

# Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie

## Reaktionstypen

Addition	Eliminierung	Substitution	Umlagerung
Anlagerung von ungesättigte Moleküle an Moleküle	Spaltung eines Moleküls in zwei Moleküle, wobei eines ungesättigt ist	Ersatz von Atomen oder Atomgruppen im Molekül durch andere	bzw. Isomerisierung; d. h. Moleküle werden in Isomere umgewandelt
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	Butan $\rightarrow$ Methylpropan

## Reaktionsmechanismen

☛ vermitteln detaillierte Vorstellungen über die Veränderung der Teilchen der Ausgangsstoffe im Verlauf der chemischen Reaktion, wie:

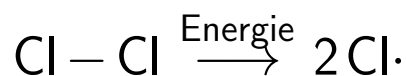
- der Ablauf in mehreren Teilschritten und
- die Bildung von Zwischenprodukten (Intermediaten).

Folgende Mechanismen existieren:

radikalisch	ionisch	
	elektrophil	nucleophil
es reagieren Teilchen mit ungepaarten Elektronen	es reagieren elektrophile (d. h. elektronensuchende) Reagenzien (= Teilchen mit Elektronenmangel)	es reagieren nucleophile (d. h. kernsuchende) Reagenzien (= Teilchen mit Elektronenüberschuß)
$\text{H}\cdot \quad \text{Cl}\cdot \quad \cdot\text{NO}_2 \quad \cdot\text{CH}_3$	$\text{H}^+ \quad \text{Br}^+ \quad \text{AlCl}_3 \quad \text{SO}_3$	$\text{NH}_3 \quad \text{OH}^- \quad \text{CH}_2 = \text{CH}_2$

## radikalischer Mechanismus bei Substitutionen ( $\text{S}_\text{R}$ -Reaktionen)

Voraussetzung für einen radikalischen Mechanismus ist die Entstehung von Radikalen durch homolytische (d. h. symmetrische) Bindungsspaltung, z. B.:



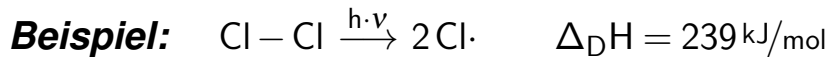
Die Energie für die Bindungsspaltung ( $\Delta_\text{D}H$ ) kann **photochemisch** (z. B. bei der Addition von Brom) oder **thermisch** aufgebracht werden.

## Verlauf radikalischer Substitutionen

Radikalische Substitutionen verlaufen als Kettenreaktionen. Dabei finden folgende drei Schritte statt:

### 1. Kettenstart durch Radikalbildung:

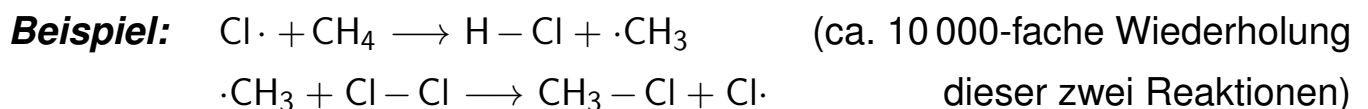
**Prinzip:** Durch Energiezufuhr (z. B. UV-Strahlung) werden Moleküle in Radikale gespalten.



Die Radikalbildung ist auch thermisch unter Einsatz von **Initiatoren** (Stoffe, die leicht in Radikale zerfallen; z. B. Peroxide) möglich. Ein häufig genutzter Initiator ist beispielsweise Dibenzoylperoxid mit  $\Delta_{\text{D}}\text{H} < 120\text{ kJ/mol}$ .

### 2. Kettenfortpflanzung (Kettenreaktion):

**Prinzip:** Radikale greifen Moleküle an und vereinigen sich mit ihnen oder spalten z. B. Wasserstoff ab. Dadurch entstehen größere Radikale (z. B. Methylradikale). Diese reagieren mit weiteren Molekülen, wodurch wieder Radikale entstehen, die weiter reagieren. Diese Reaktionsfolge wiederholt sich mehrfach.



### 3. Kettenabbruch:

**Prinzip:** Die Kettenfortpflanzung wird durch Rekombination (Wiedervereinigung) von Radikalen oder durch Reaktion der Radikale mit Inhibitoren (Stoffe, die leicht Radikale binden) beendet.



## Beispiele für radikalische Reaktionen

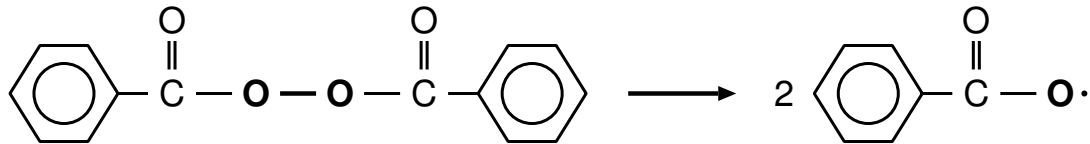
- radikalische Substitutionen ( $\text{S}_{\text{R}}$ )
  - Chlorierung von Methan und Ethan zur Lösungsmittelherstellung
  - Sulfochlorierung ( $-\text{SO}_2\text{Cl}$ ) von höhermolekularen Alkanen für die Waschmittelherstellung (Alkansulfonate:  $\text{R}-\text{SO}_2\text{Na}$ )
  - Paraffinoxidation zu Carbonsäuren
- radikalische Addition ( $\text{A}_{\text{R}}$ )
  - Bildung von Polystyrol aus Styrol

# radikalischer Mechanismus bei Additionen (A<sub>R</sub>-Reaktionen)

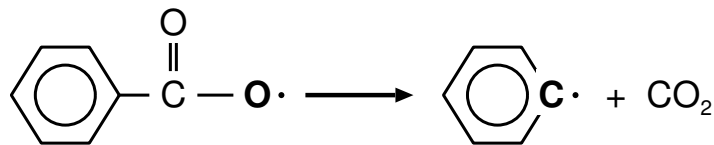
## Beispiel: Polymerisation von Styrol

### 1. Kettenstart:

Zunächst zerfällt das Dibenzoylperoxid in zwei Radikale:

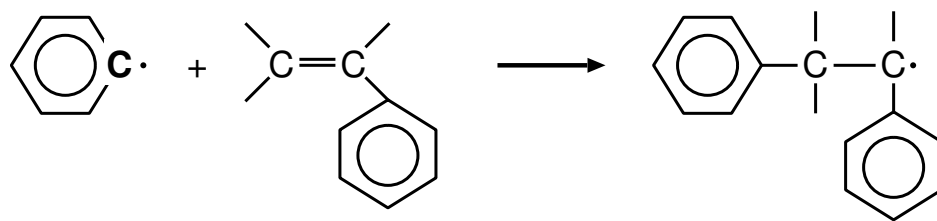


Diese Radikale spalten, da sie instabil sind, Kohlendioxid ab:

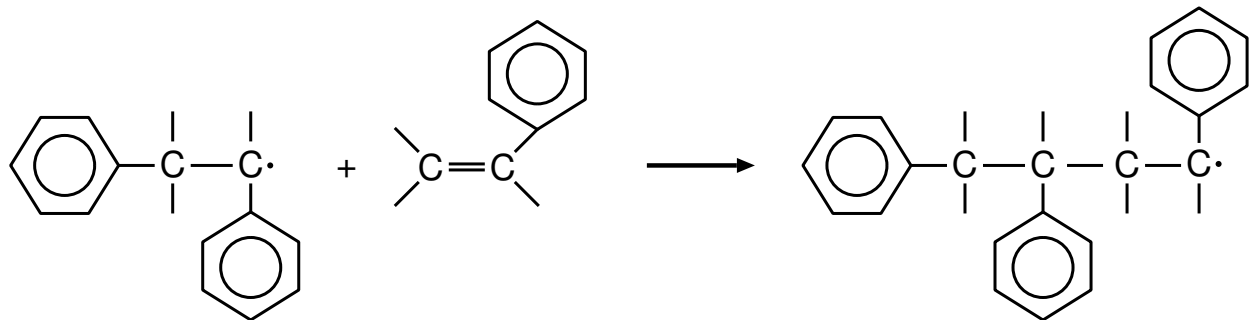


### 2. Kettenfortpflanzung (Kettenreaktion):

Die Radikale reagieren mit Styrolmolekülen:



Die entstandenen größeren Radikale reagieren mit weiteren Styrolmolekülen:



So lange noch genügend Monomere vorhanden sind, kann dieser Vorgang mehrfach wiederholt werden, so dass schließlich lange Polymerketten entstehen.

### 3. Kettenabbruch:

Treffen zwei Radikale aufeinander kommt es zur Rekombination und die Kettenreaktion ist beendet, z. B.:

