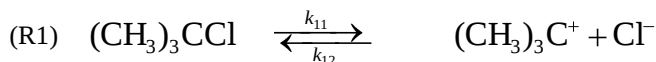


# Differentialekvationer och reaktionskinetik

## Nukleofil substitution, S<sub>N</sub>1 och S<sub>N</sub>2

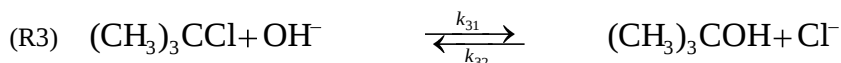
I denna uppgift skall vi simulera två reaktionsmekanismer som har en särställning inom organsik kemi, S<sub>N</sub>1 och S<sub>N</sub>2. I denna uppgift skall du undersöka vilka av dessa två reaktions-mekanismer som dominerar under olika förhållanden.

S<sub>N</sub>1 står för Substitution Nukleofil 1 molekyll varför reaktionen alltså är unimolekyllär. Elementarreaktionsmekanismen för tert-butylklorid i vatten åskådliggörs i (R1) - (R2). Mellanprodukten är karbokationen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sup>+</sup> och slutprodukten är alkoholen tert-butylalkohol ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH).



$$k_{11} = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \quad k_{12} = 8.5 \cdot 10^{-20} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad k_{21} = 5.62 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad k_{22} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Reaktionen kan även följa en annan mekanism, S<sub>N</sub>2. S<sub>N</sub>2 står för Substitution Nukleofil 2 molekyler dvs en bimolekyllär reaktion. Mekanismen är mindre komplicerad än den för S<sub>N</sub>1 då den sker i ett reaktionssteg (R3).



För (R3) är hastighetskonstanten  $k_{31} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ , och jämviktskonstanten för (R3) är

$$K_3 = 5 \cdot 10^{15}$$

som kan användas för att beräkna  $k_{32}$  för (R3).

a) Modellera S<sub>N</sub>1-reaktionen genom att använda hastighetsuttrycket för reaktionerna (R1)-(R2) ovan. Simulera sedan systemet i **MATLAB** genom att lösa det uppställda systemet av kopplade differentialekvationer.

i) Åskådliggör lösningen grafiskt när begynnelsevillkoren är

$$[(CH_3)_3CCl] = 0.5 \text{ M}, \quad [OH^-] = 1 \text{ M}$$

ii) Visa att koncentrationen av tert-butylklorid,  $c(t)$ , i S<sub>N</sub>1-reaktion kan approximativt skrivas som

$$c(t) = c_0 e^{-k_{11}t} \quad (\text{M})$$

iii) Undersök överensstämmelsen genom att lägga in den teoretiska uppskattningen tillsammans med dina simulerade data.

b) Modifiera programmet till att simulera fallet att reaktionen istället följer S<sub>N</sub>2-mekanismen. Med samma begynnelsevillkor som i b), hur väl stämmer den teoretiska tidsprofilen i ii)? Förklara också varför.

i) Variera nu värdet på  $k_{31}$  så att  $k_{31} \in \{10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}\}$ .

ii) Genom att undersöka reaktionshastigheterna, ta reda på för vilka värden på  $k_{11}/k_{31}$  som den dominerande mekanismen är en S<sub>N</sub>1- respektive en S<sub>N</sub>2-reaktion? Förklara varför.

iii) Vilken mekanism gynnas av en hög OH<sup>-</sup>-koncentration? Varför?

c) Simulera S<sub>N</sub>1 och S<sub>N</sub>2-mekanismen tillsammans. Vilken reaktionsväg dominerar?

d) Minska  $k_{11}$  och öka  $k_{31}$ . Vid vilken kvot  $k_{11}/k_{31}$  är den andra mekanismen dominerande?