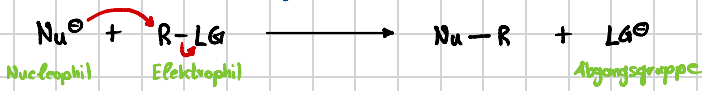


# ÜS 7 - S<sub>N</sub>1 und S<sub>N</sub>2

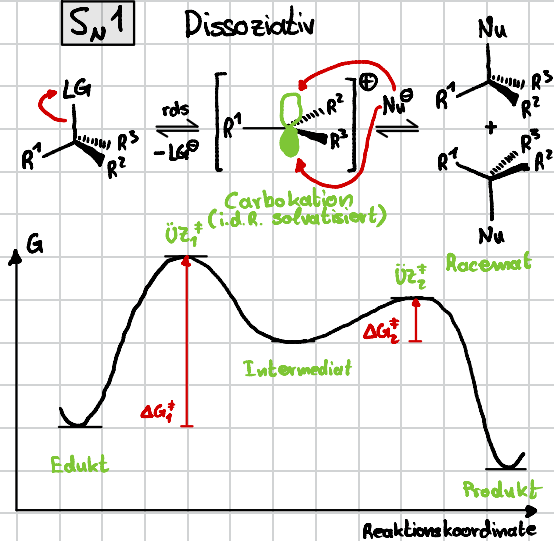
Die nukleophile Substitution am gesättigten Kohlenstoff ist eine Reaktion, bei der ein Nukleophil eine Abgangsgruppe (LG) am C-Atom ersetzt. Sofern das Nukleophil auch gleichzeitig das Lösungsmittel ist, spricht man von einer Solvolyse.



Mechanistisch kann die Reaktion entweder mit Intermediat oder ohne Intermediat stattfinden, je nach dem wie stabil der Übergangszustand ist. Man unterscheidet zwischen einem dissoziativen S<sub>N</sub>1 Mechanismus mit nachweisbaren Intermediat und einem assoziativen S<sub>N</sub>2 Mechanismus mit Übergangszustand, wobei die Zahlen jeweils für die Molekularität der Reaktion stehen, also die Anzahl derjenigen Moleküle, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind. (saubere Def. von "Molekularität" in PC II)

**S<sub>N</sub>1**

Dissoziativ



Hammond: Je stabiler das Carbokation, desto schneller die S<sub>N</sub>1-Rxn.

Hammett:  $\rho < 0 \Leftrightarrow$  positiv geladener Intermed.

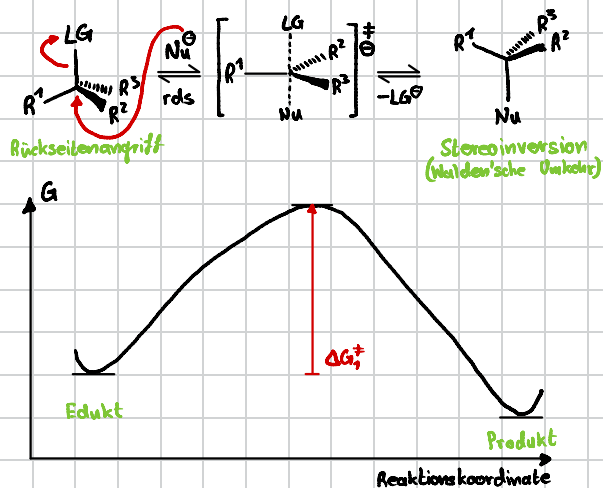
Kinetik: unimolekulare Reaktion (1. Ordnung)

$$\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = -k[\text{Edukt}]$$

Geschwindigkeit unabhängig von Nu<sup>⊖</sup>

**S<sub>N</sub>2**

Assoziativ





Hammond: Je stabiler der Übergangszustand, desto schneller die S<sub>N</sub>2-Rxn.

Hammett:  $\rho > 0 \Leftrightarrow$  negativ geladener ÜZ

Kinetik: bimolekulare Reaktion (2. Ordnung)




$$\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = -k[\text{Edukt}][\text{Nukleophil}]$$

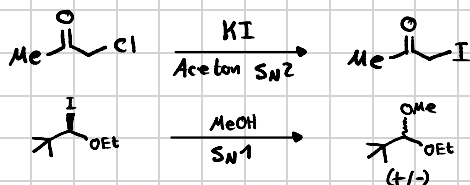
Geschwindigkeit abhängig von Nu<sup>⊖</sup>

	$S_N1$	$S_N2$
Substituenten	Donoren stabilisieren  $\Rightarrow 3^\circ > 2^\circ$	Akzeptoren stabilisieren  $\Rightarrow 1^\circ > 2^\circ$
Sterik	unwichtig $\hookrightarrow$ starke sterische Hinderung beschl. sogar die Arr., da grössere Bindungswinkel die Sterik entspannen.	wichtig $\hookrightarrow$ gehinderte Substrate reagieren langsamer wegen Rückseitenantritt
Konfiguration	Acceemat	Inversion
Brückenkopf	erschwert / unmöglich (Bredt'sche Regel)	unmöglich
Lösungsmittel	polar protisch (Stabilisierung von Kationen) ( $H_2O$ , EtOH)	dipolar aprotisch (Aceton < THF < DMF < DMSO < HMPA)
Abgangsgruppe	Nucleofugie $\equiv$ Qualität der LG Je stabiler $LG^\ominus$ , desto eher $S_N1$	schlechte Abgangsgruppe gut Je instabiler $LG^\ominus$ , desto eher $S_N2$
Nucleophil	harte "schlechte" Nucleophile Je härter $Nu^\ominus$ (HSAB) ist, desto eher $S_N1$	weiche "gute" Nucleophile Je weicher $Nu^\ominus$ (HSAB) ist, desto eher $S_N2$

Zumeist versucht man Reaktion so zu planen, dass  $S_N2$  und nicht  $S_N1$  stattfindet, da  $S_N2$  stereoselektiv ist und dadurch, dass keine Carbokationen als Intermediate vorkommen, sind auch keine [1,2]-Umlagerungen möglich. Deswegen versucht man möglichst weiche Nucleophile, dipolar aprotische Lösungsmittel und hohe Konzentrationen des Nucleophils zu verwenden, um  $S_N2$  über  $S_N1$  zu bevorzugen.

!  $S_N1$  und  $S_N2$  sind nur mechanistische Grenzfälle. Häufig hat man Mischungen von beiden !

 $3^\circ \Rightarrow 100\% S_N1$	 $2^\circ \Rightarrow \text{Grenzfall}$	 $1^\circ \Rightarrow 100\% S_N2$
--	---	---



## HSAB - Konzept

Das HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases) ist eine Erweiterung des Säure-Base-Konzepts nach Lewis, also der Interaktion von Elektronenpaardonoren (Lewis-Basen) und Elektronenpaarakzeptoren (Lewis-Säuren). Es wurde 1978 von Schwarzenbach (ETH) und Pearson entwickelt und unterteilt Lewis-Säuren/Basen (und für uns auch Elektrophile (LA) und Nukleophile (LB)) in hart, weich und Grenz-bereich. Man tut das, da das eine Nukleophil per se nicht besser oder schlechter ist als das andere; es hängt auch vom Elektrophil ab, mit dem es reagiert.

Nu:  $\text{:NH}_3$  vs.  $\text{:PH}_3 \Rightarrow$  mit  $\text{H}^+$  als Elektrophil ist  $\text{NH}_3$  das bessere Nukleophil, da  
(hart) (weich)  
mit  $\text{Me-Hg}^+$  als Elektrophil ist  $\text{PH}_3$  das bessere Nukleophil.  
(weich)

Beim HSAB-Konzept wird deswegen postuliert: Harte Säuren reagieren bevorzugt mit harten Basen und weiche Säuren mit weichen Basen.

HSAB – Prinzip: Einteilung der wichtigsten **Elektrophile** (Lewis – Säuren).

Hart	Grenzgebiet	Weich
H <sup>+</sup>		
Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	NO <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , R-Hg <sup>+</sup>
Be <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup>
Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>		
Ti <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	BR <sub>3</sub>	BH <sub>3</sub> , GaCl <sub>3</sub> , TiR <sub>3</sub>
BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , BBr <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> , AlR <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , ICN
SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>		Chinone, Carbene
HCl, HF, HBr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> , R <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	R-S <sup>+</sup> , I <sup>+</sup> , Br <sup>+</sup> , OH <sup>+</sup>
R-CO <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>		Radikale, Metalle

HSAB – Prinzip: Einteilung der wichtigsten **Nucleophile** (Lewis – Basen).

Hart	Grenzgebiet	Weich
<b>OH<sup>-</sup></b> F <sup>-</sup> , AcO <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> <b>H<sub>2</sub>O</b> , NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> R-OH, R-NH <sub>2</sub> , R-O-R R-O <sup>-</sup>	N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  N <sub>2</sub> Anilin, Pyridin	<b>H<sup>+</sup></b> I <sup>+</sup> , SCN <sup>+</sup> , CN <sup>+</sup> , HS <sup>+</sup> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  R <sub>3</sub> P, (RO) <sub>3</sub> P, CO R-S-R, Olefine, Benzol R-S <sup>+</sup> , R <sup>+</sup>

Die Härte von Nukleophilen bzw. Elektrophilen korreliert auch noch mit anderen Eigenschaften wie Ionenradius, Ladungsverteilung und Polarisierbarkeit weswegen man anhand dieser Eigenschaften klassifizieren kann.

Hart	Weich
kleine Ionenradien	grosse Ionenradien
Hohe Ladungen	Geringe Ladungen
Geringe Polarisierbarkeit	Grosse Polarisierbarkeit

## HSAB-Konzept für $S_N1/S_N2$

Kohlenstoff ist eine weiche Lewis-Base also ein weiches Elektrophil in der nukleophilen Substitution. Deswegen sind weiche Nukleophile wie  $\text{Br}^\ominus$ ,  $\text{I}^\ominus$ ,  $\text{SCN}^\ominus$  etc. gute Nukleophile für die  $\text{S}_\text{N}2$ . Je weicher das  $\text{:Nu}^\ominus$ , desto eher läuft die  $\text{S}_\text{N}2$  ab, da so das Nu hinreichend gut ist, dass kein Intermediat nötig ist, damit es reagiert. (intuitive, nicht akurate Erklärung)

**HARD SOFT ACID BASE LIST**

H																			Hard Base						Intermediate Base						Soft Base						
Li	Be																																				
Na	Mg																																				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	P	S	Cl	Br	I	At																	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Au	Hg	In	Sn	Bi	Po	Bi	Sb	Te	I	At																	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Ag	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	Bi	Sb	Te	I	At																	

# Aufg. S<sub>N</sub>1 oder S<sub>N</sub>2

S<sub>N</sub>1

S<sub>N</sub>2

	Substituenten	Steink	Lösungsmittel	Abgangsgruppe	Nukleophil
	2x <sup>t</sup> Bu ⇒ σ-Donor 2°	2x <sup>t</sup> Bu sterisch gehindert	iPrOH polar protisch	protonierte OH-Gr.  ⇒ LG = H <sub>2</sub> O gute LG	I <sup>⊖</sup> gutes, weiches Nukleophil
	1x Me ⇒ σ-Donor 1x  ⇒ π-Akzept. 2°	wenig sterisch gehindert	THF ≙ dipolar aprotisch	Br <sup>⊖</sup> gute LG	<sup>⊖</sup> SCN gutes, weiches Nukleophil
	1x Me ⇒ σ-Donor 1x Et 2°	wenig sterisch gehindert	Aceton ≙ dipolar aprotisch	Cl <sup>⊖</sup> Grenzbereich	I <sup>⊖</sup> gutes, weiches Nukleophil
	1x Ring 2x Et ⇒ σ-Donor 3°	sterisch gehindert	DMSO ≙ dipolar aprotisch	TfO <sup>⊖</sup> ≙ gute LG	I <sup>⊖</sup> gutes, weiches Nukleophil
	1x Bu ⇒ σ-Donor 1x F ⇒ σ-Akzept. (aber weit weg.) 1°	wenig sterisch gehindert	THF ≙ dipolar aprotisch	Br <sup>⊖</sup> gute LG	N <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> ≙ gutes, weiches Nukleophil
	2x Me ⇒ σ-Donor 2°	wenig sterisch gehindert	DCM ≙ dipolar aprotisch	Cl <sup>⊖</sup> Grenzbereich	N <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> ≙ 
	2x Alkyl ⇒ σ-Donor 2°	wenig sterisch gehindert	hexane:  apolar	Br <sup>⊖</sup> gute LG	R-O <sup>⊖</sup> schlechtes, harts Nukleophil
	1x Bu ⇒ σ-Donor 1°	wenig sterisch gehindert	H <sub>2</sub> O polar protisch	TfO <sup>⊖</sup> ≙ gute LG	H <sub>2</sub> O schlechtes, harts Nukleophil
	2x Me ⇒ σ-Donor 1x Alkyl 3°	sterisch gehindert	MeCN ≙ dipolar aprotisch, basisch	MesO <sub>3</sub> <sup>⊖</sup> ≙ gute LG	R-O <sup>⊖</sup> / R-OH schlechtes, harts Nukleophil
	1x Alkyl ⇒ σ-Donor 1°	wenig sterisch gehindert	H <sub>2</sub> O polar protisch	protonierte OH-Gr.  ⇒ LG = H <sub>2</sub> O gute LG	Br <sup>⊖</sup> gutes, weiches Nukleophil