

S_N2-Konkurrenzreaktionen

Experimentelle Untersuchung einer Elementarreaktion zum Wesen von Nucleophilie und Nucleofugie und ihre Rückkopplung an Basiskonzepte

C. Schmitt, A. Trabert, M. Schween

Welche didaktischen Chancen für die Entwicklung mechanistisch-molekularen Denkens und Konzeptwissens bieten S_N2-Reaktionen? Der folgende Artikel möchte Antworten auf diese Frage liefern – mit neuen, an Basiskonzepten geerdeten Konkurrenzexperimenten.

Stichwörter: S_N2-Reaktion, Basiskonzepte, Nucleophilie, Abgangsgruppen, Konkurrenzreaktionen

1 Einleitung

Die Organische Chemie verfolgt bekanntermaßen zwei große Syntheseziele, um neue Stoffe mit neuen Eigenschaften zu erzeugen: den Aufbau von Kohlenstoffgerüsten sowie die Transformation funktioneller Gruppen. Eine der mechanistisch einfachsten Reaktionen bezüglich beider Ziele ist die bimolekulare nucleophile Substitution an gesättigten Kohlenstoffatomen (kurz S_N2-Reaktion): Ein Nucleophil attackiert in einer einstufigen Reaktion ein tetrahedrales elektrophiles Kohlenstoffzentrum unter Ausbildung einer neuen σ -Bindung, wobei zugleich die σ -Bindung des elektrophilen Zentrums zu einer Abgangsgruppe (bzw. Nucleofug) gebrochen wird. Nicht nur wegen des über S_N2-Reaktionen zugänglichen enormen Spektrums an Stoffklassen ist dieser Reaktionstypus ohne Zweifel ein überaus ertragreiches Thema für Lernende.

2 Fach: Didaktik zu S_N2-Reaktionen – Grundsätzliches

Das aus fachlicher Sicht hoch interessante an S_N2-Reaktionen – die Möglichkeit der Umwandlung von Stoffen mit funktionellen Gruppen in eine große Zahl von Stoffen mit anderen funktionellen Gruppen und anderen Eigenschaften in nur einem Reaktionsschritt – ist zugleich die Stärke dieser Reaktion aus fachdidaktischer Sicht. Der Blick der Lernenden kann sich auf die Interaktion weniger Teilchen konzentrieren: ein Nucleophil Y, ausgewiesen durch mindestens ein freies Elektronenpaar an einem Nichtmetallatom (Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel, Selen sowie Fluor, Chlor, Brom und Iod), welches zur Ausbildung einer σ -Bindung geeignet ist und ein elektrophiles Kohlenstoffzentrum, an das eine so genannte Abgangsgruppe X gebunden ist, die wie-

derum keine starke Base bilden darf. Das Nucleophil verdrängt („substituiert“) die Abgangsgruppe durch Rückseitenangriff (Angriff auf das σ^*_{C-X} -Orbital). Dabei wird ein aktivierter Komplex durchlaufen, in dem das Nucleophil noch nicht vollständig an das Elektrophil gebunden ist, die Abgangsgruppe hingegen noch nicht vollständig abgelöst ist. Das zentrale Kohlenstoffatom ist dadurch fünffach koordiniert und wegen der damit verbundenen starken sterischen Interaktion der Substituenten besonders energiereich (Abb. 1).

Die Gründe für das Eintreten dieser Reaktion sind energetische: Eine vergleichsweise stärkere Y-C-Bindung wird gebildet, eine schwächere C-X-Bindung zugleich gelöst, sodass insgesamt Energie frei wird. Eine Rückreaktion ist nur dann möglich, wenn sowohl die Bindung zur Abgangsgruppe als auch die sich bildende neue Bindung schwache Bindungen (u. U. sogar vom selben Typ) und die Aktivierungsenergien in beide Richtungen vergleichsweise niedrig sind. Wenn z. B. Y ein Iodid-Ion und zugleich X im Edukt ein Iod-Atom ist, setzt die S_N2-Reaktion mit Iodid als Nucleophil auch ein Iodid-Ion als Abgangsgruppe frei, welches seinerseits nun selbst als Nucleophil in Erscheinung treten kann. Nachweisbar ist dies z. B. dadurch, dass ein chirales Iod-Alkan in einer Lösung mit Iodid-Ionen mehr oder weniger schnell racemisiert.

In Begrifflichkeiten der Basiskonzepte findet bei S_N2-Reaktionen die Wechselwirkung eines Elektronenpaar-Donors mit einem Elektronenpaar-Akzeptor statt [1]. Das ist aus didaktischer Sicht sehr bedeutsam, erlaubt es doch die Möglichkeit der Anknüpfung an Bekanntes, indem das allgemeine Prinzip einer Lewis-Base/Lewis-Säure-Reaktion hier erweitert wird [2]. Zudem besteht wie bei kaum einem anderen Reaktionsmechanismus die Möglichkeit, Grundbegriffe der Reaktionskinetik und Thermodynamik und in diesem Zusammenhang qualitative Energiediagramme einzuführen: Edukt(e), Übergangszustand (bzw. „Aktivierter Komplex“), Produkt(e) sowie Aktivierungsenergie und Reaktionsenergie sind hier die wichtigen Fachbegriffe, mit denen auch Energiediagramme beschrieben werden. Anhand von Energieprofilen lässt sich gut der Sachverhalt veranschaulichen, dass es schnelle S_N2-Reaktionen mit guten Nucleophilen und guten Abgangsgruppen gibt und ebenso langsame mit tendenziell schlechteren Nucleophilen und schlechteren Abgangsgruppen.

Weitergehende fachliche Betrachtungen wie z. B. zur räumlichen Umgebung des zentralen Kohlenstoffatoms (primär vs. sekundär vs. tertiär) im aktivierten Komplex und der Bedeutung des Lösungsmittels spielen im Unterricht sicher auch eine Rolle. Im Rahmen dieser Arbeit sollen diese Aspekte jedoch ebenso ausge-

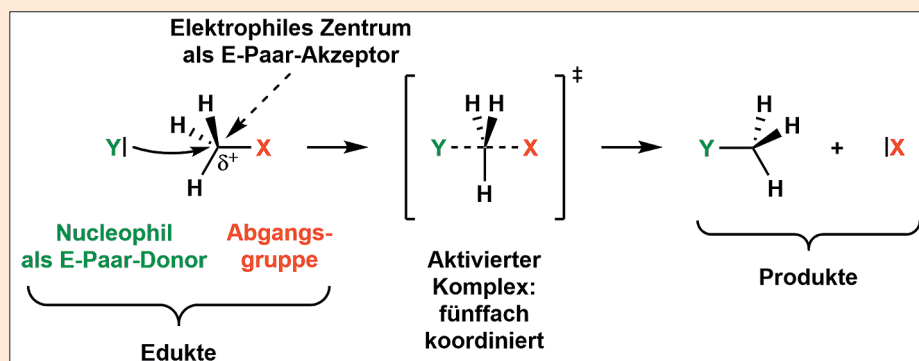


Abb. 1: Schematischer Verlauf einer S_N2-Reaktion.

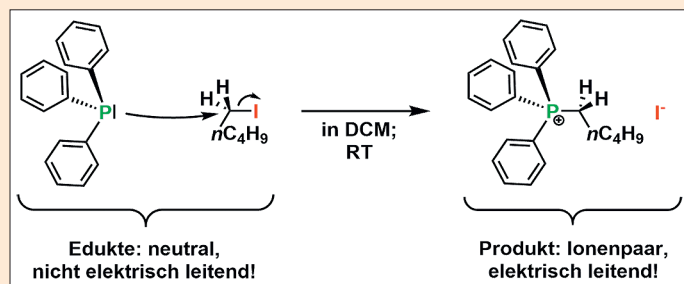


Abb. 2: Ionenpaar-Bildung ermöglicht die Beobachtung einer nucleophilen Substitutionsreaktion durch Leitfähigkeitsmessungen.

klammert bleiben wie der experimentelle Nachweis der Bimolekularität oder der Inversion der absoluten Konfiguration („Walden-Umkehr“).

3 Fach:Didaktik: Substitutionsreaktionen nachweisen; gute und schlechte Nucleophile, gute und schlechte Abgangsgruppen durch Konkurrenzexperimente unterscheiden

Aus fachdidaktischer Sicht sind mit dem Thema *Nucleophile Substitutionsreaktionen* drei Grundfragen verbunden, zu denen neue Schlüsselexperimente zu entwickeln sind: Erstens ist es von Interesse, wie das Eintreten einer Substitutionsreaktion bzw. ihr Voranschreiten mit schulischen Mitteln überhaupt zu beobachten ist. Zweitens besteht die Frage, was *Nucleophilie* genau meint, und wie man die Nucleophilie zweier Teilchen im Vergleich zueinander messen kann [3]. Drittens sollte erarbeitet werden können, wie man die Qualität von Abgangsgruppen im Vergleich zueinander bestimmen kann. Eng verbunden sind diese Fragen mit den oben genannten Basiskonzepten der Organischen Chemie, und sie sollten daher auch mit Bezug auf diese in der Verschränkung von Experiment und Theorie beantwortet werden.

3.1 Substitutionsreaktionen beobachten

Zur Beobachtung einer nucleophilen Substitutionsreaktion eines Nucleophils mit einem Elektrophil, beispielsweise eines Alkoholats mit einem primären Halogenalkan (bei einer Williamson'schen Ethersynthese), sind verschiedene Methoden denkbar. Zum einen könnte der Verbrauch des eingesetzten Nucleophils (Alkoholat) in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt werden. Das ist mit schulischen Mitteln nach unserer Einschätzung direkt allerdings nicht möglich, sondern nur über Umwege (ggf. durch (Teil-)Hydrolyse der Reaktionsmischung zu Hydroxid und vergleichende pH-Wert-Bestimmung). Auch vorstellbar, allerdings ebenfalls sehr aufwändig ist die Bestimmung der Konzentration entstehender Halogenid-Ionen (als Neben-

produkt) durch wässriges Ausschütteln, Fällung als Silberhalogenid und anschließende gravimetrische Bestimmung. Beide aufwändigen Vorgehensweisen erlaubten, selbst wenn sie sauber durchgeführt werden könnten, nur die Bestimmung des Reaktionsumsatzes zu einem bestimmten Zeitpunkt, wären also keine kontinuierlichen Verfahren.

Unser experimenteller Ansatz beinhaltet hingegen eine andere Form des „Monitorings“: Mit Triphenylphosphan als neutralem, sehr gutem Nucleophil und 1-Iodpentan als Elektrophil werden gezielt nicht geladene Edukte eingesetzt, die bei Eintreten einer S_N -Reaktion ein Ionenpaar bilden (Abb. 2). Dadurch sollte die Reaktionslösung im Verlauf der Reaktion zunehmend elektrisch leitfähig werden, was mit einem Ampèremeter oder akustisch mit einem Chemophon einfach und kontinuierlich messbar sein sollte. Nach wässrigem Ausschütteln kann auch zusätzlich noch der qualitative Nachweis von Iodid durchgeführt werden, der belegt, dass Iodid als „Abgangsgruppe“ aus 1-Iodpentan „ausgetreten“ ist.

3.2 Wer geht schneller?

Konkurrenzreaktionen durchführen!

Sachlich sollte sich hinsichtlich der Abgangsgruppenqualität eine inverse Korrelation zur Basizität der Teilchen messen lassen, womit auch hier Bezug genommen würde auf Basiskonzepte der Chemie. Zum einen ist mit Lernenden zu thematisieren, dass starke Basen wie z. B. Hydroxid-Ionen immer „Hochenergeteilchen“ sind, ihr Entstehen mithin energetisch ungünstig bis unmöglich ist und demzufolge starke Basen immer schlechte Abgangsgruppen sein sollten. Zum anderen sind auf atomarer bzw. molekularer Ebene Überlegungen dazu anzustellen, welche Größen überhaupt dafür verantwortlich sind, dass ein Teilchen eine starke oder schwache Base ist.

Für die Messung von Abgangsgruppenqualitäten im Vergleich zueinander gilt ähnliches wie für Nucleophile: Alle übr-

gen Reaktionsparameter zweier Konkurrenzreaktionen sind konstant zu halten und eben nur die Art der Abgangsgruppe zu variieren. Unsere Wahl fiel wiederum auf Triphenylphosphan als Nucleophil sowie 1-Chlorpentan, 1-Brompentan und 1-Iodpentan als Elektrophile (Tab. 1), die Chlorid, Bromid und Iodid als Abgangsgruppen unterschiedlich rasch freisetzen sollten.

3.3 Wer gibt schneller?

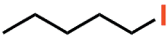
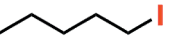
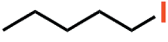
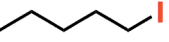
Konkurrenzreaktionen durchführen!

Da Nucleophilie die Fähigkeit kennzeichnet, einem Bindungspartner ein vormals „freies“ Elektronenpaar zwecks Bildung einer gemeinsamen Bindung rasch zur Verfügung stellen zu können, spielt naturgemäß eine entscheidende Rolle, um welche Atomsorte es sich beim eigentlichen nucleophilen Zentrum handelt. In zweiter Hinsicht ist von Bedeutung, an welche Bindungspartner ggf. das nucleophile Zentrum im Nucleophil noch gebunden ist. Um experimentell herauszufinden, welches von zwei Nucleophilen Y1 oder Y2 unter gegebenen oder zu wählenden Bedingungen das bessere Nucleophil ist, muss man beide in parallelen Experimenten (in der Schule) oder innerhalb desselben Experiments (in der Forschung möglich) denselben Reaktionsbedingungen aussetzen. Das bessere Nucleophil ist dann immer dasjenige, welches unter diesen Bedingungen *schneller* Produkt liefert. Zu beachten ist, dass eine vergleichende Aussage zur Qualität von Nucleophilen sich streng genommen immer nur auf genau das gewählte System (Elektrophil, Lösungsmittel) beziehen kann, auch wenn es natürlich allgemeine Kriterien und Trends zur Güte von Nucleophilen gibt. Bei der Größe „Nucleophilie“ redet man demnach über *Reaktionsgeschwindigkeit*, Nucleophilie ist also eine *kinetische* Größe.

Besonders bei einem Konkurrenzexperiment bietet es sich an, die oben skizzierte Beobachtungsmethode anzuwenden und die unterschiedlich schnell zunehmenden elektrischen Leitfähigkeiten der Lösungen

	Vergleich innerhalb der 7. Hauptgruppe
3. Periode	$\text{Ph}_3\text{P}^- + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$
4. Periode	$\text{Ph}_3\text{P}^- + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$
5. Periode	$\text{Ph}_3\text{P}^- + \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{I}$

Tab. 1: Konkurrenzexperiment zur Bestimmung der relativen Abgangsgruppenqualitäten von Halogenid-Ionen.

	Vergleich innerhalb der 5. Hauptgruppe	Vergleich innerhalb der 6. Hauptgruppe
Vergleich innerhalb der 2. Periode	$\text{Ph}_3\bar{\text{N}}$ + 	$\text{Ph}_2\bar{\text{O}}$ + 
Vergleich innerhalb der 3. Periode	$\text{Ph}_3\bar{\text{P}}$ + 	$\text{Ph}_2\bar{\text{S}}$ + 

Tab. 2: Konkurrenzexperimente zur Ermittlung von Gruppen- und Perioden-Tendenzen hinsichtlich der Nucleophilie analoger Teilchen.

mittels Ampèremeter oder Chemophon zu beobachten. Bei der Auswahl der Nucleophile ist es sinnvoll, solche miteinander zu vergleichen, die innerhalb derselben Gruppe oder aber derselben Periode im Periodensystem stehen, um die messbaren Nucleophilie-Unterschiede mit atomaren oder molekularen Parametern wie Elektronegativität, Teilchengröße und Polarisierbarkeit korrelieren und deuten zu können. Auf diese Weise können verallgemeinerbare Messergebnisse auf Basiskonzepte der Chemie zurückgeführt werden.

Unsere Wahl fiel hinsichtlich des Gruppenvergleichs auf ein nicht-ionisches N- und P-Nucleophil (Triphenylamin und Triphenylphosphan) sowie ein O- und ein S-Nucleophil (Diphenylether und Diphenylthioether). Hinsichtlich des periodischen Vergleichs ergaben sich dadurch auch Vergleichsmöglichkeiten zwischen Triphenylamin und Diphenylether einerseits sowie Triphenylphosphan und Diphenylthioether andererseits. In allen Fällen sind die Nucleophile aus den oben schon genannten Gründen also Neutralteilchen. Tab. 2 stellt die experimentellen Ansätze im Überblick dar.

4 Experimente

Bei den hier vorgestellten Experimenten haben wir Wert darauf gelegt, dass sie auch bei nicht ganz optimalen Bedingungen reproduzierbare Ergebnisse liefern. Zudem wurde mittels ^{31}P -NMR-Messungen bestätigt, dass die gemessenen Leitfähigkeiten auf die Bildung von Alkyltriphenylphosphonium-Ionen und die entstehenden Halogenid-Ionen als Abgangsgruppen zurückzuführen sind und nicht durch etwaige Nebenprodukte oder Verunreinigungen der Edukte zustande kommen [4, 5]. Die Experimente können unter Beachtung der allgemeinen Arbeitsschutzstandards (Tragen von Schutzkittel, -brille und -handschuhen) als Schülerexperimente im Abzug durchgeführt werden. Alle Reaktionslösungen werden neutral als organische Lösungsmittelabfälle entsorgt [6].

4.1 Reaktions- und Messapparaturen

Zur kontinuierlichen Messung der Leitfähigkeiten der Reaktionslösungen wurde die auch schon in anderen Zusammenhängen verwendete Messanordnung genutzt (Abb. 3) [7]:

Die Messapparatur besteht aus einem 50 mL-Dreihalskolben, dessen mittlere Öffnung (NS29) mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. Durch die beiden Bohrungen (Abstand: 1 cm) werden zwei Edelstahlelektroden (12 cm lang, 3 mm breit) geführt, was sicherstellt, dass der Abstand der Elektroden zueinander während der Messungen nicht verändert wird. Dabei ist darauf zu achten, dass die Elektroden möglichst tief in die Reaktionslösung eintauchen, das Magnetrührstäbchen aber nicht berühren. Alternativ können auch Graphit-Elektroden verwendet werden. Diese weisen aber einen gewissen „Memory-Effekt“ auf und müssen nach jeder Nutzung sorgfältig gereinigt werden. Zur Messung der Stromstärke kann ein Ampèremeter an einen Trafo angeschlossen werden. Genauere Werte erhält man mit einem Digitalmultimeter (z. B. von VOLT-CRAFT® [8]), das zudem eine Aufzeichnung der Messdaten mit dem Computer erlaubt. Als besonders empfindlich hat sich das Chemophon [9] erwiesen, mit dem man schon in sehr niedrigen Stromstärkebereichen zuverlässige qualitative Ergebnisse erzielen kann. Es sind aber auch noch einfachere Aufbauten möglich, z. B. der Einsatz einer kleinen Glühlampe oder einer LED [10, 11].

Für die Messungen werden die Elektroden mittels Krokodilklemmen mit dem Trafo und dem jeweiligen Messgerät in Reihe geschaltet (bei der Benutzung des Chemophons wird auf den Trafo verzichtet), die Anzeige auf eine möglichst kleine Einheit eingestellt und eine Wechselspannung von 5 V angelegt. Die Zugabe der Reaktanden erfolgt über die seitlichen Öffnungen des Dreihalskolbens.

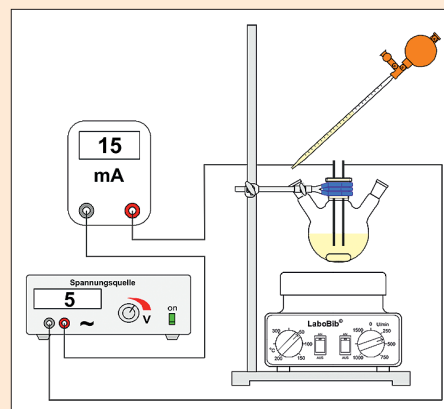


Abb. 3: Apparatur zur Durchföhrung der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen unter Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

4.2 Nachweis der nucleophilen Substitution

Durchföhrung: 2,62 g (10 mmol) Triphenylphosphan werden in ein Becherglas abgewogen, in 10 mL Dichlormethan gelöst und diese Lösung in den Dreihalskolben gefüllt. Die Elektroden werden in die Lösung eingetaucht und die Leitfähigkeit gemessen. In einem zweiten Becherglas werden zu 10 mL Dichlormethan 1,3 mL (10 mmol) 1-Iodpentan gespritzt. Die Leitfähigkeit dieser Lösung wird direkt im Becherglas getestet. Anschließend werden beide Lösungen im Dreihalskolben vereinigt und die Veränderung der Leitfähigkeit über einen Zeitraum von 3 min beobachtet.

Zur Fällung von Silberhalogenid-Ionen werden 1,05 g Triphenylphosphan in einer Schliffkappe (4 cm hohes Reagenzglas mit Schliff, NS14,5) in 4 mL Toluol gelöst und 0,52 mL 1-Iodpentan hinzugespritzt. Das Reagenzglas wird an einer Stativstange befestigt, mit einem Luftköhler verschlossen und mit einem Heißluftfön so lange erhitzt, bis eine deutliche Trübung der Lösung eintritt (ca. 3 min). Die abgeköhlte Reaktionslösung wird in ein Reagenzglas überföhrt, mit 5 mL einer wässrigen Kaliumnitrat-Lösung ($c = 2 \text{ mol/L}$) versetzt und geschüttelt. Die obere wässrige Phase wird nun mit einer Pipette in ein weiteres Reagenzglas überföhrt und 10 Tropfen wässrige Silbernitrat-Lösung ($w = 0,01$) hinzugegropft.

Beobachtung: Bei den Dimensionen unserer Messanordnung steigt die Leitfähigkeit während der Beobachtungszeit von 3 min rasch von $1 \cdot 10^{-6} \text{ S}$ (gemessen: $5 \mu\text{A}$; Eigenleitfähigkeit des Triphenylphosphan im Lösungsmittel) auf $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ S}$ (gemessen: $165 \mu\text{A}$). Die Leitfähigkeit der Gesamtlösung steigt allerdings noch über einen längeren Zeitraum hin an. Die Lösung von 1-Iodpentan in Dichlormethan weist keine Eigenleitfähigkeit auf.

	Digitalmultimeter (VOLT CRAFT® VC 920)	Chemophon
$\text{Ph}_3\text{P}^{\ominus} + \text{CCCCCl}$	Leitfähigkeit steigt von $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ S}$ (22 μA) auf $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ S}$ (23 μA)	Veränderung des Tons kaum wahrnehmbar
$\text{Ph}_3\text{P}^{\ominus} + \text{CCCCBr}$	Leitfähigkeit steigt von $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ S}$ (22 μA) auf $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ S}$ (55 μA)	von 2 Doppelknacken pro s zu durchgängigem „Knattern“
$\text{Ph}_3\text{P}^{\ominus} + \text{CCCCI}$	Leitfähigkeit steigt von $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ S}$ (22 μA) auf $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ S}$ (280 μA)	von 2 Doppelknacken pro s zu durchgängig hohem Pfeifton

Tab. 3: Übersicht über die experimentellen Ergebnisse der Konkurrenzexperimente in der Schliffkappe zur Bestimmung der Abgangsgruppenqualitäten nach 3 min.

Nach wässrigem Ausschütteln und Versetzen der wässrigen Phase mit Silbernitrat-Lösung fällt ein gelber Niederschlag aus, der sich bei Zugabe von konzentrierter Ammoniak-Lösung nicht löst: Silberiodid.

Auswertung: Wie aufgrund der Auswahl der Edukte und des Lösungsmittels zu erwarten war, steigt die Leitfähigkeit der Reaktionslösung rasch an. Damit ist bewiesen, dass Iodid freigesetzt worden ist. Das korrespondierende Kation hierzu kann nur das Pentyltriphenylphosphonium-Ion sein. Nur durch die Bildung eines Ionenpaares infolge einer nucleophilen Substitutionsreaktion ist das Ansteigen der Leitfähigkeit der Reaktionslösung zu erklären.

Die Fällung des Iodids als Silberiodid spezifiziert die Abgangsgruppe noch genauer. Die Fällung selbst kann aber nicht in Dichlormethan, das wässrig ausgeschüttelt wurde, durchgeführt werden, da sich dort kein eindeutiger gelber Niederschlag bildet, sondern nur eine gelbe Trübung der Lösung eintritt. Dies geschieht allerdings bereits bei der Blindprobe, bei der kein Triphenylphosphan zugegen ist, sondern nur 1-Iodpentan. Eine Fällung direkt aus der Reaktionslösung mit einer ethanolischen Silbernitrat-Lösung ist ebenfalls nicht möglich, da Silber-Ionen Triphenylphosphan komplexieren [12]. Zudem verläuft die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion in Dichlormethan insgesamt nur sehr langsam ab, was die geringe Menge an Niederschlag erklärt. Wird als Lösungsmittel – wie unter Synthese-Bedingungen [13] – Toluol verwendet und das Reaktionsgemisch erhitzt, ist der Umsatz der Reaktion deutlich höher und eine eindeutige Fällung von Silberiodid möglich. Damit nicht umgesetztes Triphenylphosphan die Fällungsreaktion nicht beeinträchtigt, muss mit einer wässrigen Kaliumnitrat-Lösung ausgeschüttelt werden, was den Übergang von Iodid-Ionen in die wässrige Phase ermöglicht und wobei Nitrat-Ionen als Gegenionen in die organische Phase übergehen.

4.3 Die Abgangsgruppen im Konkurrenzexperiment

Durchführung: Die Durchführung verläuft analog zum oben beschriebenen Versuch. Nacheinander wird das Experiment mit 1-Iodpentan, 1-Brompentan und 1-Chlorpentan als Elektrophil durchgeführt. Alle anderen Parameter (Triphenylphosphan als Nucleophil, Lösungsmittel etc.), bleiben unverändert. Für die eingesetzten Mengen siehe Tab. 4.

Beobachtung: Mit Triphenylphosphan als gesetztem Nucleophil reagiert 1-Iodpentan erheblich rascher als 1-Brompentan; 1-Chlorpentan hingegen reagiert kaum (Tab. 3).

Auswertung: Auch hier zeigen die durchgeführten Konkurrenzexperimente die erwarteten Ergebnisse: Mit Iodid ist die schwächste Base zugleich die beste Abgangsgruppe, Bromid und besonders Chlorid sind als stärkere Basen Teilchen mit höherer Energie, die nur mit höherer Aktivierungsenergie, d. h. weniger schnell gebildet werden.

Da die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen in dem hier gewählten möglichst einfachen Setup (Dichlormethan, Raumtemperatur etc.) nur sehr langsam verlaufen und die gemessenen Leitfähigkeiten deshalb sehr niedrig sind, kann der Versuchsaufbau auch da-

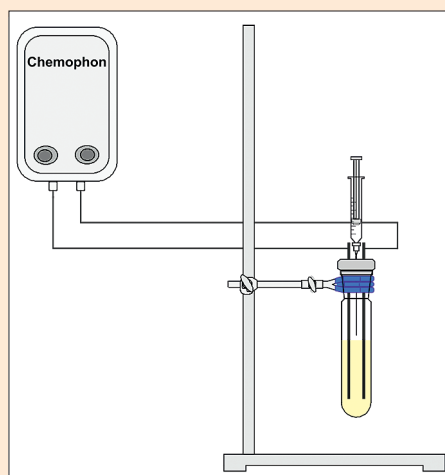


Abb. 4: Vereinfachter Versuchsaufbau zur Messung mit dem Chemophon.

hingehend verändert werden, dass als Reaktionsgefäß eine Schliffkappe verwendet wird (Abb. 4). Diese ermöglicht einen hohen Flüssigkeitsstand und damit ein tiefes Eintauchen der Elektroden sowie eine hohe Konzentration der Reaktionslösungen. Es werden dadurch insgesamt nur sehr geringe Mengen der Chemikalien benötigt, was die Kosten pro Versuch reduziert. Zudem erweist sich der Einsatz des Chemophons als sehr zweckmäßig, erlaubt es doch das Messen von Leitfähigkeiten in Bereichen, in denen das Ampèremeter keine Messwerte mehr ausgeben kann.

4.4 Welches Nucleophil ist das Beste?

Durchführung: Zur Durchführung wird der in Abb. 4 dargestellte Versuchsaufbau verwendet. Nacheinander werden vier Experimente zur Nucleophile-Qualität durchgeführt. Die Nucleophile werden dazu jeweils in 4 mL Dichlormethan gelöst (siehe Tab. 4), die Lösung in die Schliffkappe überführt und diese mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen (NS14,5; Abstand der Bohrungen: 0,5 cm), durch den zwei Edelmetallelektroden geführt werden, verschlossen. Durch eine dritte kleine Bohrung wird eine Spritze mit Kanüle gesteckt, durch die jeweils 1-Iodpentan eingespritzt wird. Die Veränderung der Leitfähigkeit wird mit einem Chemophon über einen Zeitraum von 3 min beobachtet.

Beobachtung: Bei Reaktion des Elektrophils 1-Iodpentan mit den vier Nucleophilen, die sich formal aus der jeweils vollständigen Phenylierung von Phosphor (PPh_3), Stickstoff (NPh_3), Schwefel (SPh_2) und Sauerstoff (OPh_2) ergeben, ist zu beobachten, dass unter den Reaktionsbedingungen Triphenylphosphan schneller reagiert als Triphenylamin und auch schneller als Diphenylthioether. Ferner ist eindeutig zu beobachten, dass Diphenylthioether rascher reagiert als Diphenylether und auch Triphenylamin ebenfalls rascher reagiert als Diphenylether (Tab. 5).

Auswertung: Es steht im Einklang mit der Theorie, dass bei den als nucleophile Zentren überhaupt infrage kommenden Atomzentren (C, N, P, O, S, Se, F, Cl, Br und I) die Nucleophilie innerhalb einer Gruppe im Periodensystem von kleinen zu großen Elementen hin tendenziell zunimmt (z. B. $\text{O} < \text{S} < \text{Se}$), ferner die Nucleophilie innerhalb einer Periode von links nach rechts abnimmt ($\text{N} > \text{O} > \text{F}$). Während ersteres in der mit steigender Teilchengröße besseren Polarisierbarkeit begründet liegt – kernfernere Elektronen werden leichter zur Bildung kovalenter Bindungen zur Verfügung

	50 mL-Dreihalskolben (20 mL Dichlormethan; $c = 0,05 \text{ mol/L}$)	Schliffkappe (4 mL Dichlormethan; $c = 1 \text{ mol/L}$)
1-Chlorpentan	1,2 mL	0,48 mL
1-Brompentan	1,2 mL	0,5 mL
1-Iodpentan	1,3 mL	0,52 mL
Triphenylphosphan	2,62 g	1049 mg
Triphenylamin	–	981 mg
Diphenylthioether	–	0,67 mL
Diphenylether	–	0,64 mL

Tab. 4: Übersicht über die eingesetzten Mengen der Substrate in den unterschiedlichen Reaktionsgefäßen.

gestellt – ist die Beobachtung zu Nucleophilieunterschieden innerhalb einer Periode unmittelbar mit der Grundgröße der Elektronegativität verknüpft: Nucleophile mit weniger elektronegativen Atomzentren sind bessere als die mit stärker elektronegativen Zentren. Beim Vergleich der Nucleophilie ist zudem zu beachten, dass NPh_3 auch aufgrund seiner stärker planaren Struktur bzw. stärkeren Mesomeriestabilisierung weniger nucleophil ist als PPh_3 . Aufgrund der niedrigen Leitfähigkeiten wurde hier wieder das Chemophon zur Messung eingesetzt.

5 Fazit und Ausblick

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass mit den hier vorgestellten neuen Konkurrenzexperimenten zum Konzept der Nuc-

leophilie bzw. zur Abgangsgruppenqualität von Teilchen grundlegende Gegenstände der Chemie am Beispiel der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen systematisch erarbeitet werden können. Der theoretische Hintergrund dieser Experimente ist gänzlich anschlussfähig an die großen Basiskonzepte. So ist die Reaktion eines Nucleophils mit einem Substrat als Elektronenpaar-Donor/Elektronenpaar-Akzeptor-Reaktion anzusehen und entspricht somit dem Donor-Akzeptor-Konzept. Die energetische bzw. kinetische Deutung der Experimente ist im Energiekonzept und im Konzept der Reaktionsgeschwindigkeit verankert. Wichtig ist zudem, dass alle neuen Erkenntnisschritte ihrerseits an Grundgrößen und -begriffen der Chemie wie Elektronegativität, Polarisierbarkeit und Basizität „geerdet“ sind.

Aus Sicht von Lernenden ist es zudem von allergrößter Bedeutung, Konkurrenzexperimente als grundlegende Methode zur naturwissenschaftlichen Erkenntnisgewinnung kennenzulernen. Sie können hier erfassen, dass man nur jeweils einen Messparameter variieren darf, um valide Aussagen zu einer Problemstellung zu erhalten. Alle übrigen Parameter müssen konstant gehalten werden, potentielle Störfaktoren im Vorfeld erkannt und beseitigt werden. Abb. 5 fasst die Ergebnisse zusammen.

Gut vorstellbar ist, dass sich an diesen „Grundkurs“ zu $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen ein „Fortgeschrittenen-Kurs“ anschließt. Dieser könnte drei weiterführende Gegenstände des Themas theoretisch und experimentell behandeln. Erstens könnte anknüpfend an die Einführung/Betrachtung des aktivierten Komplexes von $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen experimentell geprüft werden, wie schnell sekundäre Halogenalkane unter sonst identischen Reaktionsbedingungen (Nucleophil, Abgangsgruppe, Lösungsmittel) im Vergleich zu einem verwendeten primären Halogenalkan reagieren. Lernende sollten vorhersagen können, dass sterisch anspruchsvollere Substituenten den entsprechenden aktivierten Komplex energiereicher werden lassen und damit die Aktivierungsenergie erhöhen und die Reaktion verlangsamen sollten. Zweitens könnte ein Modellversuch mit einem chiralen Substrat durchgeführt werden, der durch polarimetrische Messungen und Vergleich mit Literaturdaten belegt, dass bei $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen eine konfigurative Inversion am elektrophilen Kohlenstoffzentrum eintritt. Drittens könnte ein Experiment durchgeführt werden, welches die Bimolekularität der Reaktion beweist. Das Setup dazu bestünde in der Variation der Nucleophil-Konzentration bei konstanter Konzentration des Substrats und umgekehrt. Sofern sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Nucleophil-(bzw. Substrat-)Konzentration erhöht, liegt eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion vor, andernfalls ein $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus. ■

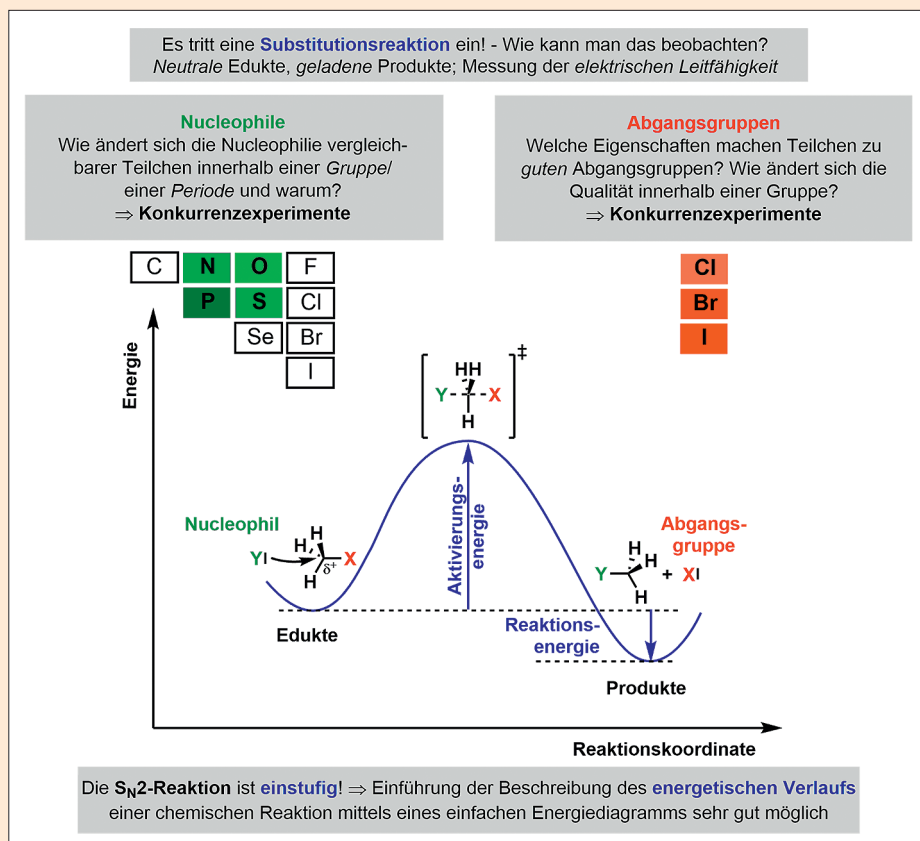


Abb. 5: Grundfragen und Chancen der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion basierend auf den chemischen Grundkonzepten und -begriffen Elektronegativität, Polarisierbarkeit und Basizität.

Wir danken den Lehramtsstudierenden Florian Eckert, Magdalena Heiser und Philipp Lindenstruth, die im Rahmen des Moduls Fachdidaktik C an der Ausarbeitung der Experimente beteiligt waren, sowie Frau Dr. Xiulan Xie für die Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren sehr herzlich.

Literatur

- [1] R. Demuth, B. Ralle, I. Parchmann, *Basiskonzepte – eine Herausforderung an den Chemieunterricht*. CHEMKON 12 (2), S. 55–60 (2005)
- [2] S. Sunderwirth, *Donor-Acceptor Interactions in Organic Chemistry*. J. Chem. Educ. 47 (11), S. 728–732 (1970)
- [3] Zum Begriff Nucleophilie und seiner Historie mit Experimenten s.: J. Friedrich, *Einfluß von Nucleophilie und Basizität bei Additions- und Substitutionsreaktionen*. CHEMKON 4 (4), S. 187–193 (1997)
- [4] P. Sibbald, *Nucleophilic substitution reactions using phosphine nucleophiles: An Introduction to Phosphorus-31 NMR*. J. Chem. Educ., 92 (3), S. 567–70 (2015)
- [5] D. Chasin, E. Perkins, *Synthesis and mass spectra of esters of branched chain fatty acids*. Chem. Phys. Lipids 6 (1), S. 8–30 (1971)
- [6] Zur weiteren Begründung und zu „Gütekriterien“ für die Auswahl der Experimente s.: B. Ralle, H.-G. Wilke, *Reaktionsmechanismen und Kinetik in der gymnasialen Oberstufe – Plädoyer für eine kinetisch-mechanistische Sichtweise*. CHEMKON 1 (1), S. 21–29 (1994)
- [7] C. Schmitt, O. Wißner, M. Schween, *Carbenium-Ionen als reaktive Zwischenstufen. (Experimenteller) Zugang zu einem tiefergehenden Verständnis organischer Reaktionen*. CHEMKON 20 (2), S. 59–65 (2013)
- [8] www.conrad.de/ce/de/product/121782/VOLTCRAFT-VC920-K-TRMS-Digital-Multimeter-ISO-kalibriert-m-Software-VC900-Serie-40004000-Digits-CAT-III-1000-V (letzter Zugriff: 05.03.2015)
- [9] Ch. Otzen, L. Lehmann, H. Bauer, *Das Chemophon – Leitfähigkeitsmessungen einmal anders*. PdNCh. 39 (7), S. 13–23 (1990)
- [10] T. Newton, B. Hill, *Using Conductivity Devices in Nonaqueous Solutions I: Demonstrating the $\text{S}_{\text{N}}1$ Mechanism*. J. Chem. Educ. 81 (1), S. 58–60 (2004)
- [11] T. Newton, B. Hill, *Using Conductivity Devices in Nonaqueous Solutions I: Demonstrating the $\text{S}_{\text{N}}2$ Mechanism*. J. Chem. Educ. 81 (1), S. 61–62 (2004)
- [12] P. Barron, J. Dyason, P. Healy, L. Engelhardt, B. Skelton, A. White, *Lewis base adducts of Group 11 metal compounds. Part 24. Co-ordination of triphenylphosphine with silver nitrate. A solid-state cross-polarization magic angle spinning ^{31}P nuclear magnetic resonance, crystal structure, and infrared spectroscopic study of $\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3$ (n= 1-4)*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (9), S: 1965–1970 (1986)
- [13] A Buss, S. Warren, *The stereocontrolled Horner-Wittig Reaction: synthesis of distributed alkenes*. J. Chem. Perkin Trans. 1, S. 2307–2325 (1985)

Anschrift des Verfassers:

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

Wie kann man Naturwissenschaftliches Denken im Chemieunterricht fördern?

Ein erprobtes Grundfertigkeitstraining nach Feuerstein

P. Schwarz, R. Heimann

In diesem Beitrag wird ein konkretes Grundfertigkeitstraining beschrieben, das – wie eine Erprobung in Stufe 8 gezeigt hat – zur Förderung des Naturwissenschaftlichen Denkens beitragen kann.

Stichwörter: Naturwissenschaftliches Denken, Grundfertigkeitstraining, Feuerstein

1 Einleitung

Viele Untersuchungen (z. B. [1–3]) haben gezeigt, dass es einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Leistung bei naturwissenschaftlichen Wissenstests und der Ausprägung des Naturwissenschaftlichen Denkens gibt. Dabei gehört nach Lawson zum Naturwissenschaftlichen Denken (scientific reasoning) ganz wesentlich die Fähigkeit, naturwissenschaftliche Experimente unter Zuhilfenahme typischer naturwissenschaftlicher Denkmuster zu planen und auszuwerten. Diese Fähigkeit kann durch kontinuierliches Training (z. B. [2]) geschult werden. Wir sind einer weiteren Möglichkeit nachgegangen, die ihren

Ausgang bei Feuerstein [4], einem Schüler Piagets, nimmt. Feuerstein hat ein Lernstrategietraining entwickelt, das sogenannte Instrumental Enrichment Program. Es soll die kognitive Entwicklung durch vermittelte Lernerfahrungen unterstützen. Ursprünglich gedacht war es für Jugendliche, die bestimmte Defizite in ihrer geistigen Entwicklung aufweisen. Entsprechend umfangreich ist das zugehörige Material, das für ein zweijähriges Training mit wöchentlichem Einsatz ausreicht. Die Materialien von Feuerstein bilden auch den Ausgangspunkt für ein Lernförderprogramm des MEMORY-Instituts [5], bei dem die Lernförderung in Kleingruppen im häuslichen Bereich stattfindet.

Ausgehend von den Materialien Feuersteins und des MEMORY-Instituts haben wir ein abgewandeltes und wesentlich verkürztes Training von kognitiven Grundfertigkeiten entwickelt, das nicht zum Ziel hat, Defizite auszugleichen, sondern für Naturwissenschaftliches Denken grundlegende geistige Fähigkeiten zu aktivieren und weiter zu fördern und damit ihre Anwendbarkeit im Chemieunterricht zu erleichtern. Die Schülerinnen und Schüler sollen unter anderem geschult werden, genau hinzuschauen, also exakt wahrzunehmen durch ein genaues und systematisches Betrachten unter erschöpfender Sammlung von Daten, verschiedene Perspektiven einzunehmen, mehrere Quellen zur Problemlösung zu verwenden, zu vergleichen und zu kategorisieren.