

Die Reaktion von 2-Brompropan mit Natronlauge

Aus kinetischen Untersuchungen von Reaktionsverläufen kann man Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen.

Zur Erinnerung: Ein Reaktionsmechanismus beschreibt die einzelnen Schritte des Bindungsbruchs und der Bindungsneubildung, die sich zwischen den reagierenden Partnern abspielen:

„Unter dem Reaktionsmechanismus einer organisch-chemischen Reaktion versteht man die Gesamtheit aller Einzelphasen und Teilreaktionsstufen, deren Ablauf zeitlich sowohl neben- als auch nacheinander erfolgt.“ (G. Graeb: Reaktionen und Mechanismen, DBV)

Erkenntnisse über diese einzelnen Schritte des Bindungsbruchs und der -neubildung gewinnt die Chemie u.a. aus Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeit (RG):

Wie ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Ausgangs- oder Endstoffe?

Reagieren zwei Stoffe A und B zu C und D, muss die Stöchiometrie dieser Reaktion nicht identisch sein mit den elementaren Vorgängen, die bei der Verbindungsneubildung ablaufen. Es kann sein, dass aus dem Zusammenstoß von A und B die Folgeprodukte C und D entstehen, es kann aber auch sein, dass unabhängig von Stoff B der Stoff A irgendwelche Veränderungen durchmacht, die Voraussetzung der weiteren Reaktion mit Stoff B sind. Bei der Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten ist eine der zentralen Grundannahmen, dass der langsamste Schritt einer in mehreren Schritten verlaufenden Gesamtreaktion für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmend ist.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der beteiligten Stoffe beschreibt das **Geschwindigkeitsgesetz einer chemischen Reaktion**. Dabei gibt es - vereinfacht - im Prinzip vier verschiedene Fälle:

Fall A: Die RG hängt nicht von der Konzentration irgendeines Ausgangsstoffes ab.

Fall B: Die RG hängt nur von der Konzentration eines Edukts in der 1. Potenz ab, dann ist die Reaktion 1. Ordnung.

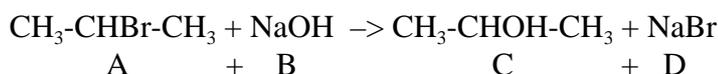
Fall C: Die RG hängt von der Konzentration zweier Ausgangsstoffe in der 1. Potenz oder eines Ausgangsstoffes in der 2. Potenz ab, dann ist die Reaktion 2. Ordnung. D.h. hier verhält sich die RG proportional zum Quadrat der Konzentration eines Edukts oder proportional zum Produkt der Konzentrationen zweier Edukte in einfacher Potenz.

Fall D: Die RG ist 3. Ordnung, gebrochener Ordnung oder sogar negativ.

Die Gesamtordnung einer Reaktion ist die Summe der Potenzen, zu denen die einzelnen Konzentrationen im Geschwindigkeitsgesetz erhoben werden.

Die Reaktionsordnung muss grundsätzlich experimentell bestimmt werden, sie kann nicht aus der Stöchiometrie der Reaktion (makroskopische Betrachtungsweise) geschlussfolgert werden. Gleichheiten zwischen Stöchiometrie und experimentell ermittelter Reaktionsordnung haben keinen ursächlichen Zusammenhang.

Ausgangslage für die nachfolgende Betrachtung ist die Reaktion von 2-Brompropan mit Natriumhydroxid in methanolischer Lösung:



Zu jedem Zeitpunkt der Reaktion gilt: $c(\text{A}) = c(\text{OH}^-)$ und $c(\text{C}) = c(\text{Br}^-)$.

Die Versuchsdaten von Versuch 1 und Versuch 2:

Tabelle 1:

Versuch 1		Versuch 2	
t [min]	c(A) = c(OH ⁻) [mol/l]	t [min]	c(A) = c(OH ⁻) [mol/l]
0	10*10 ⁻⁴	0	1,5
285	9,6*10 ⁻⁴	11,3	1,44
1440	8,1*10 ⁻⁴	52,9	1,23
2160	7,3*10 ⁻⁴	104	1,04
2880	6,6*10 ⁻⁴	162	0,89
		260	0,71

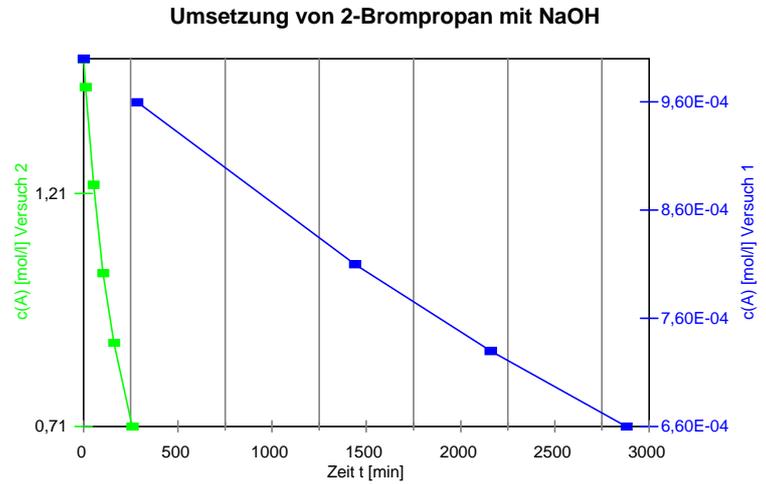


Abb. 1: Konzentrations-Zeitdiagramm 2-Methylpropan-NaOH

Aus den Konzentrations-Zeit-Diagrammen sind

die zugrundeliegenden kinetischen Zusammenhänge nicht erkennbar, **außer:** Versuch 2 läuft in ca. 10-mal kürzerer Zeit ab als Versuch 1.

Denkbar einfache Zusammenhänge, nämlich lineare, erhält man jedoch, wenn man die vermuteten differentiellen Zeitgesetze in integrierte Zeitgesetze umwandelt.

Geschwindigkeitsgesetze - Zeitgesetze

Differentialgleichung des Zeitgesetzes 1. Ordnung:

Im Zeitgesetz 1. Ordnung hängt die RG nur von der Konzentration eines Eduktes ab. Trägt man die RG gegen die Konzentration auf, erhält man eine Gerade, die einer linearen Funktion entspricht. Die Steigung der Geraden gibt den Wert der Proportionalitätskonstante k an, die somit zur Geschwindigkeitskonstanten wird. Die Geschwindigkeitskonstante k ist eine temperatur- und stoffabhängige Größe und somit unabhängig von der Konzentration.

$$v_r = -dc(A)/dt = -k \cdot c(A) = -k \cdot c(OH^-) \quad \{1\}$$

v_r gibt die Konzentrationsänderung von A in einem verschwindend kleinen Zeitintervall dt an, entspricht also der Momentangeschwindigkeit.

Die Umwandlung der Differentialgleichung geschieht durch Integration in mehreren Schritten:

1. Schritt: Trennung der Variablen: $1/c(A) \cdot dc(A) = -k \cdot dt \quad \{2\}$

2. Schritt: Integration in den Grenzen von $c=0$ (Ausgangskonzentration $c_0(A)$) bis $c=A$ und $t = 0$ bis $t = t$

$$\int_{c_0(A)}^{c(A)} 1/c(A) \cdot dc(A) = -k \cdot \int_0^t dt \quad \{3\}$$

3. Schritt: Lösung des Integrals:

$$\ln c(A) = -k \cdot t + \text{const.} \quad \{4\}$$

Ist zu Beginn der Reaktion ($t = 0$) die Konzentration von A, $c(A) = c_0(A)$, so folgt durch Einsetzen in die letzte Gleichung für die Integrationskonstante: $\text{const.} = \ln c_0(A) \quad \{5\}$.

Somit erhält man: $\ln c(A) = \ln c_0(A) - k \cdot t \quad \{6\}$

oder: $\ln c_0(A)/c(A) = k \cdot t \quad \{7\}$

bzw.: $k = 2,303/t \cdot \lg(c_0(A)/c(A)) \quad \{8\}$

oder: $c(A) = c_0(A) \cdot e^{-k \cdot t} \quad \{9\}$

Die letzte Gleichung beschreibt also die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit bei einer Reaktion 1. Ordnung. Hat man experimentell $c(A)$ als Funktion von t bestimmt, verwendet man zur Auswertung Gleichung $\{6\}$ oder $\{7\}$ und trägt dann $\ln c(A)$ bzw. $\ln c_0(A)/c(A)$ gegen t auf. Verläuft die Reaktion nach der 1. Ordnung,

Integration ist die Umkehrung der Differenzierung:
Gesucht ist die Funktion $c = f(t)$, für deren 1. Ableitung nach der Zeit gilt: $dc/dt = -k \cdot c$.

erhält man eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $\ln c_0(A)$ bzw. eine Ursprungsgerade, deren Steigung den Wert der Geschwindigkeitskonstanten k angibt.

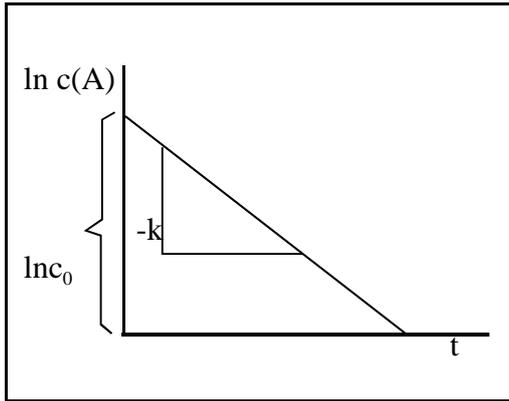


Abb.2: Auswertung einer Reaktion 1. Ordnung: Auftragung nach Gl. {6}

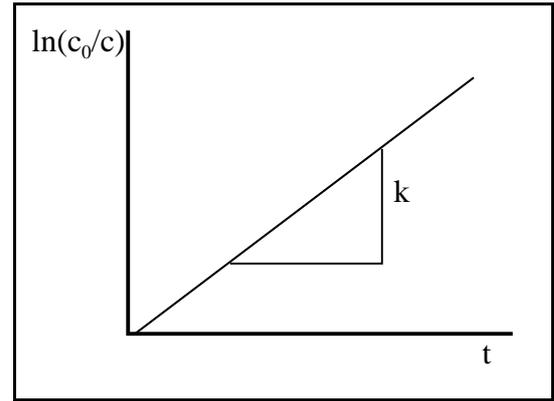


Abb.3: Auswertung einer Reaktion 1. Ordnung: Auftragung nach Gl. {7}

Ein **etwas anderer Ansatz** geht von folgenden Ausgangsdefinitionen aus:

Für das Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung gilt das differentielle Zeitgesetz in der folgenden Form:

$$v_r = dx/dt = k \cdot (a-x) \quad \{10\}$$

Dabei sind: a = Anfangskonzentration

$a-x$ = die Konzentration des Edukts zum Zeitpunkt t

x = die Konzentration des Edukts, die zum Zeitpunkt t bereits zerfallen ist.

Die Gleichung $dx/dt = k \cdot (a-x)$ ist eine Differentialgleichung mit getrennten Variablen. Die Variablen sind x und t , der Differentialquotient ist dx/dt . Die Lösung der Differentialgleichung erfolgt durch Trennung der Variablen und Integration:

1. Trennung der Variablen: $dx / (a-x) = k \cdot dt \quad \{11\}$

2. Integration: $\int dx / (a-x) = k \cdot \int dt \quad \{12\}$

3. Anwendung der Substitutionsmethode: $a-x$ sei y und $-dx$ sei dy .

Dann gilt: $-\int dy / y = k \cdot \int dt \quad \{13\}$

$$-\ln y = k \cdot t + A \quad \{14\}$$

A ist hier die Integrationskonstante oder die Summe der Integrationskonstanten.

$$-\ln (a-x) = k \cdot t + A \quad \{15\}$$

Nun wird die Integrationskonstante durch die Anfangsbedingungen festgelegt:

Bei $t = 0$ ist $x = 0$, somit gilt für $-\ln (a-x) = k \cdot t + A$ dann: $-\ln a = A \quad \{16\}$.

Damit lautet die Beziehung zwischen der Konzentration und der Zeit bei einer Reaktion 1. Ordnung:

$$-\ln (a-x) = k \cdot t - \ln a \quad \{17\} \quad \text{entspricht der Gleichung \{6\}}$$

$$\ln a - \ln (a-x) = k \cdot t \quad \{18\} \quad \text{entspricht der Gleichung \{7\}}$$

oder: $\ln a / (a-x) = k \cdot t \quad \{19\}$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten löst man Gleichung {18} nach k auf und erhält:

$$k = 1/t \cdot \ln a / (a-x) \quad \{20\}$$

Zur Auswertung ist es nicht nötig, die wahren Konzentrationen a oder $a-y$ einzusetzen. Es genügt, gemessene Werte (z.B. Volumenwerte in ml oder Stromstärken in mA) einzusetzen, da der Quotient $a/(a-x)$ eine dimensionslose Zahl ist.

Zusammenfassung: (Tabelle 2)

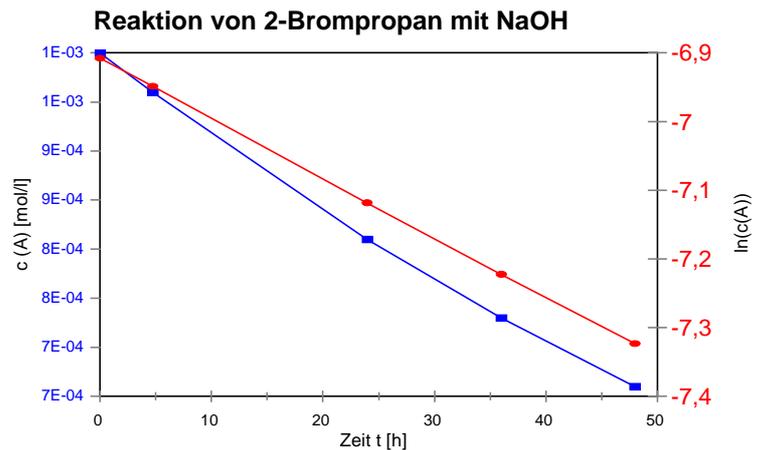
$\ln c(A) = \ln c_0(A) - k \cdot t \quad \{6\}$	$\ln c_0(A)/c(A) = k \cdot t \quad \{7\}$	$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-k \cdot t} \quad \{8\}$
$\ln (a-x) = \ln a - k \cdot t \quad \{17\}$	$\ln a / (a-x) = k \cdot t \quad \{19\}$	

Wendet man also das Zeitgesetz 1. Ordnung auf die Daten des Versuchs 1 an, so erhält man die Werte

in Tabelle 4: Die graphische Darstellung ergibt das folgende Diagramm:

Tabelle 3:

t [h]	c(A) [mol/l]	ln c(A)
0	1,00e-03	-6,908
4,75	9,60e-04	-6,949
24	8,10e-04	-7,118
36	7,30e-04	-7,222
48	6,60e-04	-7,32



Dabei ist die blaue Linie die ursprüngliche Abb.4: Reaktion von 2-Brompropan mit NaOH (me) nach Kurve der Konzentration $c(A)$ gegen t und die rote Linie die Auftragung der Werte von $\ln c(A)$ gegen t .

Die Steigung der Geraden ergibt den Wert von $-k$, der Achsenabschnitt entspricht $\ln c_0(A)$.

Das Zeitgesetz in der integrierten Form ist also:

$$c(A) = c_0(A) \cdot e^{-k \cdot t} \quad \{8\} \quad \text{bzw.} \quad c(OH^-) = c_0(OH^-) \cdot e^{-k \cdot t}$$

oder: $\ln c(A) = \ln c_0(A) - k \cdot t \quad \{6\}$

bzw. $\ln c(OH^-) = \ln c_0(OH^-) - k \cdot t$

Besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der Konzentrationswerte und der Zeit, ist damit das Zeitgesetz 1. Ordnung gegeben.

Differentialgleichung des Zeitgesetzes 2. Ordnung:

Verläuft die Reaktion zwischen zwei Stoffen A und B nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung, so kann für die RG gelten:

$$v_r = -dc(A)/dt = -dc(B)/dt = k \cdot c(A) \cdot c(B) \quad \{21\}$$

Das Zeitgesetz kann aber auch diese Form haben:

$$v_r = -dc(A)/dt = -dc(B)/dt = k \cdot c(A)^2 = k \cdot c(B)^2 \quad \{22\}$$

Wählt man die Reaktionsbedingungen so, dass die Anfangskonzentrationen $c_0(A) = c_0(B)$ sind, dann ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass auch während des gesamten Reaktionsverlaufs, zu jedem beliebigen Zeitpunkt $c(A) = c(B) = c$, wenn Stoff A und Stoff B in äquivalenten Mengen umgesetzt werden. Es wird also implizit ausgeschlossen, dass Stoff A oder Stoff B irgendwelche „Umwegreaktionen“ eingehen.

Unter diesen Bedingungen vereinfacht sich die Gleichung zu $\{22\}$: $-dc(A)/dt = k \cdot c^2$, wobei $c = c(A)$ oder $c(B)$ ist.

Diese Differentialgleichung lässt sich nach Trennung der Variablen c und t umformen:

$$1/c^2(A) \cdot dc(A) = -k \cdot dt \quad \{23\}$$

Die Integration ergibt den Term

$$\int_{c_0(A)}^{c(A)} dc/c^2 = -k \cdot \int_0^t dt, \quad \{24\}$$

die Lösung des Integrals den Term

$$-1/c(A) = -k \cdot t + \text{const.} \quad \{25\}$$

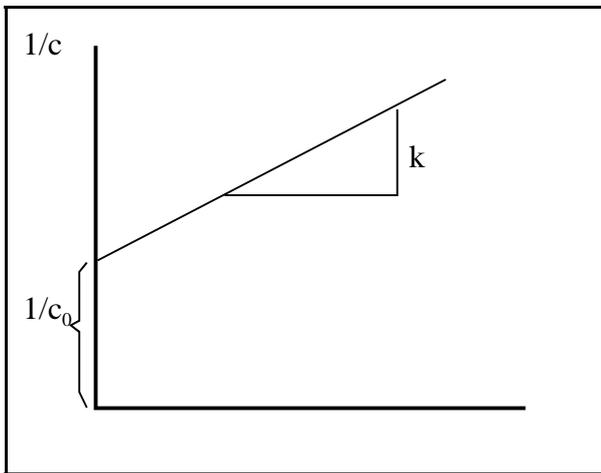
Für die Integrationskonstante const. ergibt sich der Wert: $\text{const.} = -1/c_0(A)$ mit $c_0 =$ Anfangskonzentration von Stoff A zum Zeitpunkt $t = 0$.

Die weitere Umformung von $\{25\}$ ergibt den Ausdruck:

$$1/c(A) = 1/c_0(A) + k \cdot t \quad \{26\}$$

oder $c(A) = c_0(A) / (1 + c_0(A) \cdot k \cdot t) \quad \{27\}$

$\text{const.} = -1/c_0$



Zur Auswertung eines Versuchs, bei dem $c(A)$ als Funktion von t bestimmt wurde, trägt man nach Gleichung {26} $1/c$ gegen t auf. Verläuft die Reaktion nach dem Zeitgesetz 2. Ordnung, erhält man eine Gerade mit dem Achsenabschnitt $1/c_0$, deren Steigung den Wert der Geschwindigkeitskonstanten k angibt.

Wendet man also das Zeitgesetz 2. Ordnung auf die Daten des Versuchs 2 an, so erhält man die Werte in Tabelle 4: Die graphische Darstellung ergibt das folgende Diagramm:

Abb.5: Auswertung einer Reaktion 2. Ordnung: Auftragung nach Gl. {26}

Tabelle 4:

t [min]	c(A) [mol/l]	1/c(A)
0	1,5	0,67
11,3	1,44	0,69
52,9	1,23	0,81
104	1,04	0,96
162	0,89	1,12
260	0,71	1,41

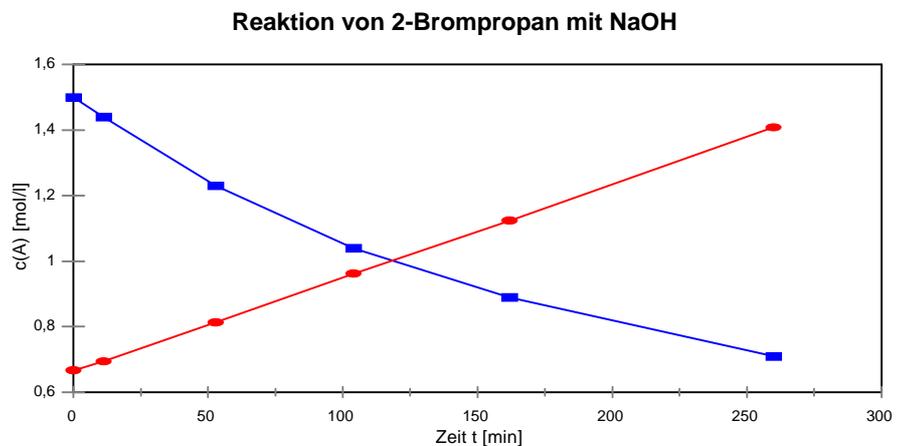


Abb. 6: Reaktion von 2-Brompropan nach SN2-Verlauf

Die blaue Linie ist die ursprüngliche Konzentrations-Zeit-Kurve, die rote Linie ergibt sich durch Auftragen der Werte von $1/c$ gegen die Zeit. Es besteht also eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Kehrwert der Konzentration und der Zeit, was dem Zeitgesetz der 2. Ordnung entspricht.

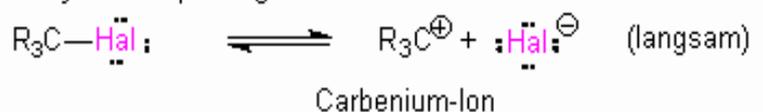
Reaktionsmechanismen

Die nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verlaufende Nucleophile Substitution hängt also nur von der Konzentration des Substrats ab, also von der Konzentration von 2-Brompropan. Die Konzentration des Natriumhydroxids spielt also offensichtlich keine Rolle.

Unter diesen Umständen wird diese Nucleophile Substitution 1. Ordnung wie folgt erklärt:

Im ersten langsamsten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dissoziiert das 2-Brompropan in ein Bromid-Ion und ein sekundäres Carbenium-Ion, auch Carbokation genannt. Da dieser Schritt nur von einem Teilchen abhängt, ist es ein sog. unimolekularer Schritt, die Reaktion also eine unimolekulare Reaktion. Dieser geschwindigkeitsbestimmende Schritt folgt also auf der stofflichen Ebene der Kinetik 1. Ordnung.

Heterolytische Spaltung:



Nucleophiler Angriff:



Abb.7: 2-Schritt-Mechanismus der SN1-Reaktion

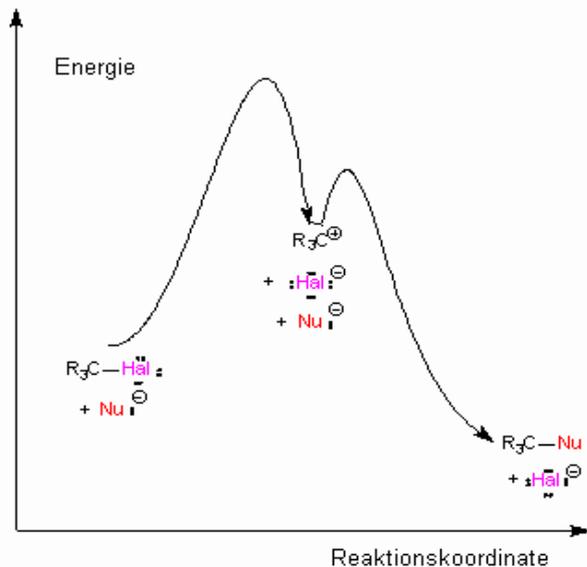


Abb. 5: Energieverlauf der SN1-Reaktion

SN2-Verlauf:

Für das Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung wird folgender Mechanismus postuliert: In einem ersten langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt die Bildung eines Produkts, in dem das C-Atom fünfbändig ist: die Annäherung des Hydroxid-Ions und die Abspaltung des Bromid-Ions erfolgen gleichzeitig und synchron.

Bindungsbruch und -neubildung finden also gleichzeitig statt. Für die Bildung des Produkts braucht es beide Stoffe: das Substrat und das Agens. Also ist es insgesamt eine bimolekulare Reaktion, weil für die Ausbildung des Übergangszustandes beide Stoffe notwendig sind.

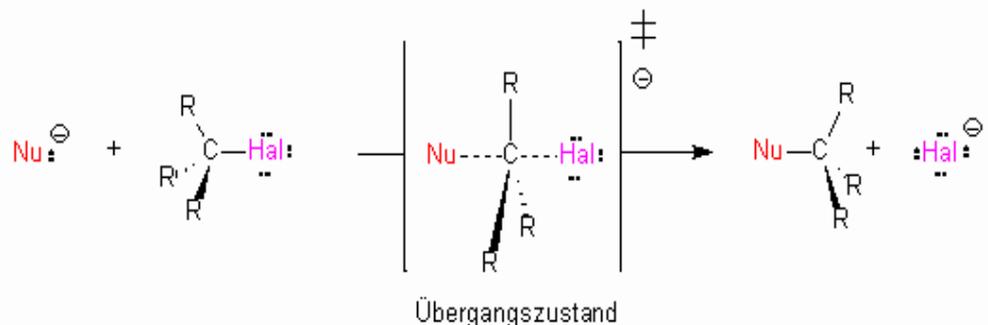


Abb.6.: Verlauf der SN2-Reaktion

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt sind beide Konzentrationen in 1. Potenz vorhanden, also folgt die Kinetik dem Geschwindigkeitsgesetz einer 2. Ordnung.

Die **Reaktionsordnung** muss nicht immer mit der **Molekularität** komplementär dahergehen. In diesem Fall ist jedoch die Nucleophile Substitution 1. Ordnung eine unimolekulare Reaktion und die Nucleophile Substitution 2. Ordnung eine bimolekulare Reaktion.

Die Reaktionsordnung muss experimentell bestimmt werden, spiegelt also einen chemischen Zusammenhang auf der mathematischen Ebene wider. Die Reaktionsmolekularität ist lediglich eine Hypothese auf der Basis der Reaktionsordnung (u. ggf. andere Fakten und Untersuchungsmethoden) und bezieht sich auf die Umformung der Teilchen während der Reaktion, also auf die Teilchenebene.

Wann verläuft eine Nucleophile Substitution nach dem SN1- oder dem SN2-Mechanismus? Bei einer Struktur wie dem 2-Brompropan hängt dies von der Anfangskonzentration der Edukte ab: relativ große Anfangskonzentrationen bewirken eine Reaktion nach SN2, relativ kleine Anfangskonzentrationen eine Reaktion nach SN1. Dazwischen, d.h. bei Konzentrationen um ca. 0,1 mol/l erhält man beide Reaktionen

nebeneinander in Konkurrenz zueinander.

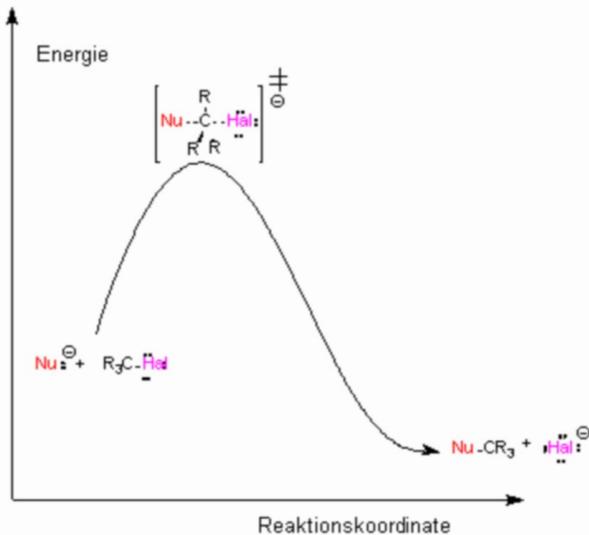
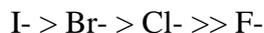


Abb. 7: Energieverlauf der SN2-Reaktion

Molekül stabilisiert werden kann. Dies kann bei Alkyl- oder Arylgruppen am elektrophilen Kohlenstoffatom durch deren +I- oder +M-Effekte geschehen. Daher wird an einem primären elektrophilen Zentrum eine SN2-Reaktion und an einem tertiären Zentrum eine SN1-Reaktion begünstigt.

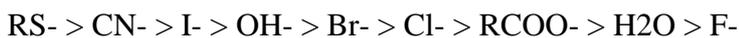
Die Abgangsgruppe

Das Austrittsvermögen der Abgangsgruppe ist mit der Stärke der konjugierten Säure proportional. Die Spaltung der C-X-Bindung erfolgt umso leichter, je stabiler das austretende Ion oder je stärker die korrespondierende Säure H-X ist:



Das Nukleophil

Die Geschwindigkeit wird mit zunehmender Nukleophilie des angreifenden Teilchens erhöht:



Das Lösungsmittel

Lösungsmittel solvatisieren die Reaktionspartner und den Übergangszustand. Wichtige Eigenschaften sind ihre Polarität, Solvationsvermögen und die Fähigkeit, Wasserstoff-Brückenbindungen auszubilden. Durch die Auswahl eines Lösungsmittels kann daher das Verhältnis SN1 zu SN2 gesteuert werden.

Literatur:

Flörke/Wolff: Kursthemen Chemie, Allgemeine und Physikalische Chemie

Gerhard Graeb: Reaktionen und Mechanismen, Organische Chemie in der Kollegstufe, DBV

Heinz Wambach (Hrsg): Materialien-Handbuch Kursunterricht Chemie, Band 3: Kinetik - Gleichgewichte - Massenwirkungsgesetz, Aulis-Verlag, Deubner&Co

W. Jansen, B. Ralle, R. Peper: Reaktionskinetik und chemisches Gleichgewicht, Aulis Kolleg Chemie

P.W. Atkins, J.A. Beran: Chemie - einfach alles, VCH

Tausch / v. Wachtendonk: Chemie SII, Stoff-Formel-Umwelt, C. C. Buchner

K. H. Näser: Physikalische Chemie; VEB Leipzig 1971

M. Kindler: Organische Chemie Kompakt, CDCH-Verlag Hamburg 2001

Ist die Substrat-Struktur eindeutiger, d.h. kann sie während des Übergangszustandes in der einen oder anderen Richtung besser stabilisiert werden, läuft bevorzugt die Nucleophile Substitution nach SN1 oder SN2 ab.

Wird z.B. durch die Existenz möglichst vieler Methylgruppen unter dem Einfluss deren +I-Effekts das dreibindige Carbokation stabilisiert, dann verläuft die Reaktion bevorzugt nach SN1. Gibt es derartige Stabilisierungsmöglichkeiten für den Übergangszustand nicht, z.B. weil das Substrat ein primäres C-Atom an der reagierenden Stelle besitzt, wird SN2 bevorzugt.

Das elektrophile Zentrum

Die Bildung eines Carbeniumions wird nur dann begünstigt, wenn die positive Ladung durch das