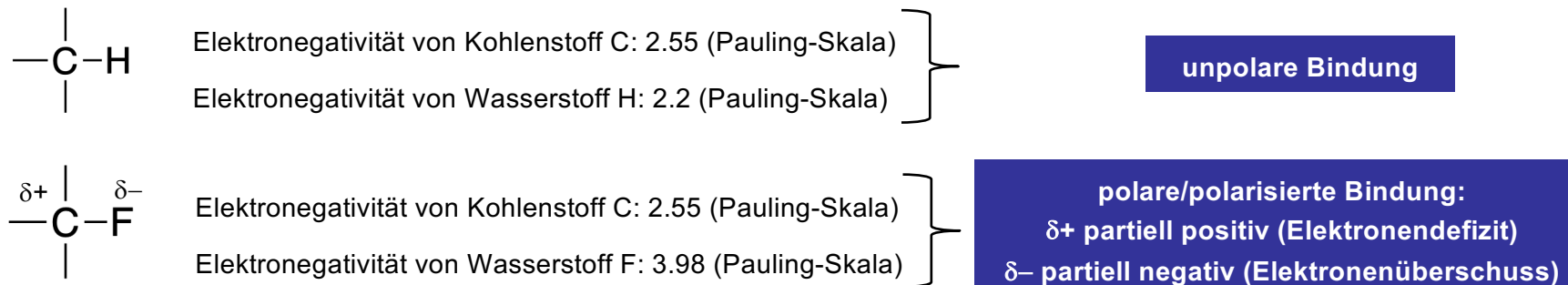


# Substituenteneffekte

- Zumeist **kovalente Atombindung** in organischen Molekülen.
- Charakter der Bindung wird durch Elektronegativitäten der Bindungspartner bestimmt.



→ durch Wahl der Substituenten lässt sich die Reaktivität steuern.

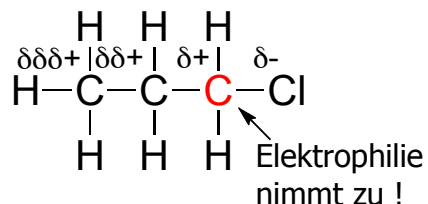
# Der induktive Effekt

Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen polarisierenden Substituenten und dem Elektronensystem des substituierten Moleküls.

→ **Polarisationseffekte** die via  **$\sigma$ -Bindungen** übertragen werden, kurzreichweitig

## **-I-Effekt:**

elektronenziehende Wirkung durch Substituent, d.h. Rest des Moleküls wird positiviert.



Elektronegativität Kohlenstoff 2.55, Elektronegativität Chlor 3.16

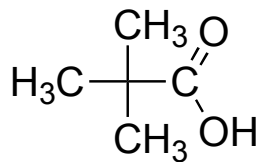
## **+I-Effekt:**

elektronengebende Wirkung durch Substituten, d.h. Elektronendichte in Rest der Moleküls wird erhöht, wird negativiert.

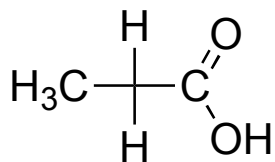
z.B. *tert*-Butyl-Rest



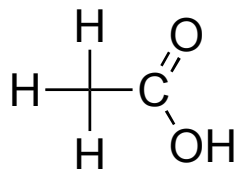
# Der induktive Effekt und die Säurestärke



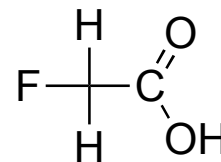
Pivalinsäure  
(2,2-Dimethylpropansäure)  
 $\text{pK}_a = 5.02$



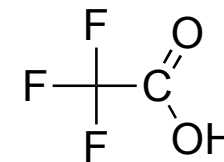
Propansäure  
 $\text{pK}_a = 4.88$



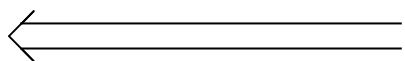
Essigsäure  
 $\text{pK}_a = 4.76$



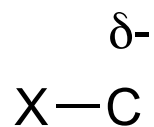
Fluoressigsäure  
 $\text{pK}_a = 2.66$



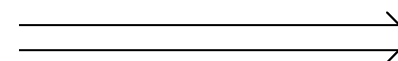
Trifluoressigsäure  
 $\text{pK}_a = 0.23$



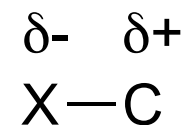
**+I-Effekt nimmt zu**



**Säurestärke nimmt ab!** Die durch Deprotonierung entstehende negative Ladung kann **NICHT** stabilisiert werden.



**-I-Effekt nimmt zu**



**Säurestärke nimmt zu!** Die durch Deprotonierung entstehende negative Ladung kann **BESSER** stabilisiert werden.

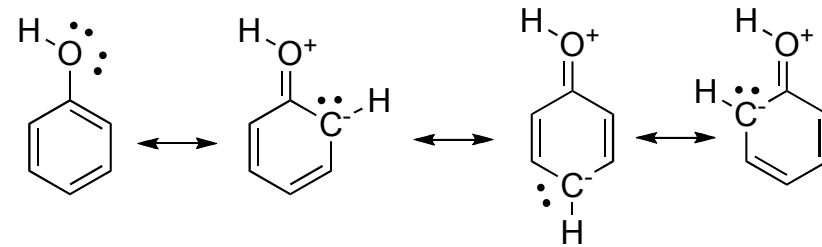
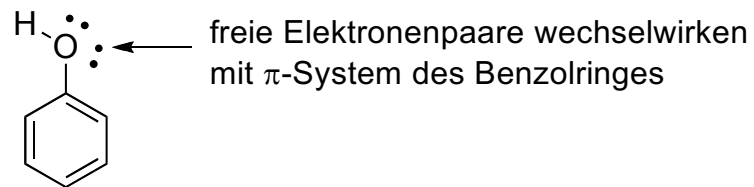
# Der mesomere Effekt

## Mesomerer Effekt (M-Effekt)

= Fähigkeit eines Substituenten die Elektronendichte in einem p-System zu verändern, kann über mehrere Bindungen wirken.

### FALL A:

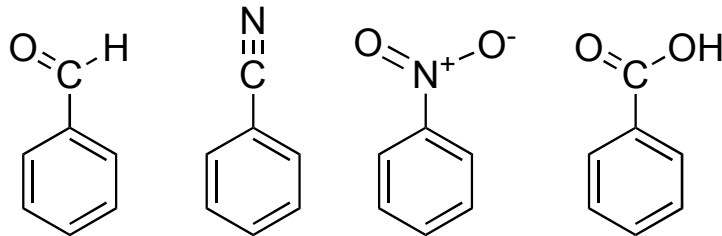
**+M-Effekt** = Erhöhung der Elektronendichte im p-System, Elektronendonorende Substituenten z.B. -Cl, -OH, -NH<sub>2</sub>, -SH



Mesomere Grenzstrukturen verdeutlichen +M-Effekt.

### FALL B:

**-M-Effekt** = Erniedrigung der Elektronendichte im  $\pi$ -System, Elektronenziehende Substituenten z.B. -CHO, -CN, -NO<sub>2</sub>, -COOH

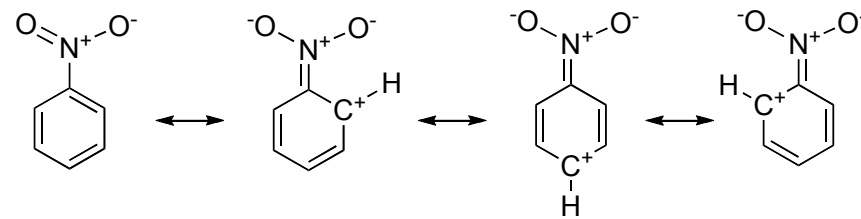


Benzaldehyd

Benzonitril

Nitrobenzol

Benzoessäure



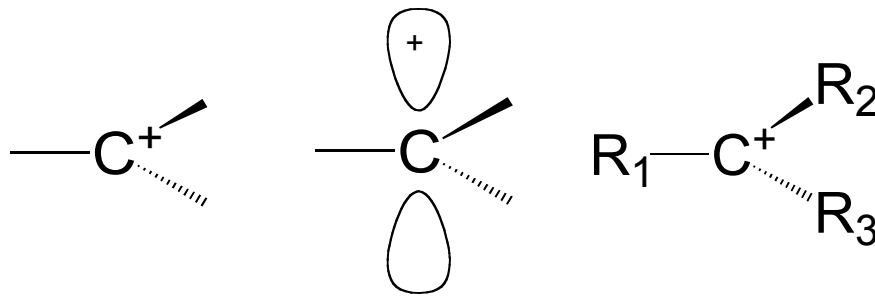
Mesomere Grenzstrukturen verdeutlichen -M-Effekt.

# Reaktive Zwischenstufen 1

Während Reaktionen treten oft **reaktive Zwischenstufen**, wie **Carbokationen** oder **Carbanionen**, auf.

## Carbokationen

Carbeniumionen haben am Kohlenstoff eine positive Ladung. Die Kohlenstoff-Kationen sind  $sp^2$ -hybridisiert = planar mit einem unbesetzten 2p-Orbital. Zwischen den 3 in der Ebene liegenden Bindungen liegt ein Winkel von  $120^\circ$  vor.



$R_1=R_2=R_3=CH_3 \rightarrow$  tertiäres Carbokation **stabiler als**

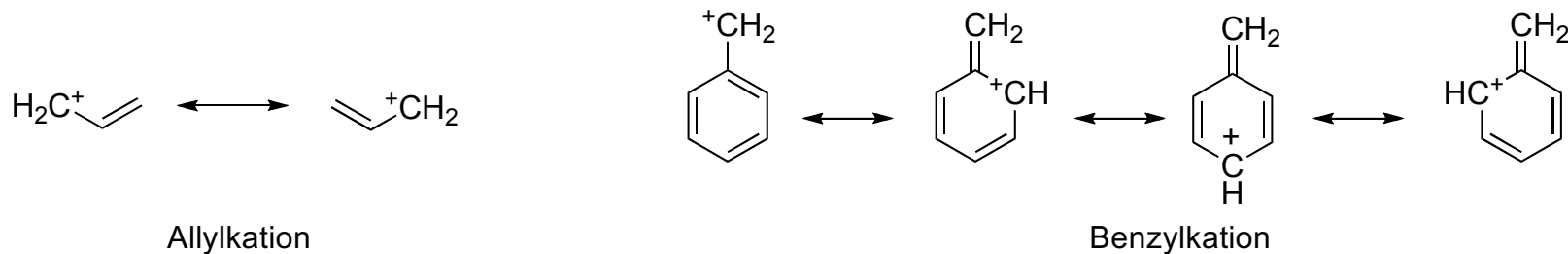
$R_1=H, R_2=R_3=CH_3 \rightarrow$  sekundäres Carbokation **stabiler als**

$R_1=R_2=H, R_3=CH_3 \rightarrow$  primäres Carbokation **stabiler als**

$R_1=R_2=R_3=H \rightarrow$  Methyl-Carbokation

**$\rightarrow$  ergibt sich aus +I-Effekt der Alkyl-Gruppe !!**

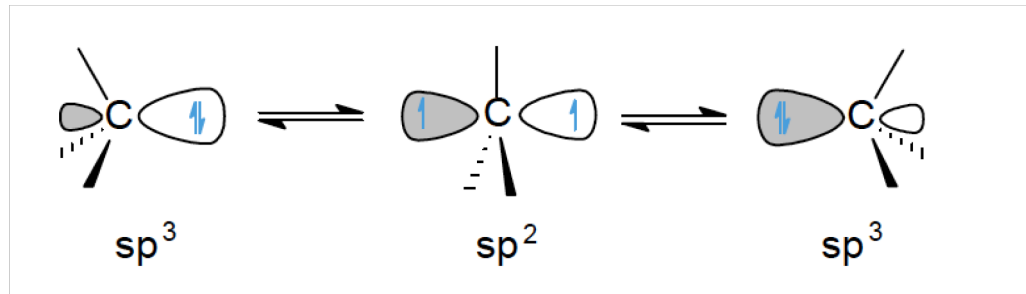
Daneben gibt es **mesomeriestabilisierte Carbokationen**:



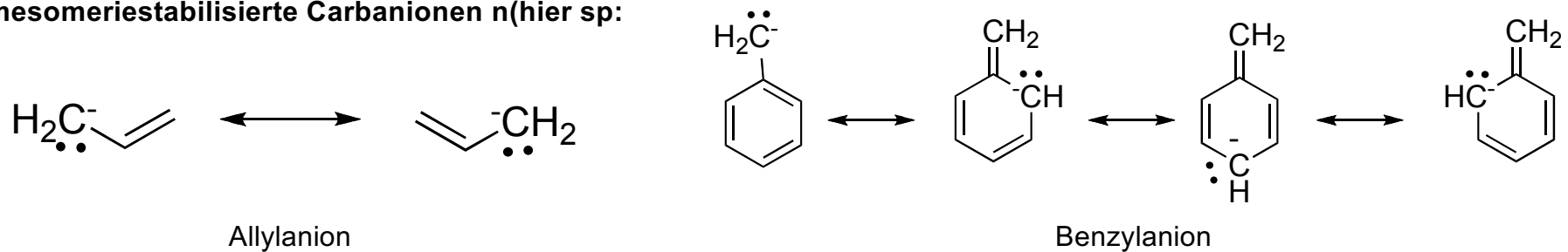
# Reaktive Zwischenstufen 2

## Carbanionen

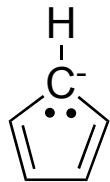
Carbanionen haben am Kohlenstoff eine negative Ladung.  $-I$  Effekt wirkt stabilisierend,  $+I$  destabilisierend.



mesomeriestabilisierte Carbanionen n(hier sp<sup>2</sup>):

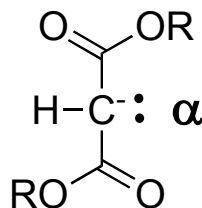


CH-acide Verbindungen: geben leicht ein  $H^+$  ab.



Cyclopentadienylanion

→ Cyclisch, 6  $\pi$ -e<sup>-</sup> = AROMAT



1,3-Dicarbonsäureester, durch  $-I$ -Effekt wird sogenannte  $\alpha$ -Position acidifiziert.

# Reaktionstypen

## **ADDITIONS-REAKTIONEN:**

Bei Additionsreaktionen werden Moleküle oder Molekülfragmente an eine Mehrfachbindung angelagert. Man unterscheidet **elektrophile** und **nucleophile** Additionsreaktionen an Mehrfachbindungen.

## **ELIMINIERUNGS-REAKTIONEN:**

Die Eliminierungsreaktionen kann als Umkehrung der Additions-Reaktion aufgefaßt werden. Es werden entweder Gruppen oder Atome von benachbarten C-Atomen unter Ausbildung von Mehrfachbindungen entfernt.

## **SUBSTITUTIONS-REAKTIONEN:**

Unter einer Substitution versteht man den Ersatz eines Atoms oder einer Atomgruppe in einem Molekül durch ein anderes Atom bzw. Atomgruppe. Man unterscheidet **nucleophile** und **elektrophile** Substitutions-Reaktionen.

→ Nucleophile Substitution:  $S_N1$  (zweistufig) und  $S_N2$  Reaktion (einstufig)

→ Elektrophile aromatische Substitution

## **UMLAGERUNGS-REAKTIONEN:**

Umlagerungen sind Isomerisierungsreaktionen, bei denen oft das Grundgerüst eines Moleküls geändert wird. Häufig sind **Carbokationen** bei diesem Reaktionstyp involviert.