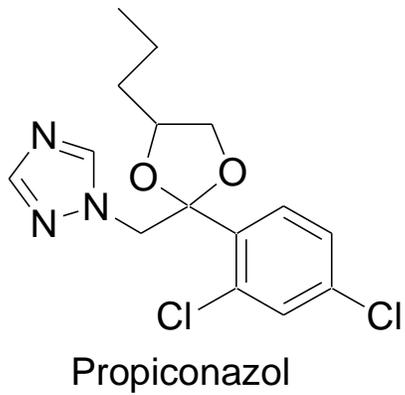
Desinfektionsmittel:



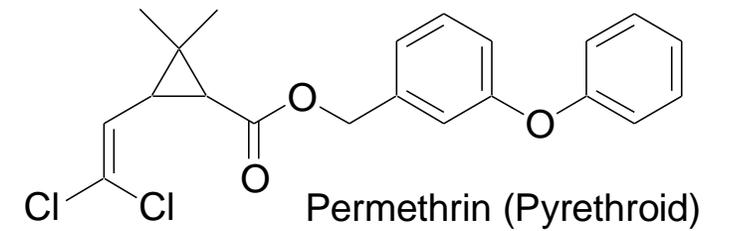
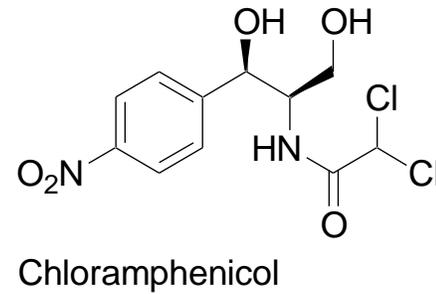
Insektizide:



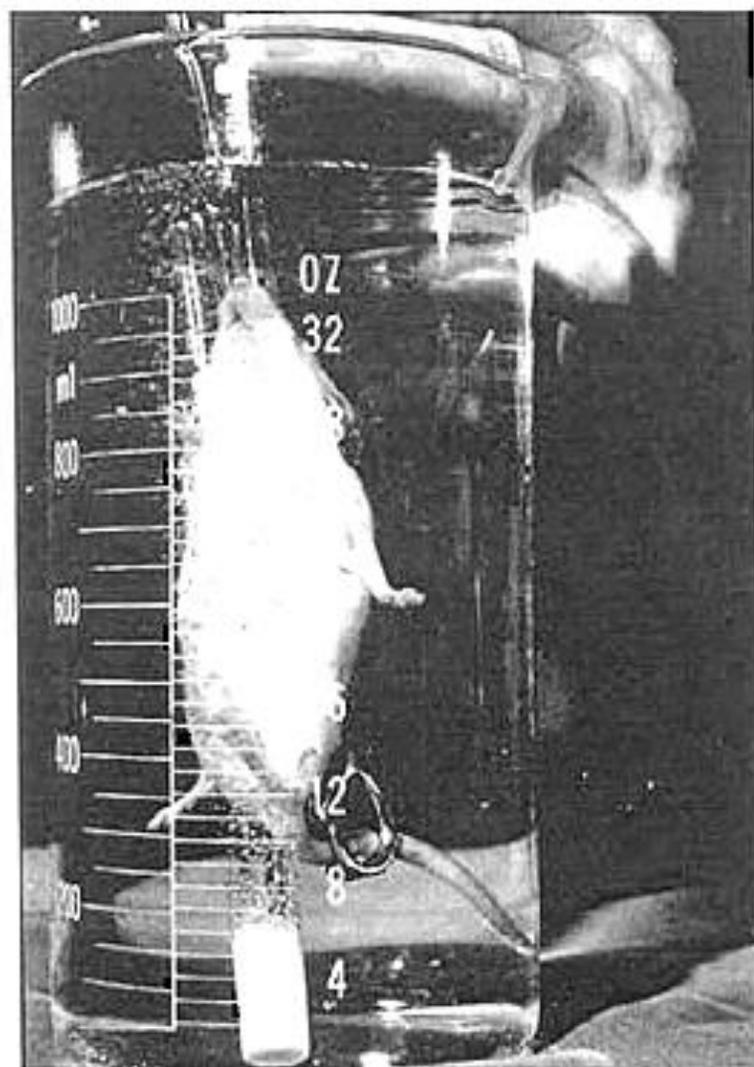
Fungizide



Antibiotika:



Perfluorierte Kohlenwasserstoffe können als Emulsion in Wasser Sauerstoff transportieren und als „künstliches Blut“ eingesetzt werden. Diese Flüssigkeiten können sogar geatmet werden.



Rezept für künstliches Blut:

Perfluortributylamin (11-13 mol)

Emulgator (2,3-2,7 g)

Hydroxyethylstärke (2,5-3,2 g)

NaCl (54 mg)

KCl (32 mg)

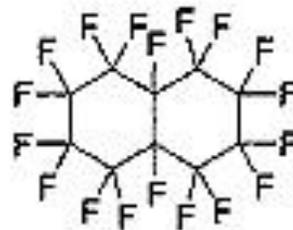
MgCl₂ (7 mg)

CaCl₂ (10 mg)

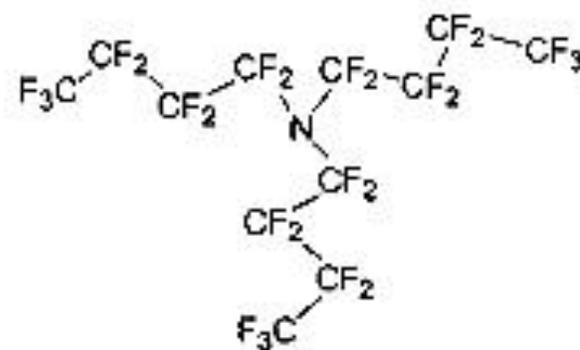
NaHPO₄ (9,6 mg)

in 100 ml Wasser

mit Na₂CO₃ auf pH 7,44 einstellen



Perfluorodecalin
C₁₀F₁₈



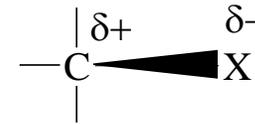
Perfluortributylamin
C₁₂F₂₇N

ELEKTRONEGATIVITÄT ist die Fähigkeit von Atomen, Bindungselektronen anzuziehen oder abzustößen (**INDUKTIVER EFFEKT, +I oder -I**).

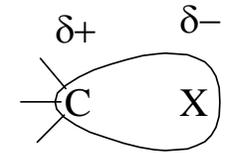
Eine kovalente Bindung zwischen zwei unterschiedlichen Atomen ist deshalb polarisiert und wird **POLARE KOVALENTE BINDUNG** genannt.

Je größer die Elektronegativität, desto stärker der induktive Effekt. Halogene haben große Elektronegativitäten und „ziehen“ Bindungselektronen besonders stark an. Die C-Hal-Bindung ist deshalb stark polarisiert und es entsteht ein **DIPOL** mit einer **PARTIELLEN POSITIVEN LADUNG** ($\delta+$) am C-Atom und einer **PARTIELLEN NEGATIVEN LADUNG** ($\delta-$) am Halogenatom

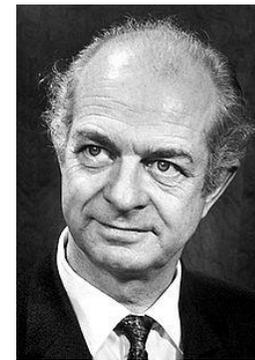
Hauptgruppen							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 2.2							He -
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne -
Na 0.5	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar -



unpolare σ -Bindung



polare σ -Bindung

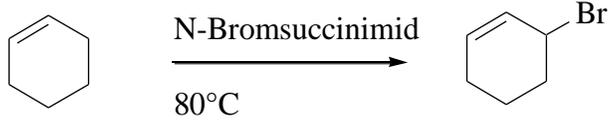
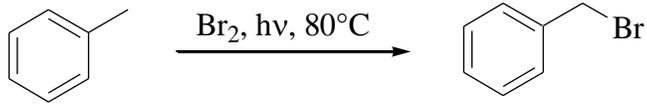
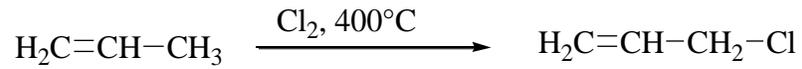
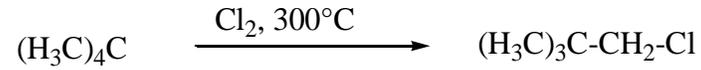
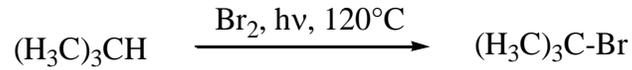


Linus Pauling (1901-1994)
Chemie-Nobelpreis 1954
Friedens-Nobelpreis 1962

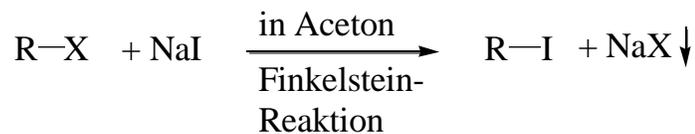
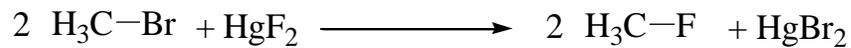
Tabelle: Elektronegativitäten nach Pauling

Darstellung

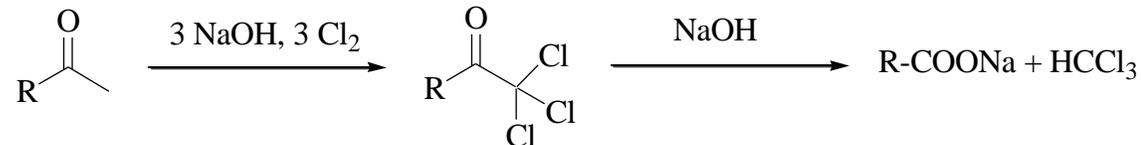
Radikalische Halogenierung von Alkanen



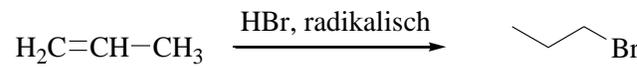
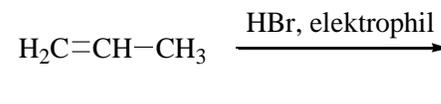
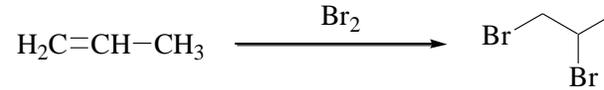
Durch Halogenaustausch



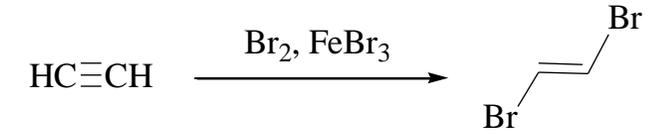
Haloformreaktion



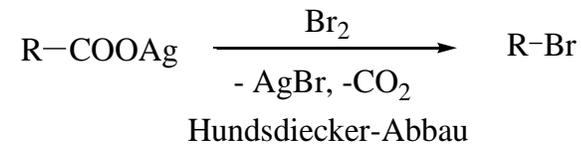
Addition an Alkene



Addition an Alkine

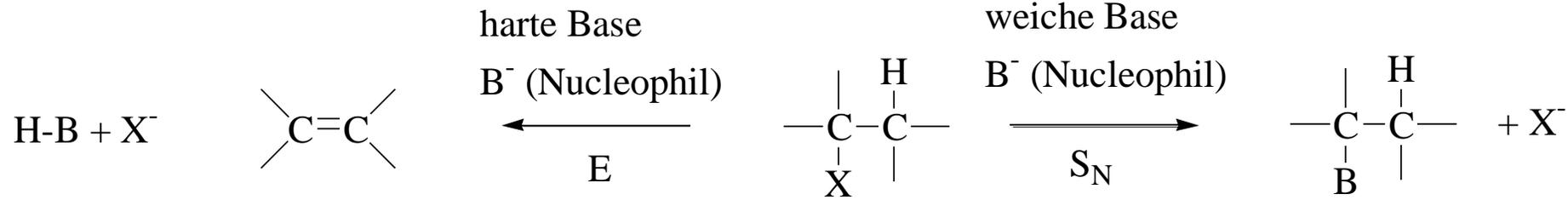


Aus Alkoholen

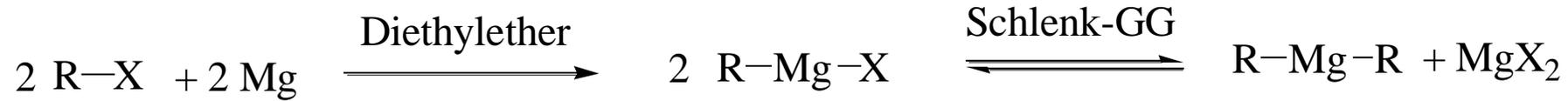


Reaktionen

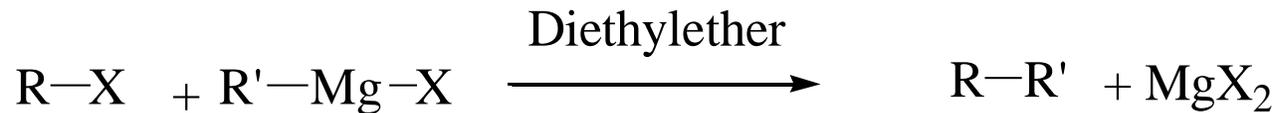
Nucleophile Substitution und Eliminierung (siehe unten)



Grignard-Reaktion



Grignard-Kupplung

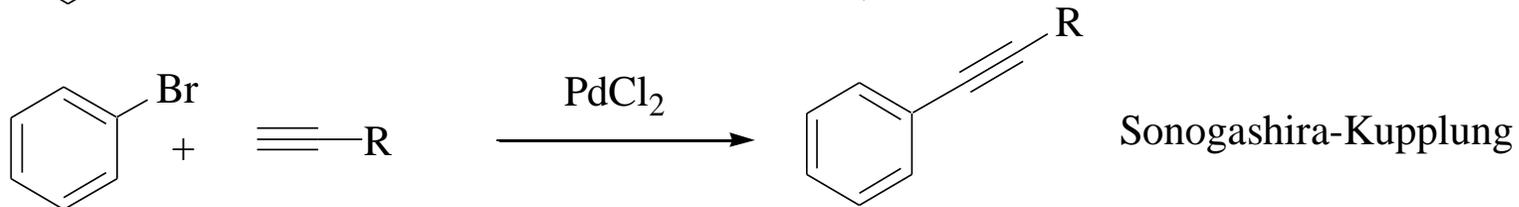
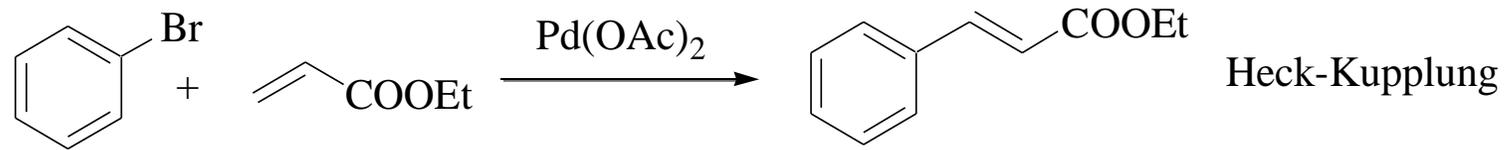
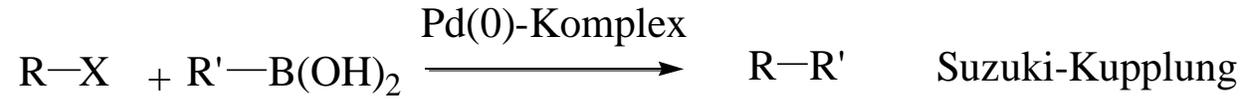


mit Ni(II)-Komplex als Katalysator: Kumada-Kupplung



Victor Grignard 1871-1935
Chemie-Nobelpreis 1912

Übergangsmetall-katalysierte Kupplungen



Nucleophile Substitution und Eliminierung

HSAB-PRINZIP (hard soft acid base).

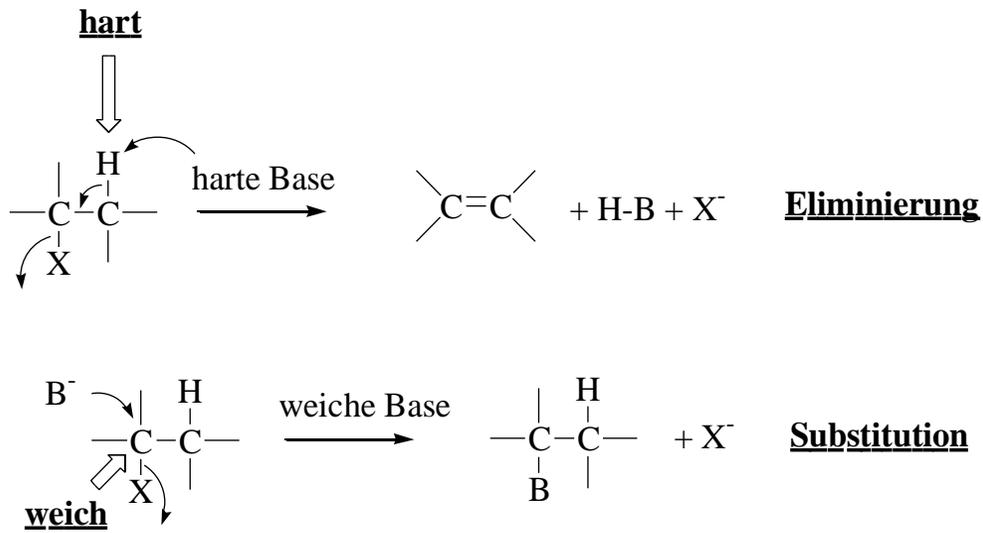
Basen (Nucleophile, Lewis-Basen) und Säuren (Elektrophile, Lewis-Säuren) können hart (klein, kompakt, schlecht polarisierbar) oder weich (voluminös, gut polarisierbar) sein. Weiche Basen sind gute **NUCLEOPHILE**.

Das HSAB-Prinzip besagt, dass bevorzugt harte Säuren mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen reagieren.

Merke: Nucleophile (HSAB-Prinzip) hat nichts mit pK_a -Werten zu tun!
Nucleophilie ist eine *kinetische* Größe
 pK_a -Wert ist eine *thermodynamische* Größe

Nucleophile (Lewis-Basen)		Elektrophile (Lewis-Säuren)
$H_2O, HO^-, ROH, RO^-, AcO^-, NH_3, RNH_2, N_2H_4, NO_3^-, F^-, Cl^-$	hart	$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, BF_3, B(OR)_3, AlCl_3, SO_3, RCO^+, CO_2$
$H^-, R^-, CN^-, RNC, CO, C_2H_4, Ph^-, R_2S, RSH, RS^-, R_3P, I^-$	weich	$Cu^+, Ag^+, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, R \text{ in } RX, BH_3, Br_2, I_2, ICN, CR_2, R^{\cdot}$
$ArNH_2, \text{Pyridin}, N_3^-, NO_2^-, Br^-$	Grenzfälle	$Fe^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, NO^+, R_3C^+, SO_2$

Tabelle. Harte und weiche Basen und Säuren



	Nucleophil		Reaktionsprodukt	
Sauerstoff	HO ⁻ H ₂ O RO ⁻ R-COO ⁻	Hydroxid Wasser Alkoholat (Alkoxid) Carboxylat	R-OH ROH R-O-R R-COOR	Alkohol Alkohol Ether Ester
Schwefel	HS ⁻ RS ⁻ NCS ⁻	Hydrosulfid Thiolat Thiocyanat	R-SH R-S-R R-SCN	Mercaptan (Thiol) Thioether Thiocyanat
Stickstoff	H ₂ N ⁻ NH ₃ N ₃ ⁻ NO ₂ ⁻	Amid Ammoniak Azid Nitrit	R-NH ₂ R-NH ₂ R-N ₃ R-NO ₂	Amin Amin Alkylazid Nitroalkan
Kohlenstoff	N≡C ⁻ HC≡C ⁻ R ⁻ ⁻ CH(COOEt) ₂ Ar-H (AlCl ₃)	Cyanid Acetylid Carbanion Malonatanion Aren	R-C≡N R-C≡CH R-R R-CH(COOEt) ₂ Ar-R	Nitril Alkin Alkan Alkylmalonat Alkylaren
Halogen	I ⁻	Iodid	R-I	Iodalkan
Phosphor	PR ₃	Phosphin	R-PR ₃ ⁺	Phosphoniumsalz

Tabelle: Nucleophile Substitution (S_N) von Halogenalkanen (R-X)

Mechanismus Substitution

GESCHWINDIGKEITSGESETZE

Bimolekular: $\text{H}_3\text{C-Br} + \text{NaI} \rightarrow \text{H}_3\text{C-I} + \text{NaBr}$ $v = k [\text{H}_3\text{CBr}] [\text{NaI}] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ **S_N2** Finkelstein-Rkt.

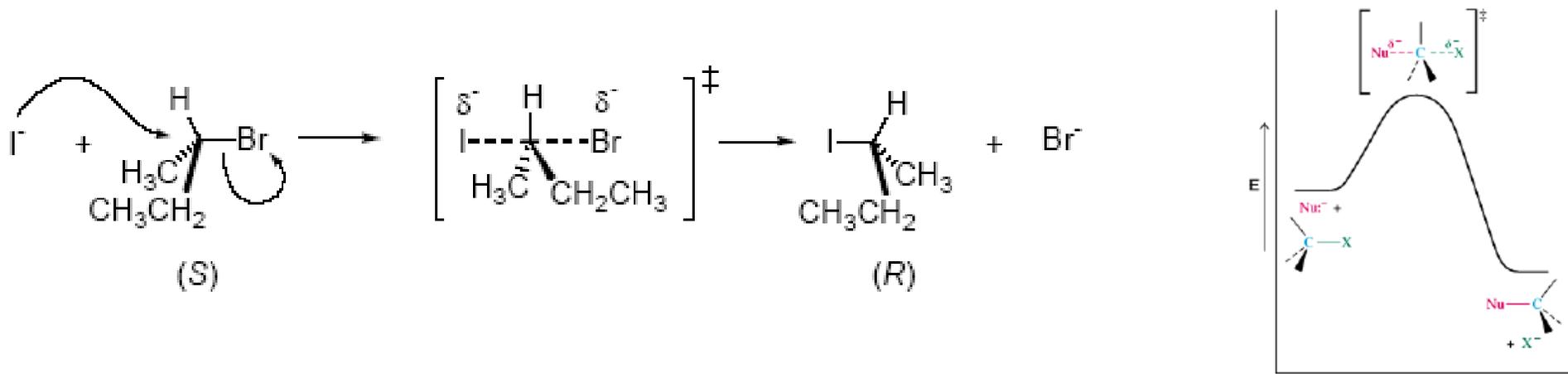
Monomolecular: $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-Br} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{H}_3\text{C})_3\text{C-OH} + \text{HBr}$ $v = k [(\text{H}_3\text{C})_3\text{CBr}] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ **S_N1**

S_N2-Reaktionen verlaufen stereospezifisch Reaktion von (*S*)-2-Brombutan mit Iodid ergibt praktisch ausschließlich (*R*)-2-Iodbutan. Das heißt, die S_N2-Reaktion verläuft unter Inversion der Konfiguration (=Waldensche Umkehr).

Ein Prozess, bei dem ein Stereoisomer spezifisch in ein Stereoisomer des Produktes transformiert wird, nennt man stereospezifisch.

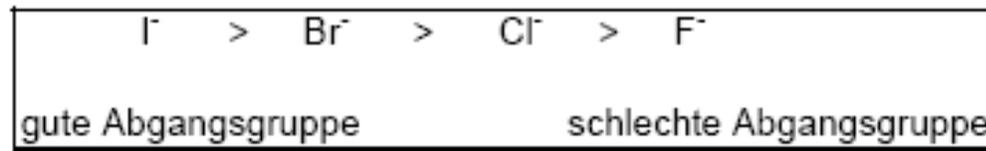
ÜBERGANGSZUSTAND ÜZ (≠) ist der Punkt höchster Energie im Reaktionsverlauf.

ÜZ ist keine **ZWISCHENSTUFE**

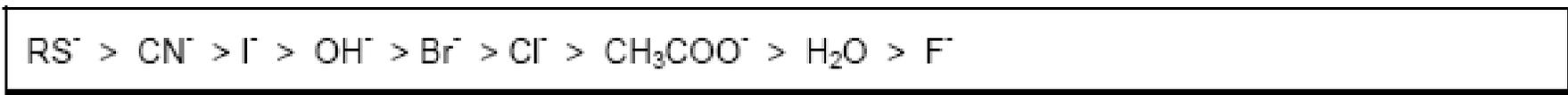


ABGANGSGRUPPE (NUCLEOFUG)

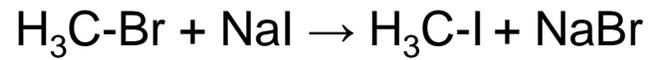
Die Abgangsgruppe muß das Elektronenpaar der C-X-Bindung mitnehmen. Man findet in der Tat, dass die Leichtigkeit des Austritts einer Gruppe X mit der Eigenschaft, eine negative Ladung zu stabilisieren, korreliert. Die Spaltung der C-X-Bindung erfolgt umso leichter, je stabiler das austretende Ion oder je stärker die korrespondierende Säure H-X ist.



NUCLEOPHILIE Die Geschwindigkeit einer SN2-Reaktion wird mit zunehmender Nucleophilie der eintretenden Gruppe erhöht. Für die nucleophile Kraft verschiedener Teilchen in einem protischen Lösungsmittel (z.B. Methanol) gilt etwa:

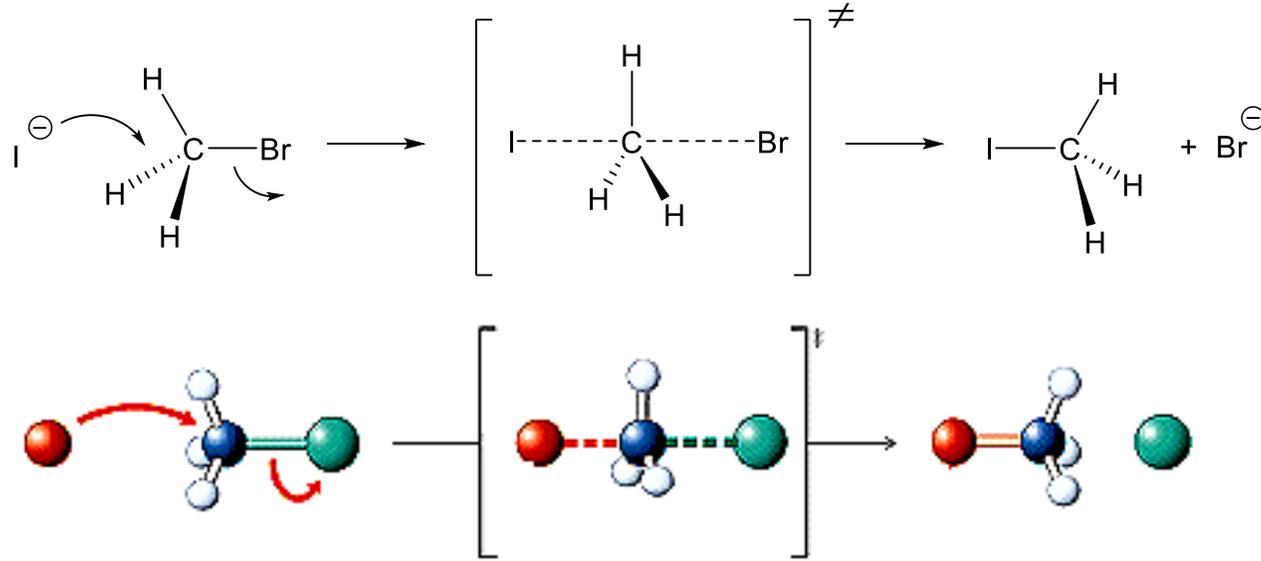


Finkelstein-Reaktion



$$v = k [\text{H}_3\text{CBr}] [\text{NaI}] \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

S_N2



Lösungsmittel:

Rel. Reaktionsgeschw.

Aceton

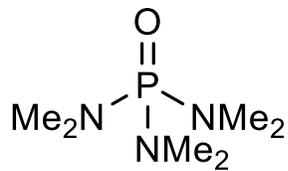
Acetonitril

DMF

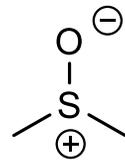
1

13

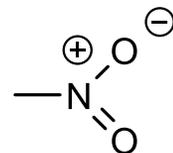
120.000



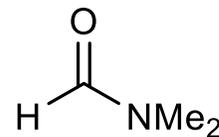
HMPT



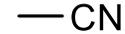
DMSO



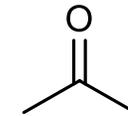
Nitromethan



DMF



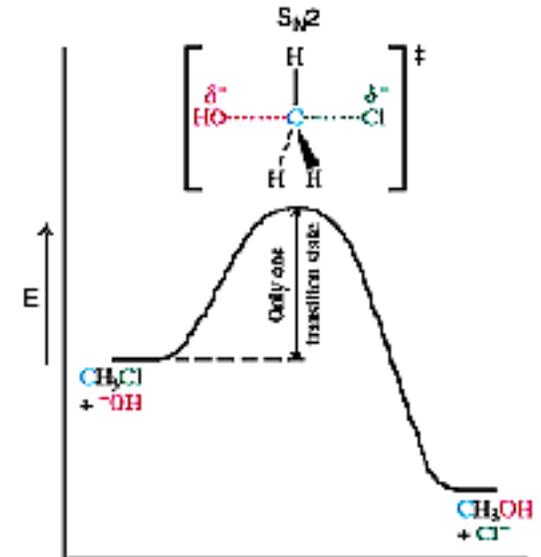
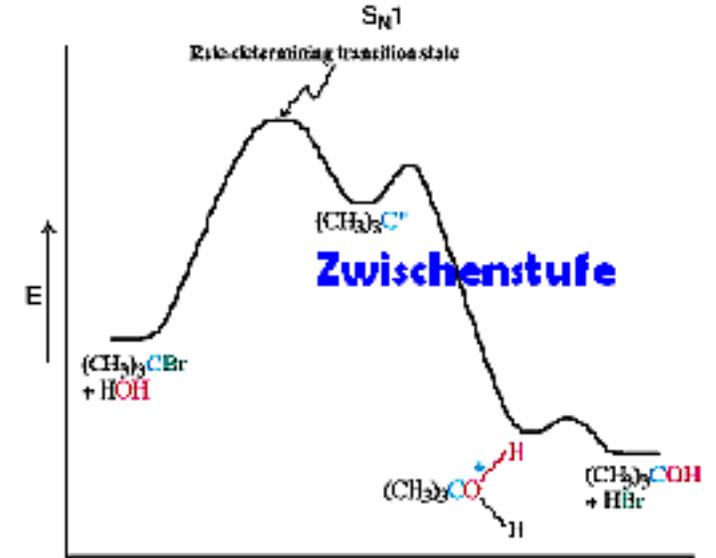
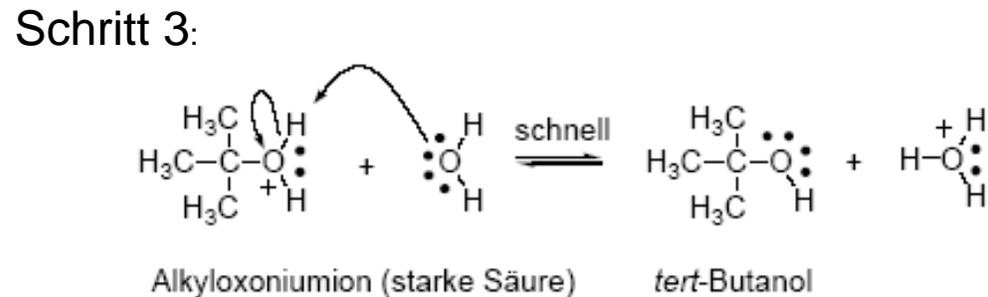
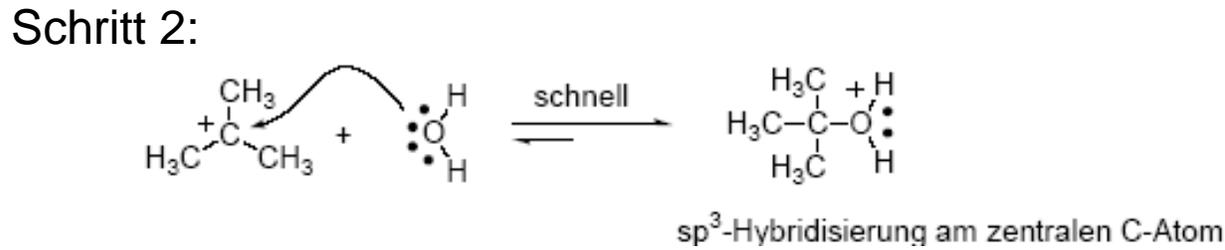
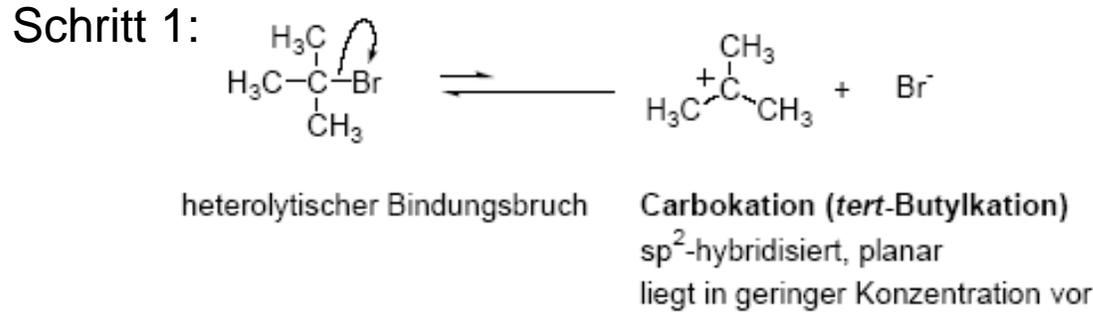
Acetonitril



Aceton

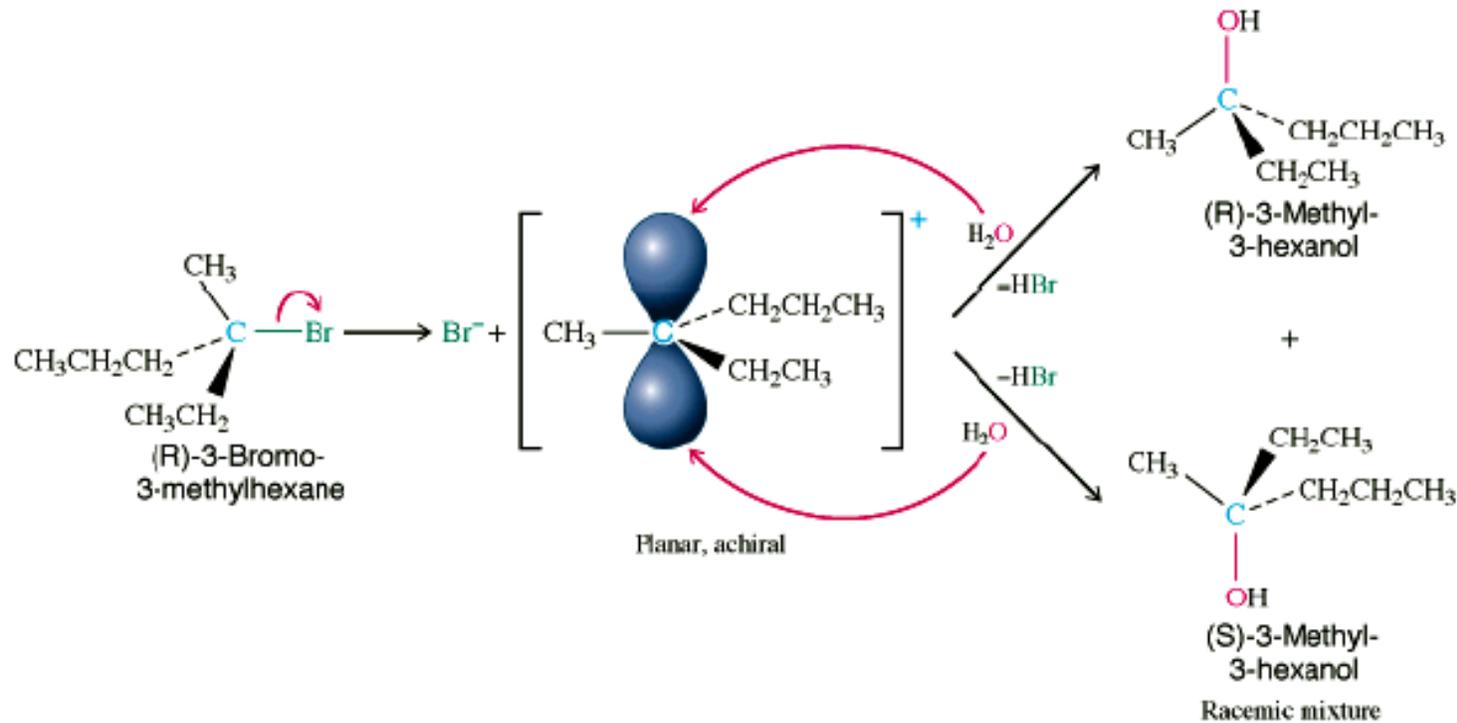
S_N1-Reaktionen verlaufen in drei Schritten über ein Carbeniumion als **ZWISCHENSTUFE** und sind nicht stereospezifisch.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Bildung des Carbeniumions.



Befunde

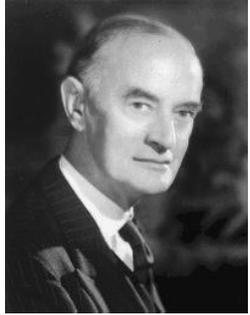
- Um die Abstoßung zu minimieren (Bindungswinkel 120° und nicht 109°), nimmt das Carbokation eine planare sp^2 -Hybridisierung ein.
- Das Carbokation ist **achiral**.
- Beginnt man mit einem optisch aktiven Halogenalkan, geht die stereochemische Information verloren und man erhält racemische S_N1 Produkte. Dies kann auch als starker Hinweis auf den Mechanismus dienen.



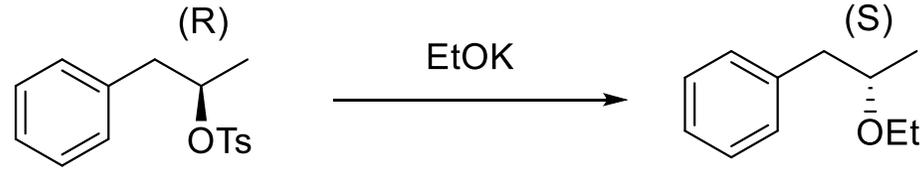
Finkelstein-Reaktion / Vergleich S_N1/S_N2

R-Br	Aceton	H ₂ O
H ₃ C-Br	145	0
H ₃ C-CH ₂ -Br	1	1
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array} $	0,008	12
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	0	10 ⁸

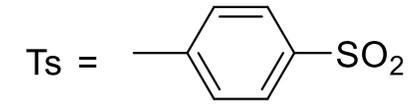
Belege für Mechanismus S_N1 / S_N2



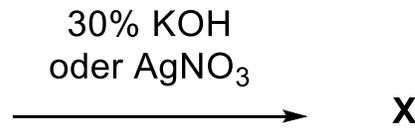
Christopher K. Ingold
1883-1970



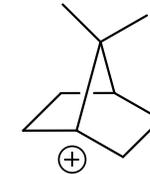
Waldensche
Umkehr
 S_N2



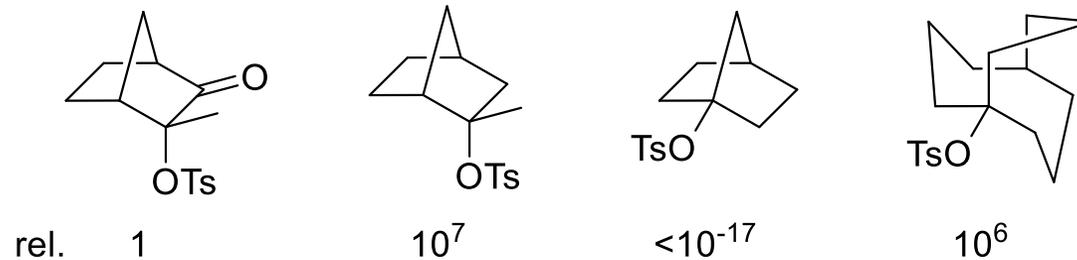
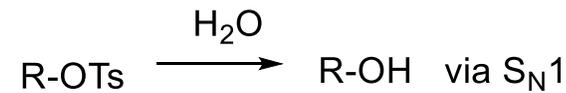
1-Chlor-apo-camphan



S_N2 (Rückseitenangriff) nicht möglich
 S_N1 (Carbeniumion) nicht möglich

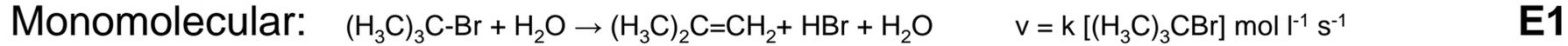
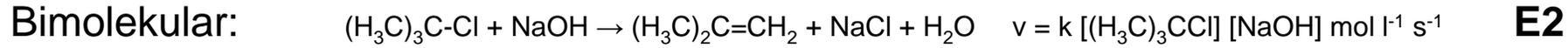


Paul Walden
1863-1957

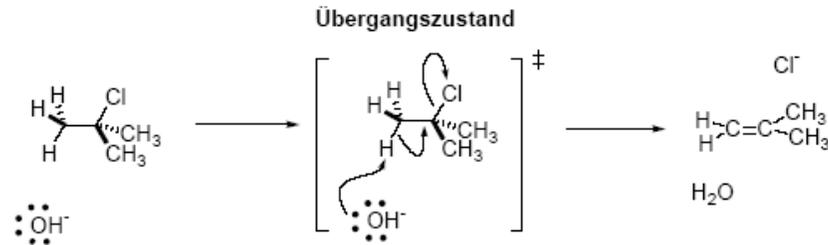


Mechanismus Eliminierung

GESCHWINDIGKEITSGESETZE



E2-Eliminierung verläuft "synchron" wie S_N2-Reaktion



E1-Eliminierung verläuft über Carbeniumion wie S_N1-Reaktion

