

*Kann mir einer genau den Ablauf folgender Reaktionen erklären? 1. radikalische Substitution 2. nucleophile Substitution 1. Ordnung 3. nucleophile Substitution 2. Ordnung*

Zur radikalischen Substitution findest du auf der Schulchemie-Website [www.schulchemie.de](http://www.schulchemie.de) unter "Reaktionsmechanismen" einen Flash-Film, der diesen Mechanismus darstellt. Substitution heisst "Ersetzung". Also z. B. ein H-Atom gegen ein Br-Atom oder ein Br-Atom gegen eine OH-Gruppe. Z. B.  $C_2H_6 + Br_2$  gibt  $C_2H_5Br + HBr$  (ein H-Atom wurde durch Br ersetzt) das wäre die radikalische Substitution. Radikalisch, weil im Verlauf dieser Reaktion "Radikale" auftreten - das sind in der Chemie Teilchen (in diesem Fall Atome), die einzelne, "ungepaarte" Elektronen enthalten. Für Details zur radikalischen Substitution schau auf der Schulchemie-Website, Flash-Film unter "Reaktionsmechanismen"! Jetzt zu "nucleophile Subst. 1./2. Ordnung": Zunächst heisst nucleophile Substitution, dass im Verlauf dieser Reaktion ein (kleineres) eher negatives Teilchen (also negativ geladen oder negativ polarisiert) ein grösseres eher positives Teilchen (also positiv geladen oder positiv polarisiert) "angreift". Weil dieses kleinere eher negative Teilchen die positive Ladung "liebt", bezeichnet man diesen Angriff als "nucleophil" ("das Positive/den Kern liebend"). Beispiel: Ethylbromid wird mit  $OH(-)$ -Ionen zur Reaktion gebracht. Das  $OH(-)$ -Ion "liebt" die positive Ladung. Diese findet sich am C-Atom des Ethylbromids, weil an diesem das Br-Atom "zerrt" und so die Elektronen z. T. "wegzieht". Br hat halt eine grosse Elektronegativität (Zugkraft auf Bindungselektronen). Das  $OH(-)$  - Ion greift also "nucleophil" das C-Atom des Ethylbromids an und ersetzt ("substituiert") das Br-Atom. Das wäre also eine nucleophile Substitution.  $C_2H_5Br + OH^-$  gibt  $C_2H_5OH + Br^-$  Und wie ist das mit der "Ordnung"? Denk mal an euren letzten Landschulheimaufenthalt. Es gab keine Spülmaschine, nur zwei Spülbecken. Und ihr musstet das Geschirr selber versorgen. Nur zwei von euch konnten spülen. Alle anderen 24 in eurer Klasse standen mit den Geschirrtüchern hintendran und nahmen sofort die gespülten Teller usw. ab und trockneten und versorgten sie, und zwar blitzschnell - immerhin standen jeweils 12 von euch hinter jedem Spülbecken! Und diese jeweils 12 konnten noch so flott arbeiten - die ganze Geschirrgeschichte dauerte exakt so lange, bis die beiden "Spüler" mit der Arbeit fertig waren. Diese beiden waren also "die langsamsten Glieder in der Kette" und haben durch ihre Arbeitsgeschwindigkeit die Gesamtdauer bestimmt, obwohl alle anderen so flott wie möglich getrocknet u. aufgeräumt haben. Aber auf diese anderen kam es für die Gesamtgeschwindigkeit gar nicht an! Das wäre jetzt - auf die Chemie übertragen - eine "Reaktion zweiter Ordnung". Das heisst, am langsamsten - "geschwindigkeitsbestimmenden", wie die Chemiker sagen - Teilschritt waren zwei "Teilchen" beteiligt. Die anderen Teilschritte waren viel schneller, aber sie waren für die Gesamtgeschwindigkeit gar nicht wichtig. Zur nucleophilen Substitution: Im oberen Beispiel Ethylbromid +  $OH^-$  handelt es sich um eine nucleophile Substitution zweiter Ordnung. Denn der langsamste Teilschritt bestand in der Anlagerung des  $OH^-$  - Ions an das Ethylbromid zu einem "Übergangszustand", an dem eben beide Teilchen beteiligt waren. Es kommt für die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs auf die Konzentration dieser beiden(!) Teilchen an. Anderes Beispiel: Tert.-Butylchlorid (oder 2-Methyl-2-Brom-Propan) reagiert mit  $OH(-)$ . Jetzt sieht die Sache anders aus: Denn im langsamsten Teilschritt zerfällt das tert.-Butylchlorid in ein positives Ion (Carbenium-Ion) und in  $Cl^-$ . Es kommt für die Gesamtgeschwindigkeit jetzt also nur auf die Konzentration des tert.-Butylchlorids an, nicht auf diejenige des  $OH^-$ ! Das  $OH^-$  greift erst anschliessend dieses positive Ion an und verbindet sich mit ihm ganz schnell. Das wäre also  $SN_1$ , wie man sagt, eine nucleophile Subst. 1. Ordnung. Der unterschiedliche Reaktionsablauf beruht übrigens darauf, dass im ersten Fall ein Carbenium-Ion nicht stabil genug wäre, um genügend lange für den Angriff des  $OH^-$  zu überleben, während im zweiten Fall die  $CH_3$ -Gruppen für eine Stabilisierung des Carbenium-Ions sorgen (wegen ihres +I-Effekts, aber das ist eine andere Geschichte), so dass es für eine winzige Zeit überleben kann, bis das  $OH^-$  angreift.