

Von der Reaktion zum Mechanismus

Reaktionswege konzeptbasiert erschließen am Modellbeispiel der alkalischen Esterhydrolyse. Addition, Eliminierung und Säure-Base-Reaktion

A. Trabert, J. Traud und M. Schween

Die alkalische Esterhydrolyse bietet großes didaktisches Potential für ein prozessorientiertes, konzeptbasiertes Erarbeiten von Reaktionsmechanismen. Mit einem gestuften Experimentalsystem erschließen wir dieses für die Ausbildung von Studierenden des gymnasialen Lehramts.

Stichworte: alkalische Esterhydrolyse, Reaktionsmechanismus, konzeptbasiertes Problemlösen, Hochschuldidaktik

1 Einleitung

Das Selbstverständnis der Organischen Chemie als Fachdisziplin ist eng mit reaktionsmechanistischem, d. h. prozessorientiertem Denken verknüpft. Ursache dafür ist, dass mechanistisches Denken unter vernetzter Anwendung der auf verschiedenen Ebenen angesiedelten Konzepte der Organischen Chemie immer zugleich auch prognostische Relevanz für zukünftige Problemstellungen besitzt und damit produktives statt träges Wissen liefert. Aktuelle Studien zeigen, dass erfahrene bzw. erfolgreiche Problemlöser in der Organischen Chemie gerade dieses auszeichnet und sie sich von unerfahrenen bzw. nicht erfolgreichen insbesondere durch die Art des Umgangs mit Problemstellungen abheben [1, 2]. Mechanistisches Wissen und ein vernetztes Verständnis elementarer Reaktionsschritte sind somit der Schlüssel zum erfolgreichen Bewältigen organisch-chemischer Fragestellungen.

Daraus leitet sich auch deren Relevanz als Professionalisierungsziel für Studierende des gymnasialen Lehramts ab: Nur wer Reaktionsmechanismen in ihrer Mehrdimensionalität verschiedener Konzepte durchdringt, kann kompetent Schlussfolgerungen ziehen, Reaktionswege postulieren und erworbenes Wissen auch auf unbekannte Fragestellungen anwenden. Gleichzeitig bildet dieser Ansatz die Grundlage der fachdidaktischen Elementarisierung und Rekonstruktion vielfältiger fachwissenschaftlicher Inhalte. Auf diese Weise wird es angehenden Lehrkräften möglich, anspruchsvolle Aufgaben zu formulieren und Transfer herauszufordern – ein Qualitätsmerkmal fachdidaktischer Expertise [3]. Das Anwenden und Vernetzen grundlegender Konzepte unter Einbeziehung verschiedener Repräsentationen ist für diesen

Prozess unerlässlich.

Im Kontrast zu diesem Anspruch zeigen Studien jedoch, dass – mitunter richtigen – Antworten von Studierenden auf mechanistische Problemstellungen oft kein tieferes Verständnis zu Grunde liegt [1]. Bestehendes Wissen wird nicht zur Problemlösung abgerufen und bleibt somit unvernetzt, neue Konzepte werden nicht verstanden [2]. Die Rollen der Reaktanden werden ebenso wenig erfasst und auf bekannte Konzepte zurückgeführt [4, 5] wie die Bedeutung bestimmter Formalismen und Repräsentationen [6, 7, 8]. Insgesamt dominiert ein deutlich produktorientiertes Denken, das dem schrittweisen Erschließen und Plausibilisieren von Reaktionswegen und Zwischenstufen keine angemessene Bedeutung zuschreibt [9, 8].

Neue Lerngelegenheiten für Studierende sollten daher der Bedeutung des konzeptbasierten Erschließens und Begründens von Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie gerecht werden [10]. Es sollten Problemstellungen geschaffen werden, die nicht mehr durch Abrufen memorierten Wissens lösbar sind. Gleichzeitig sollten beim Problemlösen die Reaktionsschritte einzeln erarbeitet und auf die ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien zurückgeführt werden [8]. Während curriculare Veränderungen in der universitären Lehre [11, 12] ebenso wie in der schulischen Anwendung [13, 14] an verschiedenen Stellen bereits angestoßen wurden, fehlen an vielen Stellen nach wie vor experimentbasierte Angebote für ein strukturiertes praktisches Lernen nach diesem Ansatz.

Am Beispiel der alkalischen Esterhydrolyse zeigen wir, wie ein solches Experimentalsystem so konzipiert und umgesetzt werden kann, dass es den Ansprüchen einer zeitgemäßen Fachdidaktik gerecht wird. Mit der gewählten Reaktion greifen wir dabei einen Mechanismus auf,

der nicht nur in Schule und Universität von curricularer Relevanz ist, sondern gleichzeitig vielfältige Kontexte in Technik, Alltag, Umwelt und Natur aufweist.

Das didaktische Potential der alkalischen Esterspaltung liegt im mehrschrittigen Additions-Eliminierungs-Mechanismus begründet, der über eine tetraedrische Zwischenstufe verläuft. Während der gestufte Charakter ein Herleiten des Mechanismus von der Produkt-Seite erschwert, bietet er gute Voraussetzungen für ein sukzessives Erarbeiten von Seiten der Reaktanden. Bildung und Zerfall der tetraedrischen Zwischenstufe erfordern dabei ebenso wie die nachfolgende Säure-Base-Reaktion tiefgehende Strukturstabilitätsbetrachtungen, um aus verschiedenen Möglichkeiten den korrekten Reaktionsverlauf zu erschließen. Gleichzeitig stellen alle Teilschritte elementare mechanistische Prozesse dar, die den Schlüssel zum Verständnis einer Vielzahl organisch-chemischer Reaktionen bilden.

In diesem Artikel widmen wir uns dem mechanistischen Verlauf der alkalischen Esterspaltung im Detail. Wir zerlegen dazu zunächst den fachwissenschaftlichen Hintergrund in seine elementaren Bestandteile und führen ihn auf die ihm innewohnenden Basiskonzepte zurück. Anschließend rekonstruieren wir diese Bestandteile zu drei konkreten Modellexperimenten, die den Verlauf des Mechanismus über eine tetraedrische Zwischenstufe erschließen. Vom Einfachen zum Komplexen fortschreitend bietet sich Studierenden so die Gelegenheit, den Mechanismus in seinen Elementarreaktionen kennenzulernen und aus den ihm zu Grunde liegenden Konzepten heraus zu plausibilisieren. Anknüpfend an die Erkenntnisse empirischer Forschungsarbeiten zum organisch-chemischen Problemlösen möchten wir ein praxisorientiertes Lernangebot zum vernetzten, konzeptbasierten Denken für Studierende des gymnasialen Lehramts zur Verfügung stel-

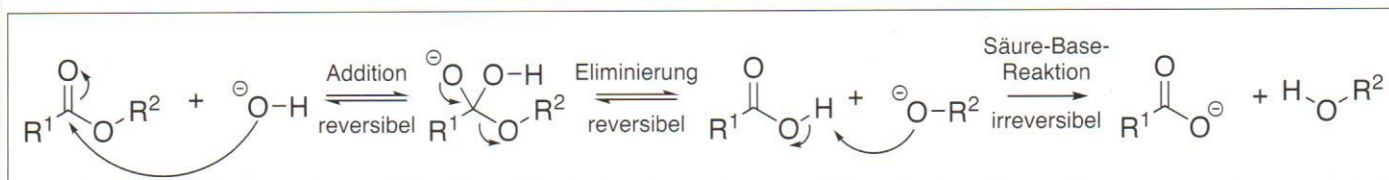


Abb. 1: Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse

len. Von diesem erwarten wir die Stärkung einer schrittweisen, prozessorientierten Herangehensweise an reaktionsmechanistische Fragestellungen und damit einen positiven Einfluss auf das Problemlösungsverhalten angehender Lehrkräfte.

2 Fachliche Sachzusammenhänge und didaktisches Potential

2.1 Mechanistische Grundlagen

Alkalische Esterspaltungen gehören mechanistisch zu den anspruchsvollen klassischen Reaktionen der Organischen Chemie. Sie verlaufen wenigstens zweistufig, je nach Reaktionssystem und -bedingungen aber auch vierstufig. Die bekannten Spaltungsreaktionen mit Kali- oder Natronlauge verlaufen tendenziell zweistufig: Einem Additionsschritt des nucleophilen Hydroxid-Ions an das elektrophile Carboxyl-Kohlenstoffatom folgt im zweiten Schritt die Eliminierung eines Alkoxid-Ions als anionische, basische Abgangsgruppe. Nicht mehr zu dieser bis hierher zweistufigen Spaltungsreaktion gehörend, gleichwohl aber aus thermodynamischer Sicht enorm wichtig ist, dass die Produkte, Carbonsäure und Alkoxid-Ion, in einem abschließenden Schritt eine schnelle und irreversible Säure-Base-Reaktion zu Carboxylat-Ion und Alkohol eingehen (Abb. 1).

Diese komplexe Abfolge von Elementarreaktionen erschwert ein produktorientiertes Herleiten oder schlichtes memorierendes Reproduzieren. Dagegen bietet sie gute Anknüpfungspunkte für ein prozessorientiertes Erarbeiten. Um Rückschlüsse auf einen memorierten Mechanismus zu vermeiden, sollte das Etikett „alkalische Esterhydrolyse“ vorerst nicht verwendet werden. Stattdessen sollten alle Teilreaktionen separat analysiert und dabei auf bekannte Basiskonzepte sowie die diesen untergeordneten Prinzipien zurückgegrif-

fen werden. Die Analyse umfasst das Identifizieren möglicher Reaktionspartner, das Abwägen von Strukturstabilitäten, die Beurteilung von Gleichgewichtslagen und Energiebarrieren sowie das begründete Vorhersagen unterschiedlicher Reaktionswege. Aufgrund der vielfältigen Rückkopplungen zwischen den unterschiedlichen Konzepten und Reaktionsschritten empfehlen wir, fokussiert die jeweils leitenden Motive zu untersuchen und zu vernetzen. Weiterführende Anknüpfungspunkte führen wir fakultativ auf. Erst am Ende werden alle Teilergebnisse zu einem Gesamtbild zusammengeführt und der Mechanismus entsprechend benannt.

2.2 Schritt 1: Bildung der tetraedrischen Zwischenstufe – die Addition eines Nucleophils an die Carboxylgruppe

Zunächst einmal ist wichtig, die Rollenverteilung der miteinander reagierenden Teilchen zu diskutieren und zu klären. Die erste Hürde ist, dass Hydroxid-Ionen immer entweder als Brønsted-Base oder als Nucleophil in Erscheinung treten. Als Base können sie aliphatische Reste in α -Position zur Carboxylgruppe deprotonieren, indem sie als Protonen-Akzeptor agieren. Als Nucleophil können sie dagegen an die polare C-O-Doppelbindung addieren, indem sie als Elektronenpaar-Donor wirken. Beide Reaktionen sind theoretisch möglich. Dass dennoch nur die Addition an die C-O-Doppelbindung stattfindet, hat seine Ursache in der thermodynamischen Bilanz der abschließenden Säure-Base-Reaktion in Schritt 3. Reaktionspartner des nucleophilen Hydroxid-Ions ist das elektrophile Carboxyl-Kohlenstoffatom des Esters. Dessen Reaktivität geht aus der Polarisierung der C-O-Doppelbindung hervor, die durch eine ladungsgeteilte mesomere Grenzformel repräsentiert wird. In dieser

trägt das elektronegativere Sauerstoffatom eine negative Ladung, das weniger elektronegative Kohlenstoffatom weist eine positive Ladung und ein Elektronensextett auf (Abb. 2). Es ist daher zweifellos in allen Reaktionen das elektrophile Zentrum bzw. der Elektronenpaar-Akzeptor.

Im ersten Schritt entsteht so eine anionische tetraedrische Zwischenstufe; dabei wird aus einem sp^2 -hybridisierten Zentrum ein sterisch anspruchsvolleres sp^3 -hybridisiertes. Ein eindeutiges Indiz für diesen Reaktionsweg liefern ^{18}O -Markierungsexperimente, deren Ergebnisse nur mit der reversiblen Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe zu erklären sind [15]. Die Teilchenzahl nimmt ab, wodurch die Reaktionsentropie dieses Schritts negativ ist. Energetisch kompensiert wird dies, indem die schwächere C-O- π -Bindung formal durch eine stärkere, neue C-O- σ -Bindung ersetzt wird. Das hat zudem zur Folge, dass zwischen einem doppelt besetzten n-Orbital des Sauerstoffs und dem koplanar stehenden, unbesetzten σ^* -Orbital der C-O-Bindung eine Elektronenpaar-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung auftritt (Abb. 3). Durch diesen sog. anomeren Effekt wird die tetraedrische Zwischenstufe zusätzlich thermodynamisch stabilisiert.

Aus didaktischer Sicht bildet das Donor-Akzeptor-Konzept den Schlüssel zur Aufklärung des ersten Reaktionsschritts und sollte daher vorrangig diskutiert werden. Zunächst sollten die konkurrierenden Rollen des Hydroxid-Ions als Base oder Nucleophil unbedingt thematisiert werden. Sie sollten dabei entweder so lange gleichwertig berücksichtigt werden, bis mit der Weiterreaktion eine eindeutige Entscheidung gefällt werden kann oder die basische Wirkung durch Wahl geeigneter Edukte von vorneherein auch theoretisch auszuschließen ist (siehe Ab-

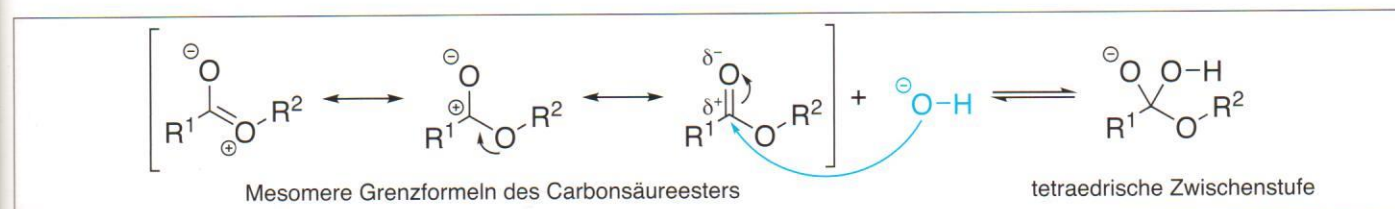


Abb. 2: Mesomere Grenzformeln des Grundzustands und Angriff eines Nucleophils an die Carboxylgruppe

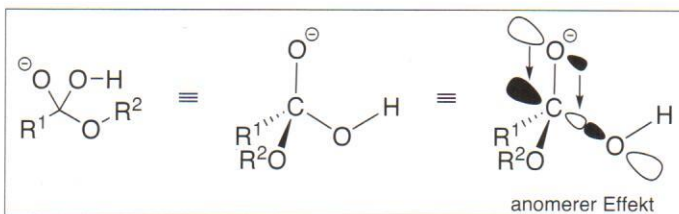


Abb. 3: Orbitalbau der tetraedrischen Zwischenstufe und anomerer Effekt

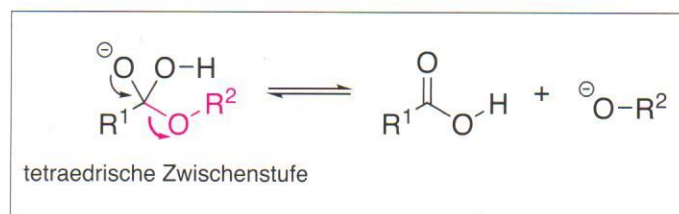


Abb. 4: Eliminierung des Alkoxid-Ions aus der tetraedrischen Zwischenstufe

schnitt 3.1). Um den elektrophilen Reaktionspartner zu identifizieren, sollte ergänzend das Struktur-Eigenschafts-Konzept herangezogen und die Ladungsteilung der C-O-Doppelbindung durch mesomere Grenzformeln erschlossen werden. Eine tiefere Betrachtung der Thermodynamik dieses Schritts erfordert das Abwägen verschiedener Parameter gegeneinander: unterschiedliche sterische Ansprüche und Bindungsstärken sowie der auftretende anomere Effekt können dabei nur durch eine detaillierte Diskussion des Orbitalbaus und der daraus resultierenden Auswirkungen auf die energetische Lage der Zwischenstufe erschlossen werden.

2.3 Schritt 2: Zerfall der tetraedrischen Zwischenstufe – die Eliminierung des Alkoxid-Ions

Ausgehend von der tetraedrischen Zwischenstufe kann nun entweder die Hydroxy-Gruppe wieder eliminiert werden, was der Rückreaktion des ersten Schrittes entspricht, oder aber eine Alkoxy-Gruppe abgespalten werden, wodurch als Primärprodukt eine Carbonsäure entsteht (Abb. 4).

Die Abgangsgruppenqualitäten von Hydroxid- und Alkoxid-Ionen sind vergleichbar schlecht. Beide Ionen weisen – ablesbar an den pK_a -Werten der korrespondierenden Säuren Wasser und Ethanol – ähnliche Basizitäten auf. Aus Stabilitätsbetrachtungen kann daher nicht auf den Reaktionsweg geschlossen werden. Während aber die Abspaltung des Hydroxid-Ions nur den Ester zurückbildet und damit „unproduktiv“ ist, bietet die Abspaltung des Alkoxid-Ions die Möglichkeit einer Weiterreaktion, die als dritter Schritt anschließt.

Zur Beurteilung der Abgangsgruppenqualitäten sollten auch für diesen Schritt Strukturstabilitäten bestimmt werden, die allerdings – für sich betrachtet – noch keine eindeutige Aussage über den weiteren Verlauf des Mechanismus erlauben. Die formale Ähnlichkeit von Hydroxid- und Alkoxid-Ionen spiegelt die vergleichbaren Stabilitäten auch strukturell wider: beide Ionen weisen lokalisierte negative Ladungen auf, die sich an derselben elektronegativen Atomsorte befinden. Durch das Vernetzen mit dem Energiekonzept sowie dem Konzept des Chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit wird klar, dass sowohl Rück- als auch Weiterreaktion theoretisch gleichermaßen möglich sind und die Entscheidung über den Reaktionsweg erst mit dem letzten Schritt gefällt wird.

2.4 Schritt 3: Nachfolgende Brønsted-Säure-Base-Reaktion – Resonanzstabilisierung des Carboxylat-Ions als „thermodynamische Falle“

Dem Zerfall der tetraedrischen Zwischenstufe in Carbonsäure und Alkoxid-Ion folgt eine Brønsted-Säure-Base-Reaktion zwischen diesen beiden Teilchen. Mit dem abschließenden Schritt beinhaltet die Gesamtreaktion der alkalischen Esterhydrolyse somit eine weitere Elementarreaktion. Aus Strukturstabilitätsbetrachtungen wird erkennbar, dass das mesomerestabilisierte Carboxylat-Ion weniger basisch und damit deutlich energieärmer als das nicht-mesomerestabilisierte Alkoxid-Ion ist (Abb. 5). Das Gleichgewicht liegt sehr weit auf Seiten der Produkte, die Reaktion ist quasi irreversibel. Dieser Schritt wird so zur thermodynamischen Falle, worin die Triebkraft für die Gesamtreaktion begründet liegt.

Auch hier müssen wieder Donor und Akzeptor – in diesem Fall eines Protons – bestimmt werden, was durch Ableiten von Stabilitäten aus mesomeren Grenzformeln gelingt und nun eine eindeutige Aussage erlaubt. Von dieser Grundlage aus sollte auf die relative Lage der Energieniveaus von Edukten und Produkten und damit auf die Lage des Gleichgewichts sowie die Irreversibilität der Reaktion geschlossen werden. Erst nachdem alle Teilschritte entschlüsselt und auf die entsprechenden Konzepte zurückgeführt wurden, sollten sie zum einzig plausiblen Mechanismus zusammengesetzt und dieser als „alkalische Esterhydrolyse“ benannt werden.

3 Detailkonzeption eines gestuften Experimentalsystems

Ausgehend von den theoretischen Vorüberlegungen und deren didaktischer Aufarbeitung stellt sich die Frage, wie diese Etappen des Verstehens experimentell rekonstruiert werden können. Ein Experimentalsystem sollte schrittweise Aufbau und Abreaktion der Zwischenstufe erschließen. Dazu sollte es mittels einer einfachen Analytik Indizien oder sogar Beweise für deren Erreichen liefern.

Bei der Konzeption unseres Experimentalsystems haben wir uns daher dazu entschlossen, Trifluoressigsäureethylester mit drei verschiedenen Nucleophilen zur Reaktion zu bringen. Die Wahl eines α -perfluorsubstituierten aliphatischen Esters bietet zwei grundlegende Vorteile: Zum einen lässt der induktive Effekt der Trifluormethylgruppe einen relativ schnellen Reaktionsverlauf erwarten. Zum anderen kann kein zur Carboxylgruppe α -ständiges Wasserstoffatom als Proton abgespalten werden und damit Hydroxid

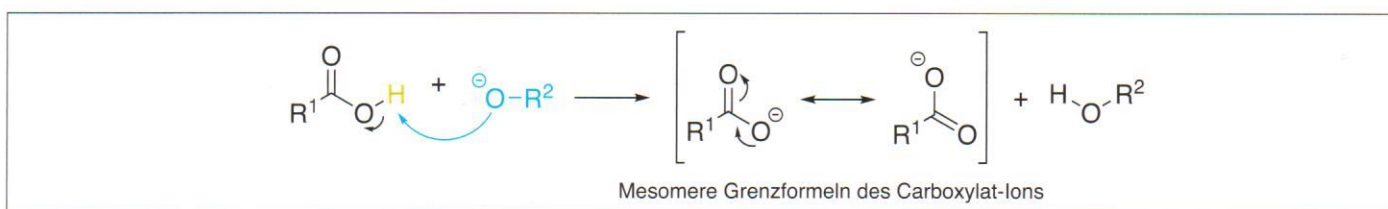


Abb. 5: Brønsted-Säure-Base-Reaktion zwischen Carbonsäure und Alkoxid-Ion

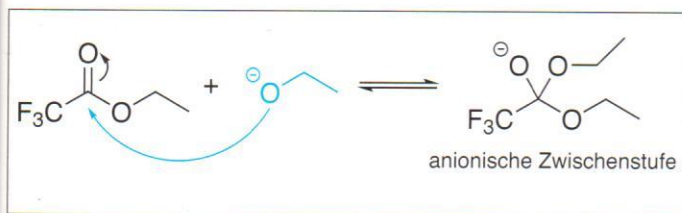


Abb. 6: Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat unter Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe

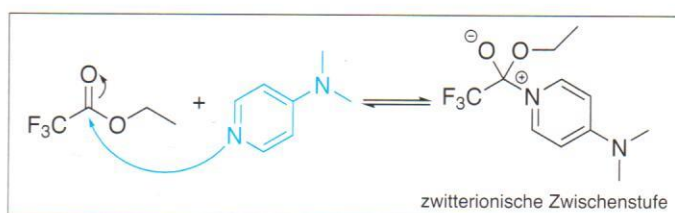


Abb. 7: Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP unter Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe

hier nicht als Base wirken. Die Nucleophile wurden von uns dagegen so ausgewählt, dass sie die Bildung der Zwischenstufe systematisch und tiefgehend erschließen sowie deren Abreaktion an eindeutige thermodynamische Bedingungen koppeln. So ist ein strukturiertes Erarbeiten und Plausibilisieren des Mechanismus möglich. Aufbau und Abreaktion der Zwischenstufe sind dabei anhand der Änderung von Leitfähigkeit und pH-Wert eindeutig gegeneinander abgrenzbar.

3.1 Zu Schritt 1: Bildung der tetraedrischen Zwischenstufe mit einem anionischen Nucleophil – Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat

Diese aus der Fachliteratur [16, 17] bekannte Reaktion ist eine nur scheinbar sinnlose. Sie liefert – mangels Möglichkeiten zur Weiterreaktion – zwar kein Spaltungsprodukt, dafür aber im Gleichgewicht eine anionische tetraedrische Zwischenstufe (Abb. 6). Sie entspricht somit formal dem isolierten ersten Schritt des Esterspaltungsmechanismus.

Triebkraft dieser Reaktion ist der Verbrauch der starken Base und Bildung einer weniger starken Base. Dabei werden die vergleichsweise kleinen und damit im elektrischen Feld sehr beweglichen Ethanolat-Ionen anteilig verbraucht und größere, unbeweglichere Zwischenstufen-Ionen gebildet, sodass mit fortschreitender Reaktion eine sinkende elektrische Leitfähigkeit der Reaktionslösung zu erwarten ist. Da jedoch ein quantitativer Anteil an Ethanolat-Ionen im Gleichgewicht erhalten bleibt, sollte der pH-Wert weiterhin deutlich basisch sein. Die Deprotonierung des α -ständigen C-Atoms ist ebenso ausgeschlossen wie ein anderweitiges Abreagie-

ren des Produkts als dessen Zerfall zurück in die Edukte, sodass die Bildung der tetraedrischen Zwischenstufe die einzige mit den zu erwartenden Beobachtungen vereinbare Deutung ist (siehe Abschnitt 2.2).

3.2 Zu Schritt 1: Bildung der tetraedrischen Zwischenstufe mit einem neutralen Nucleophil – Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP

Neben anionischen können auch sehr gute neutrale Stickstoff-Nucleophile wie z. B. 4-(Dimethylamino)-pyridin (4-DMAP) an Carboxyl-Kohlenstoffatome addieren [18]. Dieses Vorgehen ermöglicht es, die Hypothese der Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe zu bestätigen. Die Addition des Nucleophils erfolgt analog zum Versuch mit Natriumethanolat und führt zu einer zwitterionischen Zwischenstufe [19, 20]. Gegenüber der ersten Reaktion liegen hier theoretisch zwei Möglichkeiten zum Zerfall dieser tetraedrischen Zwischenstufe vor. Neben der Eliminierung von 4-DMAP, die zurück zu den Edukten führen würde, könnte auch Ethanolat abgespalten werden. Diese Eliminierung wäre produktiv und würde – im Gleichgewicht – ein mesomeriestabilisiertes trifluoracyliertes Pyridinium-Kation als weiteres Spaltungsprodukt liefern. Praktisch konnten wir ausschließlich die Bildung der Zwischenstufe im Gleichgewicht nachweisen (Abb. 7). Ein Zerfall zum Pyridinium-Kation, der formal dem zweiten Schritt des Esterspaltungsmechanismus entsprechen würde, konnte experimentell nicht belegt werden.

Ein neutrales Nucleophil bietet an dieser Stelle eine ideale Ergänzung zum vorangegangenen Versuch: auch wenn die Reaktion aus fachlicher Sicht nach dem glei-

chen Prinzip verläuft, muss die erwartete Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit – unter Rückgriff auf die relevanten Konzepte – grundlegend neu gedacht und postuliert werden. Durch die Verwendung neutraler Edukte kann erwartet werden, dass die Reaktionslösung erst mit einsetzender Bildung der zwitterionischen Zwischenstufe leitfähig wird. Eine Weiterreaktion zu Pyridinium- und Ethanolat-Ionen würde diesen Effekt unterstützen. Wegen der im Vergleich zur Verwendung von anionischen Nucleophilen wesentlich geringeren zu erwartenden Leitfähigkeiten ist in diesem Fall eine Blindprobe unabdingbar. Auf diese Weise kann ausgeschlossen werden, dass eintretende Effekte auf die Eigenleitfähigkeiten der Edukte zurückzuführen sind.

3.3 Zu Schritt 2 und 3: Zerfall der tetraedrischen Zwischenstufe und nachfolgende Brønsted-Säure-Base-Reaktion – Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid

Im dritten Experiment wird schließlich mit Hydroxid das klassische Nucleophil zur alkalischen Esterhydrolyse eingesetzt. Der Reaktionsmechanismus wird demzufolge vollständig durchlaufen. Aus den ersten beiden Experimenten kann abgeleitet werden, dass auch Hydroxid nur am Carboxyl-Kohlenstoffatom angreifen kann.

Die in Abschnitt 3.2 bereits theoretisch postulierte Weiterreaktion der daraus hervorgehenden tetraedrischen Zwischenstufe unter Abspaltung von Ethanolat ist in diesem Versuch auch praktisch nachweisbar. Diese Eliminierung wird produktiv, indem sie eine nachfolgende Brønsted-Säure-Base-Reaktion zwischen den Zerfallspro-

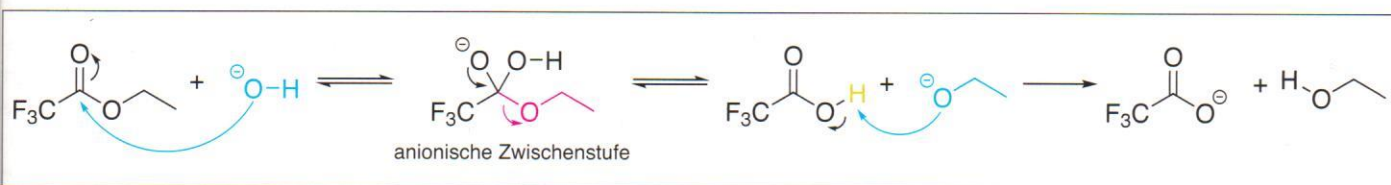


Abb. 8: Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid unter Bildung einer tetraedrischen Zwischenstufe, deren Zerfall und abschließender Brønsted-Säure-Base-Reaktion zu Carboxylat-Ion und Ethanol

dukten Ethanolat und Trifluoressigsäure ermöglicht. Die starke Base Ethanolat mit lokalisierter Ladung wird verbraucht und die sehr schwache Base Trifluoracetat mit delokalisierte und durch den induktiven Effekt der CF_3 -Gruppe zusätzlich stabilisierter Ladung gebildet (Abb. 8). Daraus resultiert, wie in Abschnitt 2.4 erläutert, die thermodynamische Triebkraft der Gesamtreaktion. Formal entspricht die Abfolge dieser beiden Reaktionen dem zweiten und dritten Schritt des Esterspaltungsmechanismus.

Dieses letzte Experiment erfasst den Reaktionsmechanismus, der mit den anderen beiden Versuchen eingeleitet wurde, somit in seiner Gesamtheit. Der erste Teilschritt kann mit bereits erarbeitetem Wissen erschlossen werden. Der Schlüssel zur erfolgreichen Deutung der anderen beiden Teilschritte – die nur gekoppelt miteinander betrachtet werden sollten – liegt im Vergleich der Strukturstabilitäten von Ethanolat und Trifluoracetat und der daraus begründet vorhersagbaren Lage des Gleichgewichts der Säure-Base-Reaktion. Damit wird erklärbar, dass die Gesamtreaktion vollständig und irreversibel verläuft. Durch die quantitative Umsetzung der Hydroxid- zu Carboxylat-Ionen kann mit fortschreitender Reaktion eine sinkende elektrische Leitfähigkeit der Reaktionslösung erwartet werden. Gleichzeitig sollte der pH-Wert deutlich absinken, was ausschließlich mit dem Durchlaufen des gesamten Reaktionsmechanismus erklärt werden kann.

4 Experimente

4.1 Vorbemerkungen

Die hier vorgestellten Experimente wurden so konzipiert, dass ihr theoretischer Hintergrund durch eine einfache und zugleich robuste Analytik zugänglich ist. Nichtsdestoweniger wurden alle Ergebnisse mittels ^{19}F - bzw. ^{13}C -NMR-spektroskopischer Untersuchungen abgesichert.

Bei der Durchführung der Experimente sind die gesetzlich vorgeschriebenen Schutzmaßnahmen für Tätigkeiten mit Gefahrstoffen einzuhalten. So sind Schutzbrille, Kittel und Handschuhe zu tragen und alle Arbeiten unter dem Abzug durchzuführen. Nach Abschluss der Experimente können alle Reaktionsgemische neutral als organische Lösungsmittelabfälle entsorgt werden.

4.2 Reaktions- und Messapparatur

Als Reaktions- und Messapparatur dient ein Versuchsaufbau zur computergestützten Verfolgung der Leitfähigkeitsände-

rung, den wir bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben haben [21]. Anstelle des mittlerweile nicht mehr erhältlichen VOLT-CRAFT® VC 920 kommt das Modell VC 850 desselben Herstellers inkl. mitgelieferter Software zum Einsatz, das ebenfalls über die angegebene Quelle bezogen werden kann.

4.3 Experimentgruppe: Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat, 4-DMAP und Natriumhydroxid

Materialien: 4 Schlißkappen (NS14,5, 5 mL), Teflon-Stopfen (NS14,5, 2 Bohrungen á 2 mm, 2 Bohrungen á 0,9 mm), 2 Edelstahlelektroden (15 cm, Ø 2 mm, Polyamidbeschichtet), Magnetrührer mit Thermofühler, Magnetrührstäbchen (2 cm und 1 cm), 250-mL-Becherglas, Stativmaterial, Analysenwaage, 4 Messkolben mit PVC-Stopfen (5 mL), 4 Spatel, Einwegspritzen (5 mL und 1 mL) mit Kanüle (7 cm, Ø 0,9 mm), Digital-Multimeter mit Datenschnittstelle, Wechselspannungsquelle (6 V), PC, Schnittstellenkabel, 3 Verbindungskabel, 2 Krokodilklemmen

Chemikalien: Ethanol (aufbewahrt über Molsieb 4 Å) (GHS02), Trifluoressigsäureethylester (GHS02, GHS05, GHS07), Natriumethanolat (aufbewahrt unter Argon) (GHS02, GHS05), 4-(Dimethylamino)-pyridin (4-DMAP) (GHS06), Natriumhydroxid (GHS05), Thymolphthalein

Durchführung: Die Experimentgruppe ist in ihrer Konzeption auf ein strukturiertes Erarbeiten und Plausibilisieren des Mechanismus abgestimmt und sollte daher vollständig und in der angegebenen Reihenfolge durchgeführt werden.

Vorbereitung: Die Lösungen von Natriumethanolat, 4-DMAP und Natriumhydroxid werden mit einer Konzentration von $c = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ angesetzt. Hierzu werden 17 mg Natriumethanolat, 30,5 mg 4-DMAP bzw. 10 mg Natriumhydroxid in jeweils einem 5-mL-Messkolben vorgelegt, mit Ethanol aufgefüllt und gut geschüttelt. Falls ein exaktes Einwiegen, z. B. wegen unzureichender Genauigkeit der Waage, nicht mehr möglich ist, empfehlen wir, nicht die Konzentration, sondern das Ansatzvolumen zu erhöhen und überschüssige Lösung ggf. zu verwerfen. Zur Herstellung der Thymolphthalein-Lösung wird eine Spatelspitze Thymolphthalein in 5 mL Ethanol gelöst.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat: In einer Schlißkappe werden 5 mL Natriumethanolat-Lösung ($\approx 0,00025 \text{ mol}$) vorgelegt und mit 5 Tropfen Thymolphthalein-Lösung versetzt. Mit

einer 1-mL-Einwegspritze werden 0,12 mL Trifluoressigsäureethylester ($\approx 0,001 \text{ mol}$) aufgezogen. Die Schlißkappe wird mit der Einheit aus Teflon-Stopfen und Edelstahl-Elektroden verschlossen und die Spritze mit der Kanüle so weit durch die Bohrung des Stopfens geführt, dass die Spitze der Kanüle die Flüssigkeitsoberfläche nicht berührt. Unter Rühren (400 rpm) wird die vorgelegte Lösung im Wasserbad auf 60°C erhitzt. Anschließend wird die Wechselspannungsquelle (6 V) eingeschaltet und die Aufzeichnung der Stromstärke in mA mittels Digital-Multimeter und geschlossenem PC begonnen. Nach 1 Minute wird der Trifluoressigsäureethylester eingespritzt und die Veränderung der gemessenen Stromstärke über einen Zeitraum von 5 Minuten beobachtet.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP: Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zur Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat. Allerdings werden statt der Natriumethanolat-Lösung 5 mL 4-DMAP-Lösung ($\approx 0,00025 \text{ mol}$) verwendet und keine Thymolphthalein-Lösung zugegeben. Die Stromstärke wird in μA aufgezeichnet. Die Messung wird zusätzlich als Blindprobe mit reinem Ethanol anstelle der 4-DMAP-Lösung wiederholt.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid: Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zur Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat. Allerdings werden statt der Natriumethanolat-Lösung 5 mL Natriumhydroxid-Lösung ($\approx 0,00025 \text{ mol}$) verwendet.

Auswertung: Entsprechend der didaktischen Konzeption sind die drei Experimente schrittweise einzeln zu beobachten und zu deuten. Anzumerken ist, dass alle drei Messkurven mit fortschreitender Zeit einen marginalen Anstieg des Leitwerts zeigen. Dieser tritt auch in der Blindprobe auf und konnte von uns auf die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit zurückgeführt werden. Zur Auswertung kann dieser Effekt vernachlässigt werden.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat: Die vorgelegte Natriumethanolat-Lösung weist unter den gegebenen Bedingungen einen Leitwert von ca. $0,77 \text{ mS}$ auf. Thymolphthalein zeigt durch eine blaue Färbung einen basischen pH-Wert an. Wird Trifluoressigsäureethylester zugespritzt, fällt der Leitwert sprunghaft auf ca. $0,60 \text{ mS}$ (Abb. 9), die blaue Färbung bleibt erhalten – die kleinen und damit sehr beweglichen Ethanolat-Ionen werden anteilig verbraucht und große, unbeweglichere Zwischenstufen-

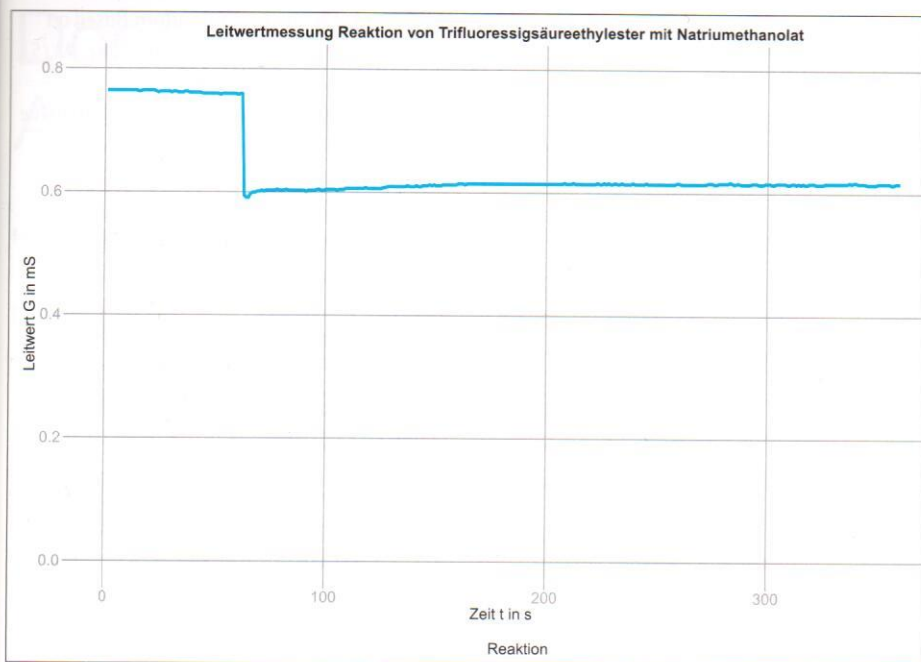


Abb. 9: Ergebnisse der quantitativen Leitwertmessung der Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumethanolat

Ionen gebildet. Die im Gleichgewicht verbleibenden Ethanolat-Ionen bedingen weiterhin einen basischen pH-Wert.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP: Im Vergleich zur Natriumethanolat-Lösung weist die nicht-ionische 4-DMAP-Lösung einen wesentlich geringeren Leitwert von ca. $15,2 \mu\text{S}$ auf. Nach Zugabe des Trifluoressigsäureethylesters steigt dieser sprunghaft auf ca. $202,0 \mu\text{S}$ an und fällt zügig auf ca. $133,2 \mu\text{S}$ zurück. Anschließend steigt der Leitwert über einen Beobachtungszeitraum von 5 Minuten stetig um ca. $2,9 \mu\text{S min}^{-1}$ an (Abb. 10) –

die neutralen 4-DMAP-Moleküle werden anteilig verbraucht und zwitterionische Zwischenstufen-Ionen gebildet. Der kurzfristige Leitfähigkeitssprung unmittelbar bei Zugabe des Trifluoressigsäureethylesters steht im Zusammenhang mit der Einspritzgeschwindigkeit und ist vermutlich auf eine anfänglich erhöhte Konzentration des Esters und somit auch der entstehenden Ionen direkt zwischen den Elektroden zurückzuführen. Der über den weiteren Beobachtungszeitraum auftretende stetige Anstieg des Leitwerts könnte auf eine Weiterreaktion zu Pyridinium- und

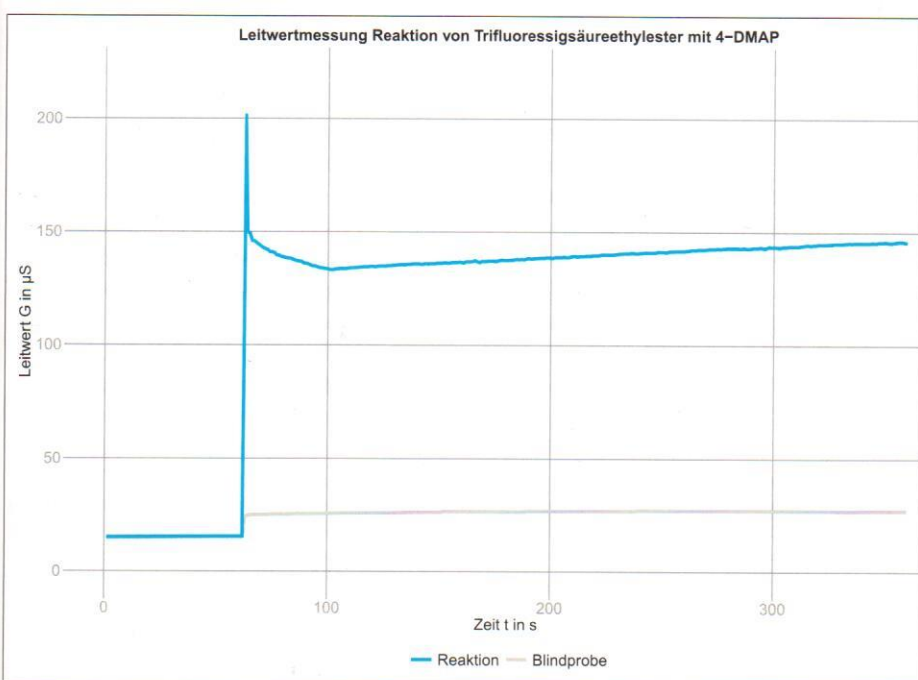


Abb. 10: Ergebnisse der quantitativen Leitwertmessung der Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit 4-DMAP (blau) sowie der Blindprobe (grau)

Ethanolat-Ionen hindeuten, wofür jedoch keine NMR-spektroskopischen Belege gefunden werden konnten. Durch die Blindprobe kann ausgeschlossen werden, dass die eintretenden Effekte durch die Eigenleitfähigkeiten der Edukte verursacht werden.

Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid: Die vorgelegte Natriumhydroxid-Lösung weist unter den gegebenen Bedingungen einen mit der Natriumethanolat-Lösung vergleichbaren Leitwert von ca. $0,78 \text{ mS}$ auf. Die Lösung ist basisch und der Indikator somit blau gefärbt. Wird der Trifluoressigsäureethylester zugespritzt, fällt der Leitwert sprunghaft auf ca. $0,59 \text{ mS}$ (Abb. 11). Im Gegensatz zu Schritt 1 verschwindet die blaue Färbung dabei schlagartig – alle Schritte des Reaktionsmechanismus werden durchlaufen, die sehr beweglichen Hydroxid-Ionen quantitativ verbraucht und unbeweglichere, nur schwach basische Carboxylat-Ionen gebildet. Dadurch sinkt der Leitwert des Reaktionsgemisches, ebenso unterschreitet der pH-Wert den Umschlagpunkt des Indikators.

5 Fazit und Ausblick

Mit dem beschriebenen Experimentalsystem stellen wir eine Möglichkeit bereit, den Reaktionsmechanismus der alkalischen Esterhydrolyse strukturiert prozessorientiert zu erschließen. Durch die kombinierte Analyse von Leitfähigkeit und pH-Wert können Aufbau und Abreaktion der Zwischenstufe eindeutig gegeneinander abgegrenzt, auf die ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien zurückgeführt und schließlich zu einem schlüssig begründeten Reaktionsmechanismus zusammengeführt werden. Die Modellexperimente lassen dabei jeweils nur eine plausible Deutung zu.

Auf diese Weise wird es Lehramtsstudierenden nicht nur möglich, einen curricular relevanten Mechanismus von Seiten der Reaktanden zu erarbeiten. Mit der Analyse der Teilschritte können sie auch Konzeptwissen erlangen, das ein Verständnis einer Vielzahl organisch-chemischer Reaktionen eröffnet. Das geforderte Problemlösungsverhalten fördert dabei ein erfolgreiches Bewältigen auch unbekannter Fragestellungen und setzt dort an, wo Studien aktuell Defizite diagnostizieren. So bietet die dargestellte Lerngelegenheit die Chance, einen Beitrag zur Professionalisierung angehender Lehrkräfte zu leisten – hinsichtlich des fachwissenschaftlichen Verständnisses ebenso wie hinsichtlich der fachdidaktischen Expertise.

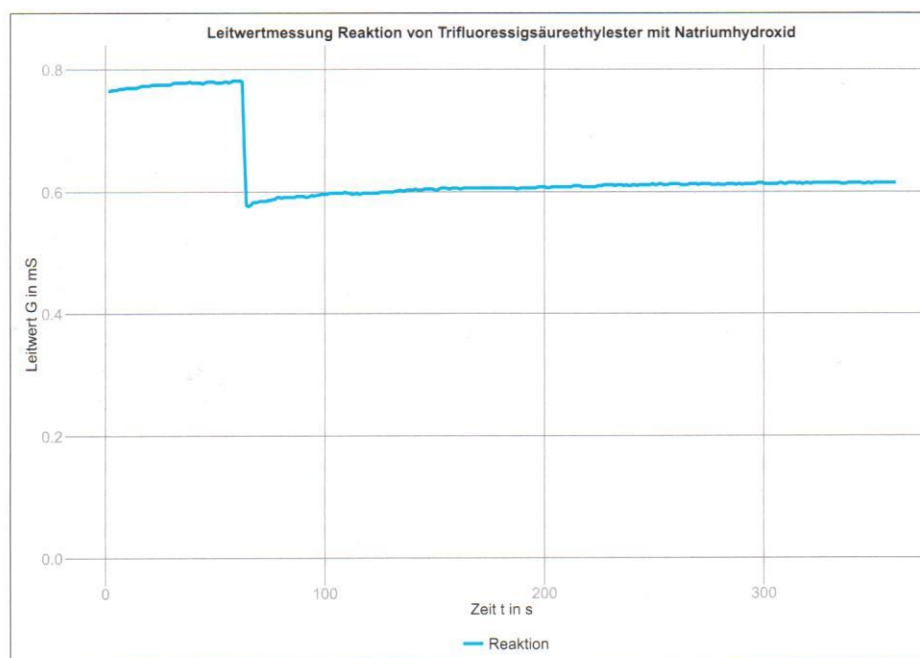


Abb. 11: Ergebnisse der quantitativen Leitwertmessung der Reaktion von Trifluoressigsäureethylester mit Natriumhydroxid

Für die Zukunft planen wir weitere experimentelle Lerngelegenheiten zum prozessorientierten Denken und konzeptbasierten Problemlösen in der Organischen Chemie. Der sich mit der induktiven Wirkung der Trifluormethylgruppe des hier eingesetzten Esters bereits andeutende Einfluss von Substituenteneffekten auf das chemische Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit bietet dabei Potential für eine tiefergehende Betrachtung von Thermodynamik und Kinetik der alkalischen Esterhydrolyse. Gleichzeitig können auf der Grundlage dieses Reaktionsmechanismus elektronische Substituenteneffekte und die daraus resultierenden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch Konkurrenzexperimente systematisch erschlossen werden.

6 Förderhinweis

Dieses Vorhaben wird im Rahmen der gemeinsamen „Qualitätsoffensive Lehrerbildung“ von Bund und Ländern mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 01A1504 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren. ■

Literatur

- [1] N. Graulich, *The tip of the iceberg in organic chemistry classes: how do students deal with the invisible?* Chem. Educ. Res. Pract. **16** (1), S. 9–21 (2015).
 [2] M. E. Anzovino, S. L. Bretz, *Organic chemistry students' ideas about nucleophiles*

and electrophiles: the role of charges and mechanisms. Chem. Educ. Res. Pract. **16** (4), S. 797–810 (2015).

- [3] K. Zierer, *Kernbotschaften aus John Hatties Visible Learning*. Konrad-Adenauer-Stiftung e. V., Sankt Augustin, Berlin (2014).
 [4] R. S. DeFever, H. Bruce, G. Bhattacharyya, *Mental Rolodexing: Senior Chemistry Majors' Understanding of Chemical and Physical Properties*. J. Chem. Educ. **92** (3), S. 415–426 (2015).
 [5] D. P. Cartrette, P. M. Mayo, *Students' understanding of acids/bases in organic chemistry contexts*. Chem. Educ. Res. Pract. **12** (1), S. 29–39 (2011).
 [6] N. P. Grove, M. M. Cooper, K. M. Rush, *Decorating with Arrows: Toward the Development of Representational Competence in Organic Chemistry*. J. Chem. Educ. **89** (7), S. 844–849 (2012).
 [7] R. Ferguson, G. M. Bodner, *Making sense of the arrow-pushing formalism among chemistry majors enrolled in organic chemistry*. Chem. Educ. Res. Pract. **9** (2), S. 102–113 (2008).
 [8] G. Bhattacharyya, G. M. Bodner, *“It Gets Me to the Product”: How Students Propose Organic Mechanisms*. J. Chem. Educ. **82** (9), S. 1402–1407 (2005).
 [9] G. T. Rushton, R. C. Hardy, K. P. Gwaltney, S. E. Lewis, *Alternative conceptions of organic chemistry topics among fourth year chemistry students*. Chem. Educ. Res. Pract. **9** (2), S. 122–130 (2008).
 [10] J. B. Friesen, *Saying What You Mean: Teaching Mechanisms in Organic Chemistry*. J. Chem. Educ. **85** (11), S. 1515–1518 (2008).
 [11] A. B. Flynn, W. W. Ogilvie, *Mechanisms before Reactions: A Mechanistic Approach to*

the Organic Chemistry Curriculum Based on Patterns of Electron Flow. J. Chem. Educ. **92** (5), S. 803–810 (2015).

- [12] V. Talanquer, J. Pollard, *Let's teach how we think instead of what we know*. Chem. Educ. Res. Pract. **11** (2), S. 74–83 (2010).
 [13] D. M. Cullen, *Modeling Instruction: A Learning Progression That Makes High School Chemistry More Coherent to Students*. J. Chem. Educ. **92** (8), S. 1269–1272 (2015).
 [14] E. Posthuma-Adams, *How the Chemistry Modeling Curriculum Engages Students in Seven Science Practices Outlined by the College Board*. J. Chem. Educ. **91** (9), S. 1284–1290 (2014).
 [15] M. L. Bender, *Oxygen Exchange as Evidence for the Existence of an Intermediate in Ester Hydrolysis*. J. Am. Chem. Soc. **73** (4), S. 1626–1629 (1951).
 [16] M. L. Bender, *Intermediates in the Reactions of Carboxylic Acid Derivatives. II. Infrared Absorption Spectra as Evidence for the Formation of Addition Compounds of Carboxylic Acid Derivatives*. J. Am. Chem. Soc. **75** (23), S. 5986–5990 (1953).
 [17] A. Moffat, H. Hunt, *Solvent and Chain Length Effects in the Non-catalyzed Hydrolysis of Some Alkyl and Aryl Trifluoroacetates*. J. Am. Chem. Soc. **81** (9), S. 2082–2086 (1959).
 [18] M. Prashad, B. Hu, D. Har, O. Repič, T. J. Blacklock, *A new, convenient and selective 4-dimethylaminopyridine-catalyzed trifluoroacetylation of anilines with ethyl trifluoroacetate*. Tetrahedron Lett. **41** (51), S. 9957–9961 (2000).
 [19] S. Xu, I. Held, B. Kempf, H. Mayr, W. Steglich, H. Zipse, *The DMAP-Catalyzed Acetylation of Alcohols—A Mechanistic Study (DMAP=4-(Dimethylamino)pyridine)*. Chem. Eur. J. **11** (16), S. 4751–4757 (2005).
 [20] H. Neuvonen, K. Neuvonen, A. Koch, E. Kleinpeter, P. Pasanen, *Electron-Withdrawing Substituents Decrease the Electrophilicity of the Carbonyl Carbon. An Investigation with the Aid of ^{13}C NMR Chemical Shifts, $\nu(\text{C}=\text{O})$ Frequency Values, Charge Densities, and Isodesmic Reactions To Interpret Substituent Effects on Reactivity*. J. Org. Chem. **67** (20), S. 6995–7003 (2002).
 [21] A. Trabert, F. Eckert, M. Schween, *Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen knüpfen lernen – ein Modellexperiment zum konzeptbasierten Problemlösen*. CHEMKON (zur Veröffentlichung angenommen).

Anschrift des Verfassers:

Dr. Michael Schween
 Fachbereich Chemie
 Philipps-Universität Marburg
 Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg
 schweenm@staff.uni-marburg.de