

# Vorlesung Organische Chemie II „Reaktionsmechanismen“ (3. Sem.)

## Gliederung

- Grundlagen der physikalisch-organischen Chemie
- Radikalreaktionen
- Nukleophile und elektrophile Substitution am gesättigten C-Atom ( $S_N$ - und  $S_E$ -Typ)
- Eliminierungsreaktion: Herstellung ungesättigter Verbindungen
- Elektrophile und nukleophile Additionsreaktionen an C=C Doppelbindungen
- Elektrophile aromatische Substitution
- Nukleophile aromatische Substitution
- Carbonylreaktionen: a) Nukleophile Addition an C=O Doppelbindungen  
b) Reaktionen der Derivate der Carbonsäure
- Umlagerungsreaktionen
- Redoxreaktionen
- **K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore**, Organische Chemie, VCH, Weinheim.
- **P. Sykes**, Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie, Eine Einführung, VCH, Weinheim.

<http://www-oc.chemie.uni-regensburg.de/daub/lehre.html>

# Grundlagen der physikalisch organischen Chemie

- ❖ Klassifizierung organischer Substanzklassen
  - ❖ Molekulare Struktur, Elektronenstruktur, Stereochemie, Symmetrie
  - ❖ Klassifizierung chemischer Reaktionen
    - Reaktionstyp, Zwischenstufen, Substanzklassen
  - ❖ Reversible Reaktion, chemisches Gleichgewicht, Thermodynamik
  - ❖ Reaktionsgeschwindigkeit, Aktivierungsenergie, Kinetik, Katalyse
  - ❖ Übergangszustand, reaktive Zwischenstufe
  - ❖ Reaktionsmechanismus, Reaktionskoordinate-Energie-Diagramm
- **P. Atkins**, The Elements of Physical Chemistry, Third Edition ed., Oxford University Press, Oxford, **2001**.

## Gliederung der einzelnen Kapitel

Physikalische Grundlagen, Struktur (Handwerkzeug)  
Reaktionsgleichung, Reaktionsmechanismus  
Beispiele und Anwendung  
Übungen

# Klassifizierung organischer Stoffklassen

Acyclische Verbindungen  
kettenförmige Atomanordnung

Cyclische Verbindungen  
ringförmige Atomanordnung

Gesättigte  
Kohlenwasserstoffe  
Alkane

Ungesättigte  
Kohlenwasserstoffe  
Alkene, Alkine

Carbocyclen

Heterocyclen

Alicyclen

gesättigt

ungesättigt

Aromaten

aromatisch

# Klassifizierung chemischer Reaktionen

Nach Reaktionstyp

Substitution  
Addition  
Eliminierung  
Umlagerung

Nach Zwischenstufen

Radikale  
Radikationen  
Carbokationen  
Carbanionen  
Carbene (Nitrene)

Nach Substanzklassen

Alkane/Alkene/Alkine  
Aromaten/Heteroaromaten  
Carbocyclen/Heterocyclen  
Stickstoff(Phosphor)verbindungen  
Sauerstoff(Schwefel)verbindungen  
Halogenderivate  
Elementorganische Verbindungen  
Metallorganische Verbindungen  
Naturstoffe  
Polymere  
Materialien

# Chemische Reaktionen: Physikalisch-chemische Grundlagen

## Thermodynamik Chemische Gleichgewichte



Gleichgewichtskonstante K

Gibb'sche freie Standard-Reaktionsenthalpie „standard free energy“

( $\Delta G^\circ$  in kJ/mol oder kcal/mol; 1 kcal/mol entspricht 4.18 kJ/mol)

endergonische ( $0 < \Delta G^\circ$ ) und exergonische Prozesse ( $0 > \Delta G^\circ$ )

Enthalpie ( $\Delta H^\circ$  in kJ/mol) und Entropie ( $\Delta S^\circ$  in J/K·mol)

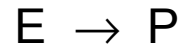
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

endotherme ( $0 < \Delta H^\circ$ ) und exotherme ( $0 > \Delta H^\circ$ ) Prozesse

# Chemische Reaktionen: Physikalisch-chemische Grundlagen

## Kinetik

Geschwindigkeit chemischer Reaktionen:



freie Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$  (Eyring)

Experimentelle Aktivierungsenergie (Arrhenius):

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT; k = A e^{-E_a/RT}, \log k = \log A - E_a/2.303RT$$

# Chemische Reaktionen: Physikalisch-chemische Grundlagen

## **Reaktionskoordinatendiagramm**

gibt den Zusammenhang von Reaktionsablauf und Energie an:

Kernkoordinaten werden gegen die elektronische Energie aufgetragen.

Begriffe, die den Reaktionsablauf beschreiben: (a) Ordnung der Reaktion, b) Geschwindigkeitskonstante, c) Aktivierungsenergie, Aktivierungsentropie d) endotherme (endergonische) bzw. exotherme (exergonische) Reaktion, e) geschwindigkeitsbestimmender Schritt, f) Übergangszustand, Zwischenstufe

# Chemische Reaktionen: Physikalisch-chemische Grundlagen

## **Reaktionsmechanismus**

stellt den Verlauf einer chemischen Reaktion als Änderung der elektronischen Energie in Abhängigkeit der Atomkernkoordinaten dar.

Die Strukturachse definiert

Ausgangsverbindung, Übergangszustand, Zwischenstufe, Endverbindung.

Die Aktivierungsenergie und die Reaktionsenthalpie werden auf der Energieachse abgelesen.