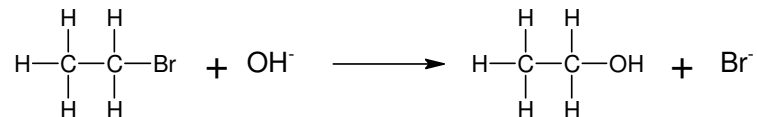


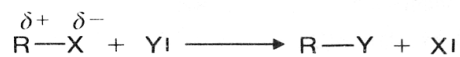
Nucleophile Substitution

Vom Halogenalkan zum Alkohol

Erhitzt man eine heterogene Mischung aus Bromethan und Kalilauge, so wird das Gemisch homogen. Es entsteht das wasserlösliche Ethanol. Prüft man die Lösung mit Silbernitrat, so findet man Bromid-Ionen. Beim Bromethan wurde in einer Substitutionsreaktion ein Brom-Atom durch eine Hydroxyl-Gruppe ersetzt (s. a. Versuch 1 zu diesem Thema):



Allgemein:



Bei der nucleophilen Substitution am gesättigten C-Atom reagiert ein Nucleophil Y mit einem Substrat RX unter Bildung eines Substitutionsprodukts RY und Abspaltung einer Abgangsgruppe X.

Damit eine derartige Reaktion ablaufen kann, muss die C-X-Bindung polar sein mit einer positiven Teilladung am Kohlenstoffatom. Die nucleophilen Substitutionen laufen stets nach einem polaren Mechanismus ab.

Nucleophile sind Anionen oder Moleküle mit freien Elektronenpaaren.

Beispiele:

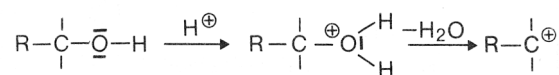
Cl⁻, Br⁻, I⁻, OH⁻, H₂O, ROH, NH₃, RNH₂

Gute **Abgangsgruppen** sind elektronenziehende Gruppen, die durch ihren -I-Effekt die C-X-Bindung polarisieren und dadurch leicht abgespalten werden können.

Beispiele:

-Cl, -Br, -I, H₂O⁺

Die OH-Gruppen der Alkohole sind schlechte Abgangsgruppen. Durch Protonierung kann allerdings erreicht werden, dass es zu einer leichten Abspaltung des energiereichen Wassermoleküls kommt. (s.a. Versuch 2 zu diesem Thema)



Nucleophile Substitutionen (abgekürzt S_N) sind von großer praktischer Bedeutung. Hierbei können auch Nebenreaktionen ablaufen, wie z.B. Eliminierungen und Umlagerungen. Eliminierungen werden in einem gesonderten Kapitel abgehandelt.

So verlaufen auch die Esterbildungen und Etherbildungen nach einem Substitutionsmechanismus.

Betrachtet man die Bildung von Alkoholen durch Umsetzung eines primären Halogenalkans mit OH⁻ Ionen, so fällt auf, dass sich ein Iod-Atom weit besser substituieren lässt, als ein Fluoratom, obwohl das Fluoratom aufgrund der hohen EN das C-Atom stärker positiviert und somit ein nucleophiler Angriff eigentlich bevorzugt sein sollte.

Einfluss des Nucleophils.

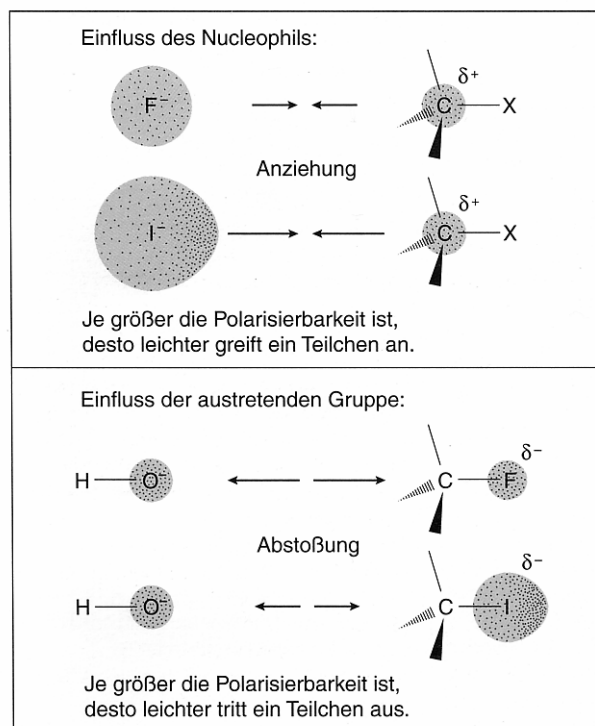
Die Reaktivität eines nucleophilen Teilchens hängt von der Bereitschaft ab, das freie Elektronenpaar für eine neue Bindung zur Verfügung zu stellen. Die Nucleophilie wird einerseits durch die Elektrodichte am betreffenden Atom bestimmt. So ist das Sauerstoff-Atom im Hydroxid-Ion stärker nucleophil als im Wasser-Molekül. Andererseits hängt die Nucleophilie eines Teilchens aber auch von seiner Polarisierbarkeit ab. Diese ist ein Maß für die Verformbarkeit der Elektronenhülle in einem elektrischen Feld. Je größer ein Atom ist, desto leichter lässt es sich polarisieren. Das Elektronenpaar wird dann leichter für eine Bindung zur Verfügung gestellt; die Nucleophilie wird verstärkt. Die Reaktionsfähigkeit bei den Halogenid-Ionen sinkt daher vom großen Iodid-Ion zum kleinen Fluorid-Ion. Die Nucleophilie eines Teilchens kann aber auch durch das Lösungsmittel beeinflusst werden, weil Wasserstoffbrücken das nucleophile Zentrum blockieren können. Bei Reaktionen in Ethanol findet man folgende Abstufung der Nucleophilie:



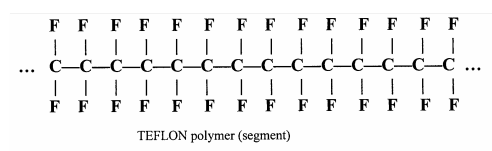
Reihenfolge der Nucleophilie

Einfluss des austretenden Teilchens.

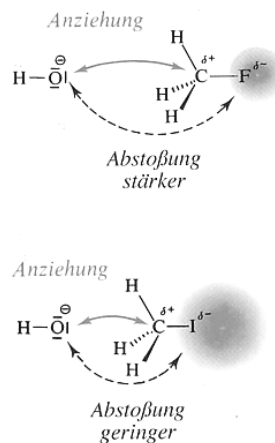
Die Reaktionsgeschwindigkeit der Halogenalkane nimmt vom Fluoralkan zum Iodalkan zu. Eine Ursache liegt in der abnehmenden Bindungsstärke. So lässt sich die C-I-Bindung mit einer Bindungsenergie von 218 kJ/mol viel leichter spalten als eine C-F-Bindung mit 489 kJ/mol. Der zweite Grund für die steigende Reaktionsbereitschaft ist die unterschiedliche Polarisierbarkeit der Halogen-Atome. Das angreifende Hydroxid-Ion verschiebt die Elektronenhülle beim Iod-Atom stärker als beim Fluor-Atom. Somit ist der Abstand zwischen den Elektronen des Hydroxid-Ions und des Halogen-Atoms bei Reaktionen an Iodalkanen größer und deren gegenseitige Abstoßung geringer. Da das Nucleophil leichter angreifen kann, reagieren Iodalkane schneller als Fluoralkane.



Fluoralkane sind daher extrem reaktionsträge (s. Teflon = fluorierte Kohlenwasserstoffe)

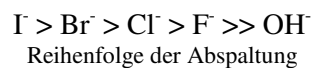


Eine etwas andere Abbildung mag den Sachverhalt noch weiter verdeutlichen:



Nucleophiler Angriff auf das C-Atom primärer Halogenalkane. Durch das kleine, negativ polarisierte Fluoratom wird das angreifende Nucleophil stärker abgestoßen als beim Iodalkan

Eine Abgangsgruppe löst sich um so leichter, je geringer die Bindungsstärke zum C-Atom und um so größer die Polarisierbarkeit ist. Für die Abspaltung ergibt sich folgende Reihenfolge:



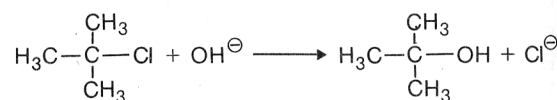
Nach ihren unterschiedlichen Mechanismen sind zwei Reaktionstypen möglich:
Die $\text{S}_{\text{N}}1$ - und die $\text{S}_{\text{N}}2$ - Reaktion.

Monomolekulare nucleophile Substitution $\text{S}_{\text{N}}1$

Bei einer **monomolekularen Reaktion** ist am geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt nur eine Teilchenart beteiligt.

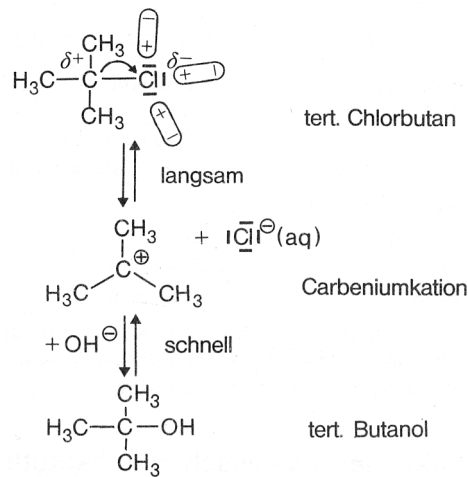
Beispiel:

Versetzt man das Halogenalkan tert.-Butylchlorid mit Natronlauge, so bilden sich nach dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus tert.-Butanol und Chlorid-Ionen, die sich mit Silbernitratlösung nachweisen lassen (weißer Niederschlag) (s. auch Versuch 3 zu diesem Thema).



Mechanismus der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion:

Im ersten Reaktionsschritt, der relativ langsam und damit geschwindigkeitsbestimmend ist, kommt es zu einer heterolytischen Trennung der C-Cl-Bindung. Der Elektronenzug des Chloratoms wird durch polare Lösungsmittel (z.B. die Dipolmoleküle des Wassers) unterstützt.

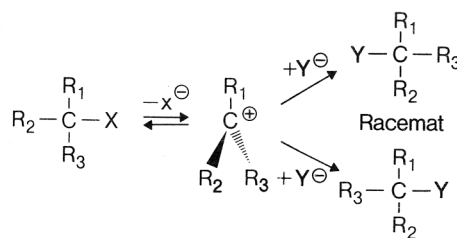


S_N1-Mechanismus

Das sich bildende **Carbeniumion** (oder Carbokation) besitzt eine ebene Struktur. Der zweite Reaktionsschritt läuft schnell ab, da es sich um eine Ionenreaktion handelt.

Das nucleophile Hydroxid-Ion kann das Carbeniumion von beiden Seiten angreifen, und es bildet sich das tert. Butanol.

Wäre man von der rechts- oder linksdrehenden Form eines **optisch aktiven** Substrats ausgegangen (asymmetrisches Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Substituenten), so würde man bei einer S_N1-Reaktion ein optisch inaktives Reaktionsgemisch erhalten, da sich rechts- und linksdrehende Form mit gleicher Wahrscheinlichkeit bilden würden (**Racematbildung**).

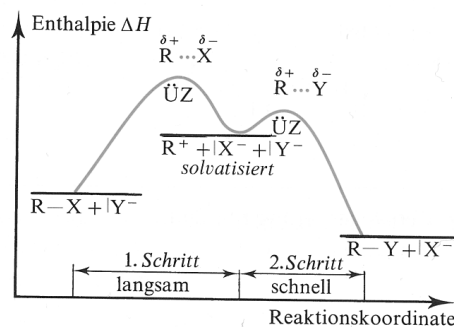


Die Reaktionsgeschwindigkeit einer S_N1-Reaktion ist nur von der Konzentration des Substrats RX abhängig und nicht von der des Nucleophils. Das **Geschwindigkeitsgesetz** lautet daher:

$$v = k_1 \cdot c(\text{RX})$$

Die nucleophile Substitution nach dem S_N1-Mechanismus läuft bevorzugt unter solchen Bedingungen ab, die zu einer Stabilisierung der Carbeniumionen führen. Das hat zur Folge, dass Verbindungen mit einem **tertiären Kohlenstoffatom** bevorzugt monomolekular reagieren, denn die 3 CH₃-Gruppen stabilisieren das Carbokation durch ihren +I-Effekt. Außerdem wird die S_N1-Reaktion durch **polare Lösungsmittel** (Solvatisierung des Carbokations) begünstigt.

Energiediagramm für eine S_N1-Reaktion:

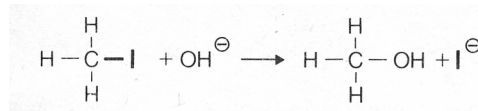


Bimolekulare nucleophile Substitution S_N2

Bei einer **bimolekularen Reaktion** sind am geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt zwei verschiedene Teilchenarten beteiligt.

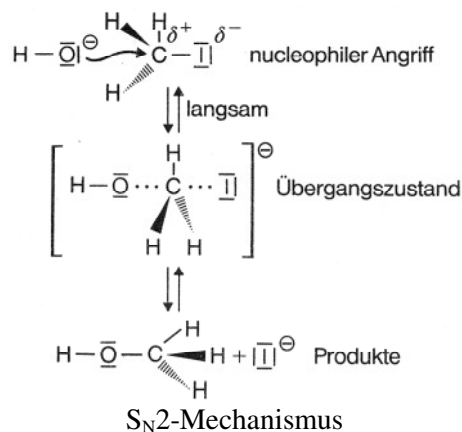
Beispiel:

Bei der Reaktion von Iodmethan mit Natronlauge nach dem S_N2 -Mechanismus erhält man Methanol und Iodid-Ionen, die mit Silbernitratlösung einen gelben Niederschlag bilden.



Mechanismus der S_N2 -Reaktion:

Bei diesem Mechanismus finden die Bindungsspaltung und die Bindungsbildung gleichzeitig statt (Synchronmechanismus). Das Hydroxid-Ion nähert sich dem Substratmolekül von der dem gebundenen Iodatome entgegengesetzten Seite. Es erfolgt ein **Rückseitenangriff**. Durch die Wechselwirkung mit dem OH^- -Ion wird die C-I-Bindung gelockert. Es kommt zu einem sehr energiereichen, **fünfbindigen Übergangszustand**.



Der erste Reaktionsschritt ist der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmend. Der zweite Schritt läuft dagegen schnell ab, da der Übergangszustand sehr ungünstig ist.

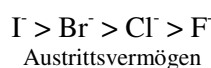
Geht man von einer optisch aktiven Verbindung aus, so bleibt bei einer S_N2 -Reaktion die optische Aktivität erhalten. Es entsteht allerdings ein spiegelbildliches Molekül. Dieser Vorgang ist mit dem Umstülpen eines Regenschirms vergleichbar. Man bezeichnet ihn als **Inversion der Konfiguration** oder **Walden-Umkehr** nach dem deutschen Chemiker *Paul v. Walden* (1863-1957).

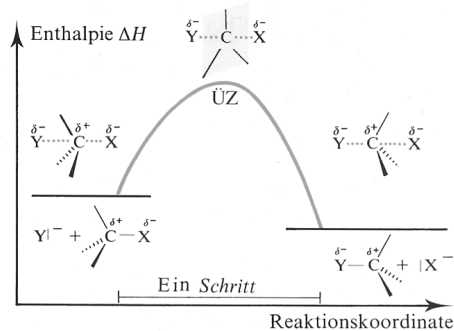
Die Reaktionsgeschwindigkeit einer S_N2 -Reaktion ist sowohl von der Konzentration des Substrats als auch von der Konzentration des Nucleophils abhängig. Das **Geschwindigkeitsgesetz** lautet:

$$v = k_2 \cdot c(\text{RX}) \cdot c(\text{Y})$$

Die nucleophile Substitution nach dem S_N2 -Mechanismus tritt bevorzugt bei Substraten mit **primären Kohlenstoffatomen** auf.

Bei den Halogenen nimmt das Austrittsvermögen von Fluor zu Iod hin zu. Iodid ist daher eine „gute“ Abgangsgruppe; Fluorid dagegen reagiert so „schlecht“, dass S_N2 -Substitutionen bei Fluoralkanen selten beobachtet werden (s. Versuch 1 zum Thema).



Energiediagramm für eine S_N2-Reaktion:

ÜZ = Übergangszustand

Konkurrenz zwischen S_N1- und S_N2

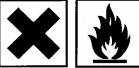





Es sollte aber beachtet werden, dass die beiden angesprochenen Mechanismen **Idealfälle** darstellen. Denkbar sind auch Reaktionsabläufe, die zwischen S_N1 und S_N2 liegen. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen ist es häufig möglich, dass eine Reaktion bevorzugt nach einem mono- oder einem bimolekularen Mechanismus abläuft. Sekundäre Halogenalkane zeigen oft eine Kinetik, die zwischen erster und zweiter Ordnung liegt. Durch Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen lässt sich jedoch ein S_N1- oder ein S_N2-Mechanismus erzwingen. So werden S_N2-Reaktionen durch starke Nucleophile und hohe Konzentration des Nucleophils sowie Lösungsmittel geringer Polarität begünstigt. S_N1-Reaktionen laufen dagegen bevorzugt in polaren Lösungsmitteln ab.

Versuche zum Thema: Substitution

1 Hydrolyse der Ethylhalogenide

Ziele des Versuches:

- Beispiel für eine S_N -Reaktion (S_N2 -Mechanismus)
- Einfluss der Abgangsgruppe auf die Reaktionsgeschwindigkeit soll verdeutlicht werden

Geräte: • RG		Chemikalien: • ethanolische Silbernitratlösung (F) • Monochloethan (F ⁺ , Xn) LV • Monobromethan (F, Xn) • Monoiodethan (Xi)				Gefährdungsbeurteilung: 	
						Entsorgung:	
						Schülerversuch: <input checked="" type="checkbox"/> Lehrerversuch: <input type="checkbox"/>	
TRGS 500 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	 Abzug <input type="checkbox"/>	 geschlossenes System <input type="checkbox"/>	Lüftungsmaßnahmen (Querlüftung) <input type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Maßnahmen • Monochloethan ist F ⁺ , daher nur Schülerversuch in Sek II

Durchführung:

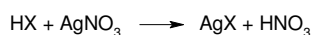
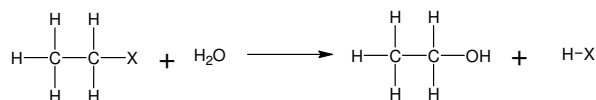
- In drei Reagenzgläser werden je 10 ml ethanolische Silbernitratlösung mit 1 ml Monochloethan, Monobromethan bzw. Monoiodethan versetzt. Die Zeiten bis zum Auftreten einer deutlichen Trübung sind zu notieren.

Beobachtung:

- Es bildet sich zunächst im Falle des Monoiodethans eine gelbe Fällung, kurz darauf im Falle des Monobromethans eine hellgelbe und noch später im Fall des Monochloethans eine weiße.

Auswertung:

- Bei den Reaktionen werden die Halogenidionen frei und bilden mit den Silberionen gelbes Silberiodid, hellgelbes Silberbromid und weißes Silberchlorid









- Es handelt sich um nucleophile Substitutionen (S_N2 -Mechanismus), wobei das I⁻-Ion besonders schnell abgegeben wird. Für die anderen Halogenide ergibt sich die entsprechende Reihenfolge (s. Hinweise zur Abgangsgruppe)

2 Darstellung von tert.-Butylchlorid (2-Chlor-2-methylpropan)

Ziel des Versuches:

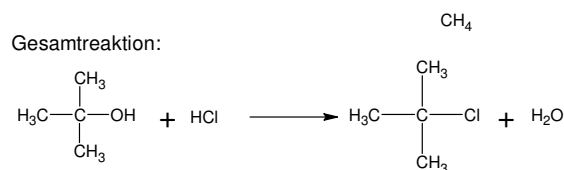
Die OH-Gruppen der Alkohole sind schlechte Abgangsgruppen. Durch Protonierung kann allerdings erreicht werden, dass es zu einer leichten Abspaltung des energiearmen Wassermoleküls kommt.

Geräte: <ul style="list-style-type: none"> • 250 mL Scheidetrichter • Meßzylinder 		Chemikalien: <ul style="list-style-type: none"> • tert.-Butanol (F), (Xn) • konz HCl (C) • NaHCO₃ • CaCl₂ (wasserfrei) • es entsteht tert.-Butylchlorid (F) 			Gefährdungsbeurteilung: 	
					Entsorgung: Organische Lösemittel	
					Schülerversuch: <input checked="" type="checkbox"/> Lehrerversuch: <input type="checkbox"/>	
TRGS 500 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	 geschlossenes System <input type="checkbox"/>	Lüftungsmaßnahmen (Querlüftung) <input type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>
						Weitere Maßnahmen <ul style="list-style-type: none"> • Es entsteht ein Überdruck im Scheidetrichter! Belüften!

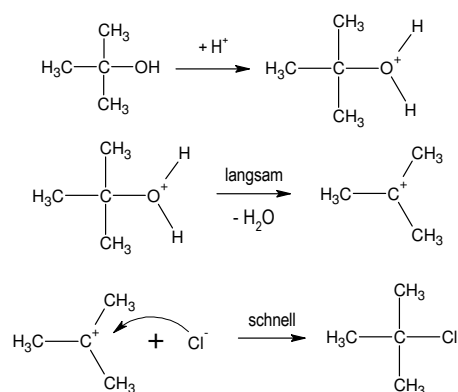
Durchführung:

- ½ mol t-Butanol (37,06 g = 47,06 mL) und 1,5 mol HCl(aq) (54 g = 150 mL 36%-ig) werden nacheinander in einen 250 mL Scheidetrichter gegeben und zuerst vorsichtig und dann kräftig durchgeschüttelt. Dabei auf Druckausgleich achten
- man lässt 2 min stehen und trennt die untere wässrige Phase ab
- Die organische Phase wäscht man mit 50 mL Wasser, 50 mL 5%-iger NaHCO₃-Lösung und wieder mit 50 mL Wasser
- Man trocknet über CaCl₂ (wasserfrei)
- Nach 15 min kann filtriert werden

Auswertung:



Mechanismus:



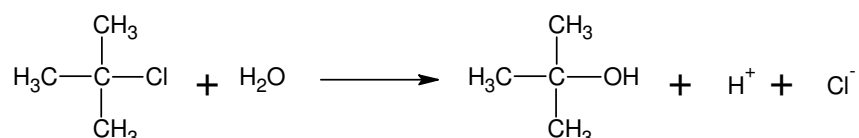
3 Die Hydrolyse von tert.-Butylchlorid

Ziel des Versuches:

Wie man experimentell die Reaktionsordnung einer Reaktion bestimmen und damit auch die Entscheidung treffen kann, ob ein S_N1 oder ein S_N2 -Mechanismus vorliegt, soll im Folgenden am Beispiel der Hydrolyse von tert.-Butylchlorid erläutert werden







Um den Verlauf einer chemischen Reaktion beobachten zu können, muss die Konzentrationsänderung eines Reaktionspartners leicht zu verfolgen sein. Dies ist bei der Reaktion von tert.-Butylchlorid mit Wasser (Hydrolyse) gegeben.

Reaktionsschema:



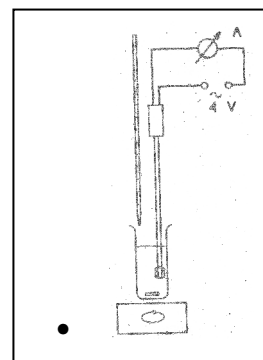
Mit fortschreitender Reaktion nimmt die Konzentration an HCl(aq) und damit die Leitfähigkeit der Lösung zu. Der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit kann leicht messend verfolgt werden.

Versuch:

Geräte: <ul style="list-style-type: none"> Leitfähigkeitsprüfer Netzgerät (4V~) Amperemeter (DMM) Messbereich: 2 mA Becherglas, 250 mL, eng Magnetrührer Rührfisch Messpipette, 1 mL Pipettierhilfe Uhr mit Sekundenanzeige 		Chemikalien: <ul style="list-style-type: none"> Aceton (F) tert.-Butylchlorid (F) dest. Wasser 		Gefährdungsbeurteilung:  Entsorgung: Flüssige Organische Lösemittel			
				Schülerversuch: <input checked="" type="checkbox"/> Lehrerversuch: <input type="checkbox"/>			
TRGS 500 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	 <input type="checkbox"/>	 Abzug <input type="checkbox"/>	 geschlossenes System <input type="checkbox"/>	Lüftungsmaßnahmen (Querlüftung) <input type="checkbox"/>	 <input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Maßnahmen <ul style="list-style-type: none"> Fertige Lösung im Ex-Kühlschrank aufbewahren

Durchführung:

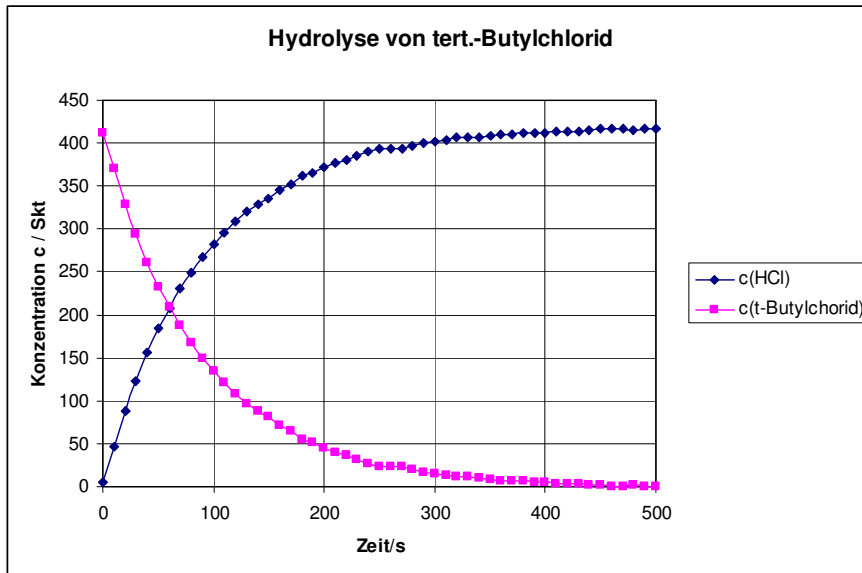
- Man bereitet sich eine 0,1 m Lösung von tert.-Butylchlorid in Aceton. Die Lösung kann im Kühlschrank aufbewahrt werden: 1,1 mL tert.-Butylchlorid in 100 mL Aceton
- Versuchsaufbau:
- In dem Becherglas werden 90 ml dest. Wasser und 10 ml Aceton als Lösungsvermittler vorgelegt. Die Lösung wird mit einem Magnetrührer während des Versuches kontinuierlich gemischt. Mit Hilfe einer Messpipette werden 0.8 ml der 0.1 m tert.-Butylchloridlösung zugegeben und die Stromstärke jeweils nach 10 s bestimmt. Das Amperemeter ist auf den Meßbereich 2 mA eingestellt.



Auswertung:**1. Ermittlung der Abhängigkeit $c(\text{tert.-Butylchlorid}) = f(t)$**

Durch Spiegeln des Kurvenverlaufs $c(\text{HCl}) = f(t)$ ermittelt man den Kurvenverlauf $c(\text{tert.-Butylchlorid}) = f(t)$.

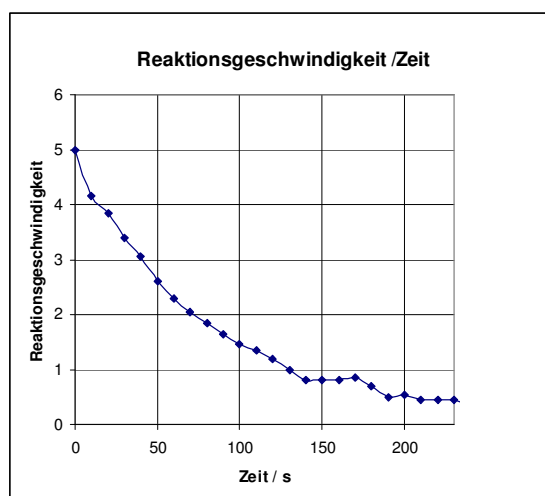
Die Spiegelung erfolgt graphisch an der Parallelen zur x-Achse durch $c(\text{HCl})_{\text{max}}/2$, oder man ermittelt diese Werte rechnerisch.

**2. Ermittlung der Abhängigkeit $RG = f(t)$**

Man bestimmt im Intervall $\Delta t = 20$ s die Änderung der Konzentration c . Die Reaktionsgeschwindigkeit errechnet sich zu: $RG = -\Delta c/t$.

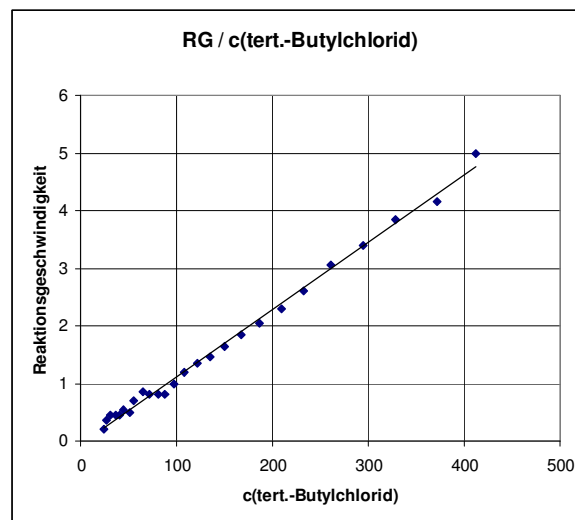
Man achte darauf, dass Δc als $c_2 - c_1$ definiert ist. c_1 ist jedoch größer als c_2 so dass sich für Δc ein negativer Wert ergibt. Durch das negative Vorzeichen der RG ergeben sich für die Reaktionsgeschwindigkeiten dann positive Werte.

Die für diese Intervalle ermittelten Geschwindigkeiten sind Durchschnittsgeschwindigkeiten. Es ist deshalb sinnvoll, in der graphischen Darstellung auf der Zeit-Achse den Wert $\Delta t/2$ als x-Wert zu wählen. D.h. nach 10 s wird die erste ermittelte RG in das Diagramm eingezeichnet.



3. Ermittlung der Abhängigkeit $RG = f(c)$

Um auf die Reaktionsordnung dieser Reaktion schließen zu können, muss man die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die zu diesem Zeitpunkt noch vorhandene Konzentration an tert.-Butylchlorid auftragen:



Es ergibt sich eine Proportionalität, aus der zu schließen ist, dass $RG \sim c(\text{tert.-Butylchlorid})$ ist. Somit gilt:

$$RG = k \cdot c(\text{tert.-Butylchlorid})$$

Es handelt sich somit um eine Reaktion 1. Ordnung. Der Mechanismus einer S_N1 -Reaktion ist bewiesen.

