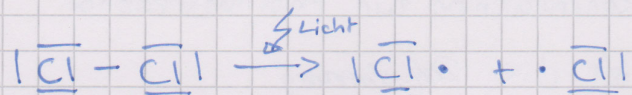


Mechanismen

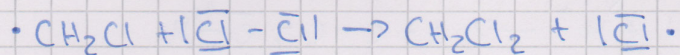
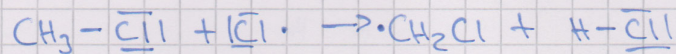
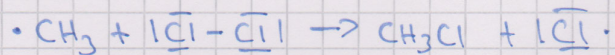
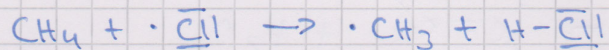
Radikalische Substitution

Startreaktion:



homogene Spaltung

Kettenreaktionen:

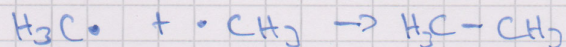
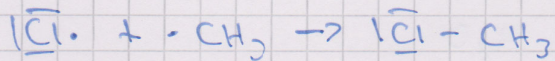
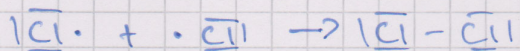


...

Kettenabbruchreaktionen:

▷ immer dann, wenn 2 Radikale aufeinandertreffen

↳ Bildung eines Elektronenpaares

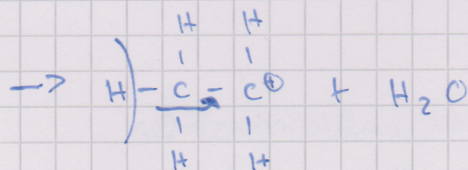
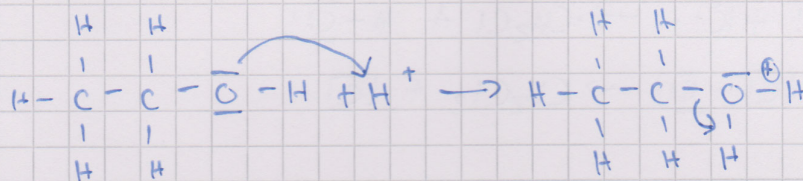
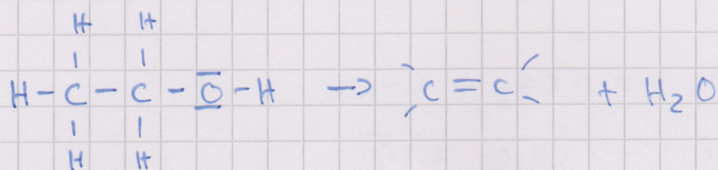


Eliminierung

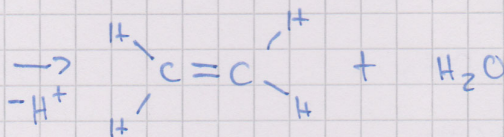
Bei einer Eliminierungsreaktion werden kleine Moleküle aus einem größeren Molekül abgespalten.

Es ist die Umkehrreaktion zur Additionsreaktion

Ein Spezialfall ist die Dehydrierung



Carbokation



Elektrophile Addition (A_E)

Eine Doppel- oder Dreifachbindung ist aufgrund ihrer π -Elektronen ein Ort hoher negativer Ladungsdichte

↳ Angriffsstelle für positiv geladen/polarisierten Elektrophilen.

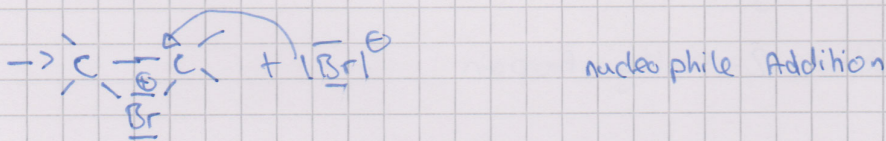
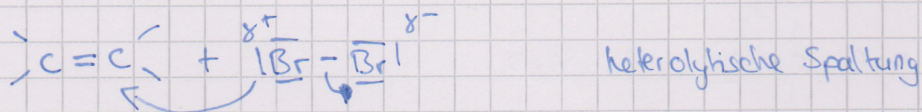
Schema:

▷ Angriff eines positiven oder positiv polarisierten Teilchen auf die Doppelbindung

▷ Ausbildung eines zyclischen Übergangszustandes
- wenn das Elektrophil groß ist und freie Elektronenpaare hat

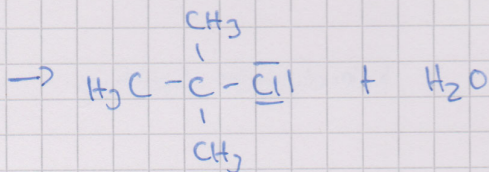
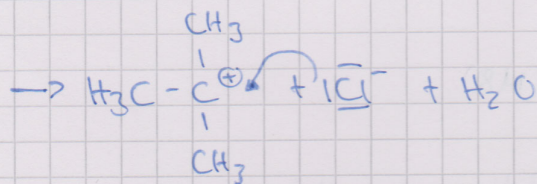
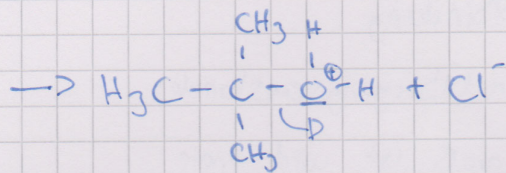
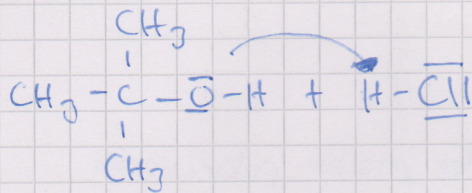
▷ nucleophile Addition (M8)

Beispiel: elektrophile Addition von Halogenen



Nucleophile Substitution

S_N1



2-Chlor-2-Methyl-Propan

Wann trifft S_N1 bevorzugt auf?

1)

+ I - Effekt

→ C-Atom wird weniger positiv

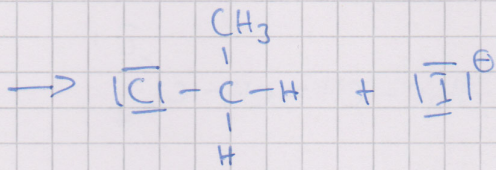
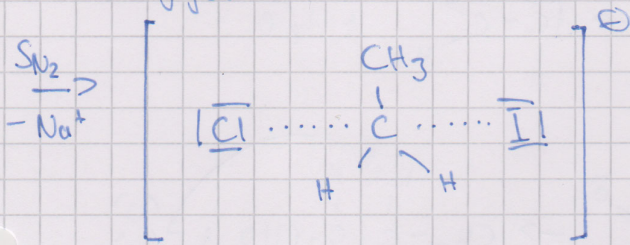
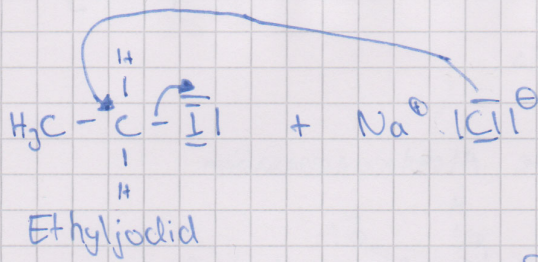
↳ erschwert eine Annäherung eines Nucleophils

2)

sterische Hinderung

→ S_N2 nicht möglich, ein Angriff von hinten nicht möglich

SN₂



Wann wird SN₂ bevorzugt?

1) keine sterische Hinderung

↳ Nucleophil kann sich dem C-Atom annähern.

2) schwache +I-Effekte

3) -I-Effekte

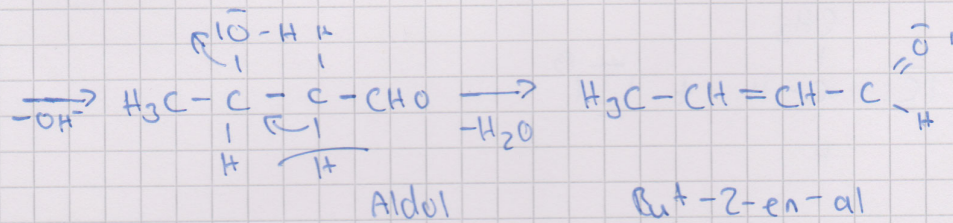
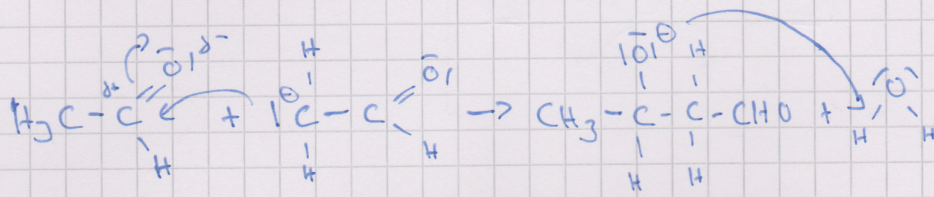
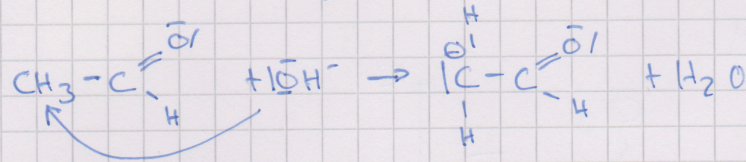
↳ das C-Atom wird stärker positiv polarisiert

↳ Annäherung eines Nucleophils ist erleichtert.

Kondensationsreaktion

▷ Zusammenlagerung zweier Moleküle unter Abspaltung eines niederen Moleküls.

Beispiel: Basenkatalysierte Aldolkondensation



Warum spaltet sich das Wasser ab?

→ konjugierte Doppelbindung

(Energieärmster Zustand; delokalisiert)

Aldolkondensation als Polymerisation (Kettenverlängerung)

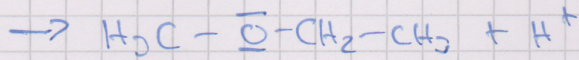
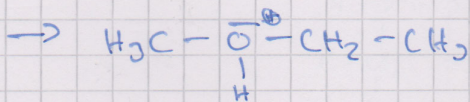
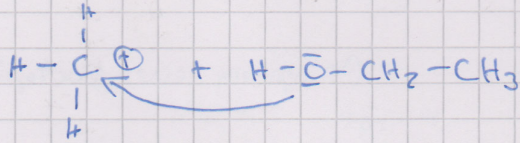
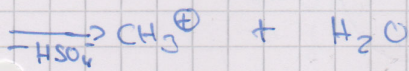
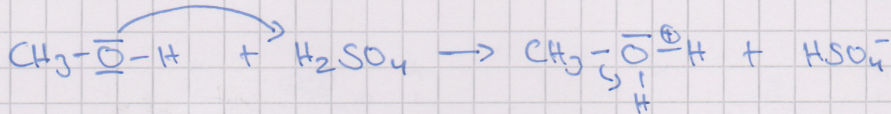
→ Polykondensation

Etherbildung

Reaktionstyp: S_N1 , aber auch Kondensationsreaktion

Alkohole (OH) können unter Abspaltung von Wasser zu Ethern (R_1-O-R_2) umgesetzt werden

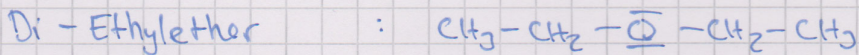
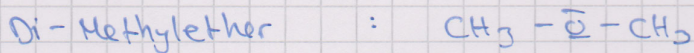
Methanol und Ethanol werden in Gegenwart von Schwefelsäure zu Reaktion gebracht



Ethylmethyl-Ether

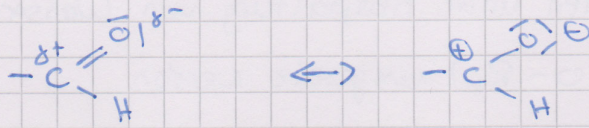
↳ katalytische Wirkung

Weitere Produkte sind



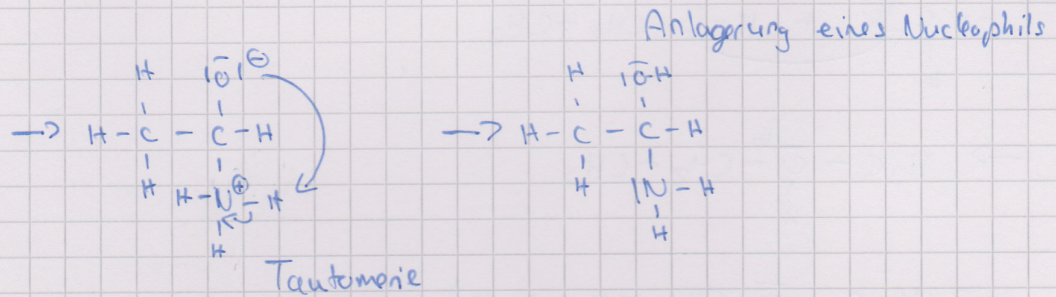
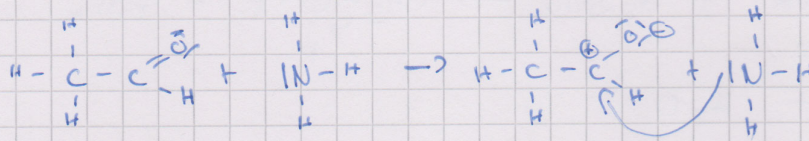
Die Anionen können auch wieder mit H_2SO_4 reagieren, was hier aber nicht relevant ist.

Nucleophile Addition



→ Angriff eines Nucleophil
erleichtert

Beispiel: nucleophile Addition von Ammoniak

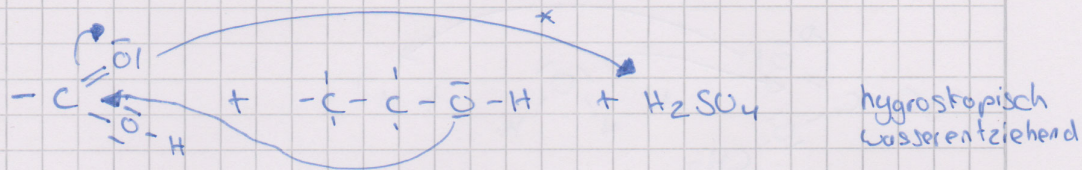


Das Ansäuern von Aldehyden verstärkt / erhöht die Polarität des C-Atoms.

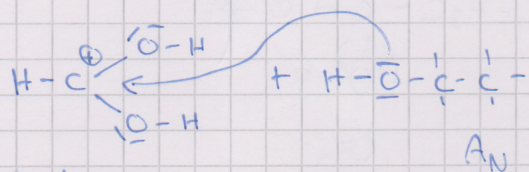
Veresterung

Reaktionstyp: A_N mit Eliminierung

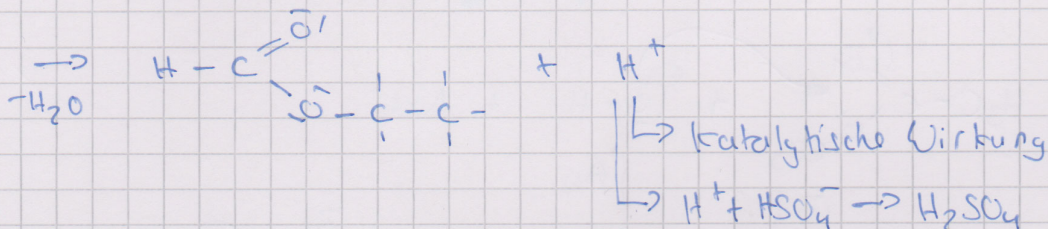
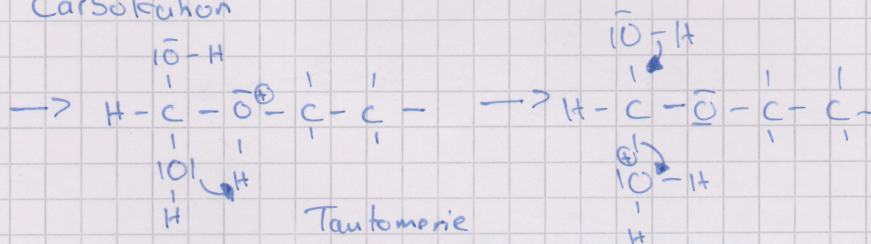
▷ findet meist mit einem Katalysator statt : Schwefelsäure



* Elektronendichte am höchsten: 3 freie Elektronenpaare

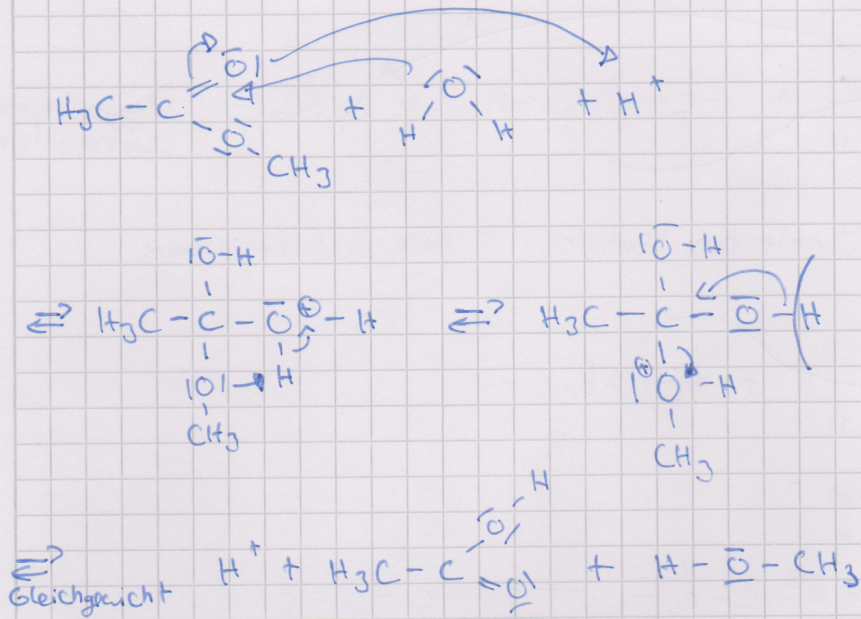


Carbokation

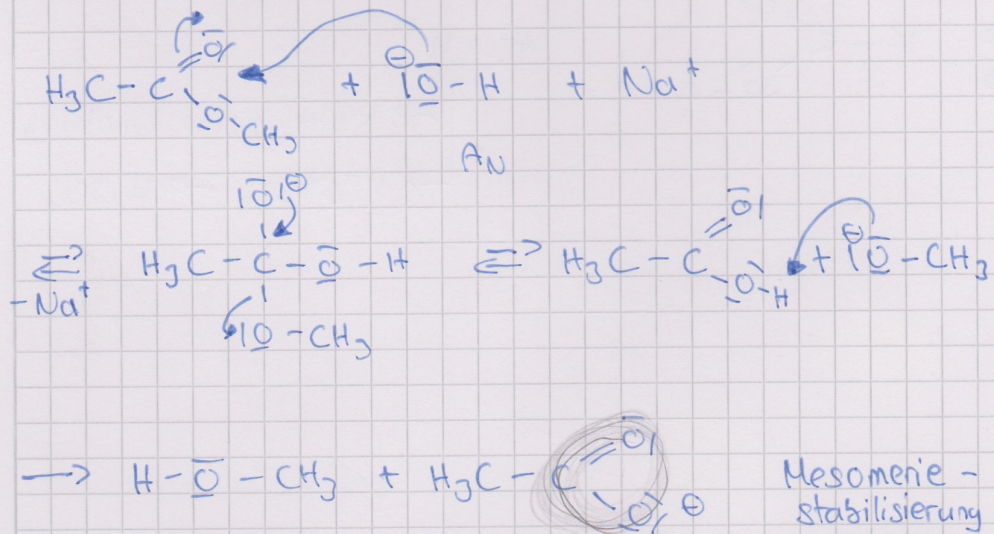


Esterhydrolyse

Sauer



Alkalisch (**Verseifung**)



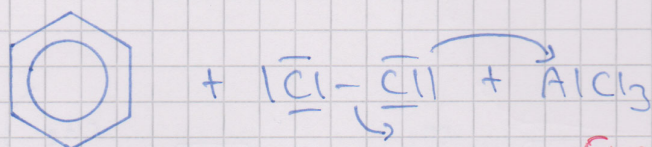
Mesomeres System schwächt die Basenstärke

=> keine Gleichgewichtsreaktion

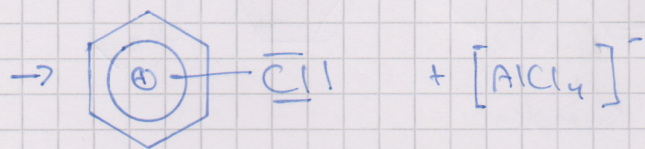
Elektrophile Substitution (S_E)

1. Angriff eines positiven oder stark positiv polarisierten Teilchen \rightarrow eventuell Lewisäure (EP Lücke)
2. Bildung eines π -Komplexes
3. Bildung eines σ -Komplexes
 \rightarrow Grenzstrukturen
4. Rearomatisierung (Abspaltung eines H^+)

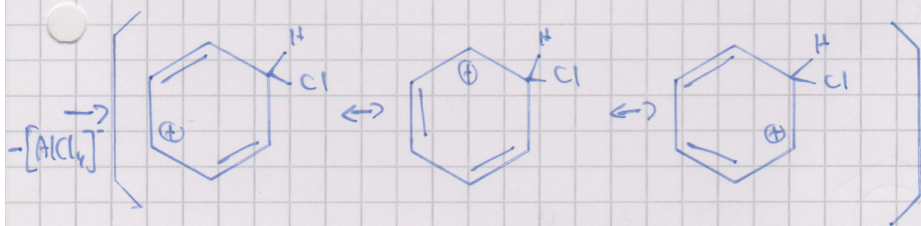
Halogenierung



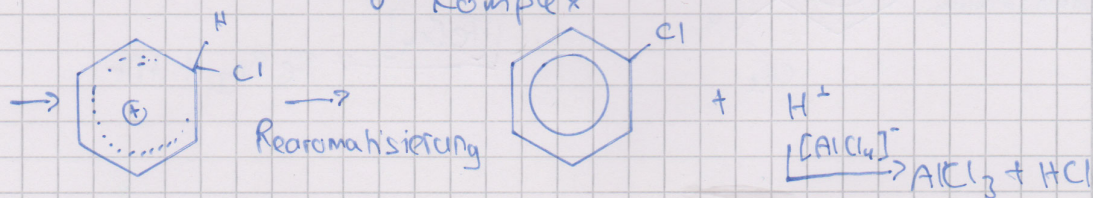
Eine Polarisierung reicht nicht aus. Deswegen die Lewisäure



π -Komplex

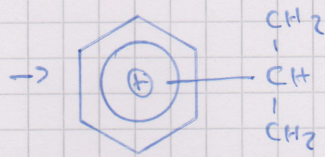
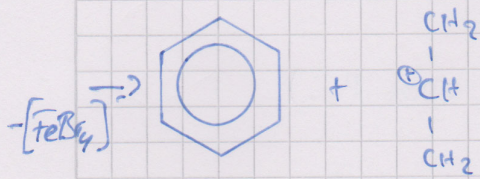
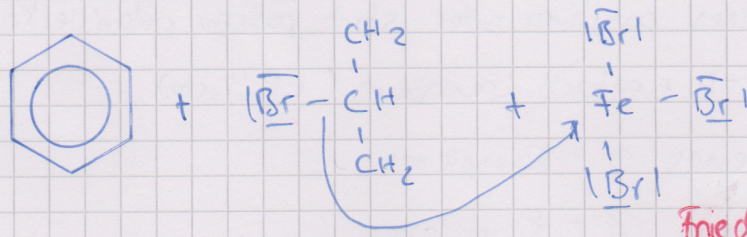


σ -Komplex

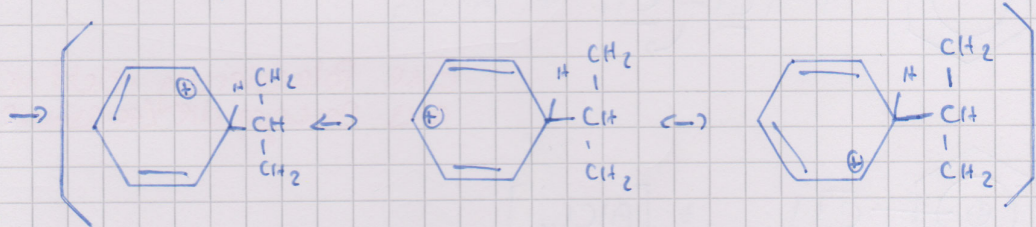


\Rightarrow Aromat (energetisch günstiger Zustand)

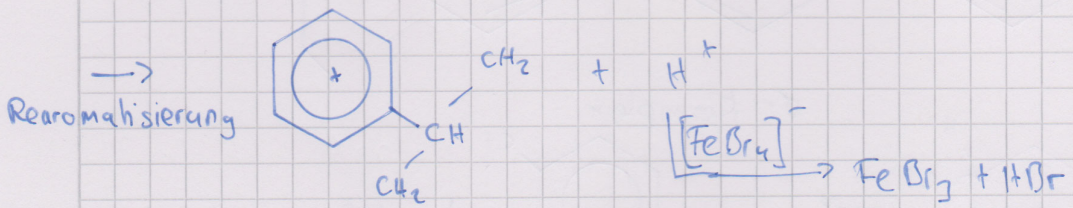
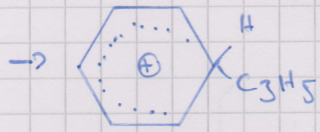
Friedel-Crafts-Alkylierung



π -Komplex



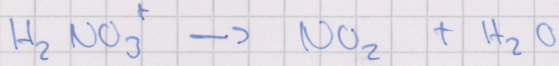
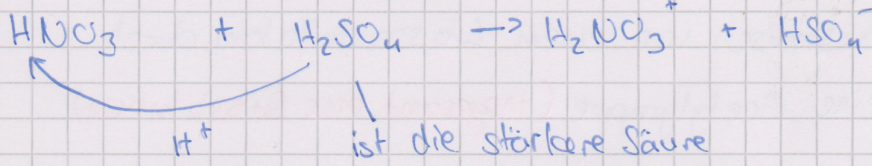
σ -Komplex



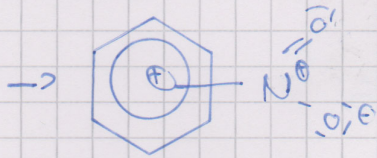
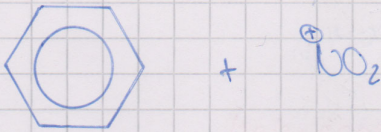
Nitrierung

Salpetersäure

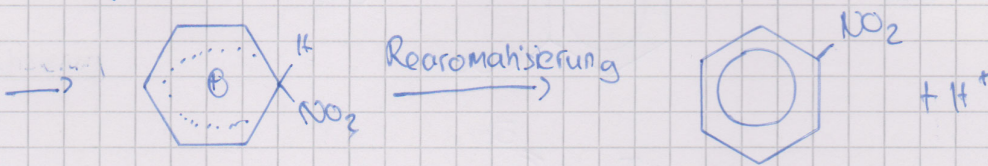
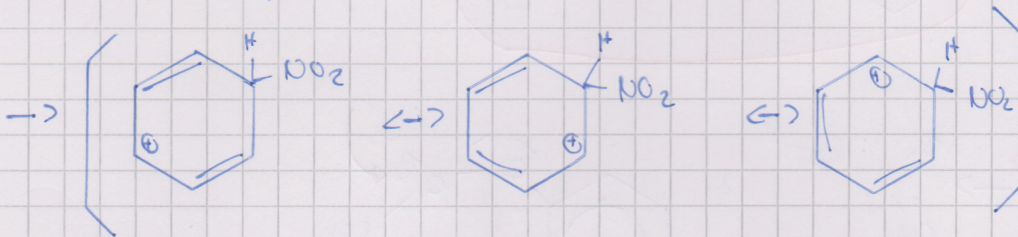
Schwefelsäure



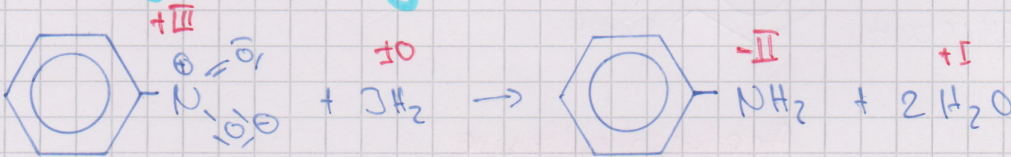
Nitroniumion



π -Komplex



Hydrierung

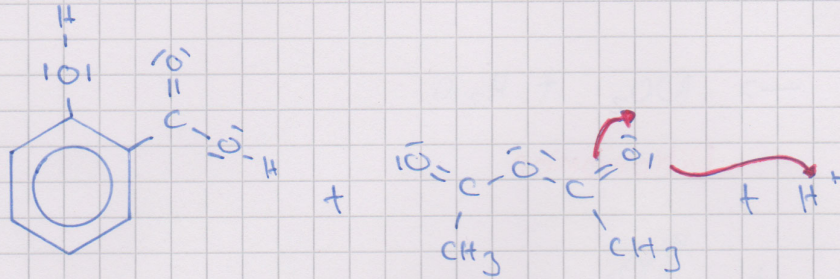


Nitrobenzol

Anilin / Aminobenzol

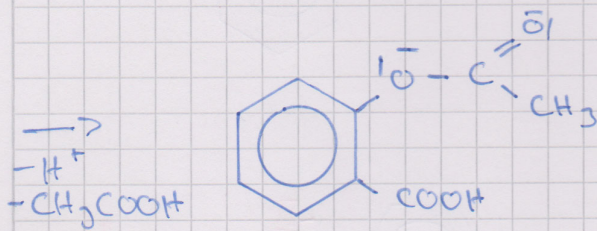
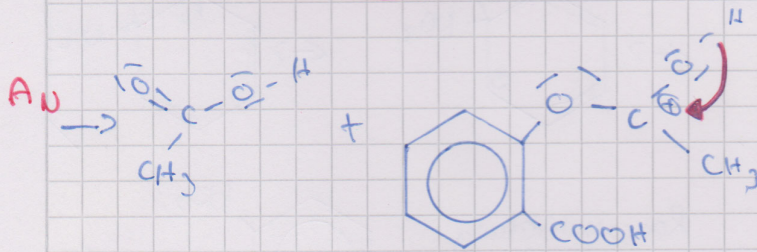
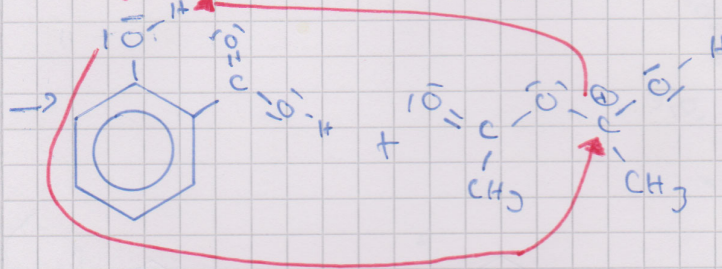
Acetylierung (Veresterung)

▷ Austausch von einem Wasserstoffatom durch eine Acetylgruppe (insgesamt eine Substitution)



Salicylsäure

Essigsäureanhydrid



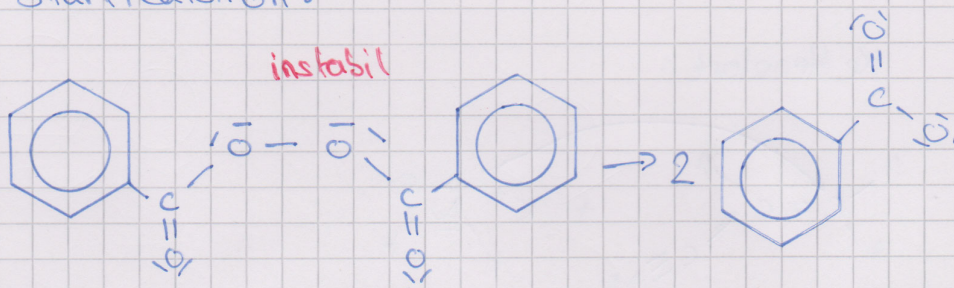
Acetylsalicylsäure

(Salicylsäure wurde verestert (acetyliert))

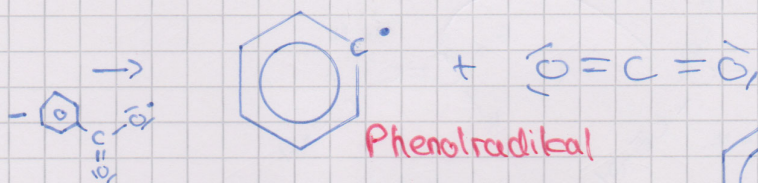
Polymerisation (radikalisch)

- ▷ monomere müssen Doppelbindungen besitzen
- ▷ Startradikal greift die Doppelbindung an
 - ↳ neues Radikal entsteht
 - ↳ Kettenreaktion

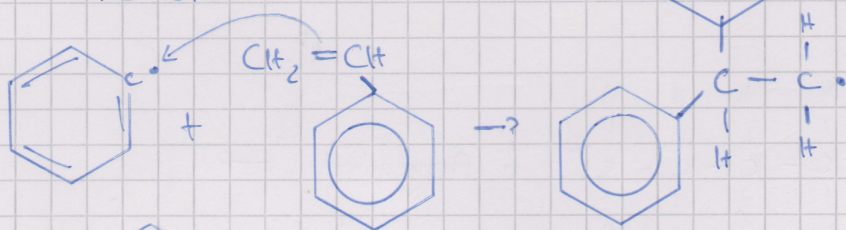
Startreaktion:



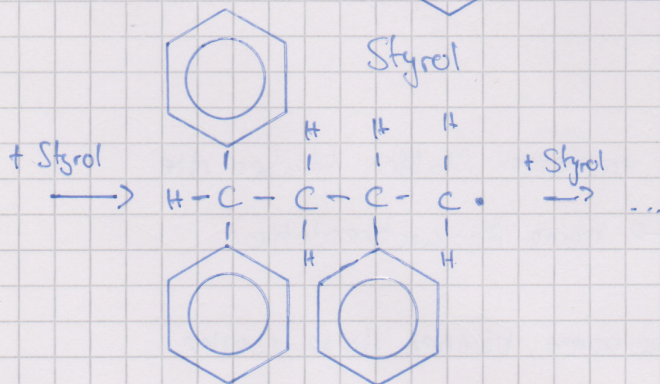
Dibenzoylperoxid



Kettenstart:



Styrol



bis $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$

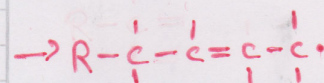
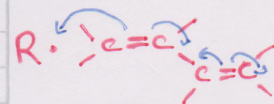
Wo lagert sich das Radikal an?

R mit -I-Effekt: Dort, wo der Rest nicht ist

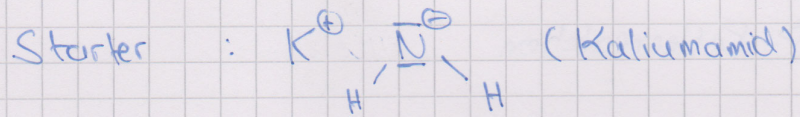
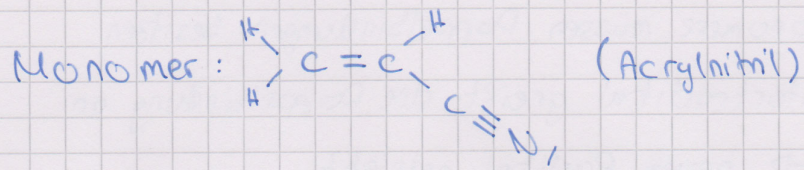
R mit +I Effekt: Dort, wo der Rest ist

Besonderheit!

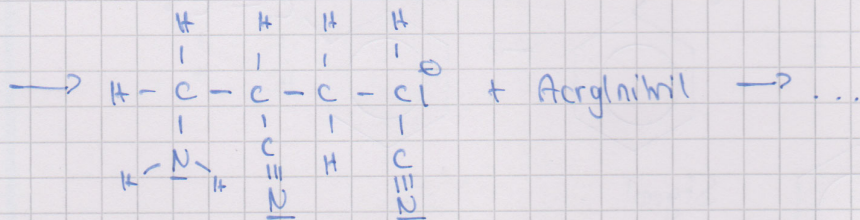
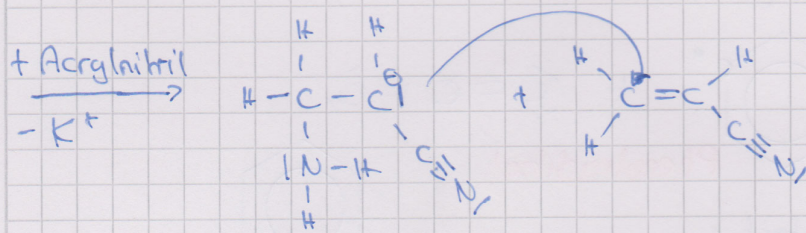
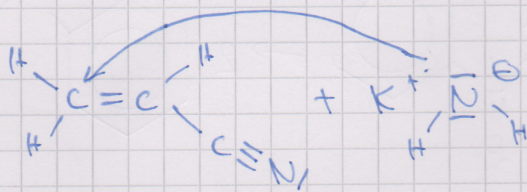
Buta-1,3-dien



Polymerisation (anionisch)



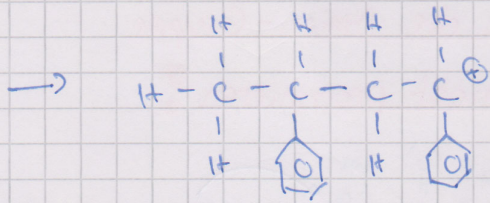
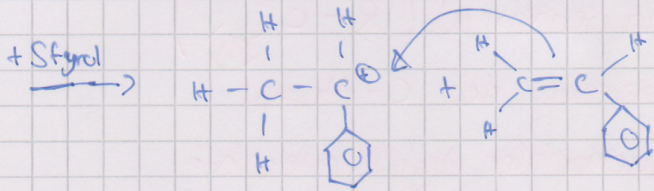
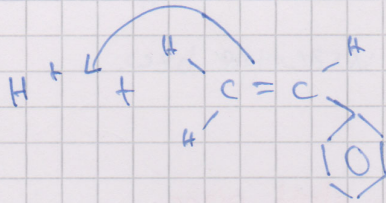
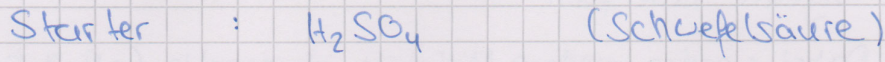
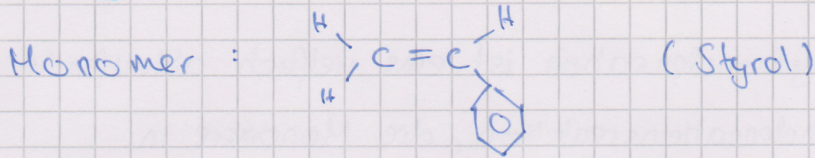
Kettenstart:



Ohne Zugabe von anderen Stoffen bleiben die Anionen erhalten → keine Abbruchreaktion

Bei Zugabe der Monomeren, können diese weiter reagieren.

Polymerisation (kationisch) Bsp. Polystyrol



→ ...

bis alle Monomere aufgebraucht sind,
oder wenn es auf ein negatives Ion wie
das HSO_4^- Ion der Schwefelsäure trifft.

Polykondensation

▷ Polykondensation ist eine vielfach ablaufende Kondensationsreaktion, die Monomere in Polymere überführt

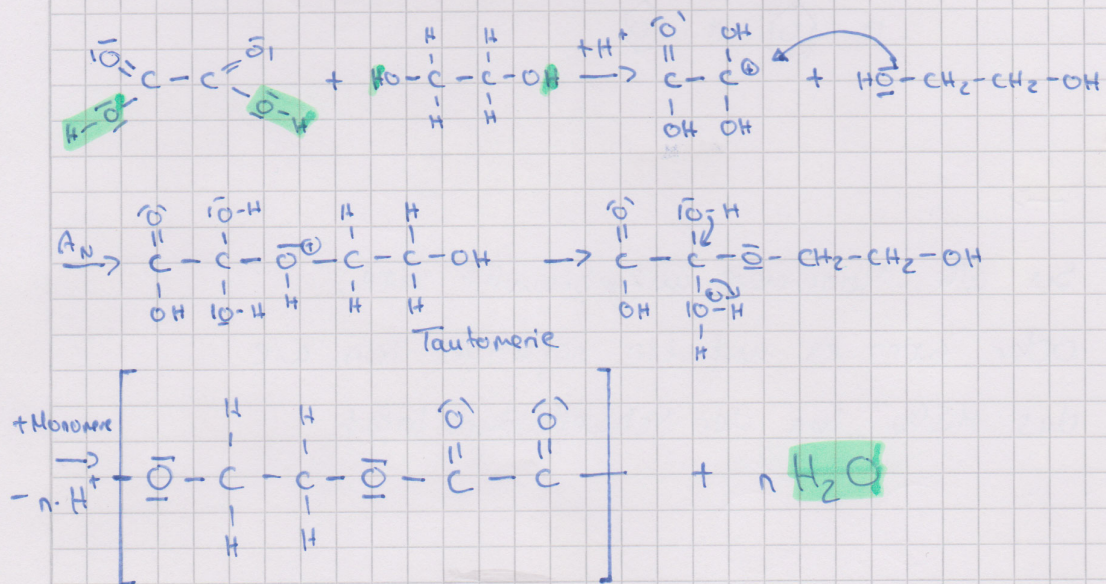
▷ Dabei werden kleinere Moleküle abgespalten (z.B. H_2O , HCl , ...)

▷ Monomer muss mindestens 2 funktionelle Gruppen besitzen

→ hat es mehrere, entstehen verzweigte bzw. vernetzte Ketten

▶ Bei Aminen nimmt man häufig statt einer Dicarbonsäure, Säurechlorid ($R-C \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{Cl} \end{matrix}$) da hier die Polarisierung des C-Atoms erleichtert ist → nucleophiler Angriff erleichtert

! Eine Protonierung würde die Amino-Gruppe protonieren. Bei Aminen nicht protonieren!



→ Meist Thermoplaste

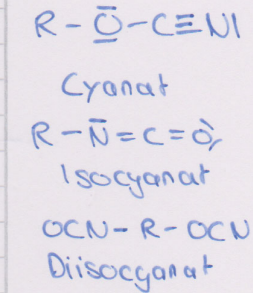
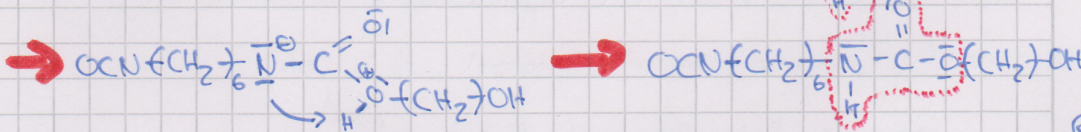
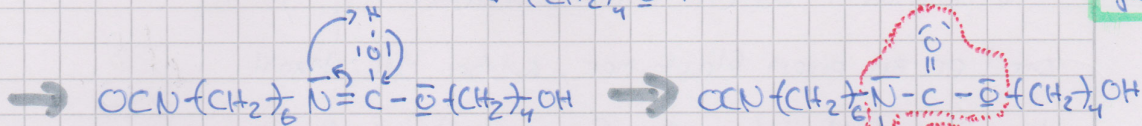
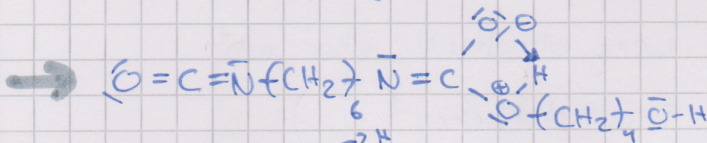
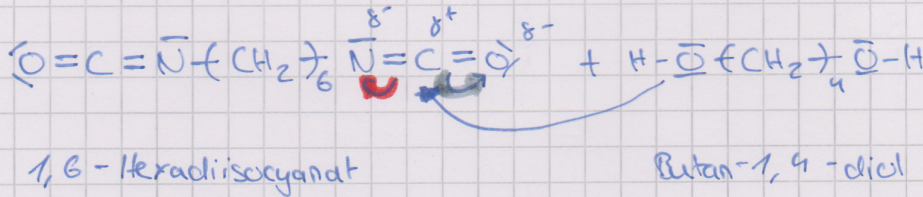
Polyaddition

- ▷ Bei einer Polyaddition werden Monomere (hier: bifunktionelle Gruppen) (mit Mehrfachbindungen) unter Protonenübertragung zu Polymeren verknüpft

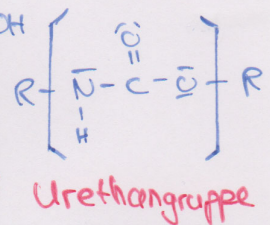
→ Unterschied zur Polykondensation: keine Abgangsgruppe

- ▷ Mehrere funktionelle Gruppen führen wie bei der Polykondensation zu Verkettungen und Vernetzungen

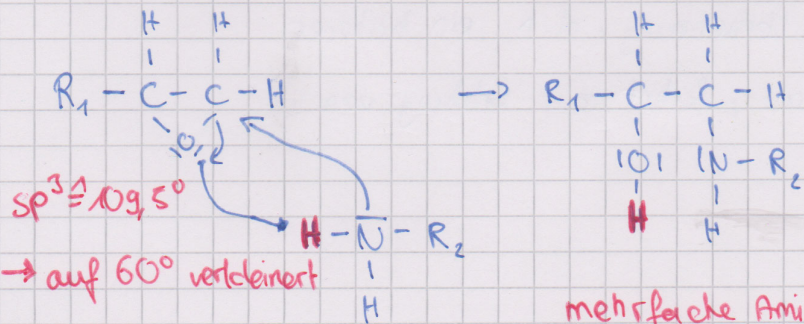
Polyurethan



→ und →
passieren beide,
kommen aber zum
gleichen Ergebnis



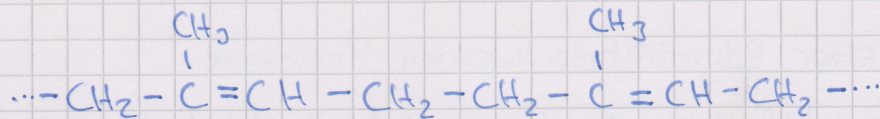
Auch die Härtung von Epoxidharzen erfolgt durch Polyaddition



- auf 60° verkleinert
- => Ringspannung:
- ▷ geht von alleine auf

mehrfache Amine als
„Härter“ verwendet

Vulkanisation

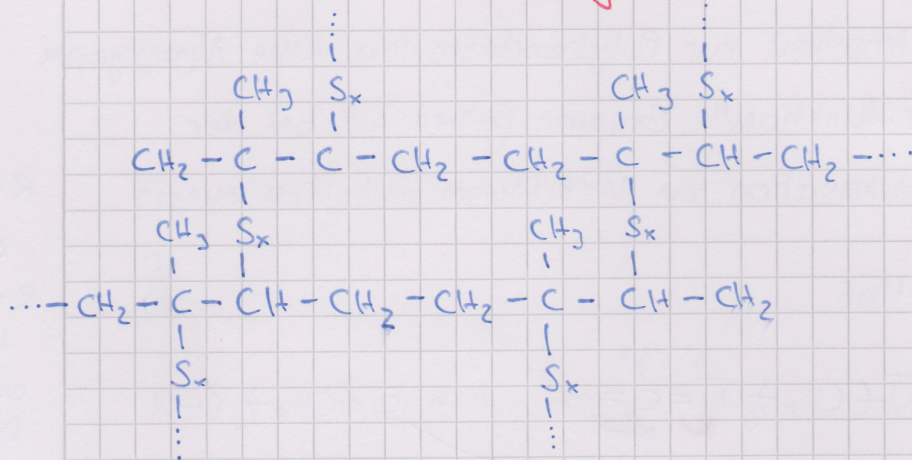


Naturkautschuk

↓ Schwefel

Führt zu einer Vernetzung von Polymeren.

Nur bei ungesättigten Polymeren möglich



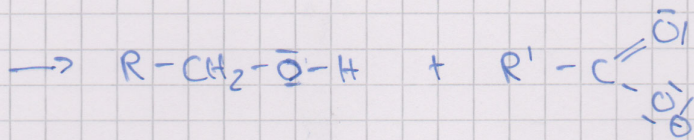
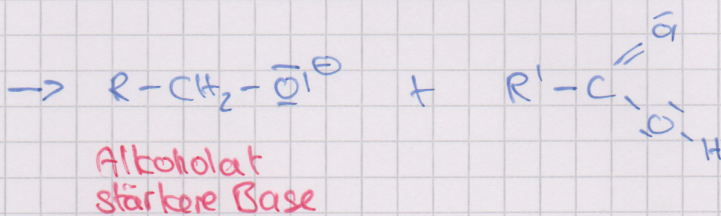
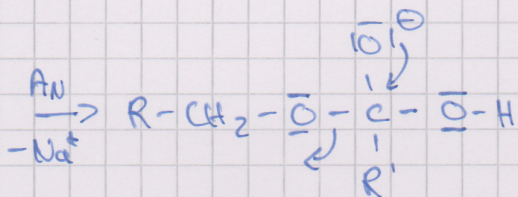
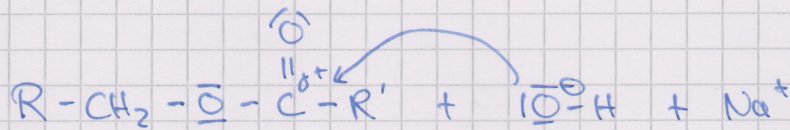
Naturkautschuk ist wenig elastisch, eher ein Thermoplast. Durch Disulfidbrücken ($\begin{array}{c} | \\ \text{S} \\ | \end{array}$) wird er zu einem Elastomer, wobei die Anzahl der Disulfidbrücken die Eigenschaften bestimmt.

▷ Ein geringerer Vernetzungsgrad, d.h. ein geringerer Schwefelgehalt führt zu einem elastischem Weichgummi.

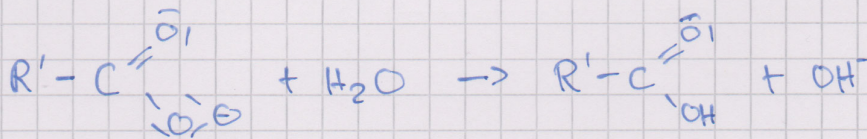
▷ Eine stärkere Vernetzung, d.h. ein höherer Schwefelgehalt, führt zur Bildung von Hartgummi.

Alkalische Hydrolyse (Von Fetten)

Mechanismus:
alkalische
Esterhydrolyse (H10)



Carboxylation
(Carboxylat einer
Fettsäure)



Seife (sind
alkalisch)