

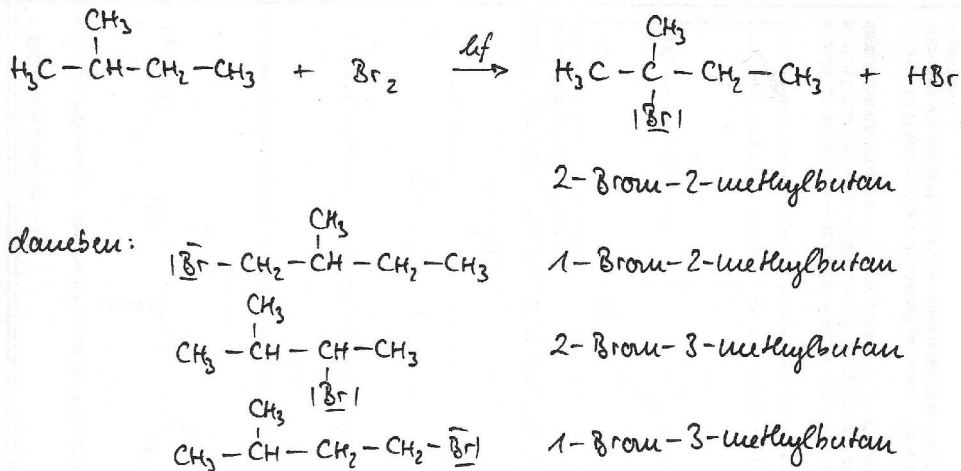
Lösungen zu Übungsaufgaben Mechanismen 1

LK 12/1 Chemie

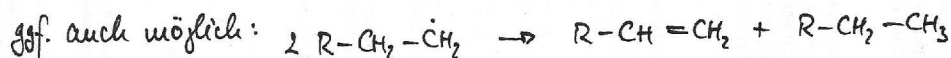
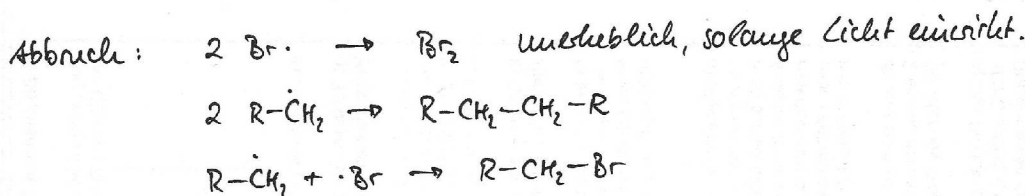
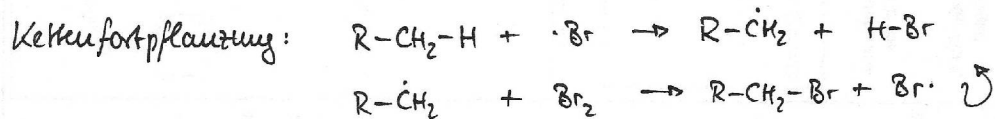
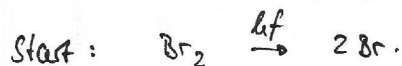
1. Die radikalische Substitution

2-Methylbutan soll mit Brom im Sinne einer radikalischen Substitution reagieren. Betrachtet sei zunächst nur die Monobromierung.

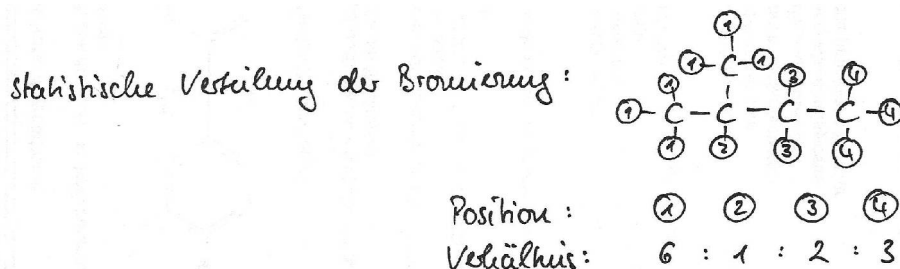
a) Formulieren Sie die Summgleichung dieser Reaktion. Welche Produkte können prinzipiell entstehen? Geben Sie Namen und Strukturen an.



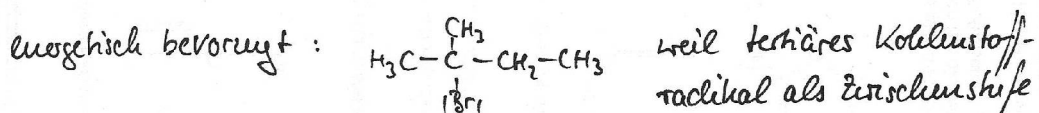
b) Wählen Sie ein mögliches Produkt und formulieren Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion bei einer lichtinduzierten Reaktionsführung.



c) Welche Produktverteilung würde sich ergeben, wenn Sie einen rein statistischen Reaktionsverlauf ohne Berücksichtigung eventueller energetischer Bevorzugungen annehmen?

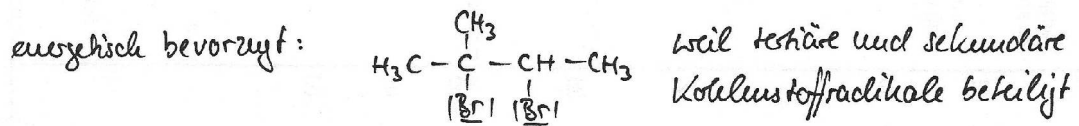


d) Welches wäre das energetisch bevorzugte Produkt? Begründen Sie.

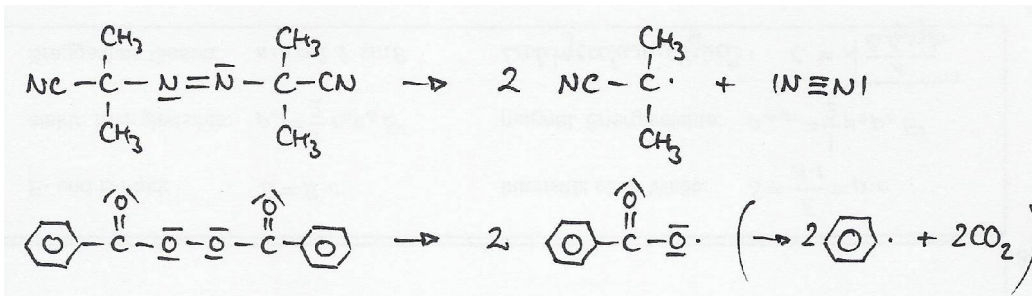


Lösungen zu Übungsaufgaben Mechanismen 1
LK 12/1 Chemie

e) Wenn Brom im Überschuss eingesetzt wird, steigt die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachbromierungen, zunächst also von Dibromierungen. Welches dibromierte Produkt wäre von einem energetischen Standpunkt aus das bevorzugte?



f) ... Wie zerfallen diese Substanzen und welche Radikale bilden sie dabei?

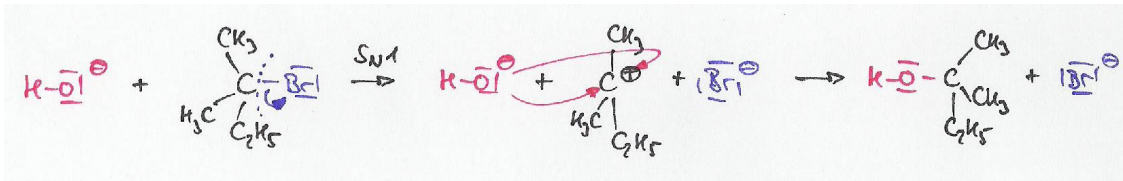


Lösungen zu Übungsaufgaben Mechanismen 1

LK 12/1 Chemie

2. Die nucleophile Substitution

a) Das energetisch bevorzugte Produkt aus Aufg. 1d soll auf dem Wege einer nucleophilen Substitution zu einem Alkohol umgesetzt werden. Formulieren Sie den Reaktionsmechanismus.



b) Die Substitution in Aufg. 2a ist von einem merklichen Anteil Eliminierungen als Nebenreaktion begleitet. Wieso? Welche Produkte entstehen dabei?

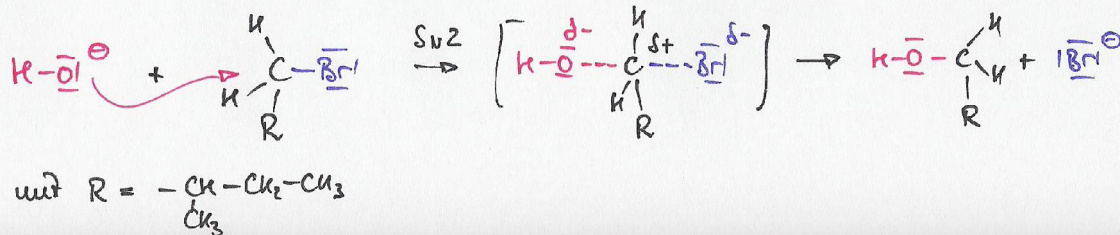
KO^\ominus ist eine starke Base und neigt daher dazu, das Carbenium-Ion zu deprotonieren.

Eliminierungsprodukte:



c) Das statistisch häufigste monobromierte Produkt aus Aufg. 1c würde bei der Umsetzung zum Alkohol einen anderen Mechanismus der nucleophilen Substitution einschlagen. Wieso? Wodurch unterscheidet sich dieser Mechanismus von dem aus Aufg. 2a?

Da ein primäres C-Atom dem Br-Substituenten trägt, wäre ein Carbenium-Ion als Zwischenstufe zu instabil. Die Reaktion verläuft daher nach $\text{S}_{\text{N}}2$ über einen Übergangszustand:



d) ... Wie ist der Energieumsatz der Substitution aus Aufg. 2a? Was folgt daraus für die Richtung der Substitution? Vergleichen Sie die nucleophilen Substitutionen von Jod-, Brom-, Chlor-, Fluor- durch einen Hydroxyl-Substituenten an einem Kohlenstoffatom.

	Bindungsenergien Edukte		Bindungsenergien Produkte		Differenz
Fluor	C-F	489	C-OH	358	-131
Chlor	C-Cl	339	C-OH	358	+19
Brom	C-Br	285	C-OH	358	+73
Jod	C-I	218	C-OH	358	+140

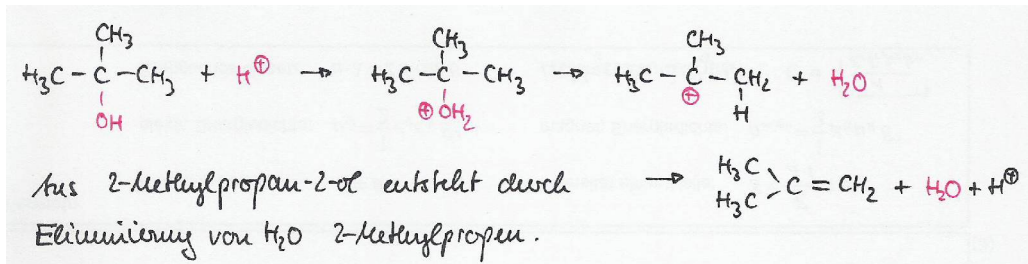
Die Differenz gibt den Gewinn bzw. den Verlust an Bindungsenergie an. Eine Substitution ist energetisch umso mehr begünstigt, je mehr Bindungsenergie dabei gewonnen wird.

Lösungen zu Übungsaufgaben Mechanismen 1

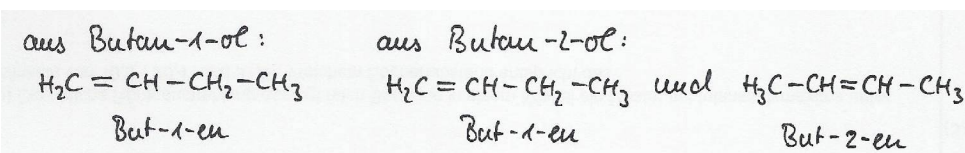
LK 12/1 Chemie

3. Die Eliminierung

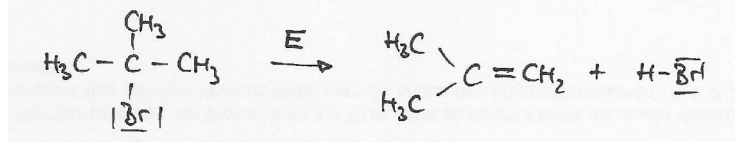
a) Formulieren Sie den Mechanismus der Eliminierung von Wasser aus 2-Methyl-propan-2-ol. Benennen Sie den entstehenden Kohlenwasserstoff.



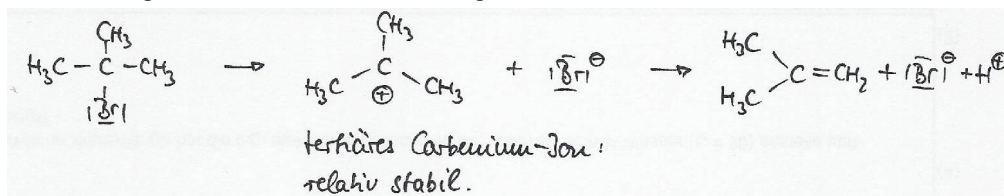
b) Welche Produkte entstehen bei der Eliminierung von Wasser aus Butan-1-ol und Butan-2-ol?



c) Auch aus Halogenkohlenwasserstoffen sind Eliminierungen möglich. Prinzipiell handelt es sich dabei wieder um die Umkehrreaktionen der Additionen. Welche Produkte erhalten Sie bei der Eliminierung aus 2-Brom-2-methyl-propan?

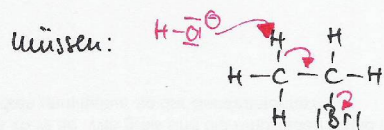


d) Schlagen Sie einen Mechanismus für die o.g. Eliminierung aus 2-Brom-2-methyl-propan vor. Wie schätzen Sie die energetische Stabilität der dabei gebildeten Zwischenstufe ein?

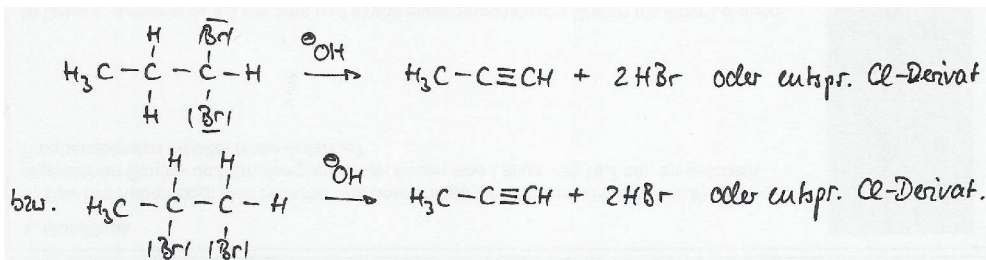


e) Auch Bromethan kann einer Eliminierungsreaktion unterworfen werden. Es zeigt jedoch deutlich eine deutlich geringere Reaktivität als das 2-Brom-2-methyl-propan. Woran könnte das liegen? Tatsächlich ist seine Reaktivität so gering, dass Hydroxid-Ionen OH^- als Hilfsreagenz erforderlich sind. Welche Rolle spielen die Hydroxid-Ionen im Verlauf dieser Eliminierung? → Material.

Die Eliminierung aus Bromethan verläuft über ein primäres Carbenium-Ion, wenn man den gleichen Mechanismus wie oben annimmt. Dies ist jedoch energetisch ungünstig, so dass OH^- -Ionen den Reaktionsverlauf durch Abstraktion eines H^{\oplus} am benachbarten C-Atom unterstützen



f) Eliminierungsreaktionen können dazu genutzt werden, Propin herzustellen. Welche Edukte sind dafür denkbar? Wie verläuft die Reaktion?

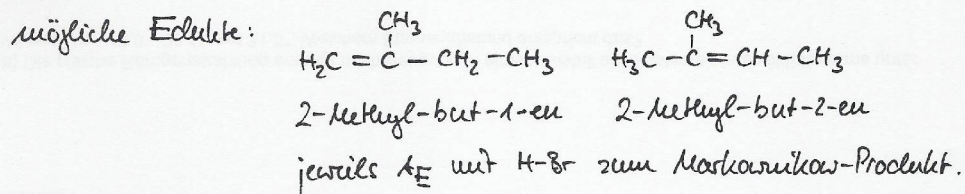


Lösungen zu Übungsaufgaben Mechanismen 1

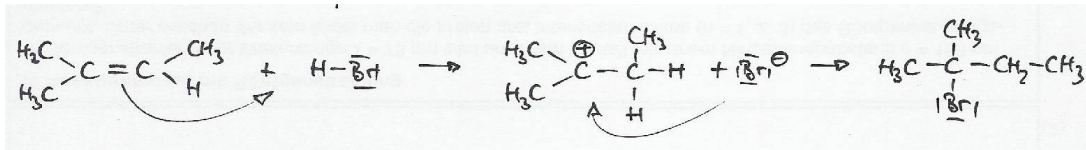
LK 12/1 Chemie

4. Die elektrophile Addition

a) Das energetisch bevorzugte Produkt aus Aufg. 1d soll auf dem Wege einer elektrophilen Addition hergestellt werden. Welche Edukte wären dafür geeignet?



b) Wählen Sie eine mögliche Eduktkombination für Aufgabenteil 4a aus und geben Sie den vollständigen Mechanismus der Reaktion an.



c) Welche Edukte wären geeignet, um das energetisch günstigste dibromierte Produkt aus Aufg. 1e über eine elektrophile Addition herzustellen? Machen Sie zwei Vorschläge, die sich in allen ihren Edukten unterscheiden.



d) ... Wie ist der Energieumsatz der Addition aus Aufgabenteil 4a? Was folgt daraus für die entsprechende Eliminierungsreaktion? Vergleichen Sie die elektrophilen Additionen von Brom, Chlor, Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff an eine C=C-Doppelbindung.

	Bündlungsenergien Edukte	Bündlungsenergien Produkte	Differenz
1	C=C 614 Br-Br 193	C-C 348 C-Br 285 C-Br 285	-111
2	C=C 614 Cl-Cl 242	C-C 348 C-Cl 339 C-Cl 339	-170
3	C=C 614 H-Br 366	C-C 348 C-H 413 C-Br 285	-66
4	C=C 614 H-Cl 431	C-C 348 C-H 413 C-Cl 339	-55

Bei den jeweiligen Eliminierungen ändert sich nur das Vorzeichen der Differenz.