

Chemische Reaktionskinetik und Dynamik Vorlesung im 5. – 8. Semester Teil 4

Georg Schmeer

Reaktionen in Lösung

Vier wesentliche reaktionsenergetische Effekte

1. Salzeffekt

Reaktionen zwischen geladenen Reaktionspartnern mit gleichem Mechanismus in Elektrolytlösungen verschiedener Konzentrationen. Temperatur und Lösungsmittel werden nicht geändert.

Bezug ist die elektrolytfreie Lösung.

2. Lösungsmittelleffekt

Reaktionen mit gleichem Mechanismus in verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen. Alle anderen Bedingungen bleiben gleich.

Bezug ist entweder ein willkürlich gewähltes Lösungsmittel oder die Gasphase.

3. Substituenteneffekt

Reaktionen mit gleichem Mechanismus, aber Variation der Konstitution der Reaktionspartner außerhalb des Reaktionszentrums. Alle äußeren Bedingungen bleiben gleich.

Bezug ist die Reaktion zwischen unsubstituierten Komponenten ($R = H$).

4. Homogene Katalyse

Reaktionen mit gleichem Mechanismus mit verschiedenen Katalysatoren (Säuren, Basen). Alle anderen Bedingungen bleiben gleich.

Bezug ist die unkatalysierte Reaktion.

Reaktionen in Lösung

Salzeffekt

Aufteilung der Gibbsschen Aktivierungsenergie

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{el.}^\ddagger + \Delta G_{n-el.}^\ddagger$$
$$\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{1}{R \cdot T} \left[(\Delta G^\ddagger - \Delta G_0^\ddagger)_{el.} + (\Delta G^\ddagger - \Delta G_0^\ddagger)_{n-el.} \right] \Rightarrow$$
$$\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{1}{R \cdot T} \left[(\Delta G^\ddagger - \Delta G_0^\ddagger)_{el.} \right] = -\frac{1}{k_B \cdot T} [(W - W_0)_{el.}]$$

bezogen auf Standardreaktion: Index 0

W = elektrostatische Wechselwirkungsenergie:

Ladungsmomente der Komponente A (Ladung, Dipol, Quadrupol u.s.w.) koppeln mit den Gradienten des Potentials von B (Potential, el. Feld, Feldgradient u.s.w.)

W ist in A und B symmetrisch. Wahl von A oder B nach praktischen Gründen.

$$W_{el} = e_0 \cdot z_A \cdot \psi_B + \vec{\mu}_A \cdot \vec{E}_B + \frac{1}{2} \Theta_A \cdot \text{grad}(\vec{E}_B) + \dots$$

Ion - Ion - Reaktionen: $W_{el} = e_0 \cdot z_A \cdot \psi_B$

Bestimmung des Potentials ψ_B über die Poisson-Boltzmann-Gleichung:

Reaktionen in Lösung

Salzeffekt

Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \psi_B = -\frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon} \rho_{el} \Rightarrow$$

Lösung für kleines κ

$$\psi_B(r) = \frac{e_0 \cdot z_B}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon} \frac{\exp[-\kappa \cdot r]}{r} \approx \frac{e_0 \cdot z_B}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon} \left(\frac{1}{r} - \kappa \right) \quad \kappa^2 = \frac{e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \sum_{i=1}^k n_i^0 z_i^2 = \frac{N_A e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \sum_{i=1}^k c_i z_i^2$$

$$\psi_B^0(r) = \frac{e_0 \cdot z_B}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon} \cdot \frac{1}{r}$$

elektrolytfreie Lösung

$$\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{N_L \cdot e_0 \cdot z_A}{R \cdot T} \left[\frac{e_0 \cdot z_B}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon} \left(\frac{1}{r} - \kappa \right) - \frac{e_0 \cdot z_B}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon} \cdot \frac{1}{r} \right] = \frac{N_L \cdot e_0 \cdot z_A}{R \cdot T} \cdot \frac{e_0 \cdot z_B}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon} \cdot \kappa$$

$$\ln \frac{k}{k_0} = z_A \cdot z_B \cdot A \cdot \sqrt{\Gamma} \quad \Gamma = \sum_{i=1}^k c_i z_i^2$$

κ : Debye-Radius, proportional der Quadratwurzel der Ionenstärke Γ

Reaktionen in Lösung

Salzeffekt

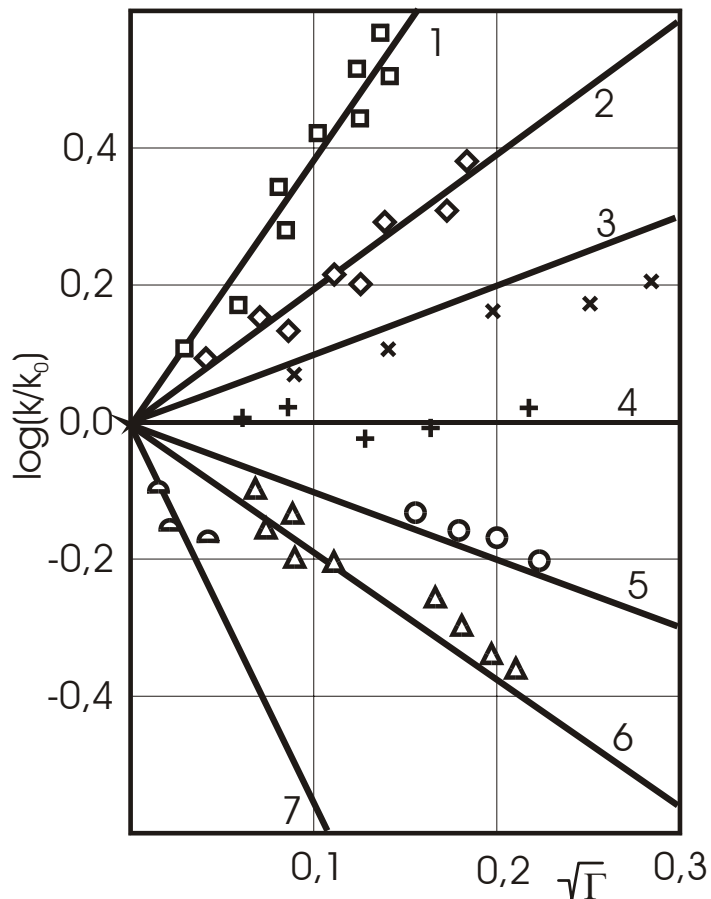
⇒ primärer Salzeffekt

$k > k_0$, falls $\text{sign}(z_A) = \text{sign}(z_B)$

$k < k_0$, falls $\text{sign}(z_A) \neq \text{sign}(z_B)$

positiver Salzeffekt

negativer Salzeffekt



$$\ln \frac{k}{k_0} = z_A \cdot z_B \cdot A \cdot \sqrt{I}$$

$$\log \frac{k}{k_0} = z_A \cdot z_B \cdot A / 2.303 \cdot \sqrt{I}$$

$$= z_A \cdot z_B \cdot A' \cdot \sqrt{I}$$

$A' \approx 1$ in Wasser bei 25 °C.

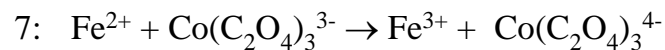
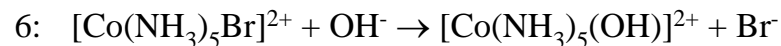
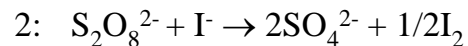
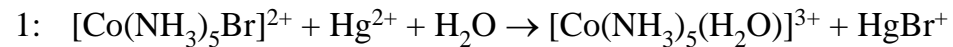


Abbildung nach: S.W.Benson, The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill, New York, 1960, S. 527

Reaktionen in Lösung

Salzeffekt

Primärer Salzeffekt

Coulomb-Potential = weitreichendes Potential \Rightarrow
dominiert alle anderen sekundären Effekte

primärer Salzeffekt reicht über Debye-Hückel-Bereich hinaus,
enthält keine mikroskopischen Parameter der Struktur des Zwischenkomplexes

Sekundärer Salzeffekt:

Einfluß der Elektrolytkonzentration auf chemische Gleichgewichte, die der
Reaktion vorgelagert sind. (Säure-Base-Dissoziationen)

Ion - Dipol - Reaktionen:

$$W_{el} = e_0 \cdot z_A \cdot \psi_B(r, \theta, \varphi) = e_0 \cdot z_A \cdot \psi_B(r, \theta)$$

$$\psi_B(r, \vartheta) = \left[1 - \frac{\varepsilon(2 + 2 \cdot \kappa \cdot R + \kappa^2 \cdot R^2) - 2(1 + \kappa \cdot R)}{\varepsilon(2 + 2 \cdot \kappa \cdot R + \kappa^2 \cdot R^2) + (1 + \kappa \cdot R)} \right] \cdot \frac{\mu_B \cdot \cos \theta}{4 \pi \varepsilon_0 r^2}$$

R = Radius der dielektrischen Kugel, die das Dipolmolekül enthält, μ_B = Dipolmoment des Moleküls B ,

θ = Winkel zwischen Dipolmoment und Verbindungsachse r

Reaktionen in Lösung

Salzeffekt

Ion - Dipol - Reaktionen:

Potential in elektrolytfreier Lösung:

$$\psi_B^{(0)}(r, \vartheta) = \left[1 - \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \right] \cdot \frac{\mu_B \cdot \cos \theta}{4\pi \varepsilon_0 r^2}$$

Verschiebung de Geschwindigkeitskonstante

$$\ln \frac{k}{k_0} = \frac{N_L e_0 z_A}{4\pi \varepsilon_0 RT} \cdot \frac{\kappa^2 R^2}{\varepsilon (2 + 2\kappa R + \kappa^2 R^2) + (1 + \kappa R)} \cdot \left(\frac{\mu_B \cdot \cos \theta}{r^2} \right)^\ddagger$$

Salzeffekt $\approx \kappa^2 \approx$ Elektrolytkonzentration

wesentlich kleiner als Ion-Ion-Salzeffekt, meist nicht beobachtbar \Rightarrow
vernachlässigbar klein Vorzeichen hängt von z_A und $\cos \theta$ ab.

Fehlerschranken meist größer als Salzeffekt

Formel enthält Strukturparameter des Zwischenkomplexes (R, μ_B, θ)

Reaktionen in Lösung

Lösungsmittelleffekt

- Elektrostatisches Modell des Lösungsmittelleffektes
Nur Einfluß der Dielektrizitätszahl DZ des Lösungsmittels
Bedingung: Ionenstärke $\Gamma \approx 0$
- Ion-Ion-Reaktion:

$$\left. \begin{aligned} \psi_B &= \frac{e_0 z_B}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{1}{\epsilon r} \\ \psi_B^{(0)} &= \frac{e_0 z_B}{4\pi \epsilon_0} \cdot \frac{1}{\epsilon^{(0)} r} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \ln \frac{k}{k_0} = -\frac{N_L e_0^2 z_A z_B}{4\pi \epsilon_0 RT} \left(\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon^{(0)}} \right)$$

$$\ln k = f \left(\frac{(\epsilon^{(0)} - \epsilon)}{\epsilon^{(0)} \cdot \epsilon} \right) = f_1(\epsilon)$$

Reaktionen in Lösung

Lösungsmittelleffekt

- Ion-Dipol-Reaktion:

$$\psi_B(r, \vartheta) = \left[1 - \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \right] \cdot \frac{\mu_B \cdot \cos \vartheta}{4\pi \varepsilon_0 r^2}$$

$$\psi_B^{(0)}(r, \vartheta) = \left[1 - \frac{2\varepsilon^{(0)} - 2}{2\varepsilon^{(0)} + 1} \right] \cdot \frac{\mu_B \cdot \cos \vartheta}{4\pi \varepsilon_0 r^2}$$

$$\ln \frac{k}{k_0} = - \frac{N_L e_0 z_A}{4\pi \varepsilon_0 RT} \cdot \frac{(\varepsilon^{(0)} - \varepsilon)}{(2\varepsilon + 1)(2\varepsilon^{(0)} + 1)} \cdot \frac{\mu_B \cdot \cos \vartheta}{r^2}$$

$$\ln k = f \left(\frac{(\varepsilon^{(0)} - \varepsilon)}{(2\varepsilon + 1)(2\varepsilon^{(0)} + 1)} \right) = f_2(\varepsilon)$$

Variation der DZ-Funktionen sehr klein:

Bezugssystem Wasser : $\varepsilon = 78$

Variation der DZ von 78 bis 5:

$$0 \leq f_1 \leq 0.2 \quad \text{und} \quad 0 \leq f_2 \leq 0.05$$

Reaktionen in Lösung

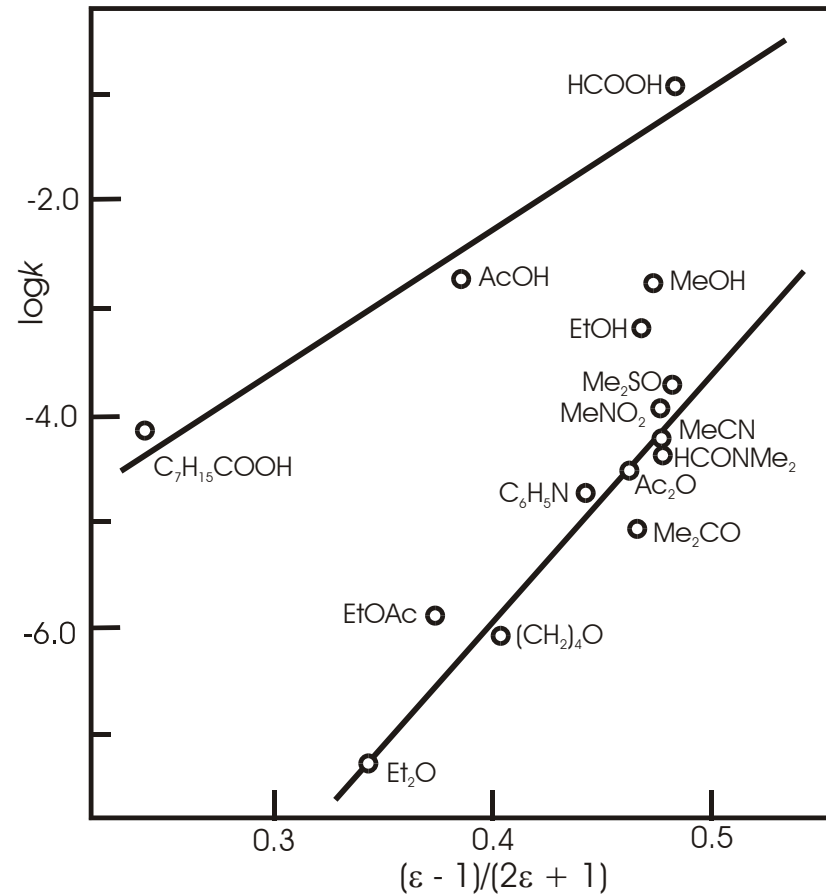
Lösungsmittelleffekt

- Ion-Dipol-Reaktion:

Ionisation von
p-Methoxyneophyl-p-toluolsulfonat
 $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$



J.W.Moore, R.G.Pearson, Kinetics and Mechanism,
Wiley, New York, 1981, S. 259

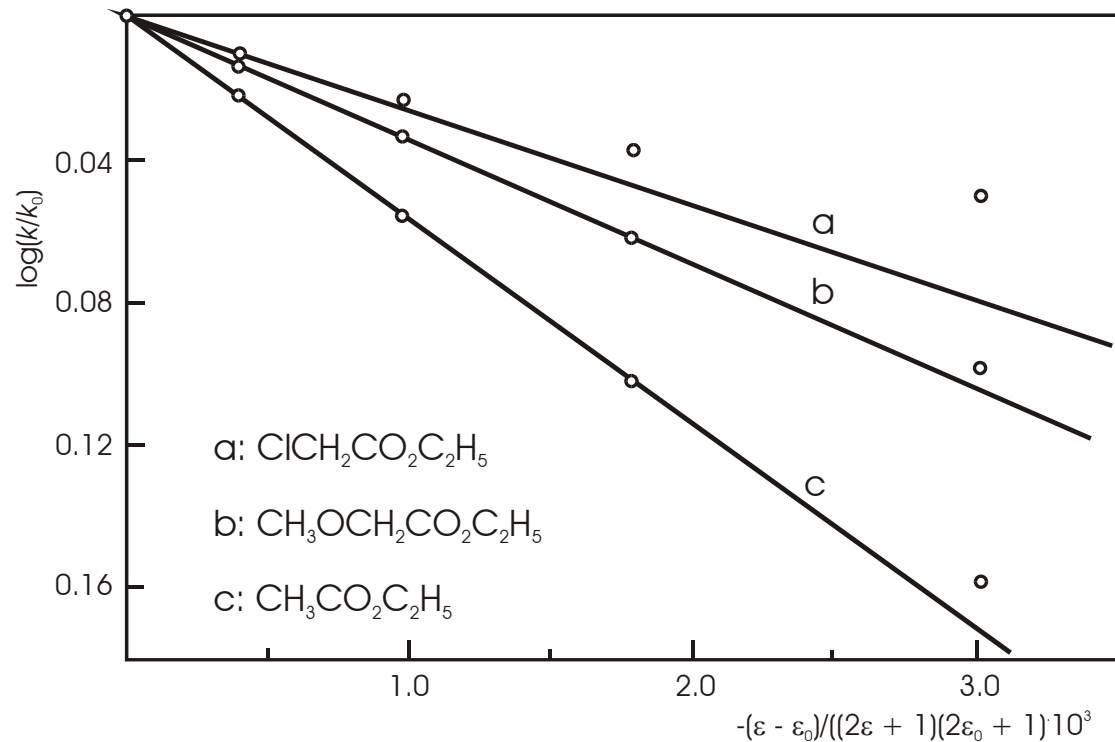


Reaktionen in Lösung

Lösungsmittelleffekt

- Ion-Dipol-Reaktion:

Alkalische Hydrolyse
substituierter
Essigsäureethylester



Folgerungen:

- keine einheitliche Abhängigkeit, starke Abweichungen
- spezifische Abhängigkeiten für einzelne Substanzgruppen
- Lösungsmittelleffekt ist wesentlich ausgeprägter, als die Formeln der DK-Abhängigkeit darstellen

Reaktionen in Lösung

Lösungsmittelleffekt

Lösungsmittel	Methanol	Dimethylformamid	Acetonitril
DK ϵ (25°C)	32.7	36.7	35.9
Raktion	log(k/k_0)		
$CH_3I + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + I^-$		5.9	4.6
$CH_3I + SCN^- \rightarrow CH_3SCN + I^-$		2.2	1.4
$p\text{-NO}_2\Phi I + N_3^- \rightarrow p\text{-NO}_2\Phi N_3 + I^-$		4.5	3.9
$(CH_3)_3S^+ + N_3^- \rightarrow (CH_3)_2S + CH_3 N_3$		3.1	3.7
$n\text{-BuCl} + C_5H_5N \rightarrow C_5H_5NBu^+ + Cl^-$		-0.2	–
$(CH_3)_3S^+ + (CH_3)_3N \rightarrow (CH_3)_2S + (CH_3)_4N^+$		0.8	–

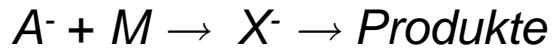
Einfluß der DK müsste in allen Lösungsmitteln etwa gleich groß sein.

Änderung der direkten Solvatsphäre der am Aktivierungsgleichgewicht beteiligten Komponenten \Rightarrow Variation von k um 6 Zehnerpotenzen

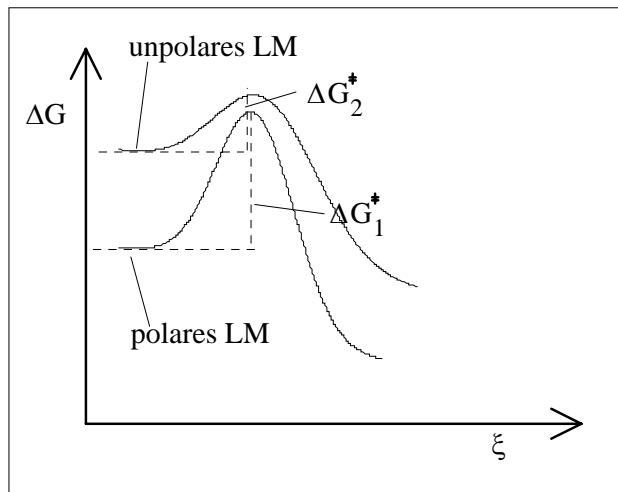
Den wichtigsten Energiebeitrag liefern die Solvatationsenergien der Komponenten

Reaktionen in Lösung

Lösungsmittelleffekt



hartes Anion + unpolares Molekül
 Aktivierter Komplex: polarisierbares,
 weiches Anion

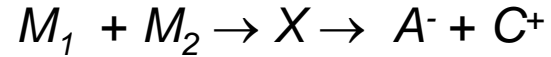


$$\Delta G_1^* > \Delta G_2^*$$

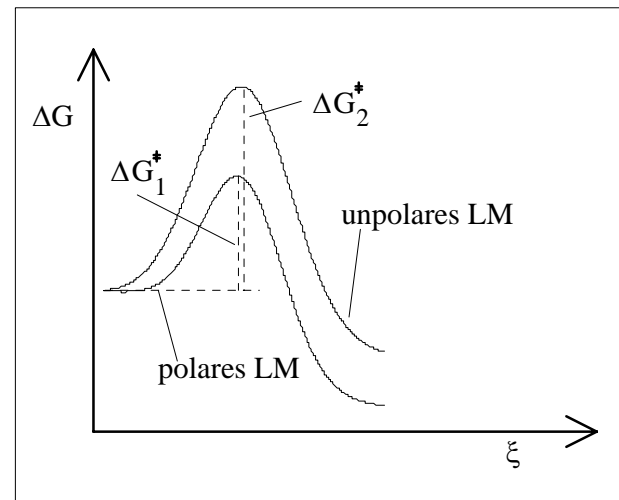
$$k_2 > k_1$$

Übergang polares → unpolares Medium

Energie des harten Eduktanions steigt stärker als Energie des negativen polaren Zwischenkomplexes. Effekt bei weichen Eduktanionen schwächer



Polare Moleküle als Edukte. Aktivierter Komplex mit partieller Ladungstrennung



$$\Delta G_1^* < \Delta G_2^*$$

$$k_2 < k_1$$

Zwischenkomplex hier weniger solvatisiert
 Reaktionsgeschwindigkeit fällt

Reaktionen in Lösung

Lösungsmittelleffekt

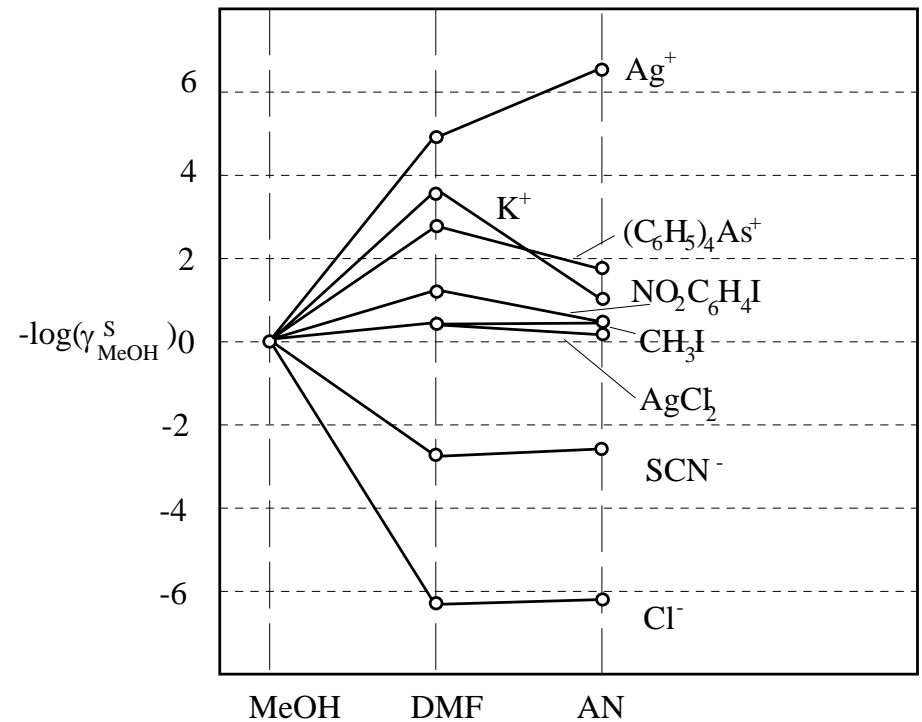
Primäres Solvationsverhalten der Lösungsmittel resultiert aus deren Lewis-Säure und Lewis-Base-Eigenschaften

Quantitative Beschreibung mit Transfer-Aktivitätskoeffizient

$$\ln(\gamma_{MeOH}^S) = \frac{1}{RT} (\mu_i^{(S)} - \mu_i^{(MeOH)})$$

Kationen als Lewis-Säuren sind in Lewis-Basen stark, Anionen als Lewis-Basen schwach solvatisiert.

Solvationsverhalten der Anionen spielt bei nukleophilen Substitutionen dominierende Rolle



Reaktionen in Lösung

Lösungsmittelleffekt

Klassifizierung der Lösungsmittel nach Säure-Base-Eigenschaften und Polarität

A Protische Lösungsmittel

1. Amphiprotische LM: Wasser, Methanol, Alkohole, ...
2. Amphiprotisch-protogene LM: Carbonsäuren, ...
3. Protophile protische LM: Ammoniak, Formamid, Diaminoethan, ...

B Dipolar-aprotische Lösungsmittel

4. Aprotisch protophile LM: Dimethylformamid, DMSO, ...
5. Aprotisch protophobe LM: Acetonitril, Sulfolan, Propylencarbonat, ...

C Lösungsmittel niederer DZ

6. Elektronenpaar-Donor-LM: Diethylether, THF, Dioxan, Dimethoxyethan, Kronenether, ...
7. Dipolare LM ohne El.paar: Chloroform, Dichlorethan, ...

D Unpolare Lösungsmittel

8. π -Elektron-Donor-LM: Benzol, Toluol, ...
9. Inerte LM : Hexan, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, ...

Reaktionen in Lösung

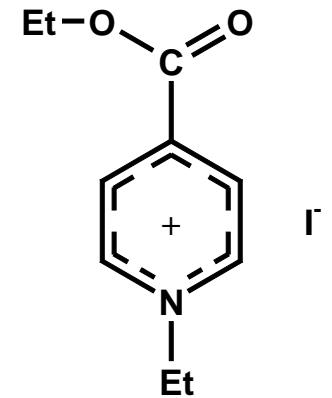
Lösungsmittelleffekt

Experimentelle Parameter für Solvatationseigenschaften

Y: (Winstein-Grunwald) Solvolysereaktion t-Butylchlorid in H₂O-EtOH-Mischungen mit Bezug auf reines Wasser

$$Y = \log \frac{k}{k_0}$$

Z: (Kosower) $Z = E_{\max}$ (kcal) des C-T-Überganges von 4-Carbomethoxy-1-Ethyl-Pyridiniumiodids



DN: (Gutmann) Donor-Zahl, $DN = DH_{\text{add}}$ der Bildung von SbCl₅- Base-Addukten in ClCH₂-CH₂Cl

P: (Kamlet-Taft), Absorptionsenergien verschiedener Donor- Acceptor-substituierter Benzol- und Styrolderivate

Reaktionen in Lösung

Lösungsmittelleffekt

Experimentelle Parameter für Solvatationseigenschaften

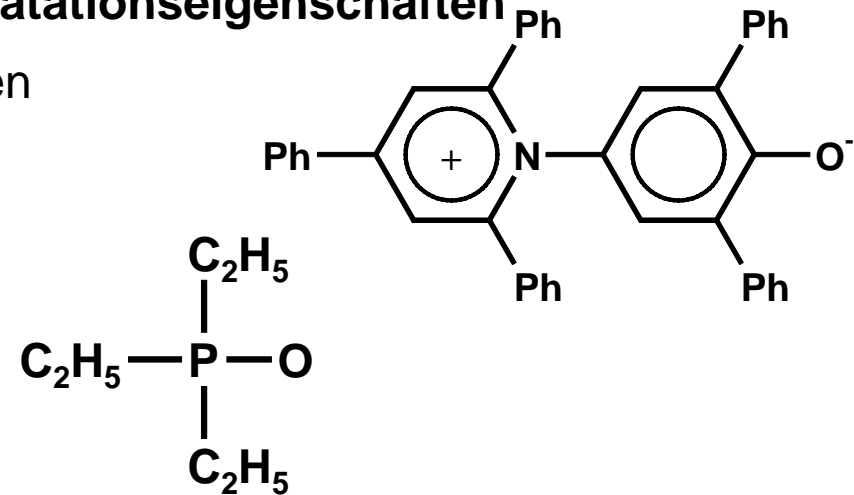
E_T : (Dimroth-Reichardt), $E_T = E_{\max}$ der langwelligen Absorptionsbande von Pyridinium-Phenolat, negative Solvatochromie, $\tilde{\nu}_{H_2O} > \tilde{\nu}_{Hexan}$

AN: (Gutmann), Acceptor-Zahl, $AN = d(^{31}P)$, Verschiebung des Phosphor-Signals von In Lösungsmittel-Addukten

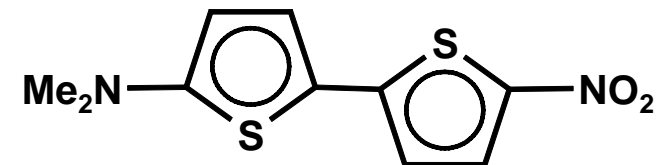
B: (Palm), $B =$ Energie der OD-Streckschwingung von CH_3OD in verschiedenen Lösungsmitteln gegen Gasphase

Effenberg-Parameter: Energie der maximalen Absorptionsbande von, positive Solvatochromie,

$$\tilde{\nu}_{H_2O} < \tilde{\nu}_{Hexan}$$

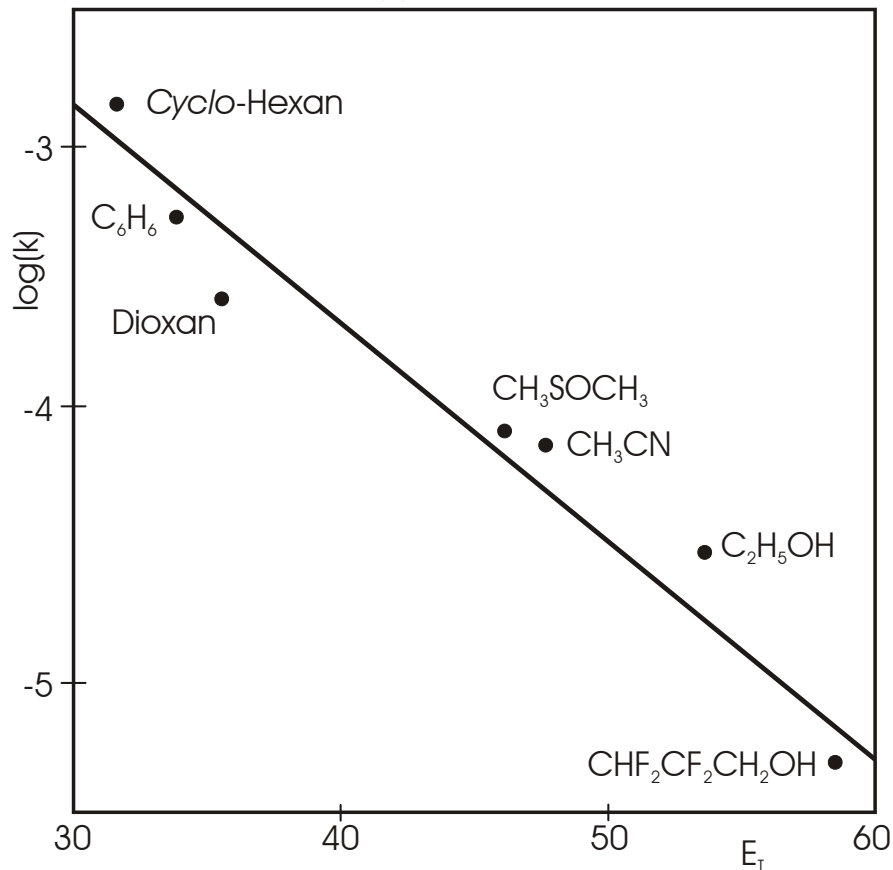
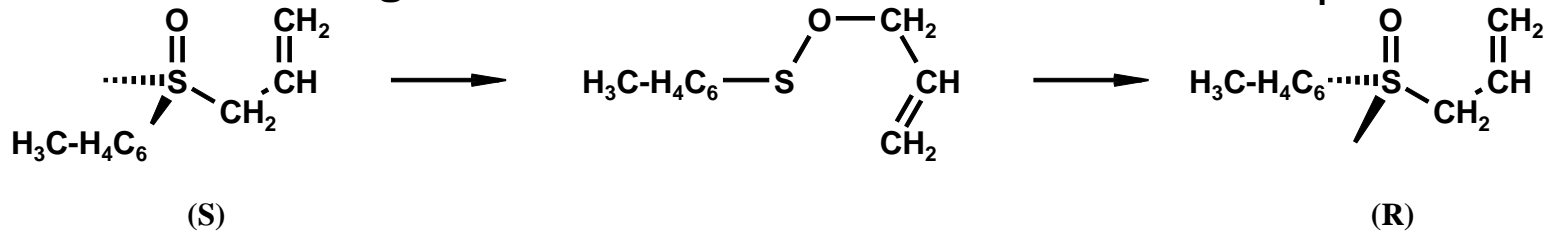


CH_3OD



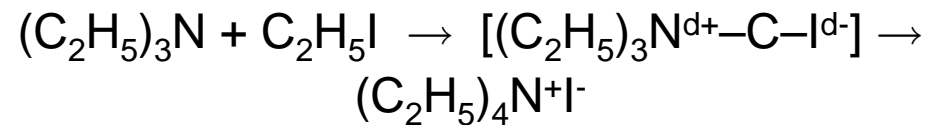
Reaktionen in Lösung

Lösungsmiteleinfluß und Dimroth-Parameter E_T



Steigende Polarität: Reaktion langsamer

Dagegen:



Ladungstrennung im aktivierten Komplex:

Reaktion wird schneller mit steigender Polarität.

Reaktionen in Lösung

Lineare freie Energiebeziehungen (Linear Free Energy Relationship)

Reaktionen an einem Molekül **RX**:

X: Reaktionszentrum, bleibt in einer Serie konstant

R: Unreaktiver Rest, wird in einer Serie durch Substitution variiert

Änderung der Reaktionsenergie $\delta_R \Delta G^\ddagger$ bezüglich der Substituenten **R** ist der entsprechenden Änderung $\delta \Delta G^0$ einer Gleichgewichtsenergie proportional.

$$\delta_R \Delta G^\ddagger = a \delta \Delta G^0$$

Gilt diese Linearität für zwei Reaktionen 1 und 2 bezüglich der gleichen Variation in **R**, so sind auch beide Reaktionen linear korreliert.

$$\delta_R \Delta G_1^\ddagger = a_1 \delta \Delta G_1^0$$

$$\delta_R \Delta G_2^\ddagger = a_2 \delta \Delta G_2^0$$

$$\delta_R \Delta G_1^\ddagger = b_{12} \delta_R \Delta G_2^\ddagger = a_2 b_{12} \delta \Delta G_2^0$$

Reaktionen in Lösung

Lineare freie Energiebeziehungen (Linear Free Energy Relationship)

Reaktionen an einem Molekül **RX**:

X: Reaktionszentrum, bleibt in einer Serie konstant

R: Unreaktiver Rest, wird in einer Serie durch Substitution variiert

Transformation auf Geschwindigkeitskonstanten und Gleichgewichtskonstanten

$$\delta_R \Delta G_1^\ddagger = -RT \delta_R \log k_1$$

$$\delta \Delta G_1^0 = -RT \delta \log K_1^0$$

Für zwei Reaktionen 1 und 2 gilt analog

$$\delta_R \log k_1 = a_1 \delta \log K_1^0$$

$$\delta_R \log k_2 = a_2 \delta \log K_2^0$$

$$\delta_R \log k_1 = b_{12} \delta_R \log k_2 = a_2 b_{12} \delta \log K_2^0$$

Reaktionen in Lösung

Lineare freie Energiebeziehungen (Linear Free Energy Relationship)

Reaktionen an einem Molekül **RX**:

X: Reaktionszentrum, bleibt in einer Serie konstant

R: Unreaktiver Rest, wird in einer Serie durch Substitution variiert

Die Hammett-Relation

Wenn **R** ein beliebiger Phenylrest ist, kann die Energievariation auf den unsubstituierten Phenylrest bezogen werden:

$$\log k - \log k_0 = \rho (\log K^0 - \log K_0^0)$$

$$(\log K^0 - \log K_0^0) = \sigma$$

$$\log(k/k_0) = \rho\sigma$$

k : Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

K : Dissoziationskonstante der Benzoesäure

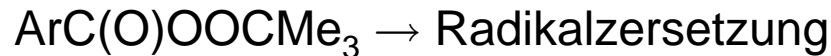
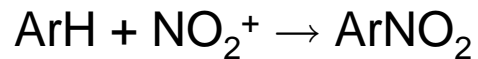
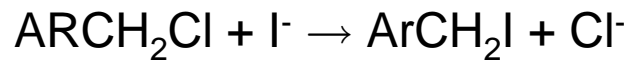
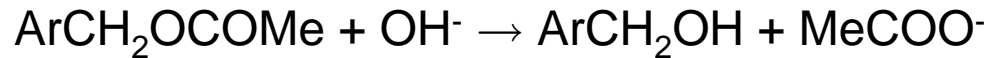
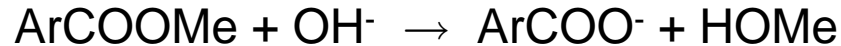
σ : Substituentenparameter

ρ : Reaktionsparameter

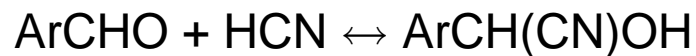
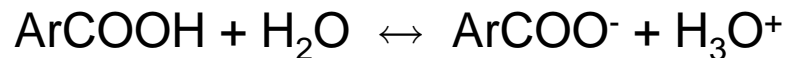
Reaktionen in Lösung

Die Hammett-Relation

Reaktionen:



Gleichgewichte:



Reaktionen in Lösung

Die Hammett-Relation

Hammett-Relation gilt nur für *m*- und *p*-Substitution (nur wenn keine Mesomerie zwischen R und X) am Phenylring:

Alkalische Hydrolyse verschiedener Ethylester in 87.8% wässrigem Ethanol

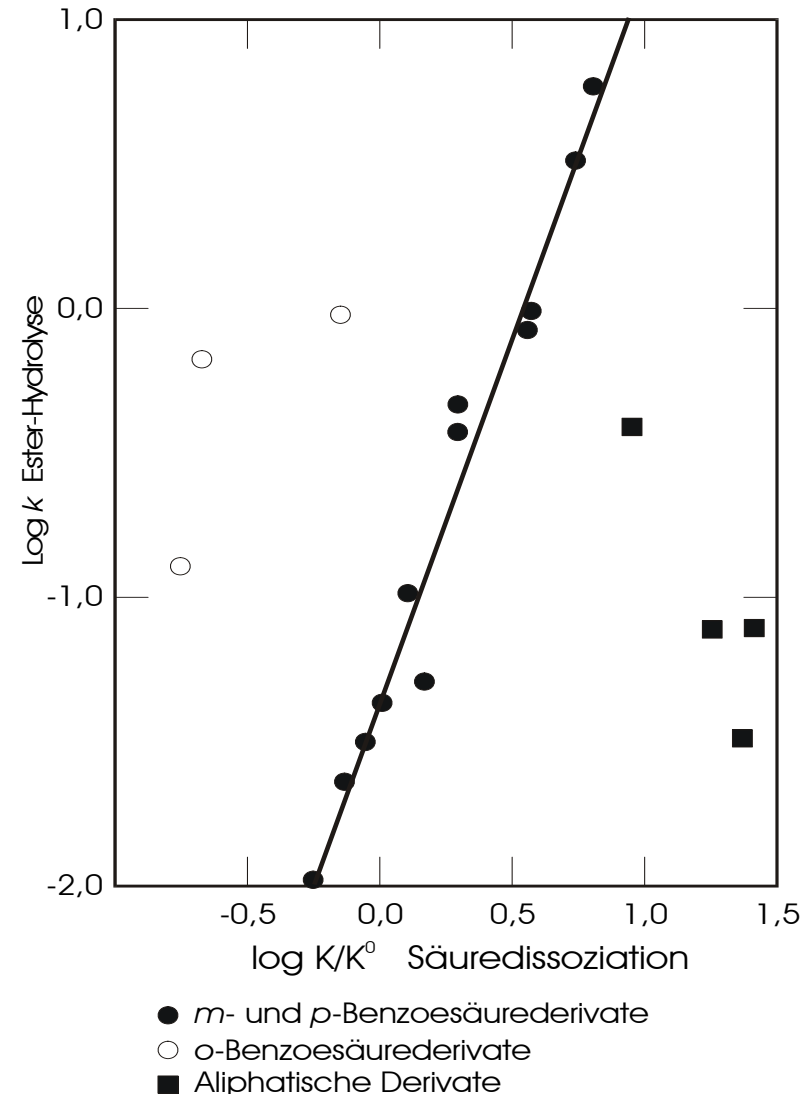
L.P.Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1970, S. 353

o-Substituenten:

Sterische Effekte

Aliphatische Moleküle:

Kein starres Gerüst, Mischung von sterischen, induktiven und evtl. mesomeren Effekten



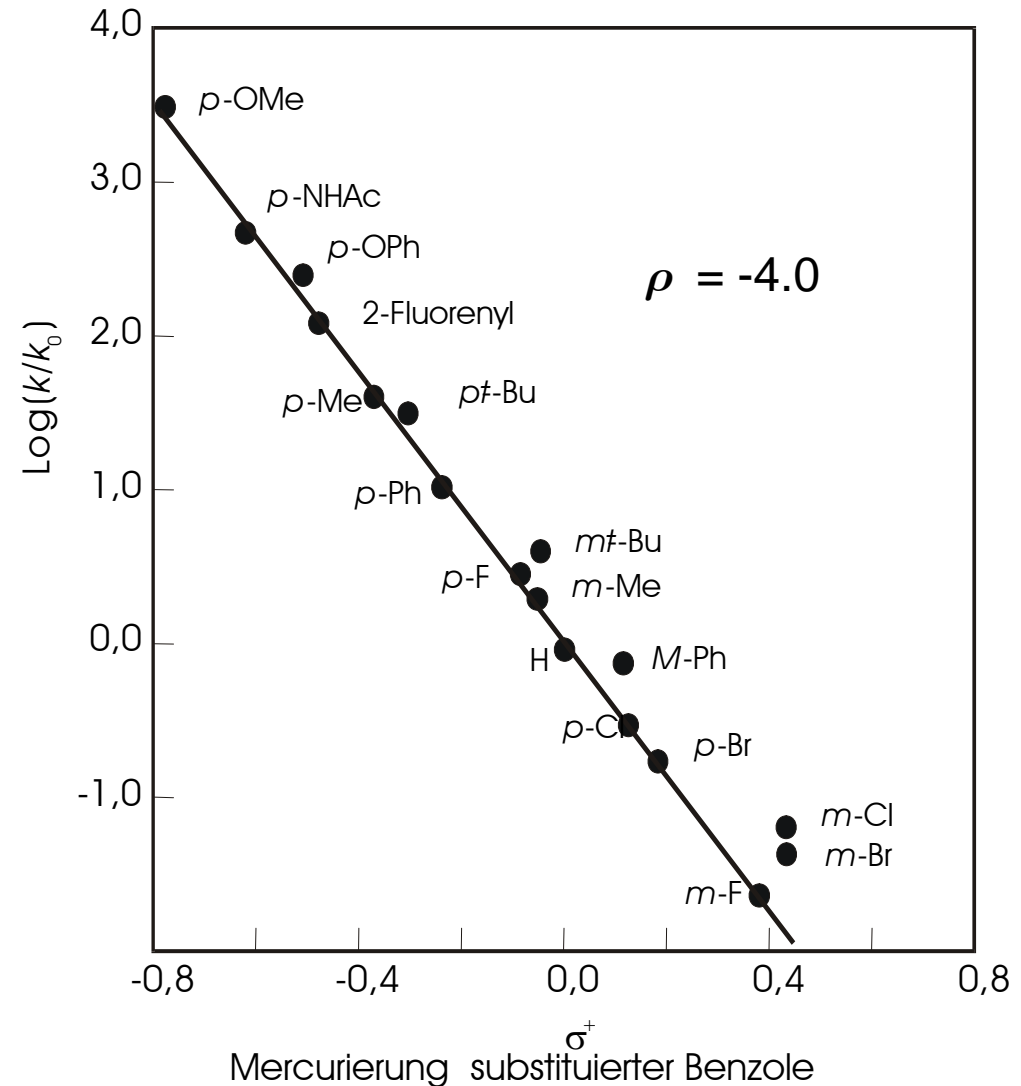
Reaktionen in Lösung

Hammett-Substituentenparameter

Spezifische Parameter für besondere Reaktionsklassen:

(Resonanz- und Mesomerie-Effekte)

- σ^+ : Elektronenpaar-Donoren wirken auf positive Teilladung im Zwischenkomplex (Elektrophile aromatische Substitution)
- σ^- : Elektronenpaar-Acceptoren wirken auf negative Teilladung im Zwischenkomplex
- σ oder σ^n oder σ^0 für sich normal verhaltende Substituenten



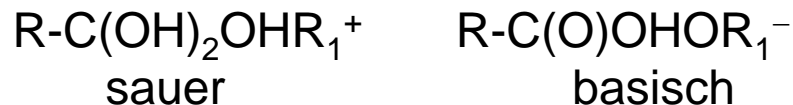
Reaktionen in Lösung

Substituentenparameter

Aliphatische Verbindungen:

Verfahren von Taft:

Saure und alkalische Esterhydrolyse unterscheiden sich im Übergangszustand nur durch Anzahl Protonen:

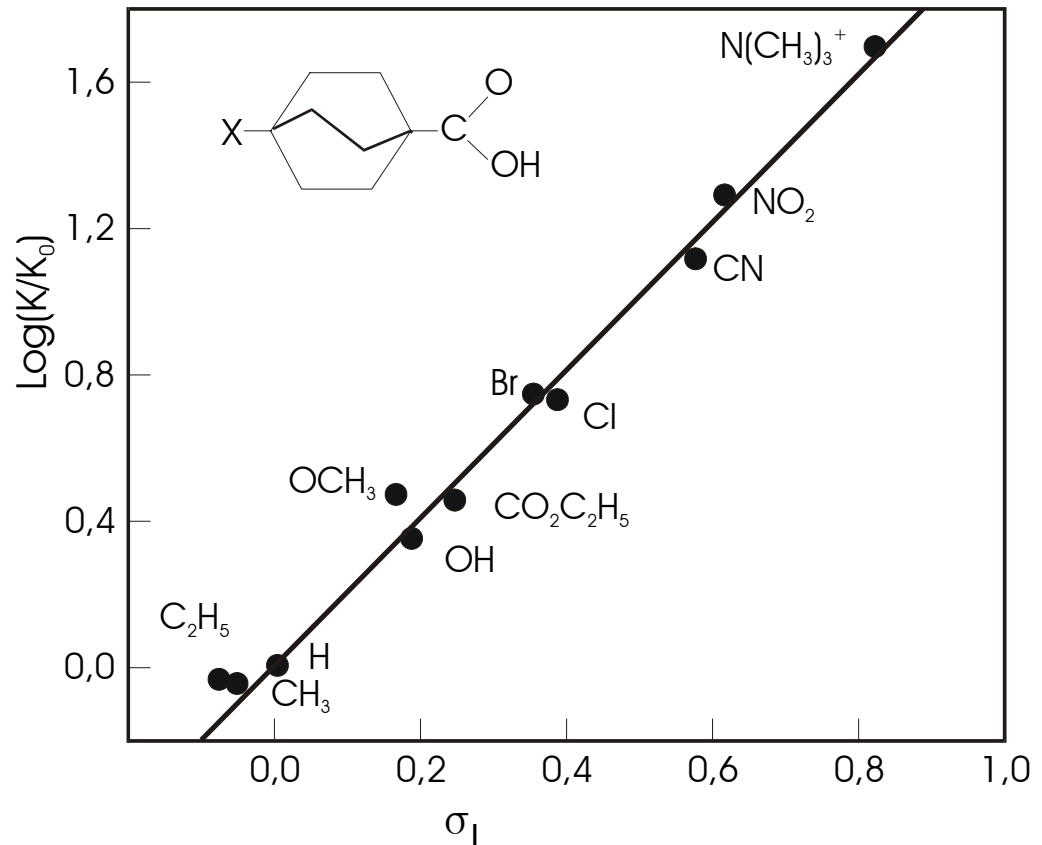


- Im Säuren : Nur sterische Effekte
- Im Basischen: Sterische und Induktive Effekte

⇒

- E_s : Sterischer Parameter
- σ_1 : Induktiver

Substituentenparameter, korreliert mit Dissoziationskonstanten von 4-substituierten Bicyclo-octancarbonsäuren



(L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1970, S. 377)

Reaktionen in Lösung

Substituentenparameter

Aliphatische Verbindungen:

Verfahren von Taft:

- Im Sauern : Nur sterische Effekte

$$\log(k / k_0)_{\text{sauer}} = E_s$$

- Im Basischen: Sterische und Induktive Effekte

$$\sigma_i = 1/2.48 [\log(k / k_0)_{\text{basisch}} - E_s]$$

Reaktionen in Lösung

Substituentenparameter

Aliphatische Verbindungen:

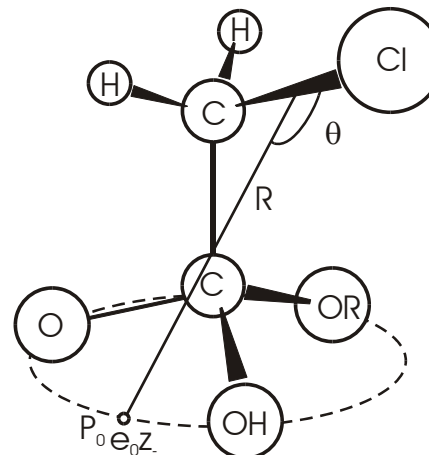
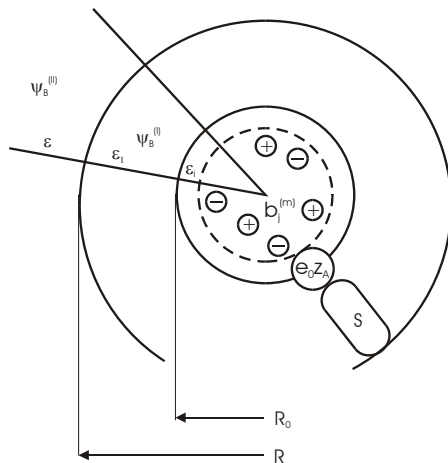
Detaillierte Betrachtungsweise bei folgender Reaktion:

Alkalische Hydrolyse von Estern und Carbonsäurederivaten

Übergangszustand sitzt in dielektrischer Höhle

Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie zwischen Ladung e_0z und dem Dipol (C-Cl) im Übergangszustand

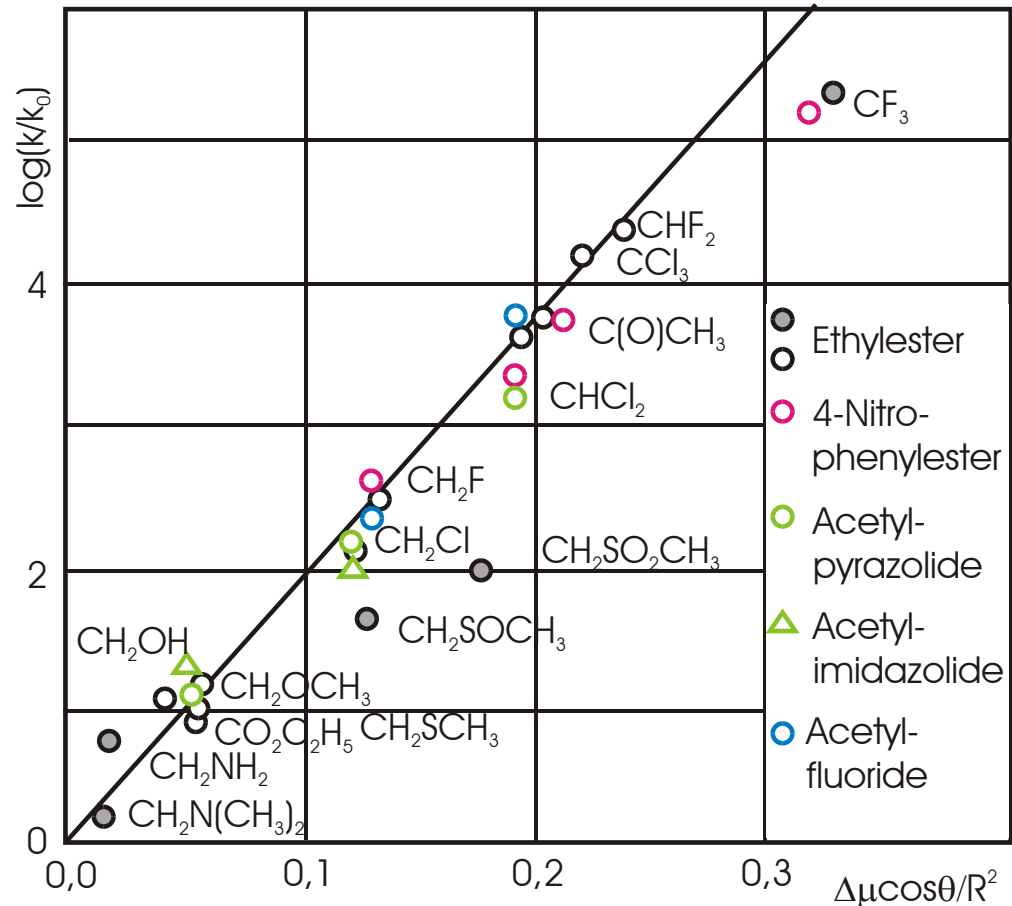
Funktion von Abstand R , Winkel θ und Dipolmoment μ



Reaktionen in Lösung

Substituentenparameter

Bestimmung des Substituentenparameters $\Delta\mu\cos(\theta/R^2)$

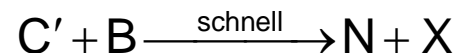
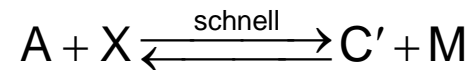
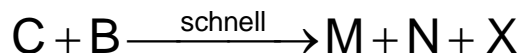
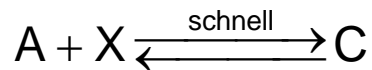
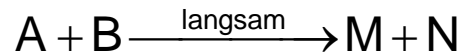


Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Katalysator:

- Ein Katalysator beschleunigt eine chemische Reaktion ohne in der stöchiometrischen Gleichung direkt zu erscheinen.
- Er eröffnet einen energetisch günstigeren Reaktionspfad neben dem der unkatalysierten Reaktion. Er erniedrigt nicht die Aktivierungsenergie der unkatalysierten Reaktion. Häufig wird der Katalysator bei der Reaktion ebenfalls umgesetzt und verbraucht.
- Er beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeiten ohne die Lage eines Gleichgewichtes zu verändern.
- "a catalyst is a substance which appears in the rate expression to a power higher than that to which it appears in the stoichiometric equation" (Bell)



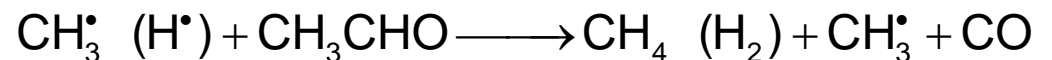
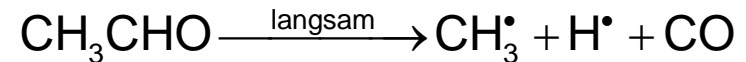
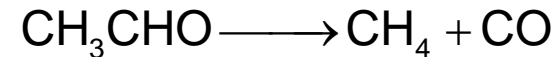
Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Gasphasen-Katalyse

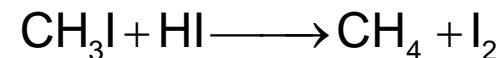
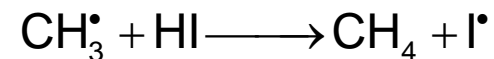
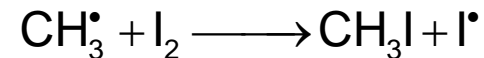
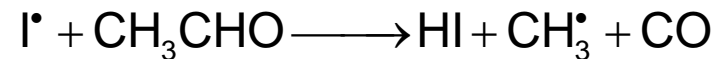
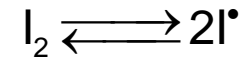
Zersetzung von Acetaldehyd:

- Radikalreaktion: $E_a = 210 \text{ kJ mol}^{-1}$



- Zusatz von Iod in kleinen Mengen

beschleunigt Reaktion: $E_a = 136 \text{ kJ mol}^{-1}$

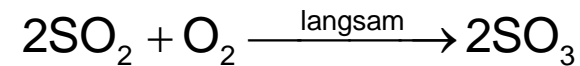


Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

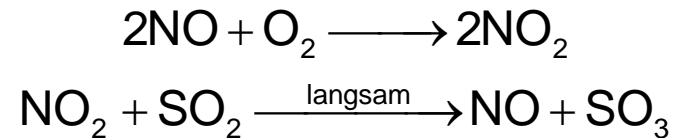
Gasphasen-Katalyse

Oxidation von Schwefeldioxid

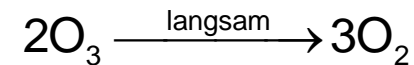


(Herstellung von Schwefelsäure und Sulfaten)

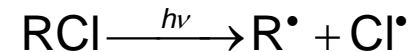
Zusatz von Stickoxiden: Beschleunigung



Zersetzung von Ozon

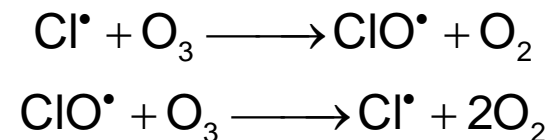


Beschleunigung durch Alkylchloride und Bromide in der oberen Atmosphäre



Abbruch, wenn $\text{Cl}^\bullet + \text{e} \longrightarrow \text{Cl}^-$

als stabiles Endprodukt



Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Metallionen-Katalyse

- Meist Nebengruppenmetalle (neutral oder positiv geladen)
- Lewis-Säuren
- Komplexbildner
- Leichter Wechsel zwischen Oxidationsstufen
- durch Komplexbildung sterisch definierte Anordnung der Reaktionspartner
- Wesentliche Zentren der stereoselektiv agierenden Enzyme

- Metallkationen können leicht auf festem Substrat fixiert werden \Rightarrow Heterogene Metallkatalyse

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Protonen-Übertragungsreaktionen

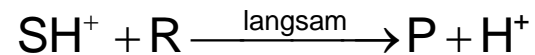
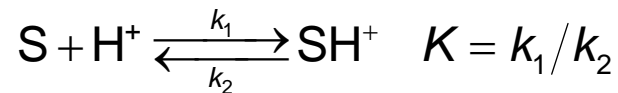
- Proton und Hydroxidion H^+ und OH^-
- Säure HA und A^-
- Base B und HB^+
- Substrat S bzw. SH , S^- bzw. SH^+
- Reaktionspartner R
- Produkt P

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Spezifische Säurekatalyse (Protonen-Katalyse)

- Vorgelagertes Gleichgewicht zwischen Substrat und Proton
- Geschwindigkeitsbestimmende Folge-Reaktion mit weiterem Reaktionspartner
- Proton wird meistens wieder zurückgebildet



$$v = k \cdot c_{SH^+} \cdot c_R = k \cdot K \cdot c_S \cdot c_{H^+} \cdot c_R$$

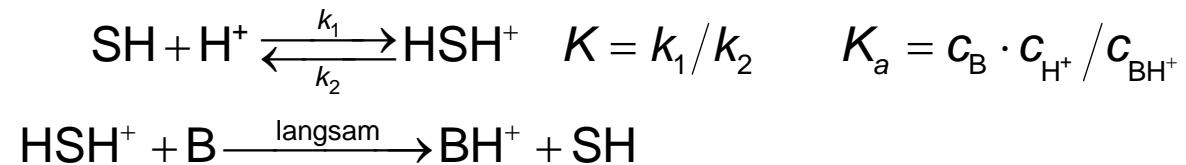
- Geschwindigkeit hängt nur von H^+ -Konzentration ab, nicht von der Art der Säure, ebenso von der Gleichgewichtskonstante K
 - Hydrolyse und Alkoholyse von Estern
 - Rohrzuckerinversion
 - Hydrolyse von Acetalen und Ethern

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Spezifische und allgemeine Säurekatalyse (Protonen-Katalyse)

- Vorgelagertes Gleichgewicht zwischen Substrat und Proton
- Geschwindigkeitsbestimmender Proton-Transfer auf Base B



$$v = k \cdot c_{\text{HSH}^+} \cdot c_{\text{B}} = k \cdot K \cdot c_{\text{HS}} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{B}} = k \cdot K \cdot K_a \cdot c_{\text{HS}} \cdot c_{\text{BH}^+}$$

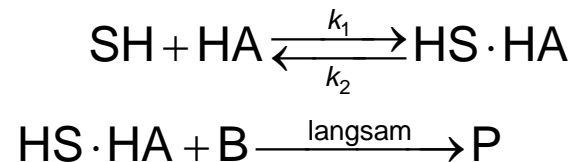
- Geschwindigkeit hängt von Konzentrationen der H⁺-Ionen und der Base B ab
- Produktkonzentration ist proportional der BH⁺-Konzentration
 - Keto- Enol-Umlagerungen
 - Mutarotation von Glucose
 - Hydrolyse von Formamidinium-Ionen

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Allgemeine Säurekatalyse

- Vorgelagertes Assoziat-Gleichgewicht zwischen Substrat und Säure
- Geschwindigkeitsbestimmender Proton-Transfer auf Base B



$$v = k \cdot c_{\text{HS} \cdot \text{HA}} \cdot c_{\text{B}} = k \cdot K \cdot c_{\text{SH}} \cdot c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{B}}$$

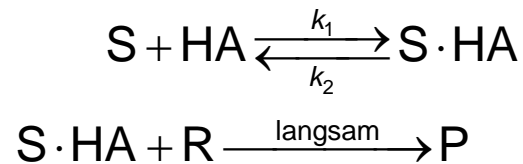
- Auch andere vorgelagerte Gleichgewichte möglich
 - In Wasser kann H₂O sowohl als Base als auch als Säure fungieren
 - Keto- Enol-Umlagerungen
 - Mutarotation von Tetramethylglucose
- in inerten Lösungsmitteln

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Allgemeine Säurekatalyse

- Vorgelagertes Assoziat-Gleichgewicht zwischen Substrat S und Säure HA
- Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ohne Proton-Transfer



$$v = k \cdot c_{\text{S} \cdot \text{HA}} \cdot c_{\text{R}} = k \cdot K \cdot c_{\text{S}} \cdot c_{\text{HA}} \cdot c_{\text{R}}$$

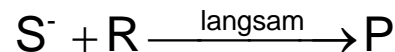
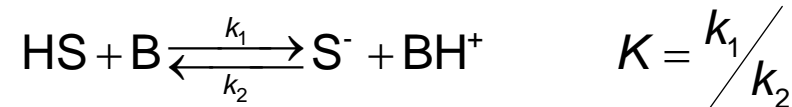
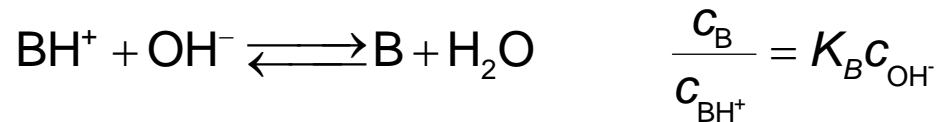
- Elektrophile Katalyse durch Säure HA
- In Wasser kann H₂O die Gruppe R sein
 - Hydrolyse von Orthoacetaten
 - Hydratation von Aldehyden

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Spezifische Hydroxid-Basen-Katalyse

- Vorgelagerte schnelle Basengleichgewichte
- Geschwindigkeitsbestimmend: Anion + R



$$v = k \cdot c_{\text{S}^-} c_{\text{R}} = k \cdot K c_{\text{SH}} c_{\text{R}} \frac{c_{\text{B}}}{c_{\text{BH}^+}} = k \cdot K \cdot K_{\text{B}} c_{\text{OH}^-} c_{\text{SH}} c_{\text{R}}$$

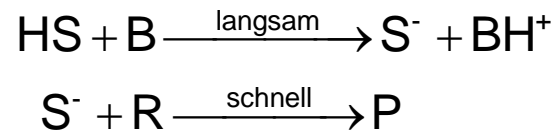
- Durch schnelle Gleichgewichte abhängig von OH⁻-Konzentration
- Häufiger Reaktionstyp in Wasser oder Alkoholen
 - Diacetonbildung
 - Claisen-, Michael-, Perkin- oder Aldolkondensation

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Allgemeine Basen-Katalyse

- Langsame Deprotonierung des Substrats
- Schnelle Folgereaktionen



$$v = k \cdot c_{\text{HS}} c_{\text{B}}$$

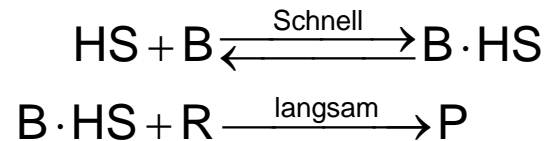
- Sehr häufiger Reaktionstyp
 - Halogenierung von Ketonen
 - Aldolkondensation von Acetaldehyd

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Allgemeine Basen-Katalyse

- Schnelle Addition des Substrats an Base
- Langsame Folgereaktion mit R



$$v = k \cdot c_{\text{B} \cdot \text{HS}} c_{\text{R}} = k \cdot K \cdot c_{\text{B}} c_{\text{HS}} c_{\text{R}}$$

- Häufiger Reaktionstyp, Nucleophile Katalyse, Base wird häufig verbraucht
 - Estersolvolyse, Esterhydrolyse
 - Alkoholyse von Estern, Diketonen, Ketoestern

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Allgemeine Formulierung der Geschwindigkeitskonstante

$$k = k_1 \cdot c_{\text{H}^+} + k_2 + k_3 \cdot c_{\text{OH}^-} + k_b \cdot c_{\text{B}} + k_a \cdot c_{\text{BH}^+}$$

- k_1 : Spezifische Säurekatalyse
 - k_2 : Unkatalysierte Reaktion (Einfluss des Lösungsmittels)
 - k_3 : Spezifische Basenkatalyse
 - k_b : Allgemeine Basen- oder nukleophile Katalyse
 - k_a : Allgemeine Säurekatalyse
-
- Bei Einsatz von Puffer zur Konstanthaltung des pH wirken die Pufferkomponenten B und BH^+ selbst als Basen bzw. Säuren

Reaktionen in Lösung

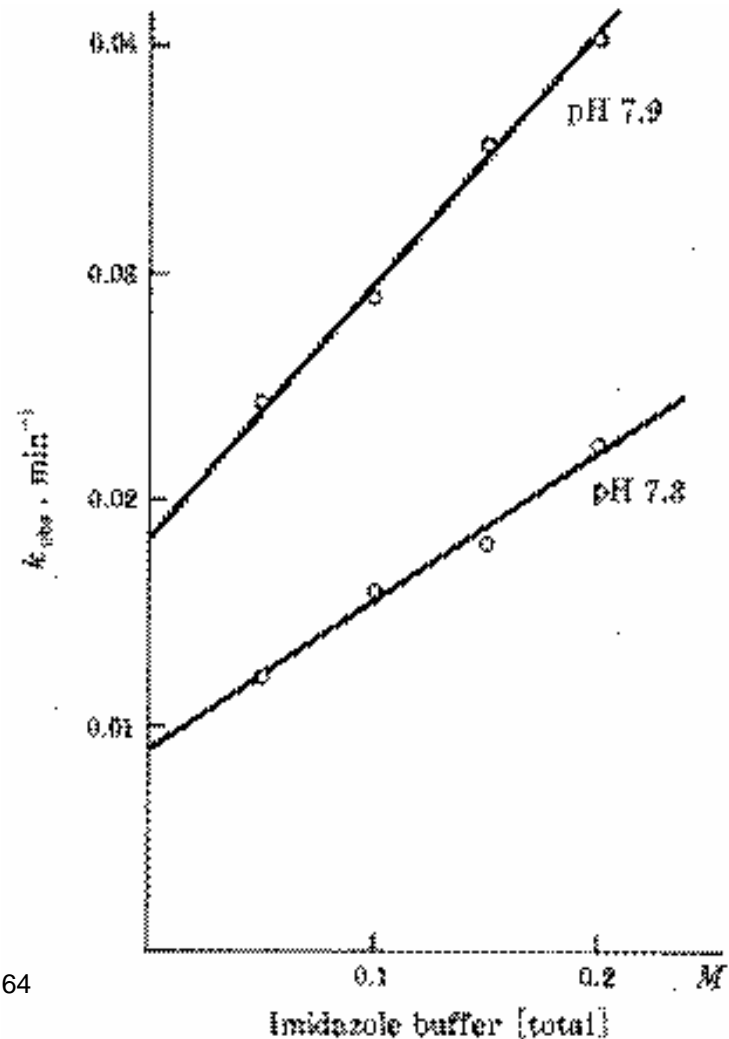
Homogene Katalyse

Allgemeine und spezifische Basenkatalyse

$$k = k_2 + k_3 \cdot c_{\text{OH}^-} + k_b \cdot c_B$$

Hydrolyse von Acetylimidazol in Imidazolpuffer

- Abhängigkeit von pH
- Abhängigkeit von Pufferkonzentration



W.P. Jencks, Catalysis in Chemistry and Enzymology, McGraw-Hill, New York, 1969, S: 164

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Spezifische Säure- und Basenkatalyse

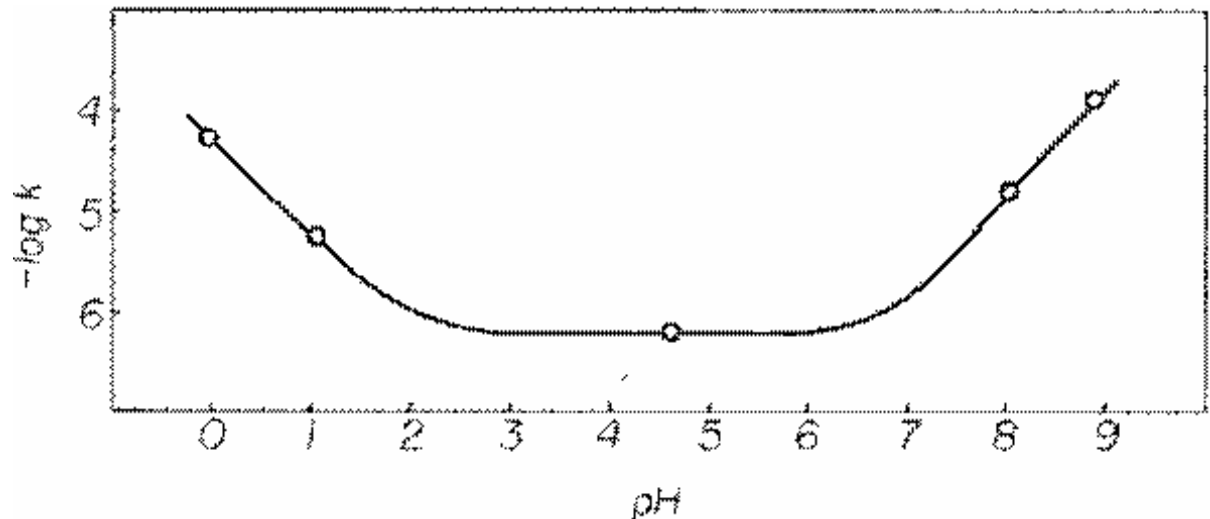
$$k = k_1 \cdot c_{\text{H}^+} + k_2 + k_3 \cdot c_{\text{OH}^-}$$

$$k_2 \ll k_1 \text{ und } k_3$$

- Saure Katalyse: $k \approx k_1 \cdot c_{\text{H}^+} \Rightarrow \log(k) = \log(k_1) - pH$
- Basische Katalyse: $k \approx k_3 \cdot c_{\text{OH}^-} \Rightarrow \log(k) = \log(k_3) + \log(K_w) + pH$

Hydrolyse von 4-Nitrophenylacetat (25°C, $\Gamma = 0.1 \text{ m}$)

- Saurer Bereich:
Steigung = -1
- Basischer Bereich:
Steigung = +1



J.W. Moore, R.G. Pearson, Kinetics and Mechanism, Wiley, New York, 1981, S: 277

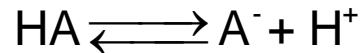
Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

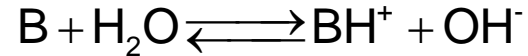
Katalyse-Gesetz von Brönsted

Katalytische Effekte von Säuren und Basen

Dissoziationskonstanten:



$$K_a = \frac{c_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{HA}}}$$



$$K_b = \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{BH}^+}}{c_{\text{B}}}$$

Einfluss auf Geschwindigkeitskonstanten

$$k_a = C_A (K_a)^\alpha$$

$$\log(k_a) = \log(C_A) + \alpha \cdot \log(K_a)$$

$$0 < |\alpha| \leq 1$$

$$k_b = C_B (K_b)^\beta$$

$$\log(k_b) = \log(C_B) + \beta \cdot \log(K_b)$$

$$0 < |\beta| \leq 1$$

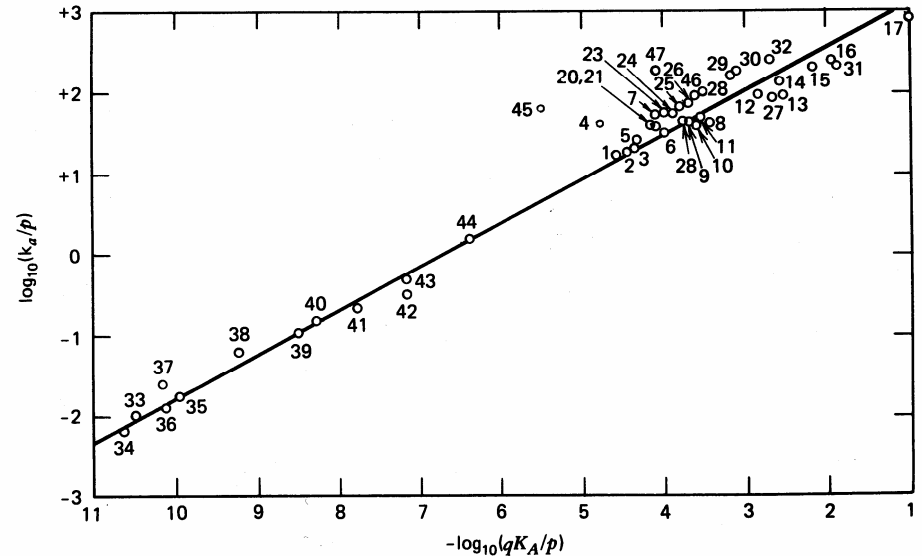
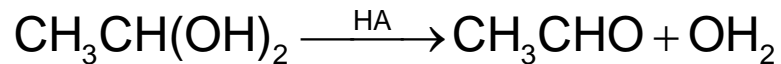
Statistische Korrektur bei mehrprotonigen Säuren bzw. Basen

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Katalyse-Gesetz von Brönsted

Dehydratisierung von Acetaldehydhydrat
mit Säuren



- 34: Hydrochinon
- 39: o-Chlorphenol
- 44: 2,4,6-Trichlorphenol
- 47: 2,4-Dinitrophenol
- 1: Propionsäure
- 6: Phenylelessigsäure
- 8: Ameisensäure
- 14: Chloressigsäure
- 17: Dichloressigsäure

J.W. Moore, R.G. Pearson, Kinetics and Mechanism, Wiley, New York, 1981, S: 355

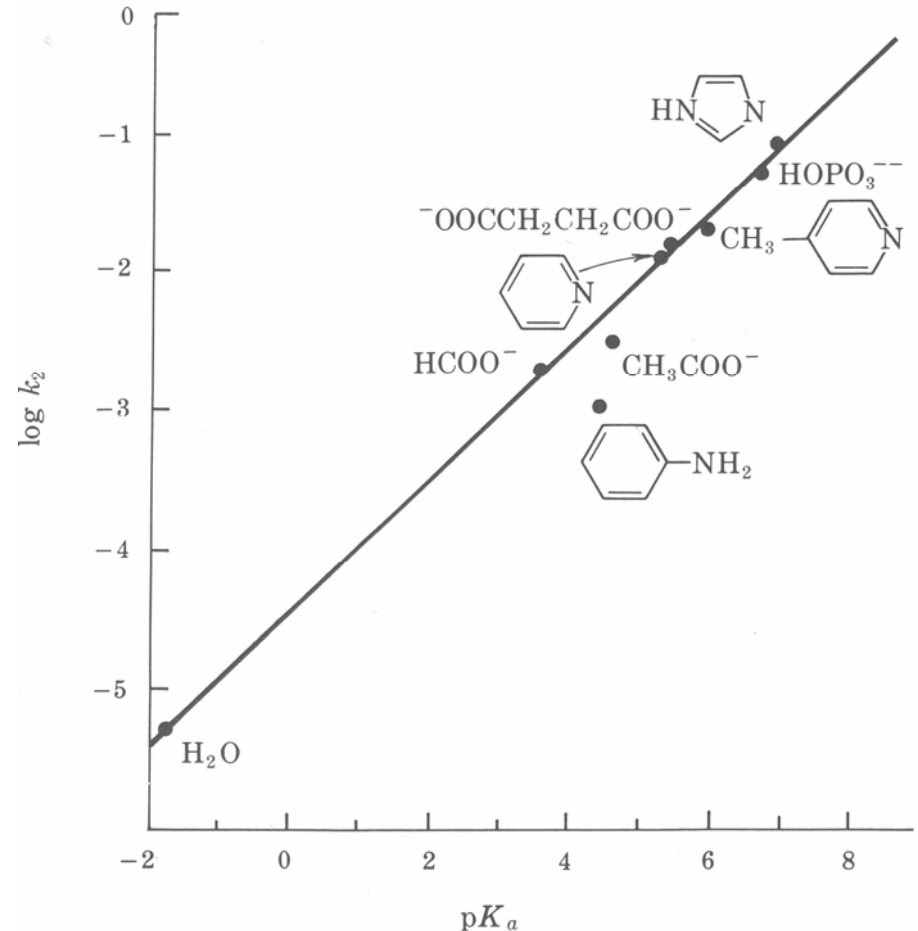
Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Katalyse-Gesetz von Brönsted

Allgemeine Basenkatalyse der Hydrolyse von Dichloressigsäureethylester

k_2 von Wasser: Division der Solvolysiskonstante durch 55.5 m



W.P. Jencks, Catalysis in Chemistry and Enzymology, McGraw-Hill, New York, 1969, S: 171

Reaktionen in Lösung

Homogene Katalyse

Katalyse-Gesetz von Brönsted

Allgemeine Säurekatalyse der Bildung von Nitronen und Oximen aus p-Chlorbenzaldehyd

