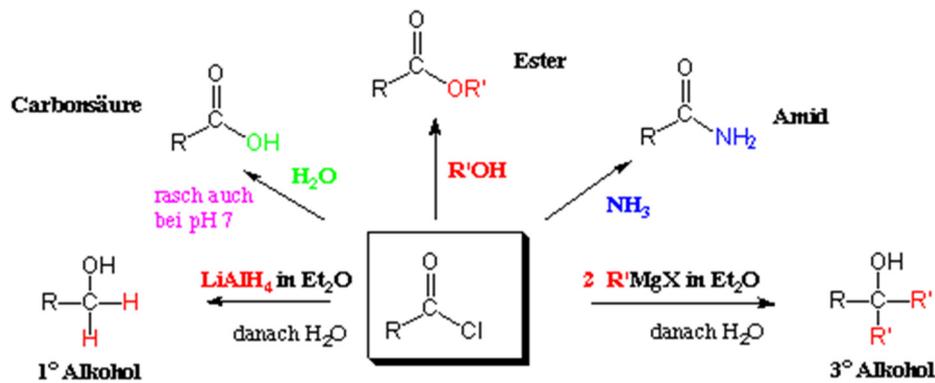


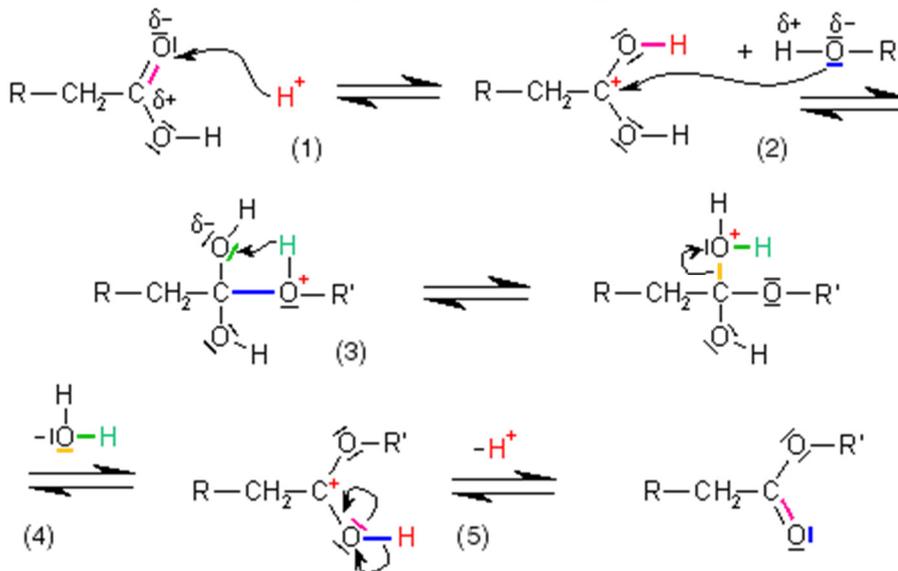
Organische Chemie, Reaktionsmechanismen

Das Lernziel dieser Unterrichtseinheit beinhaltet folgende Punkte:

Wie können funktionelle Gruppen ineinander überführt werden, wie reagieren die verschiedenen funktionellen Gruppen miteinander

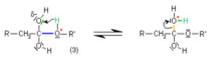


Mechanismus der säurekatalysierten Esterbildung:



Many thanks for the download. More
documents and much more on
www.rainer.ch

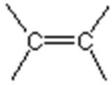
kind regards, Dr. R. Steiger



11.1 Grundlagen, zum Teil ohne weitere Theorie (Fakts)

11.1.1 Grundlagen: funktionelle Gruppen

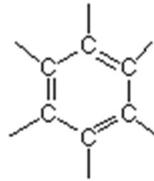
Funktionelle Gruppen mit C-C Mehrfachbindungen



Alken



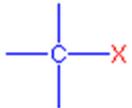
Alkin



Aren = Aromat

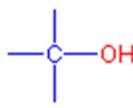


Eine Einfachbindung zwischen C und einem elektronegativen Atom

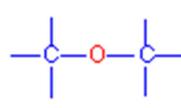


X = F, Cl, Br, I

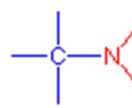
Halogenalkan



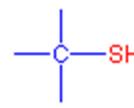
Alkohol



Ether

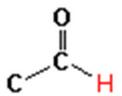


Amin

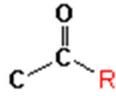


Thiol

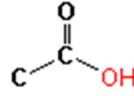
Funktionelle Gruppen mit einer C=O Doppelbindung (Carbonyl Gruppe)



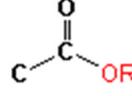
Aldehyd



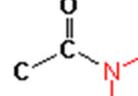
Keton



Carbonsäure

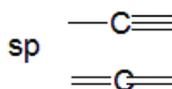
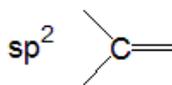
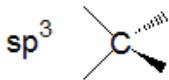


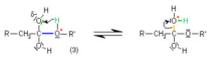
Ester



Amid

11.1.2 Hybridisierung





11.2 Oxidation - Reduktion - Oxidationszahl

Um das nachfolgende Kapitel, funktionelle Gruppen und deren Reaktionen, einführen zu können, müssen zwei wichtige Begriffe eingeführt werden: Oxidation respektive Reduktion.

Eine frühere Definition von Oxidation lautete:

Dieser Begriff muss erweitert werden:



Wichtig für das Verständnis der Oxidation resp. Reduktion ist, dass nicht das ganze Molekül, sondern nur eines seiner Atome betrachtet wird. Wird z.B. ein bestimmtes C-Atom eines Moleküls oxidiert, so gibt nur dieses C-Atom seine Elektronen ab

Abgeben kann verschiedene Dinge bedeuten:

1. Die Elektronen verschwinden vollständig aus dem Molekül (und werden von einem anderen Molekül übernommen)
2. Ein anderes Atom innerhalb des gleichen Moleküls nimmt die Elektronen auf.
3. Einfügen/Ersetzen eines Atoms durch ein elektronegativeres Atoms

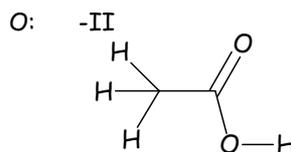
Um zu beurteilen, ob eine Oxidation oder Reduktion eingetreten ist, muss die **Oxidationszahl** bestimmt werden.

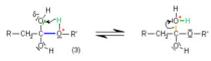
Regeln zur Zuordnung von Oxidationszahlen

1. Atome in Elementarsubstanzen haben die Oxidationszahl Null.
2. Einatomige Metallionen haben positive Oxidationszahlen.
3. Die Oxidationszahl eines einatomigen Ions in einer aus Ionen aufgebauten Substanz ist gleich seiner elektrischen Ladung.
4. Die Summe der Oxidationszahlen in einer Verbindung ist Null.
5. Die Oxidationszahl des Fluor ist -I.
6. Die Oxidationszahl des Wasserstoffs ist fast immer +I.
7. Die Oxidationszahl des Sauerstoffs ist fast immer -II.

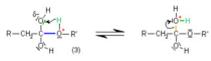
Beispiele:

H ₂ O	H: +I	O: -II
H ₂ O ₂	H: +I	O: -I
NH ₃	N: -III	H: +I
HNO ₃	H: +I	N: +V
PbO	Pb: +II	O: -II
PbO ₂	Pb: +IV	O: -II
Pb ₂ O ₃	Pb: +III	O: -II

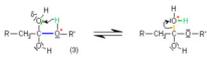




11.3 Umwandlung der funktionellen Gruppen

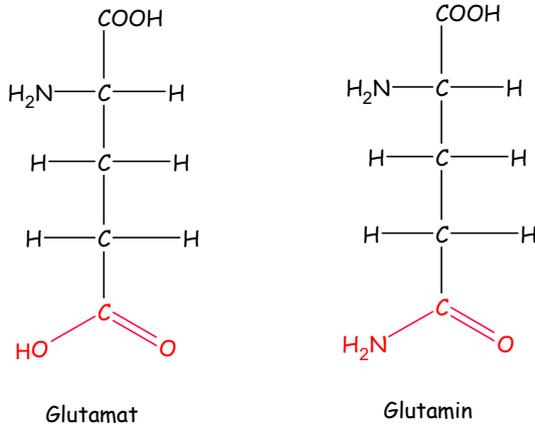


11.4 Reaktionen der funktionellen Gruppen untereinander



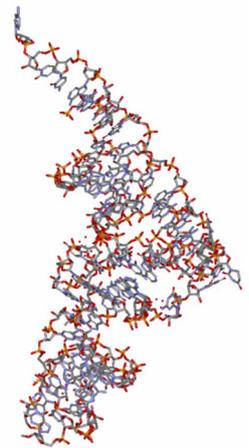
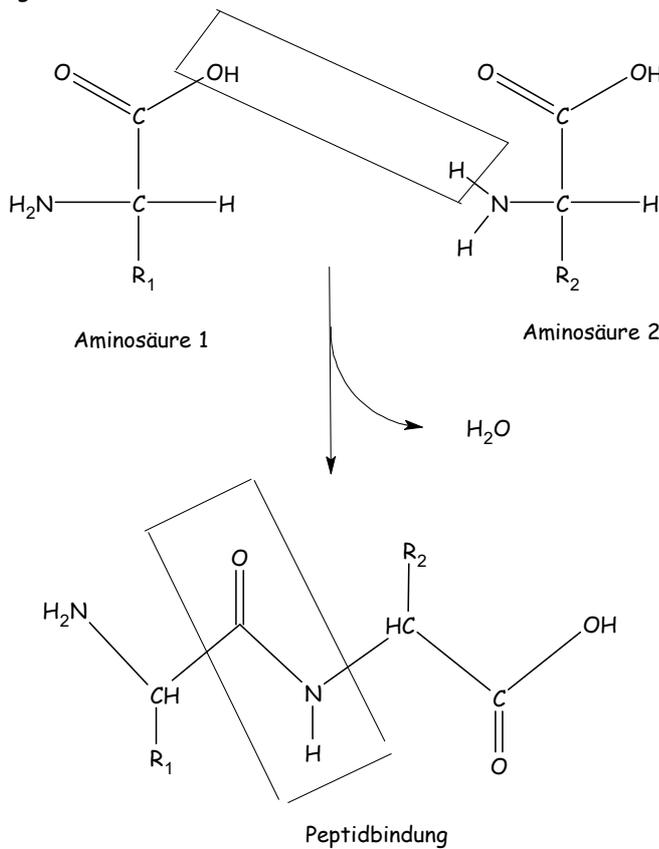
Die Amid-Gruppe (CO-NH)

Amide entstehen, wenn ein Stickstoffatom an einer ganz bestimmten Stelle in ein Molekül eingefügt wird, nämlich anstelle der OH-Gruppe in eine Carboxyl-Gruppe (-COOH).

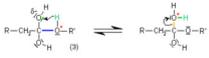


Die Amid-Gruppe ist also so etwas wie eine Sonderform der Amino-Gruppe.

Peptidbindung. Äusserst wichtig ist die funktionelle Gruppe des Amids in seiner Bindung, der Säureamidbindung, da sie entscheidend für die Bildung von Peptiden und Proteinen aus Aminosäuren ist. Sie heisst dort Peptidbindung.

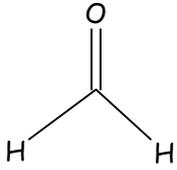


Es gäbe noch eine sehr grosse Zahl weiterer Kombinationsmöglichkeiten der funktionellen Gruppen miteinander. Darauf wird aber an dieser Stelle nicht eingegangen.

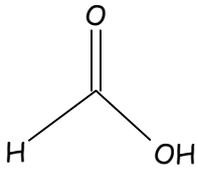


Übung: Synthetisiere auf dem Papier folgende Moleküle, das Ausgangsprodukt sei jedes Mal ein Alkohol.

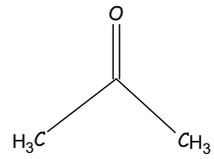
a)



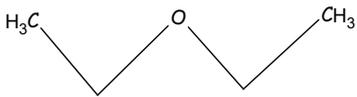
b)



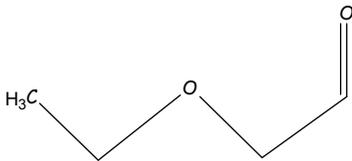
c)

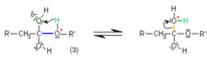


d)



e)



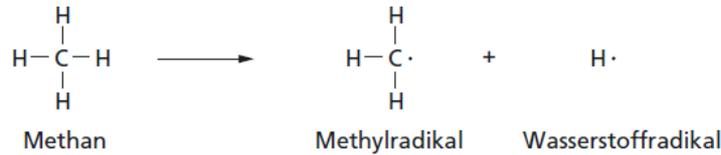


11.5 Reaktionen in der organischen Chemie

Organische Reaktionen verlaufen immer über eine Bindungsspaltung im Substrat (Stoff, der durch die Reaktion verändert wird) und eine Bindungsneubildung mit dem Reagenz (Stoff, der die Reaktion verursacht). Die Bindungsspaltung kann homolytisch oder heterolytisch erfolgen

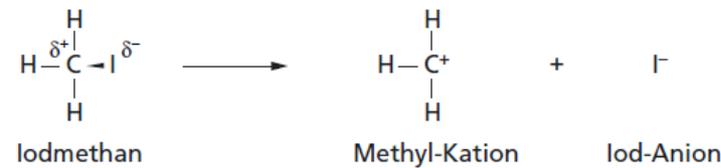
Homolytische Bindungsspaltung

Die Bindung zwischen zwei Atomen wird so gespalten, dass jedes Atom ein Elektron aus der Bindung erhält. Es entstehen Radikale.

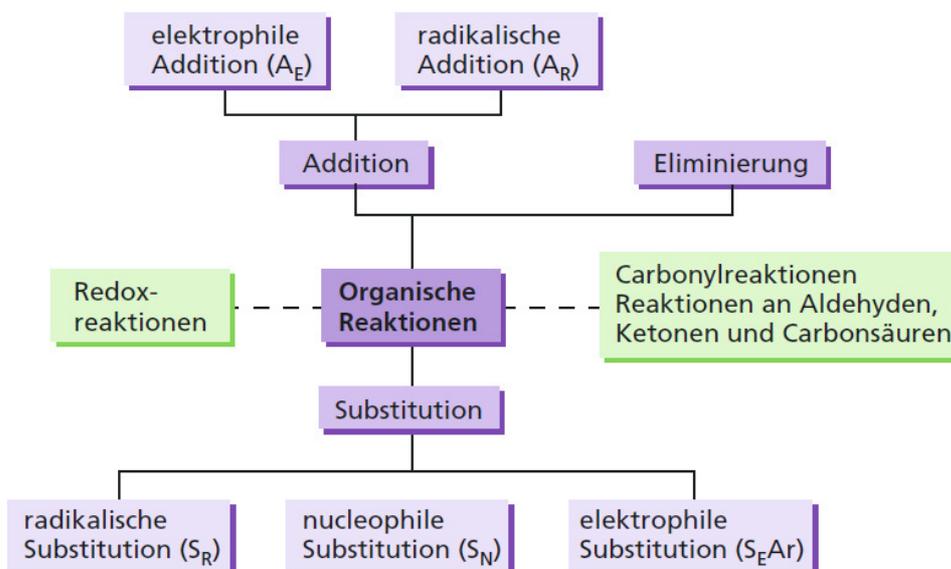


Heterolytische Bindungsspaltung

Die Bindung zwischen zwei Atomen wird so gespalten, dass das elektronegravere Atom das gesamte Elektronenpaar mitnimmt. Dabei entstehen Ionen, von denen das Anion Abgangsgruppe genannt wird.

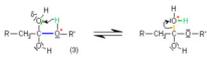


11.5.1 Reaktionstypen der organischen Chemie ¹



Es gäbe noch eine sehr grosse Zahl weiterer Kombinationsmöglichkeiten der funktionellen Gruppen miteinander. Darauf wird aber an dieser Stelle nicht eingegangen

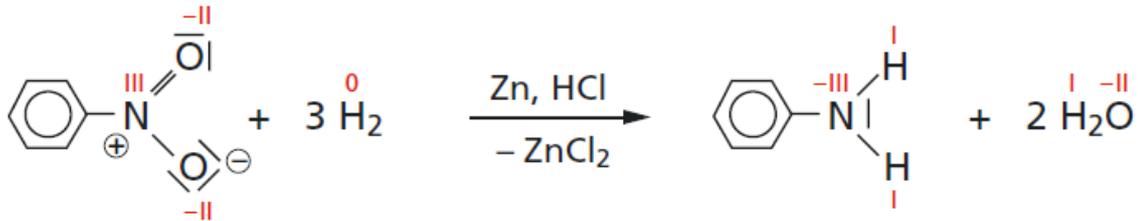
¹ Aus DUDEN, Chemie, Lehrbuch S II, p. 303 und mehr



11.5.2 Redoxreaktionen

Als Redoxreaktionen bezeichnet der organische Chemiker Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen und insbesondere oxidative und reduktive Veränderungen von funktionellen Gruppen. Typische Beispiele sind die Oxidation eines Alkohols zur Carbonsäure oder die Reduktion der Nitro-Gruppe zur Amino-Gruppe als Möglichkeit zur Synthese von Aminen.

Reduktion von Nitrobenzen zu Anilin



11.5.3 Substitution

Bei Substitutionsreaktionen werden Atome oder Atomgruppen in einem Molekül ausgetauscht. Nach der Art des Reagens unterteilt man in radikalische, nucleophile oder elektrophile Substitutionen. Im Unterschied zur Addition oder Eliminierung bleibt bei Substitutionen der Hybridisierungszustand der Kohlenstoffatome im Molekül erhalten.

Radikalische Substitution

Bruttoreaktion der Chlorierung von Methan:

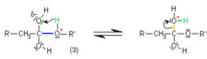


Die radikalischen Substitutionen bestehen aus mehreren Einzelschritten. Obwohl die Reaktion zwischen Chlor und Methan exotherm ist, würde man beim Mischen der beiden Gase keine Reaktion beobachten. Der Grund ist die sehr hohe Aktivierungsenergie, die in Form von Wärme oder Lichtenergie aufgebracht werden muss.

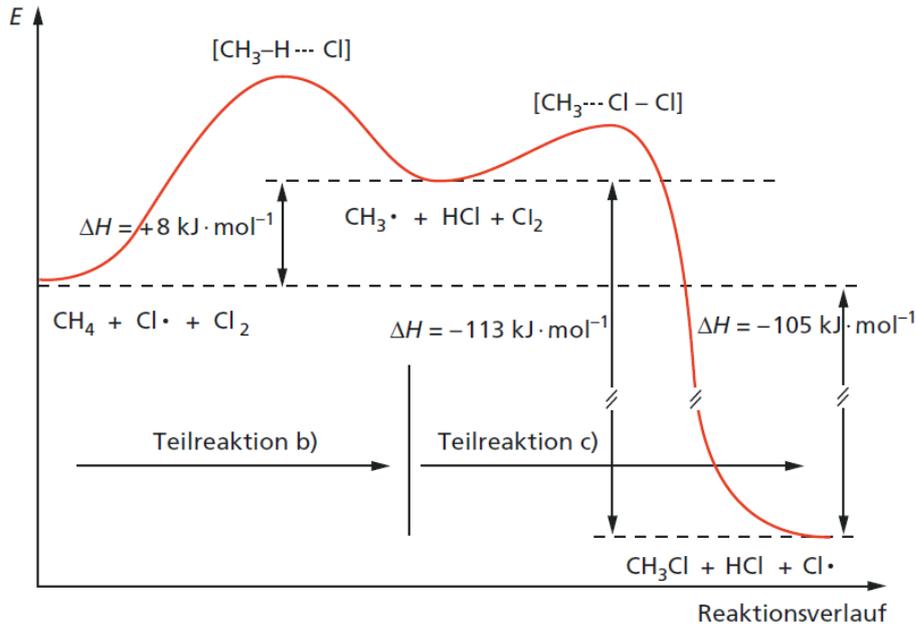
Deshalb ist den radikalischen Substitutionen eine **Startreaktion** a) vorgelagert, in der Radikale erzeugt werden. Die eigentliche Reaktion besteht aus einer zweiteiligen **Kettenfortpflanzungsreaktion** b) und c). In der ersten Reaktion b) reagiert das Chlorradikal mit dem Methanmolekül zu einem Methylradikal und Chlorwasserstoff.

Im zweiten Teilschritt c) reagiert das gebildete Methylradikal mit einem Chlormolekül zum Chlormethan und einem Chlorradikal, das für die erste Reaktion benötigt wird. Theoretisch reicht also ein Startradikal, um die Reaktion immer wieder ablaufen zu lassen. Deshalb nennt man diesen Schritt auch Kettenfortpflanzungsreaktion.

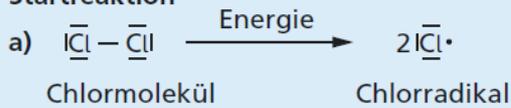
Durch die **Kettenabbruchreaktionen** muss die Startreaktion ständig wiederholt werden. Abbruchreaktionen sind immer Kombinationen von Radikalen. Die Reaktion d) ist eine Rekombination der Chlorradikale. Reaktion e) führt zwar zum gewünschten Produkt, unterbricht aber die Kette. Ungünstig ist Reaktion f), bei der mit Ethan ein unerwünschtes Nebenprodukt entsteht.



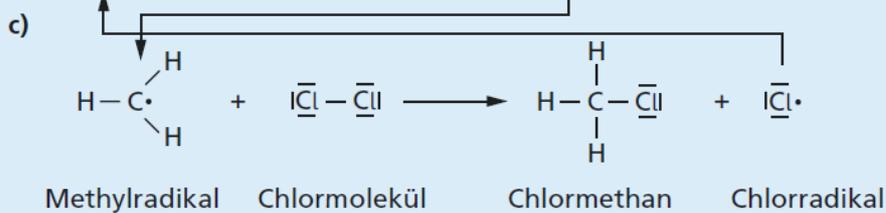
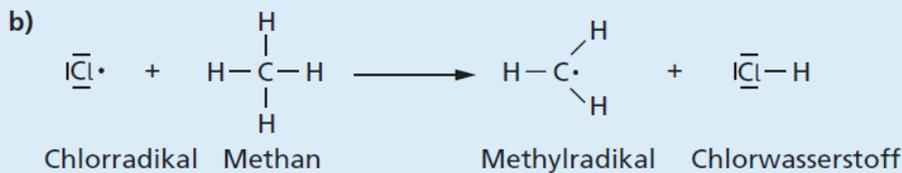
Energiediagramm der Chlorierung von Methan


 Mechanismus der radikalischen Substitution S_R

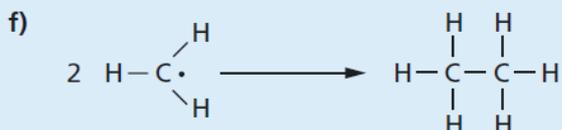
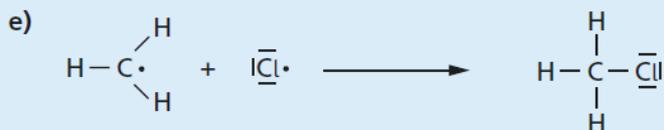
Startreaktion

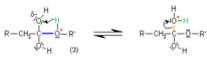


Kettenfortpflanzungsreaktionen



Kettenabbruchreaktionen





Nucleophile Substitutionen

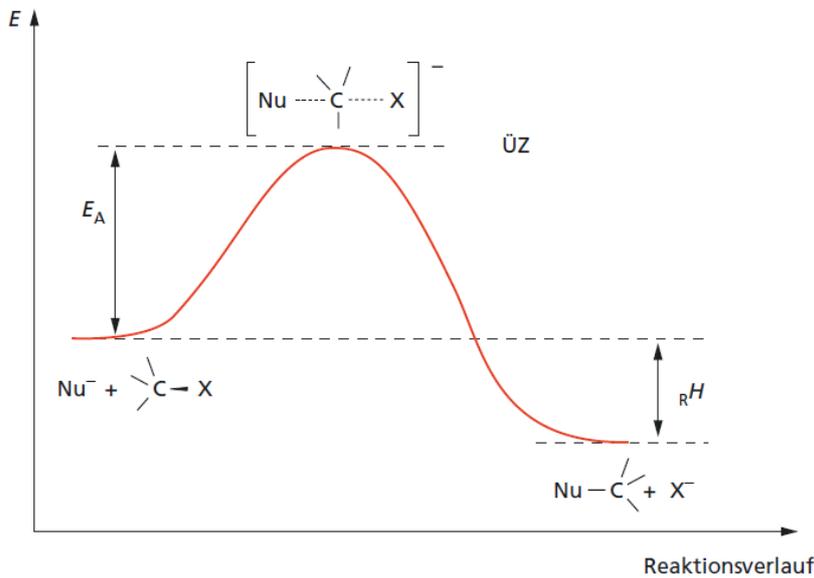
Nucleophile Substitutionen finden an Substraten statt, die an einem gesättigten, sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom eine polare Atombindung besitzen. Das Nucleophil tauscht eine an diesem sp^3 -Kohlenstoffatom gebundene funktionelle Gruppe aus.

Die bimolekulare nucleophile Substitution (S_N2)

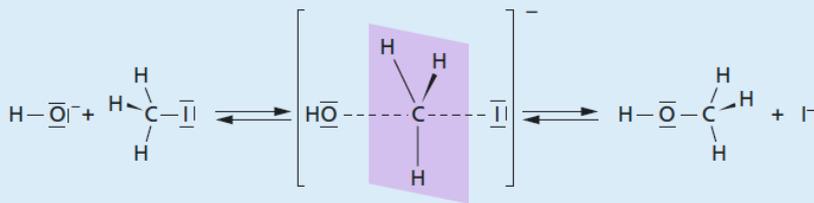
Das nucleophile Reagenz greift von der „Rückseite“ des Tetraeders an und drängt den ehemaligen Substituenten heraus. Dabei gibt es einen „quasi fünfbindigen“ Übergangszustand. Bindungsspaltung und Bindungsneubildung laufen gleichzeitig ab.

Das **Energiediagramm** der S_N2 -Reaktion zeigt, dass während der Reaktion keine stabilen Zwischenstufen gebildet werden. Die Edukte durchlaufen einen reaktiven Übergangszustand (ÜZ) und bilden die Produkte.

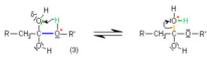
Energiediagramm der S_N2 -Reaktion



Mechanismus von S_N2 -Reaktionen



$$v = k_1 c(\text{CH}_3\text{I}) \cdot c(\text{OH}^-) \quad k_1 = \text{Geschwindigkeitskonstante}$$



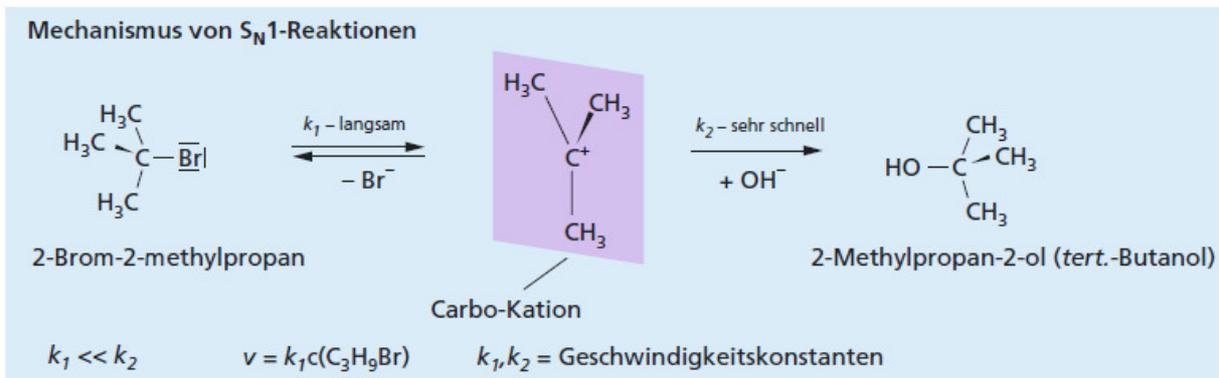
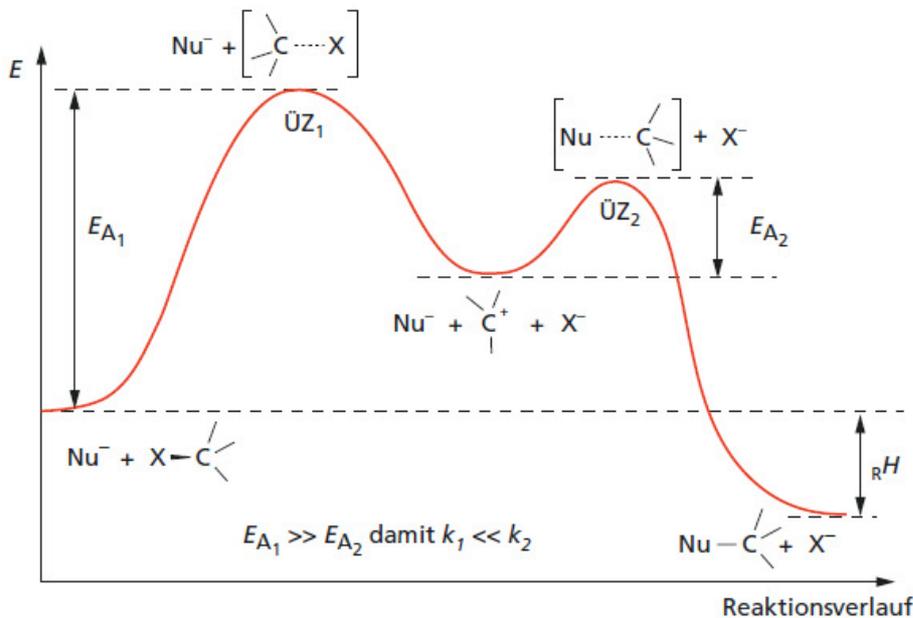
Die monomolekulare nucleophile Substitution (S_N1)

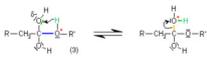
Anders als S_N2-Reaktionen finden S_N1-Reaktionen in zwei Schritten statt. Zuerst erfolgt in einer Gleichgewichtsreaktion die heterolytische Spaltung der polarisierten Atombindung. Durch den Austritt der Abgangsgruppe als Anion wird ein Carbo-Kation gebildet.

Damit verbunden ist eine vorübergehende Änderung der Hybridisierung. Das Kohlenstoffatom im Substrat ist sp³-hybridisiert, das Kohlenstoffatom im planaren Carbo-Kation ist sp²-hybridisiert.

In einem zweiten Reaktionsschritt reagiert das nucleophile Reagenz mit dem Carbo-Kation zum Produkt. Das Energiediagramm der S_N1-Reaktion zeigt die Bildung des Carbo-Kations als stabile Zwischenstufe (Energieminimum). Ausserdem erkennt man, dass die Aktivierungsenergie des ersten Übergangszustandes deutlich grösser ist als die des Zweiten

Energiediagramm einer S_N1-Reaktion





11.5.4 Additionen

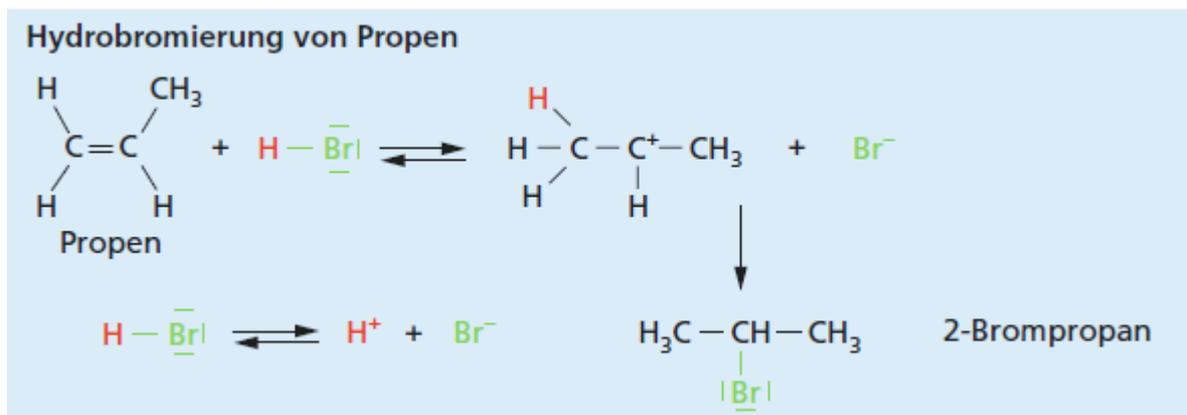
Additionen sind Anlagerungen von Reagenzien an Substrate, die über mindestens eine Mehrfachbindung verfügen. Auf Kosten der Mehrfachbindung werden zwei neue σ -Bindungen gebildet.

Aufgrund ihrer π -Bindungen sind ungesättigte Verbindungen elektronenreiche Substrate und werden durch Elektrophile angegriffen. Mit der Ausbildung der neuen σ -Bindungen ist ein Energiegewinn verbunden, so dass die elektrophile Addition (A_E) die bevorzugte Reaktion der Alkene und Alkine ist.

Elektrophile Addition (A_E) von Halogenwasserstoffen

Die elektrophile Addition verläuft in zwei Schritten.

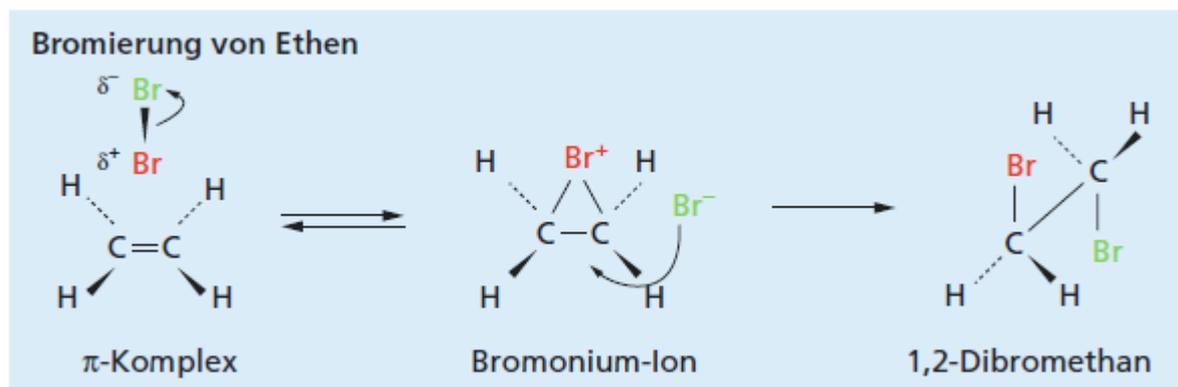
1. Angriff des Protons als Elektrophil auf die Doppelbindung unter Bildung des Carbo-Kations. Dabei lagert sich das Proton immer an dem Kohlenstoffatom der Doppelbindung an, an dem die meisten Wasserstoffatome gebunden sind (MARKOVNIKOV-Regel).
2. Das Bromid-Ion reagiert mit dem Carbo-Kation zum 2-Brompropan

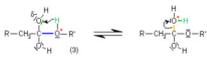


Elektrophile Addition (A_E) von Brom

Die Addition verläuft in drei Schritten:

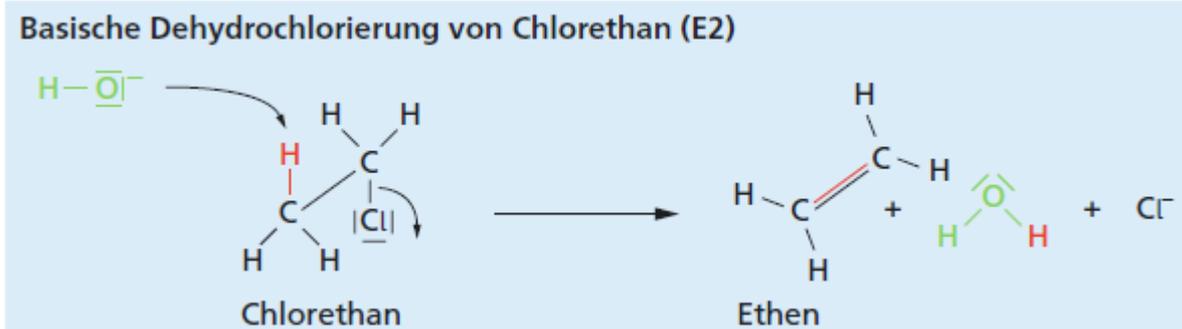
1. Das Brommolekül nähert sich der elektronenreichen Doppelbindung und bildet einen π -Komplex. Dabei wird die Atombindung im Brommolekül polarisiert.
2. Das Brommolekül wird heterolytisch gespalten, es bildet sich ein Bromonium-Ion und ein Bromid-Anion.
3. Das Bromid-Ion greift das Bromonium-Ion von der Rückseite nucleophil an, es entsteht ein 1,2-Dibromalkan.



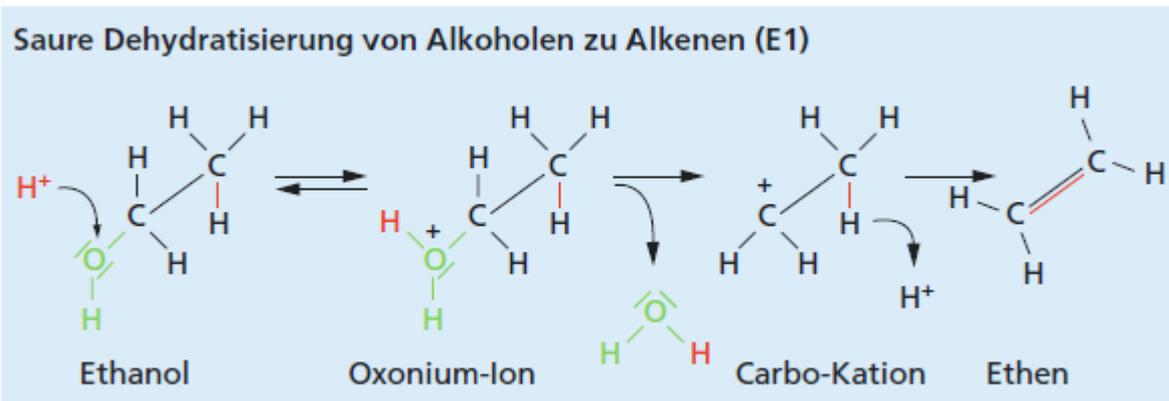


11.5.5 Eliminierungen

Bei der Eliminierung werden aus einem Substrat Atome oder Atomgruppen unter Bildung einer Mehrfachbindung abgespalten. Sie ist damit die Rückreaktion der Addition. Ähnlich wie bei den S_N -Reaktionen gibt es einen E_1 - und einen E_2 -Mechanismus.

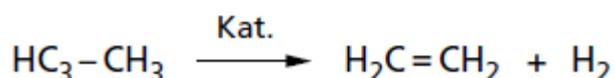


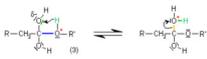
Das Hydroxid-Ion greift als Base am Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms (C_2) an und spaltet dieses unter Bildung von Wasser ab. Am Kohlenstoffatom verbleibt das ehemalige Bindungselektronenpaar. Dieses bildet eine Doppelbindung zum C_1 -Kohlenstoffatom aus und drückt dabei das Chlorid-Ion als Abgangsgruppe heraus. Hinweis: Als Konkurrenzreaktion zur bimolekularen Eliminierung ist die nucleophile Substitution S_N2 zu beobachten.



Unter stark sauren Bedingungen können Alkohole zu Alkenen dehydratisiert werden. Dabei findet eine monomolekulare Reaktion (E_1) statt, die über die Carbo-Kation als Zwischenstufe verläuft. Protonen aus der meist schwefelsauren Lösung können sich mit einem freien Elektronenpaar am Sauerstoffatom der Hydroxy-Gruppe verbinden. Unter Mitnahme des Bindungselektronenpaars wird Wasser abgespalten und es verbleibt ein Carbo-Kation. Dieses stabilisiert sich durch Abspaltung eines Protons unter Ausbildung der Doppelbindung. Es wird kaum eine Konkurrenzreaktion (S_N1) beobachtet, da das entstehende Wasser durch Schwefelsäure zum Oxonium-Ion, H_3O^+ , protoniert wird und so als Nucleophil nicht zur Verfügung steht. Auch das Hydrogensulfat-Anion zeigt keine nucleophile Aktivität.

Die Dehydrierung ist ein Spezialfall der Eliminierung. Technisch wird diese durch Katalysatoren beschleunigte Reaktion zur Synthese von Alkenen aus Alkanen benutzt (zS. 323).



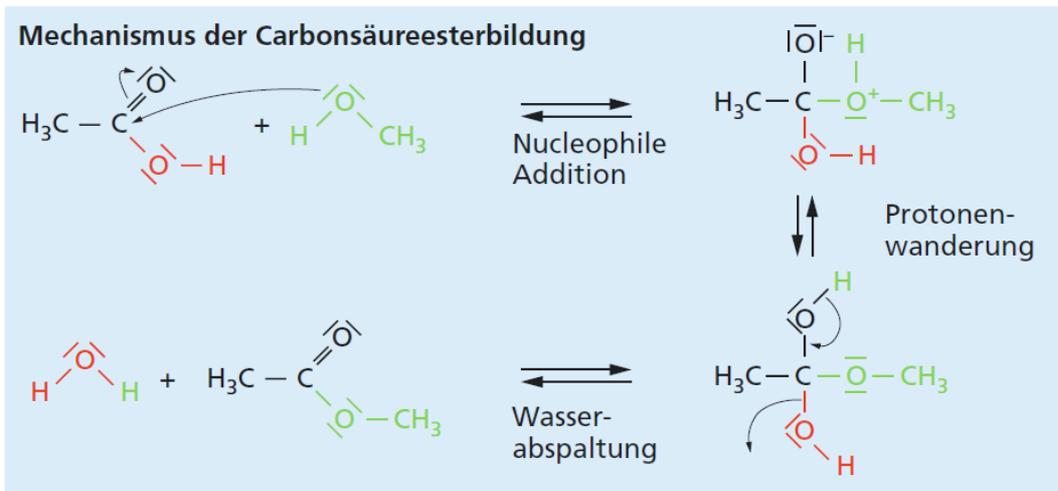


11.5.6 Carbonyl-Reaktionen: Esterbildung und Esterspaltung

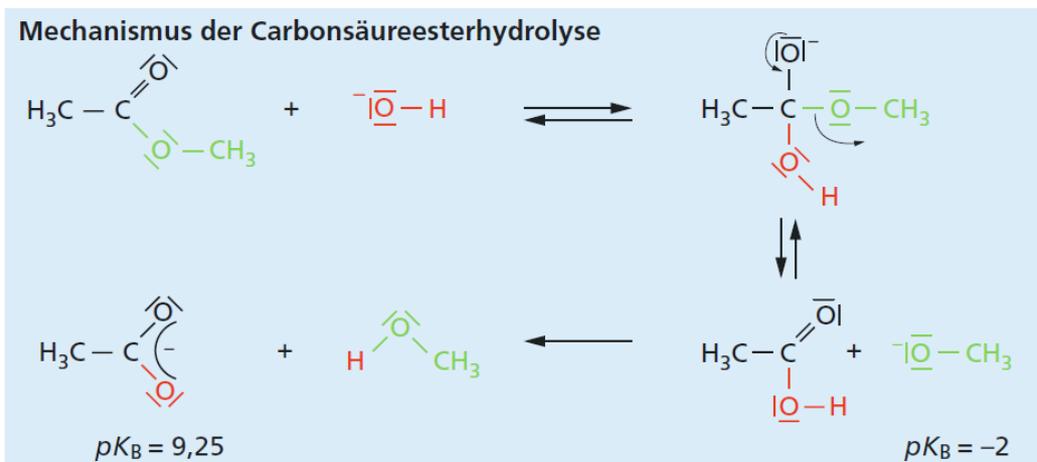
Die Veresterung ist eine typische, auch technisch vielfach genutzte Reaktion der Carbonsäuren. Im ersten Schritt findet eine nucleophile Addition des Sauerstoffatoms vom Alkohol an das Carboxy-Kohlenstoffatom statt. Im entstehenden Zwischenprodukt hat das Sauerstoffatom des Alkohols eine positive Ladung. Durch die Auflösung der Doppelbindung übernimmt das Carbonyl-Sauerstoffatom das gesamte Elektronenpaar und ist negativ geladen.

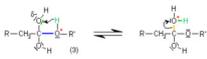
Der Ladungsausgleich erfolgt durch eine Protonenwanderung im zweiten Reaktionsschritt. Die zweite Zwischenstufe ist energetisch sehr ungünstig, da drei Sauerstoffatome mit einem -I-Effekt an einem sp^3 -Kohlenstoffatom (-I-Effekt: ‚Sauerstoff-Atome ziehen Elektronen‘) gebunden sind. Durch die Abspaltung von Wasser und die Rückbildung der Doppelbindung entsteht der Carbonsäureester.

Unter sauren oder neutralen Bedingungen ist die Esterbildung umkehrbar (reversibel) und liegt mit der Esterspaltung als Gleichgewicht vor.

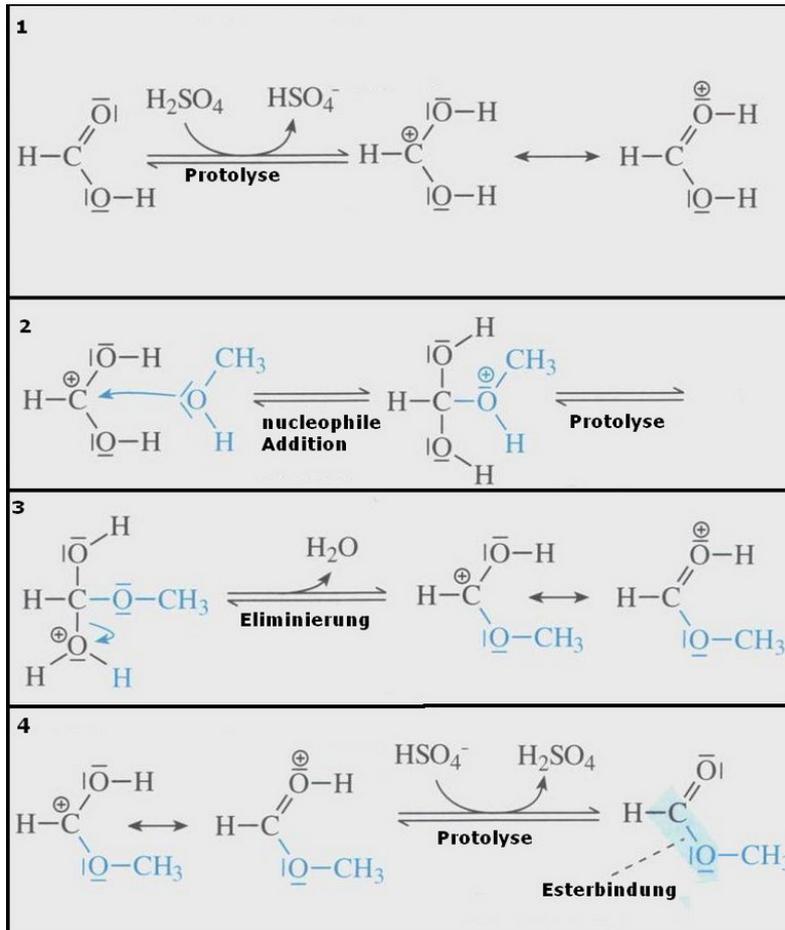


Im Gegensatz zur Esterbildung ist die basische Esterhydrolyse irreversibel. Sie beginnt mit der nucleophilen Addition des Hydroxid-Ions. Im zweiten Schritt wird der Alkohol als Alkoholat abgespalten. Da das Alkoholat-Ion deutlich basischer ist als das Carboxylat-Ion ($pK_B -2 < pK_B 9,25$), findet eine Protonenwanderung statt. Die Bildung des Carboxylat-Anions ist der Grund für die Irreversibilität. Da das Carboxylat-Ion keine Carbonylaktivität mehr besitzt, kann die Rückreaktion nicht stattfinden.





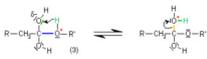
Gleicher Sachverhalt (Bildung des Esters), andere Worte



In neutralem Milieu verläuft die Veresterung sehr langsam. In saurem Milieu findet die Esterreaktion mit höherer Geschwindigkeit statt. Grund ist die katalytische Wirkung der Schwefelsäure. Ein positives Proton der Schwefelsäure lagert sich an die Doppelbindung des Sauerstoffs der Alkansäure an, die einen Ort erhöhter negativer Ladung darstellt. Das Kohlenstoffatom ist nun dreiwertig und formal positiv geladen. Es ist daher leichter anfällig für nucleophile Angriffe. (1) Die positive Ladung des Kohlenstoffs zieht Alkoholmoleküle an ihrem negativen Ladungsschwerpunkt, dem Sauerstoffatom, an. (2) In einer nucleophilen Addition lagert sich der Alkohol an das Carbonsäuremolekül an. Man spricht von einer nucleophilen Addition, weil ein Teilchen an das Molekül addiert wurde, dass für positive Ladungsschwerpunkte (hier das Kohlenstoffatom) anfällig ist. Nach der Addition ist aller-

dings immer noch ein positiver Ladungsschwerpunkt vorhanden. Er liegt beim Sauerstoffmolekül. Ein Wasserstoffatom wandert von einem zum anderen Sauerstoffatom und Wasser (H_2O) wird aus dem Molekül abgespalten. Der Vorgang der Wasserabspaltung/Eliminierung wird auch Kondensation genannt. (3) Eine von der Ladungsverteilung ähnliche Struktur zu (1) ist entstanden und gibt zur Stabilisierung ein Proton ab, das von der Lösung aufgenommen wird. Der Ester ist entstanden. (4) Da die Anzahl an Protonen nach diesem Schritt der Anzahl vor der Reaktion entspricht, spricht man von einer katalytischen Rolle der Schwefelsäure.

Die Veresterung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Um sie möglichst weit auf die Seite des Esters zu verlagern, muss entweder der Ester oder das entstehende Wasser dem Gleichgewicht entzogen werden. Dies kann durch Destillation erreicht werden, wo entweder das Wasser, oder der Ester dem Gemisch entzogen wird. Die Rückreaktion, also die Reaktion eines Esters mit Wasser, die zur Aufspaltung des Esters in Säure und Alkohol führt nennt man Verseifung.



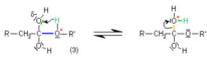
11.6 Reaktive Teilchen und Reaktionstypen in der organischen Chemie

Organische Reaktionen können nach dem Reaktionstyp (Addition, Substitution, Eliminierung) und nach der Art der reaktiven Teilchen (Radikale, Elektrophile, Nucleophile), die den Umbau der chemischen Bindungen bewirken, klassifiziert werden. Nucleophile Substitutionen und Eliminierungen werden ausserdem nach der kinetischen Ordnung der Bruttoreaktion unterteilt.

Radikale sind Teilchen mit ungepaarten Elektronen, die durch homolytische Spaltung kovalenter Bindungen entstehen. Nucleophile sind „Kern liebend“; es können Anionen oder ungeladene Basen sein. Elektrophile sind „Elektronen liebende“ Teilchen; sie können als Kationen oder positiv polarisierte Teilchen auftreten.

Die meisten organischen Reaktionen sind Redoxreaktionen. Ausdrücklich als solche bezeichnet werden in der Organik aber vor allem Reaktionen, bei denen die Elektronenübertragung an der funktionellen Gruppe erfolgt.

Reaktionstyp	Beispiel	Merkmale
radikalische Substitution (S_R)	$\text{CH}_4 + \text{Br}_2 \xrightarrow{h \cdot \nu} \text{CH}_2\text{Br} + \text{HBr}$	<ul style="list-style-type: none"> – typische Reaktion der Alkane – komplexer Mechanismus – oft durch Licht angeregt
nucleophile Substitution (S_N)	S_N1 -Reaktion: $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{OH}^- \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{Br}^-$ S_N2 -Reaktion: $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$	<ul style="list-style-type: none"> – typisch für Halogenalkane und Alkohole – der Mechanismus hängt von der Struktur des Substrats, dem Reagenz, der Abgangsgruppe und der Art des Lösungsmittels ab
elektrophile Addition (A_E)	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{BrH}_2\text{C} - \text{CH}_2\text{Br}$	<ul style="list-style-type: none"> – typisch für ungesättigte, aliphatische Verbindungen – der Mechanismus hängt von der Art des Elektrophils ab
nucleophile Addition (Carbonyl-Reaktion)	$\text{H}_3\text{C} - \text{OH} + \text{R}_1 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H} \longrightarrow \text{R}_1 - \overset{\text{O}}{\parallel} \underset{\text{H}_3\text{C} - \text{O}}{\text{C}} - \text{H}$	<ul style="list-style-type: none"> – typisch für Aldehyde, Ketone und Carbonsäurederivate – Grundlage der Veresterung und Acetalbildung
Eliminierung (E)	E_2 -Reaktion: $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 + \text{HBr}$	<ul style="list-style-type: none"> – typisch für gesättigte Verbindungen (Alkane, Alkohole usw.) – sowohl $E1$- als auch $E2$- Mechanismus ist möglich
spezielle Redoxreaktion	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \xrightarrow[-\text{Cu}, -\text{H}_2\text{O}]{\text{CuO}} \text{H}_3\text{C} - \overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}$	<ul style="list-style-type: none"> – typisch für Aldehyde, Alkohole, Amine u. a. Verbindungen – Elektronenübertragung an der funktionellen Gruppe



Sigma / Pi Elektronen

übungen

Welche Reaktionen gibt es in der organischen Chemie?¹

- Additionsreaktionen: $A + B \rightarrow C$

Beispiel: Alken + H₂O

- Eliminierungsreaktionen: $C \rightarrow A + B$

Beispiel: Nebenreaktionen der SN1/SN2

- Substitutionsreaktionen: $A-B + C \rightarrow A-C + B$

Beispiel: Halogenalkan + Alkoholat

- Kondensationsreaktionen: $A + B \rightarrow C + D$

D kleines Molekül, meistens Wasser

¹ From https://youtu.be/itrAk8E4__c