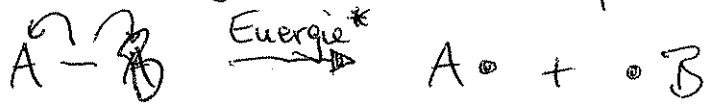


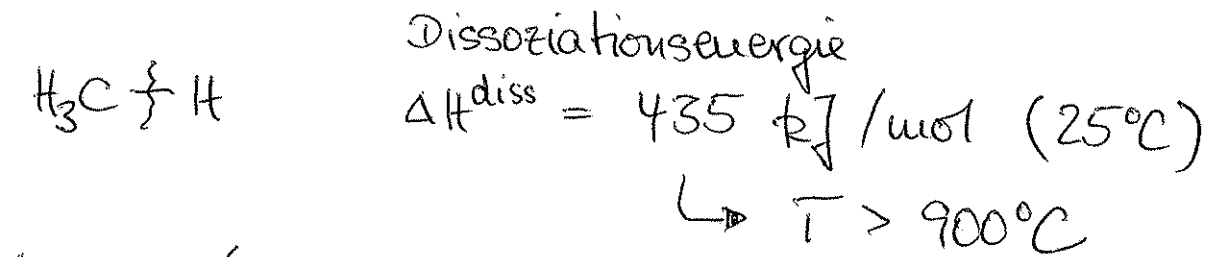
# Mechanismen

## 1a. Radikalische Substitution

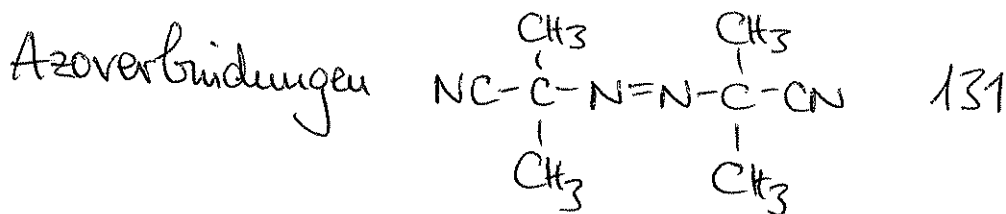
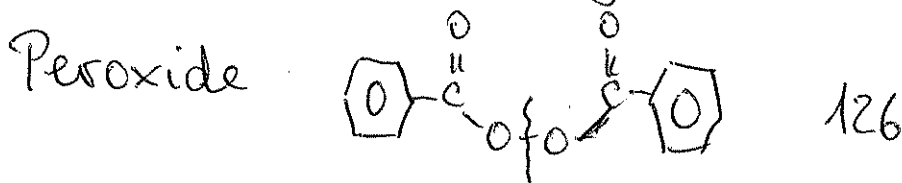
Bildung von Radikalen durch homolytische Spaltung einer homöopolaren Bindung



\* Wärmeenergie (Thermolyse) → Crack-Prozesse (tech.)



Stabilität von C-Radikalen:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$   
 → "Verschmierung" des Elektronendefizits



→ Spaltung bei wenig erhöhten Temperaturen  
 $70-150^\circ\text{C}$  ( $\Delta H^{\text{diss}} = 120-170 \text{ kJ/mol}$ )

\* Strahlungsenergie (Photolyse, Radiolyse)

Lichtquant :  $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$

$h$  : Planck'sches Wirkungsquantum

$\nu$  : Frequenz

$\lambda$  : Wellenlänge

$c$  : Lichtgeschwindigkeit

UV-Licht,  $\lambda = 300 \text{ nm}$  :  $E = 400 \text{ kJ/mol}$

→ Spaltung der meisten Bindungen

\* Chemische Energie (Redoxprozesse)

\* Mechanische Energie (Ultraschall, Vermahlung, ...)

Radikalische Halogenierung von Kohlenwasserstoffen:  
Radikalkettenreaktion



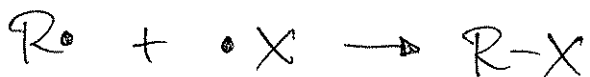
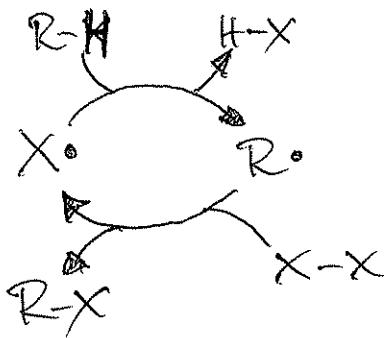
Kettenstart



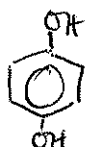
Kettenfortpflanzung



usw.



} Kettenabbruch  
(Rekombination)

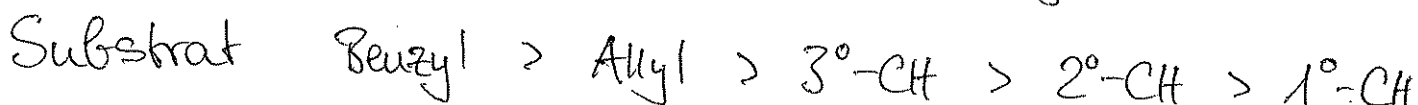
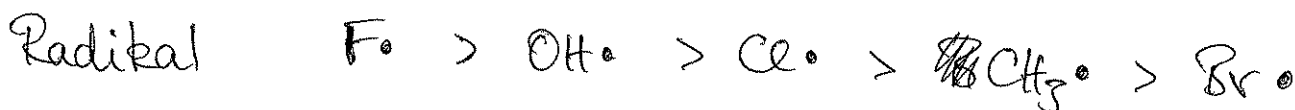
Inhibitoren :  $O_2$  (Diradikal), Hydrochinon 

Energiebilanz: Halogenierung von Methan



X	F	Cl	Br	I
$\Delta H$ (kJ/mol)	-430	-104	-31	+53
	↓			↓
	stark exotherm (explosionsartig)			endotherm (keine Reaktion)

Reaktivität



			$\text{R}_3\text{C}\cdot$	$\text{R}_2\text{CH}\cdot$	$\text{RCH}_2\cdot$
$\Delta_{\text{diss}} H$ (kJ/mol)	356	371	385	396	435 (R=H)

Merke: Relative Reaktivitäten

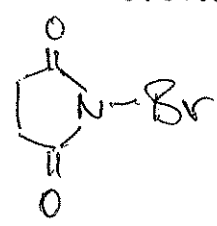
	1°-CH	2°-CH	3°-CH	(Butan / Isobutan)
F·	1	1.2	1.4	→ niedrige Selektivität
Cl·	1	3.9	5.1	
Br·	1	32	1600	→ hohe Selektivität

Merke: Große Reaktivität bedingt geringe Selektivität und umgekehrt (→ HAMMOND-Postulat)

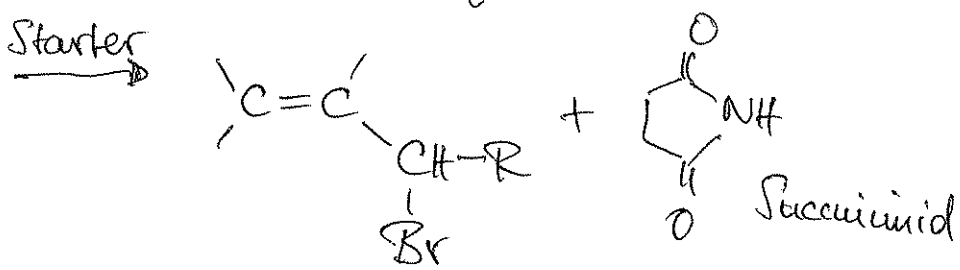
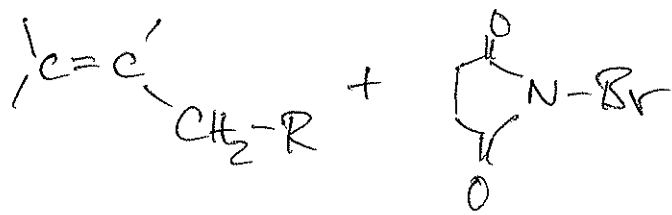


Bromierung:

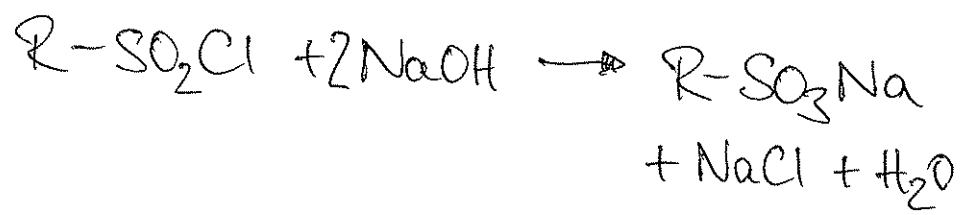
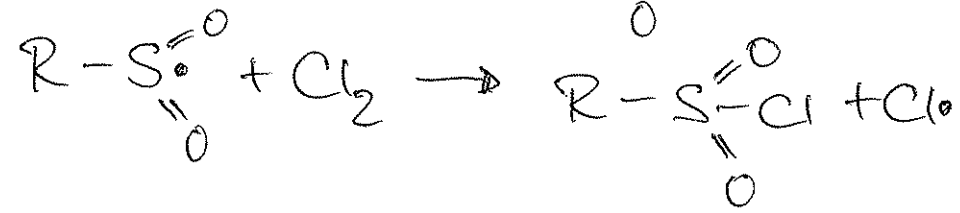
- Elementares Brom, Br<sub>2</sub> (fl.)
- N-Bromsuccinimid ~~(NBS)~~



Bromierung von Olefinen  
in Allylstellung unter  
Erhalt der Doppelbindung



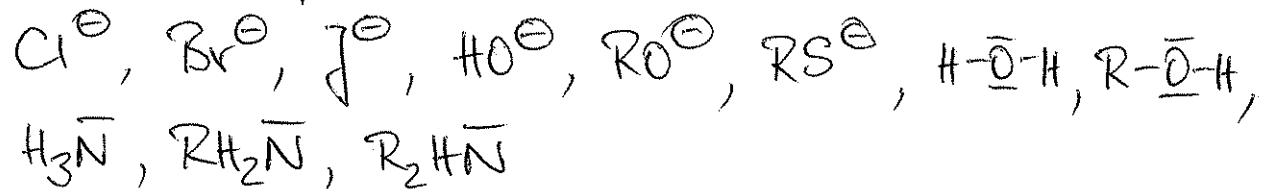
Sulfochlorierung: Cl<sub>2</sub> / SO<sub>2</sub>



# 1b. Nukleophile Substitution am gesättigten C-Atom

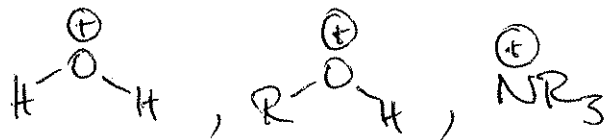
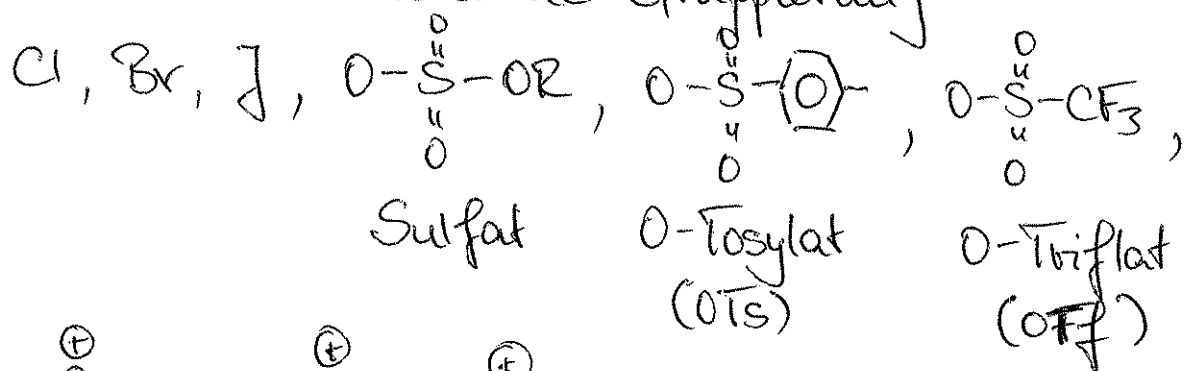


Y = Nukleophil: Neutralstoffe mit freiem Elektronenpaar oder Anionen



X = Nukleofug oder Abgangsgruppe:

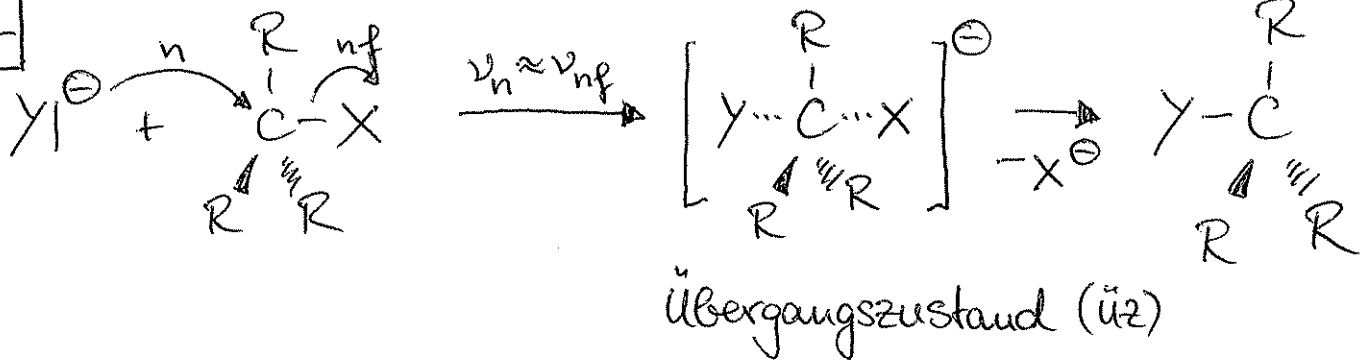
elektronenanziehende Gruppierung



Nukleophile Substitution:  $S_N$

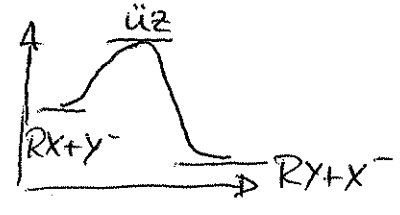
Abspaltung von X und Anlagerung von Y kann entweder gleichzeitig (konzertiert  $\rightarrow S_N2$ ) oder nacheinander (stufenweise  $\rightarrow S_N1$ ) erfolgen.

**S<sub>N</sub>2**



Reaktion 2. Ordnung (bimolekulare Reaktion):

$$- \frac{d[RX]}{dt} = k_2 [RX][Y]$$



d.h. Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Konzentration beider Reaktanden ab.

Sonderfall: Solvolyse, Nukleophil ist gleichzeitig Lösungsmittel

$$[RX] \ll [Y^-] \approx \text{const.}$$

$$\downarrow - \frac{d[RX]}{dt} = \underbrace{k_2 [Y^-]}_{k_2'} [RX] \quad \text{pseudo-1. Ord.}$$

Bsp.: Alkalische Hydrolyse von Methylhalogeniden



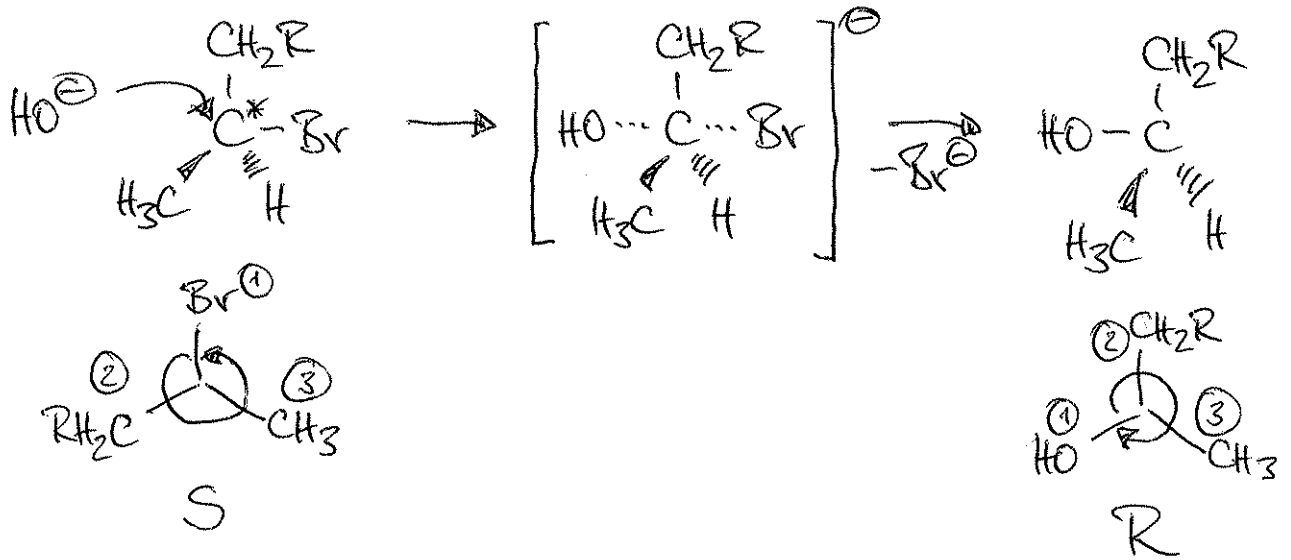
Sterischer Verlauf:

Angriff des neu eintretenden Substituenten von der "Rückseite" des Tetraeders

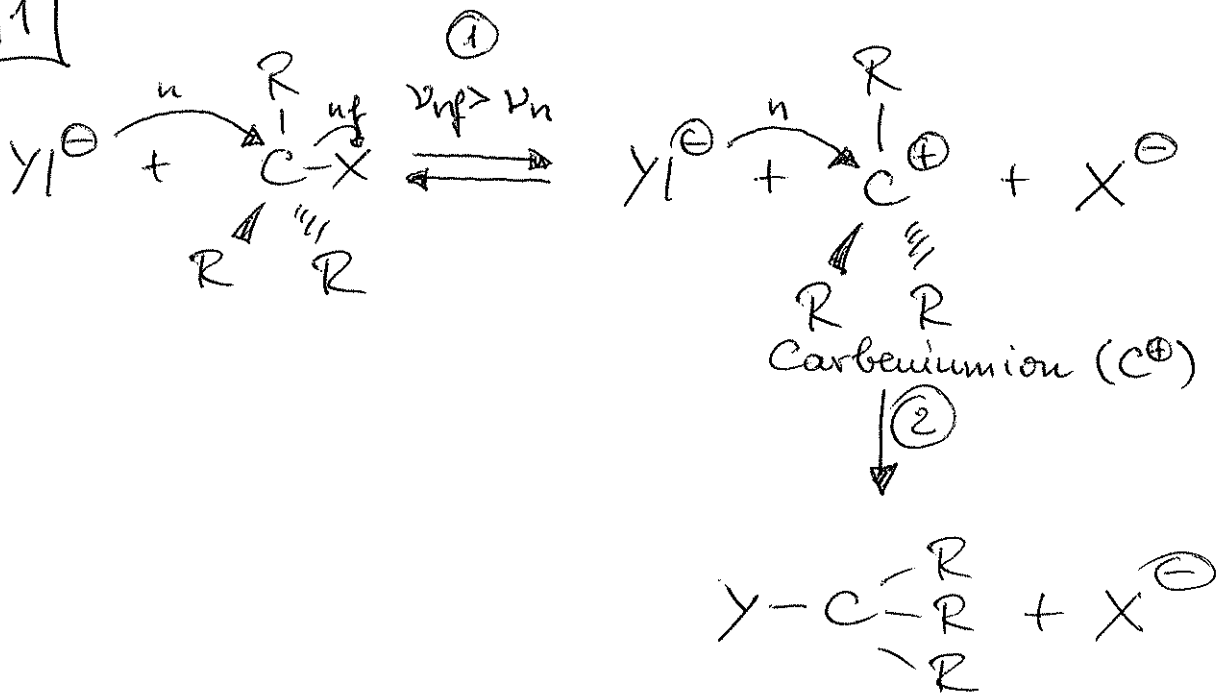
→ ÜZ: trigonale Bipyramide

→ Inversion der Konfiguration ("Walden-Umkehr")  
Regenschirmeffekt

Bsp.: Alkalische Hydrolyse höherer 2-Brom-alkane



$\boxed{\text{S}_{\text{N}}1}$

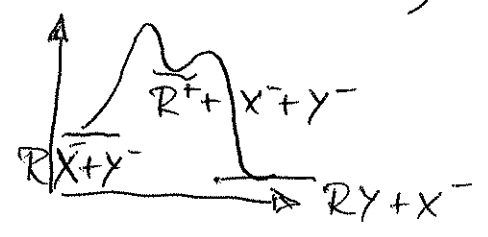


- ① Heterolytische Spaltung der C-X Bindung
  - Bildung eines energiereichen (hochreaktiven) Carbeniumions
  - langsamer und damit geschwindigkeitsbestimmender Schritt
- ② Angriff des Nucleophils an  $\text{C}^\oplus$  → sehr schnell

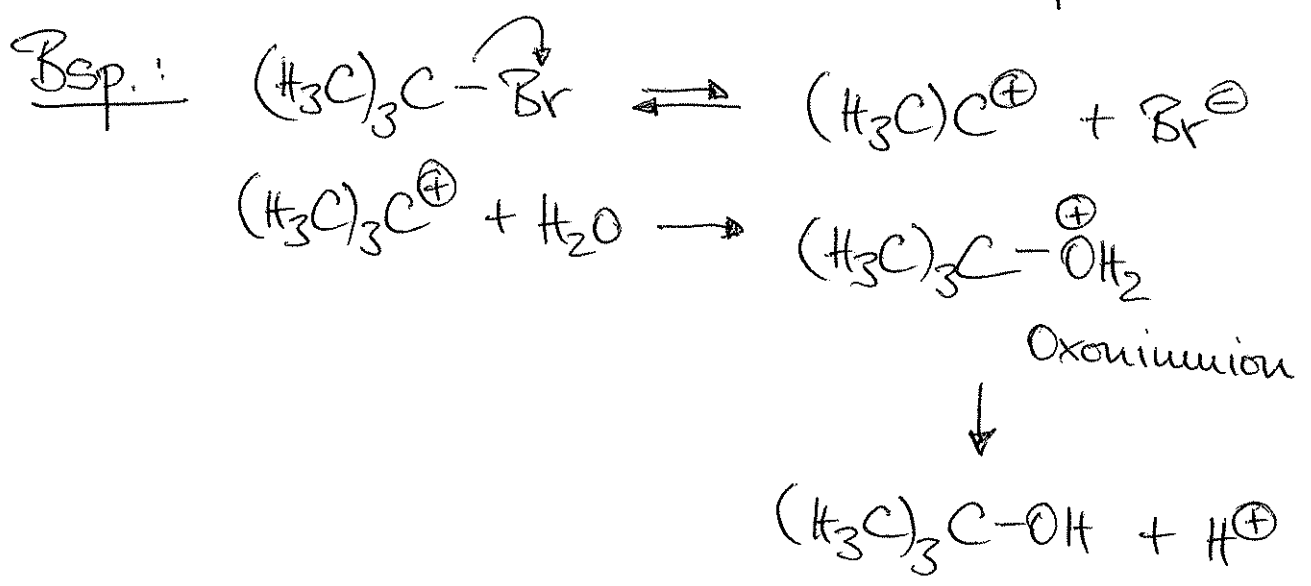


Reaktion 1. Ordnung (monomolekulare Reaktion):

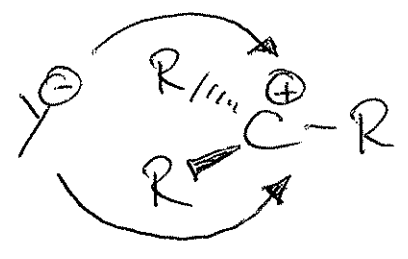
$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_1[RX]$$



d.h. Reaktionsgeschwindigkeit hängt nicht von der Konzentration des Nukleophils ab.



Sterischer Verlauf:

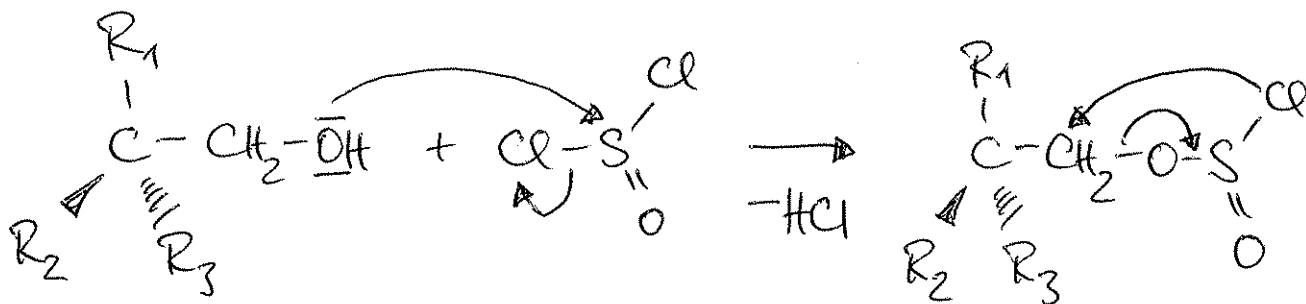


- Carbeniumion: trigonal planar
- Gleiche Wahrscheinlichkeiten für die Anlagerung des Nukleophils von der einen oder anderen Seite der Ebene
  - Racemisierung chiraler Zentren (Retention + Inversion)

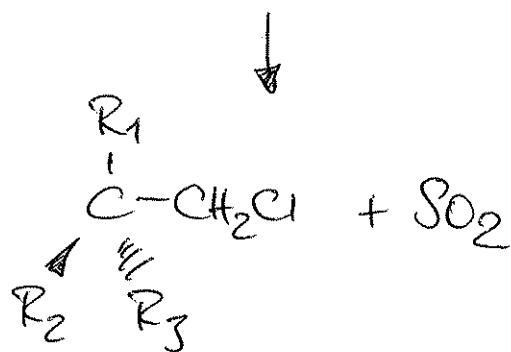
Außer  $S_N1/2$

5

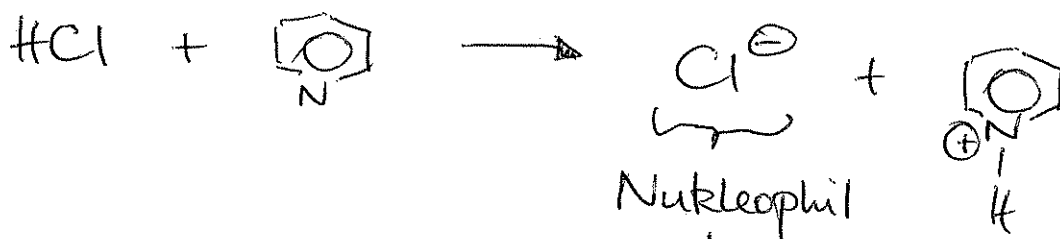
Sonderfall: Innere nukleophile Substitution,  $S_Ni$



Erhalt (Retention)  
der Konfiguration:



In Gegenwart von Pyridin (Base):



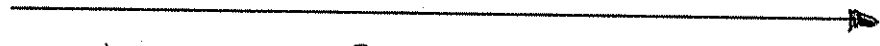
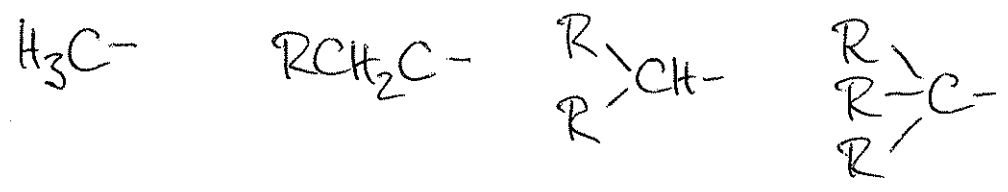
$S_N2$

Inversion  
der Konfiguration

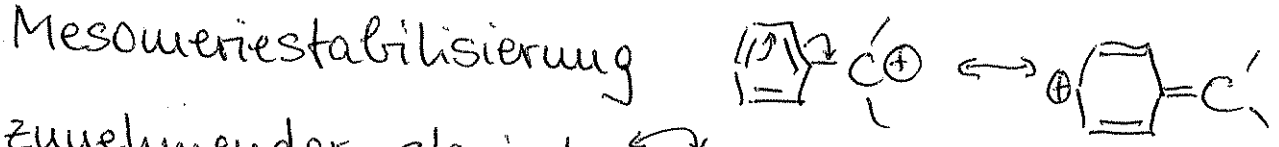
Faktoren, die den Verlauf einer  $S_N$ -Reaktion beeinflussen:

- Struktur des Substrats
- Qualität des Lösungsmittels
- <sup>Art</sup> Qualität des Nukleofugs / Nukleophils

Struktur des Substrats

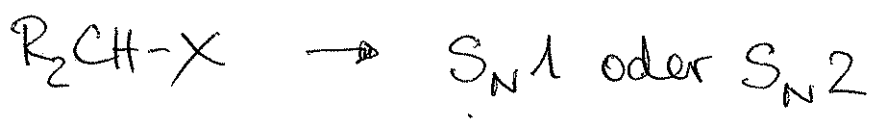
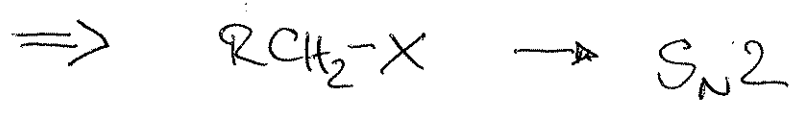


- zunehmende Stabilisierung des Carbeniumions durch Substituenten mit +I / +M-Effekt: Hyperkonjugation



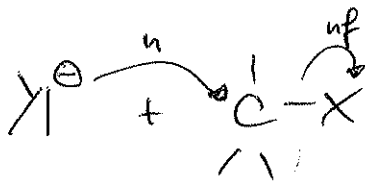
- zunehmender sterischer <sup>Abbau</sup> Spannungen beim Übergang tetragonal  $\rightarrow$  trigonal planar

- zunehmende sterische Hinderung einer konzertierten ~~Struktur~~ Reaktion



je nach Reaktionsbedingungen

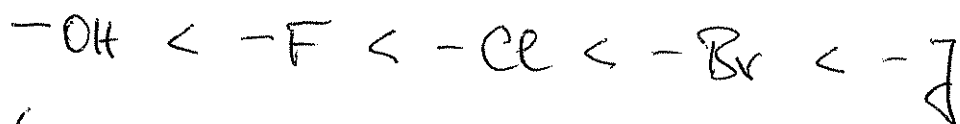
## Art des Nukleofugs / Nukleophils



$S_N1 \rightarrow$  gute Abgangsgruppe  
Schwaches Nukleophil

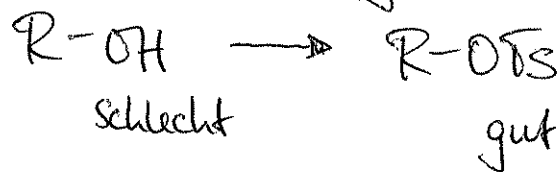
$S_N2 \rightarrow$  starkes Nukleophil  
Schlechte Abgangsgruppe

Gute Abgangsgruppen sind schwache Basen bzw. starke konjugierte Säuren  $\rightarrow$  niedriger pKa



(in gleicher Reihe abnehmende  $\Delta H^{diss}$ )

Alkohole  $\rightarrow$  Überführung in Tosylat oder  $-O^+H_2$



Starke Nukleophile sind starke Basen  $\rightarrow$  hoher pKa



Veränderte Reihenfolge je nach Qualität des Lösungsmittels! Korrelation der Nukleophilie mit Basizität (aprotische LM) oder Polarisierbarkeit (protische LM).

# Qualität des Lösungsmittels

Einteilung in protische und aprotische LM.

Protische LM → acide H-Atome  $\delta^+ \text{H} \cdots \delta^- \text{O}-\text{R}$

Wasser, Alkohole, Carbonsäuren  
(Protonendonatoren)

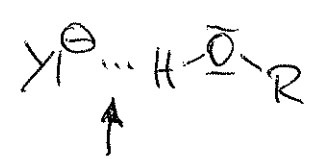
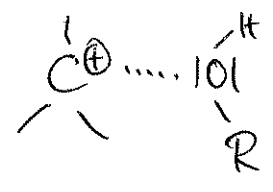
Aprotische LM → keine aciden H-Atome

DMSO, DMF, HMPTA, Ketone,  
Ether, Kohlenwasserstoffe

(Grobes) Maß für die Polarität eines Lösungsmittels:  
Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon_K$ ) (→ Tabelle)

$S_N$ -Reaktionen laufen bevorzugt in polaren LM.

Protische LM → Stabilisierung von Kationen  
als auch Anionen



Wasserstoffbrücken-  
bindung (nicht  
möglich in aprotischen LM)

→ Absenkung der  
Nukleophilie  
 $\text{I}^{\ominus} < \text{F}^{\ominus}$

→  $S_N1$

Aprotische LM →  $S_N2$

$\left( \begin{array}{l} \Rightarrow \text{polar aprotisch} \rightarrow S_N2 \\ \text{polar protisch} \rightarrow S_N1 \end{array} \right)$

Bsp.: Solvolyse von tert.-Butylchlorid,  $S_N1$   
(Bildung von  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}^{\oplus}$ )

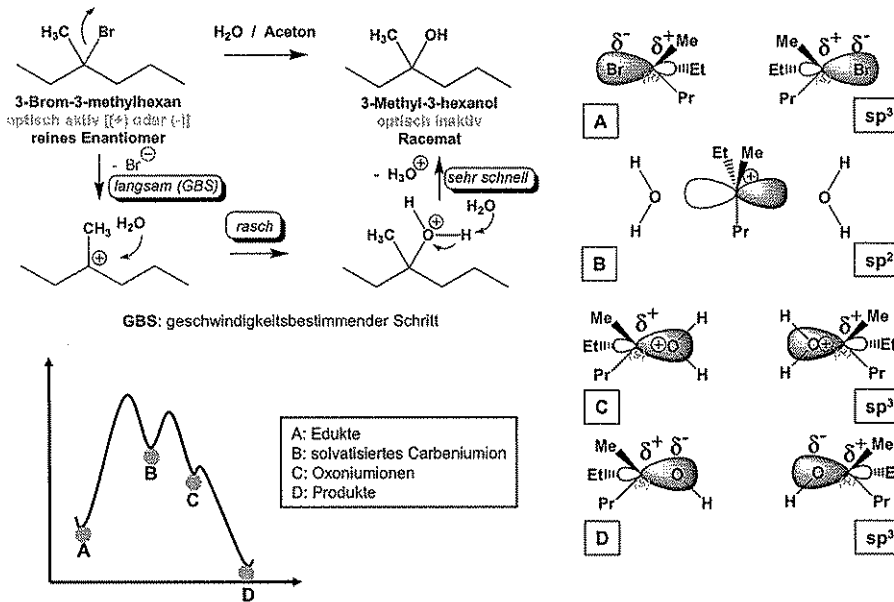
LM	Ethanol	Ameisensäure	Wasser
$k_{\text{rel}}$ (25°C)	1	$\sim 1.2 \cdot 10^4$	$\sim 3.4 \cdot 10^5$

Finkelsteinreaktion,  $S_N2$

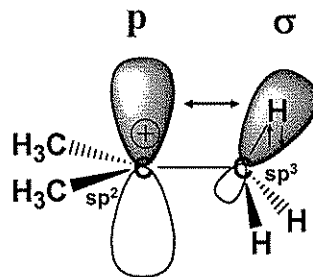


LM	Aceton	Methanol
$k_{\text{rel}}$	$10^5$	1

## S<sub>N</sub>1 – Reaktion







## Hyperkonjugation



### tert-Butyl-Carbenium Ion

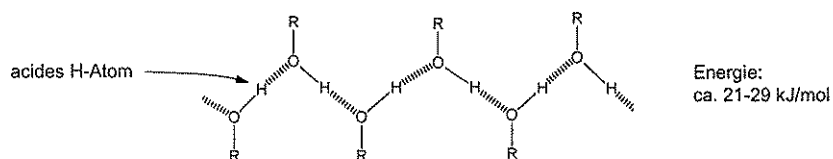
WW zwischen  $\sigma$  C-H Orbital (2 Elektronen)  
 und p Orbital des Carbenium Ions (0 Elektronen)  
 (d.h. die  $\sigma$  Elektronen haben eine bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im p Orbital)

## Einige protische und aprotische LM

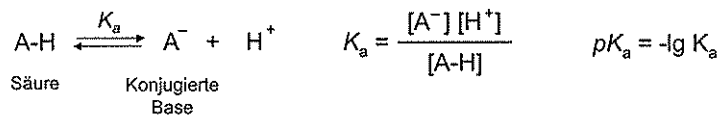
protische LM	Formel	DK	aprotische LM	Formel	DK	
Wasser	H <sub>2</sub> O	78	Dimethylsulfoxid (DMSO)		45	polar ↓ unpolar
Ameisensäure	HCO <sub>2</sub> H	59	Acetonitril	CH <sub>3</sub> CN	38	
Methanol	MeOH	33	Dimethylformamid (DMF)		37	
Ethanol	EtOH	24	Hexamethylphosphorsäuretriimid (HMPTA)		23	
Isopropylalkohol	<sup>i</sup> PrOH	18	Aceton	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	20	
<i>tert.</i> -Butylalkohol	<sup>t</sup> BuOH	11	Tetrahydrofuran (THF)		7	
Essigsäure	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	6	Diethylether	Et <sub>2</sub> O	4	
			Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	2	
			Tetrachlorkohlenstoff	CCl <sub>4</sub>		

DK = Dielektrizitätskonstante

## Wasserstoffbrückenbindung und pK<sub>a</sub>-Wert



Tendenz zur H-Brückenbildung steigt mit zunehmender Säurestärke (abnehmender pK<sub>a</sub>)




Säure	pK <sub>a</sub>	Säure	pK <sub>a</sub>
HO-H	15,7	HCOO-H	3,8
CH <sub>3</sub> O-H	15,5	CH <sub>3</sub> COO-H	4,8
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-H	15,9	FCH <sub>2</sub> COO-H	2,7
CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-H	12,4	CF <sub>3</sub> COO-H	-0,3



## Nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoff und am Silicium

$R-OH + HX \rightleftharpoons R-X + H_2O$	Veresterung von Alkoholen mit Halogenwasserstoffsäuren und anderen anorganischen Säuren; saure Verseifung von Alkylhalogeniden, -sulfaten usw.
$+ R'OH \rightleftharpoons R-OR' + H_2O$	saure Veretherung; Etherspaltung
$R-X^{1)} + OH^\ominus \longrightarrow R-OH + X^\ominus$	alkalische Verseifung
$+ OR'^\ominus \longrightarrow R-OR' + X^\ominus$	Williamson-Ethersynthese
$+ R'COO^\ominus \longrightarrow R-O-COR' + X^\ominus$	Synthese von Carbonsäureestern
$+ SH^\ominus \longrightarrow R-SH + X^\ominus$	Synthese von Thiolen
$+ SR'^\ominus \longrightarrow R-SR' + X^\ominus$	Synthese von Thioethern
$+ SR'_2 \longrightarrow R-\overset{\oplus}{S}R'_2 + X^\ominus$	Bildung von Sulfoniumverbindungen
$+ NHR'_2 \longrightarrow R-NR'_2 + HX$	Alkylierung von Aminen
$+ NR'_3 \longrightarrow R-\overset{\oplus}{N}R'_3 + X^\ominus$	Quaternisierung von Aminen
$+ CN^\ominus \longrightarrow R-CN + X^\ominus$ (+R-NC)	Kolbe-Nitrilsynthese (Synthese von Isocyaniden)
$+ NO_2^\ominus \longrightarrow R-NO_2 + X^\ominus$ (+R-O-NO)	Synthese von Nitroalkanen (Salpetrigsäureester)
$+ X'^\ominus \longrightarrow R-X' + X^\ominus$	Finkelstein-Reaktion
$R-X + \overset{\ominus}{C}H \begin{matrix} \diagup COR \\ \diagdown COR \end{matrix} \longrightarrow R-CH \begin{matrix} \diagup COR \\ \diagdown COR \end{matrix} + X^\ominus$	Alkylierung von $\beta$ -Dicarbonylverbindungen
$R-X + \text{Benzol} \xrightarrow{AlCl_3} \text{Benzol-R} + HX$	Friedel-Crafts-Alkylierung
$\begin{matrix}   \\ -Si-X \\   \end{matrix} + NHR_2 \longrightarrow \begin{matrix}   \\ -Si-NR_2 \\   \end{matrix} + HX$	Synthese von Trialkylsilylaminen
$+ CN^\ominus \longrightarrow \begin{matrix}   \\ -Si-CN \\   \end{matrix} + X^\ominus$	Synthese von Trialkylsilylcyanid
$+ N_3^\ominus \longrightarrow \begin{matrix}   \\ -Si-N_3 \\   \end{matrix} + X^\ominus$	Synthese von Trialkylsilylazid

<sup>1)</sup> -X = -Cl, -Br, -I, -O-SO<sub>2</sub>OH (Monookylsulfate), -O-SO<sub>2</sub>OR (Dialkylsulfate),  
-O-SO<sub>2</sub>--CH<sub>3</sub> (Toluensulfonate, „Tosylate“)