

Muss die unterschiedlichen Geschwindigkeiten bei Substitution von Phenol und Nitrophenol erklären können und dabei die Rolle der Erstsубstituenten erläutern können.

Die Antwort lautet zunächst: OH hat einen +M-Effekt (zwar auch einen -I-Effekt, aber der ist schwächer als der +M-Effekt); dadurch wird die Elektronendichte im aromatischen Ring (im "Kern", wie man sagt) erhöht (es werden Elektronen "hineingedrückt") und dadurch wächst die Reaktionsfähigkeit bei einem "elektrophilen Angriff". NO₂ dagegen hat einen -M-Effekt und dazu noch einen -I-Effekt; dadurch wird die Elektronendichte im Kern erniedrigt und dadurch sinkt die Reaktionsfähigkeit bei einem "elektrophilen Angriff". Was heisst das jetzt? Also ein -I-Effekt ist ein Elektronenzug aufgrund einer anziehenden Wirkung. Der Sauerstoff bei Phenol - und auch der Sauerstoff bei Nitrobenzol - ist sehr elektronegatив und zieht deshalb Elektronen an sich. Diese anziehende Wirkung reicht über die nächsten Nachbarn hinaus; sie wirkt "in den Raum" (aber natürlich mit zunehmendem Abstand schwächer). Diese anziehende Wirkung verringert jetzt "ein bisschen" die "Elektronenkonzentration" im aromatischen Ring. Der -M-Effekt bewirkt dasselbe, aber die Ursache ist eine ganz andere: Durch freie Elektronenpaare und pi-Bindungen können die Elektronen frei beweglich werden ("delokalisieren"); wenn also der Nachbar - wie hier das NO₂, das am Benzolring hängt - ein Elektronenloch hat, dann wirkt dieses freie Fließen der Elektronen (die "Delokalisierung") ganz genau so wie der -I-Effekt: Im Benzolring sinkt die "Elektronenkonzentration" (die "Elektronendichte"), weil Elektronen jetzt auch zu NO₂ fließen können. +I- und +M-Effekte wirken genau umgekehrt: Sie erhöhen die Elektronendichte im Benzolring. Da bei der elektrophilen Substitution am Benzolring der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt (das ist der langsamste Teilschritt) im "Angriff" eines positiven Teilchens auf den Benzolring besteht (also ein "elektrophiler Angriff"), klappt das natürlich um so besser, je "mehr Elektronen" im Ring sind, d. h. je höher die "Elektronendichte" ist (wegen der Anziehung zwischen plus und minus). Daraus entnehmen wir: +I und +M-Effekte von Erstsубstituenten (also von Atomen/Atomgruppen, die bereits am Benzol hängen) "drücken Elektronen in den Ring hinein", machen ihn also negativer; damit klappt eine weitere (Zweit-)substitution besser. -I und -M-Substituenten "ziehen Elektronen aus dem Ring heraus", machen ihn also weniger negativ. Damit klappt eine Zweitsubstitution etwas schlechter. Das Ganze kann man auch mit sogenannten "Grenzstrukturen" erklären (exakter, aber vielleicht nicht so anschaulich, wenn man damit nicht so gut vertraut ist).

Noch ein Hinweis: Auf meiner Schulchemie-Website findest du unter <http://www.schulchemie.de/framesrm.htm> einen Flash-Film zur Veranschaulichung der elektrophilen Substitution an Benzol (das Flash-PlugIn ist in den modernen Browsern schon drin - du kannst die Seite unbesorgt aufrufen, es klappt).