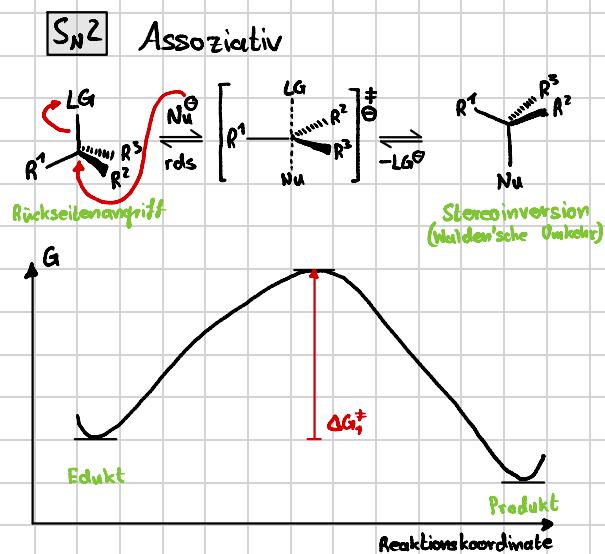
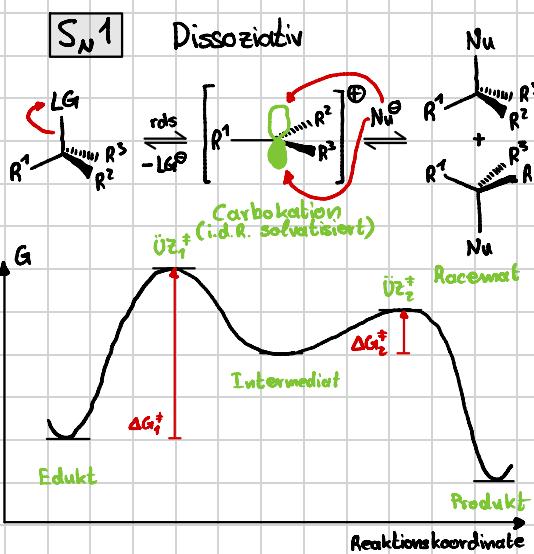


ÜS 7 - S_N1 und S_N2

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_N1 Mechanismus mit nachweisbaren Intermediat und einem assoziativen S_N2 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)



Hammond: Je stabiler das Carbokation, desto schneller die S_N1 -Rxn.

Hammet: $\sigma < 0 \Leftrightarrow$ positiv geladenes Intermed.

Kinetik: univolare Reaktion (1. Ordnung)

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

Geschwindigkeit unabhängig von Nu^\ominus

Hammond: Je stabiler der Übergangszustand, desto schneller die S_N2 -Rxn.

Hammet: $\sigma > 0 \Leftrightarrow$ negativ geladener ÜZ

Kinetik: bimolare Reaktion (2. Ordnung)

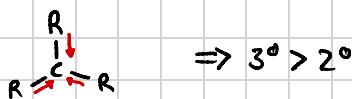
$$\frac{d[\text{Edukt}]}{dt} = -k[\text{Edukt}][\text{Nukleophil}]$$

Geschwindigkeit abhängig von Nu^\ominus

S_N1

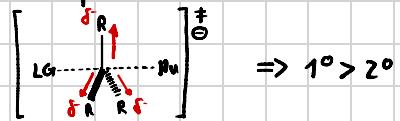
Substituenten

Donoren stabilisieren



S_N2

Akzeptoren stabilisieren



Sterik

unwichtig

↳ starke sterische Hinderung beschl. sogar die Imin., da grösere Bindungswinkel die Sterik entspannen.

wichtig

↳ gehinderte Substrate reagieren langsamer wegen Rückseitenangriff

Konfiguration

Facewari

Inversion

Brückenkopf

erschwert / unmöglich (Bredt'sche Regl.)

unmöglich

Lösungsmittel

polar protisch (Stabilisierung von Kationen)
(H_2O , EtOH)

dipolar aprotisch
(Aceton < THF < DMF < DMSO < HMPT)

Abgangsgruppe

Nucleofugie \equiv Qualität der LG
Je stabiler LG^+ , desto eher S_N1

schlechte Abgangsgruppe gut
Je instabiler LG^+ , desto eher S_N2

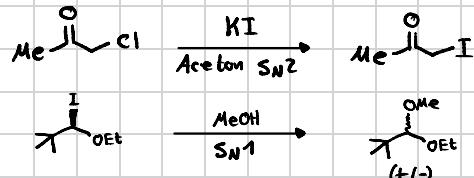
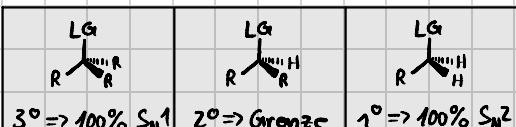
Nucleophil

harte "schlechte" Nucleophile
Je härter Nu^+ (HSAB) ist,
desto eher S_N1

weiche "gute" Nucleophile
Je weicher Nu^+ (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 Carbokation als Intermediat vorkommen, sind auch keine [1,2]-Umlagerungen möglich. Deswegen versucht man möglichst weiche Nucleophile, dipolar aprotische Lösungsmittel und hohe Konzentration 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!



HSAB - Konzept

Das HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases) ist eine Erweiterung des Säure-Basen-Konzepts nach Lewis, also der Interaktion von Elektronenpaarabdonoren (Lewis-Basen) und Elektronenpaarakzeptoren (Lewis-Säuren). Es wurde 1978 von Schwarzenbach (ETH) und Person entwickelt und unterteilt Lewis-Säuren/Basen (und für uns auch Elektrophile (LA) und Nukleophile (LB)) in hart, weich und Grenzbereich. 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: NH_3 vs. PH_3 \Rightarrow mit H^+ als Elektrophil ist NH_3 das bessere Nukleophil, da mit Me-Hg^+ als Elektrophil ist PH_3 das bessere Nukleophil.

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

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

Hart	Grenzgebiet	Weich
H^+		
$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$	NO^+	$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Ti}^+, \text{R-Hg}^+$
$\text{Be}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$		
$\text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$	BR_3	$\text{BH}_3, \text{GaCl}_3, \text{TIR}_3$
$\text{BF}_3, \text{BCl}_3, \text{BBr}_3, \text{B(OR)}_3, \text{AlR}_3, \text{AlCl}_3$	SO_2	$\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{ICN}$
SO_3, CO_2		Chinone, Carbene
$\text{HCl}, \text{HF}, \text{HBr}$	$\text{C}_6\text{H}_5^+, \text{R}_3\text{C}^+$	$\text{R-S}^+, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-$
$\text{R-CO}^+, \text{NO}_2^+$		Radikale, Metalle

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

Hart	Grenzgebiet	Weich
OH^-		H^+
$\text{F}^-, \text{AcO}^-, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$	$\text{N}_3^-, \text{Br}^-, \text{NO}_2^-$	$\text{I}^-, \text{SCN}^-, \text{CN}^-, \text{HS}^-$
$\text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
PO_4^{3-}		
$\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_4$	N_2	$\text{R}_3\text{P}, (\text{RO})_3\text{P}, \text{CO}$
$\text{R-OH}, \text{R-NH}_2, \text{R-O-R}$	Anilin, Pyridin	$\text{R-S-R, Olefine, Benzol}$
R-O^-		$\text{R-S}, \text{R}^-$

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

Hart	Weich
kleine Ionenradien	große Ionenradien
hohe Ladungen	geringe Ladungen
geringe Polarisierbarkeit	große Polarisierbarkeit

HSAB-Konzept für $\text{S}_{\text{N}}1/\text{S}_{\text{N}}2$

Kohlenstoff ist eine weiche Lewis-Basen also ein weiches Elektrophil in der nukleophilen Substitution. Deswegen sind weiche Nukleophile wie $\text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$ etc. gute Nukleophile für die $\text{S}_{\text{N}}1$. Je weicher das Nu^- , 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																	
Li	Be																
Na	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	P	S	Cl
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	As	Se	Br
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	B	Sb	Te	I	

Aufg. S_N1 oder S_N2

	Substituenten	Stärke	Lösungsmittel	Abgangsgruppe	Nukleophil
	2x t-Bu \Rightarrow σ -Donor z^0	2x t-Bu sterisch gehindert	$i\text{PrOH}$ polar protisch	protonierte OH-Gr. $\text{OH}^+ \Rightarrow \text{LG} = \text{H}_2\text{O}$ gute LG	I^- gutes, weiches Nukleophil
	1x Me \Rightarrow σ -Donor 1x Br \Rightarrow π -Akzeptor z^0	wenig sterisch gehindert	$\text{THF} \rightleftharpoons \text{O}$ dipolar aprotisch	Br^- gute LG	SCN^- gutes, weiches Nukleophil
	1x Me \Rightarrow σ -Donor 1x Cl \Rightarrow π -Akzeptor z^0	wenig sterisch gehindert	$\text{Aceton} \rightleftharpoons \text{O}$ dipolar aprotisch	Cl^- Grenzbereich	I^- gutes, weiches Nukleophil
	1x Ring \Rightarrow σ -Donor 2x Et \Rightarrow σ -Donor z^0	sterisch gehindert	$\text{DMSO} \rightleftharpoons \text{O}$ dipolar aprotisch	$\text{TF}_3\text{O}^- \rightleftharpoons \text{FC}_2\text{S}^-\text{O}=\text{O}$ gute LG	I^- gutes, weiches Nukleophil
	1x Br \Rightarrow σ -Donor 1x F \Rightarrow π -Akzeptor (aber weit weg)	wenig sterisch gehindert	$\text{THF} \rightleftharpoons \text{O}$ dipolar aprotisch	Br^- gute LG	$\text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{N}=\text{N}=\text{N}^{\cdot\cdot\cdot}$ gutes, weiches Nukleophil
	2x Me \Rightarrow σ -Donor	wenig sterisch gehindert	$\text{DCM} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ dipolar aprotisch	Cl^- Grenzbereich	$\text{N}_3^- \rightleftharpoons \text{N}=\text{N}=\text{N}^{\cdot\cdot\cdot}$
	2x Alkyl \Rightarrow σ -Donor	wenig sterisch gehindert	hexane: ~~~~~ apolar	Br^- gute LG	$\text{R}-\text{O}^-$ schlechtes, harts Nukleophil
	1x Bu \Rightarrow σ -Donor	wenig sterisch gehindert	H_2O polar protisch	$\text{TsO}^- \rightleftharpoons \text{FC}_2\text{S}^-\text{O}=\text{O}$ gute LG	H_2O schlechtes, harts Nukleophil
	2x Me \Rightarrow σ -Donor 1x Alkyl \Rightarrow σ -Donor z^0	sterisch gehindert	$\text{MeCN} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ dipolar aprotisch, basisch	$\text{MeSO}_3^- \rightleftharpoons \text{Me}-\text{S}^-\text{O}=\text{O}$ gute LG	$\text{R}-\text{O}^- / \text{R}-\text{OH}$ schlechtes, harts Nukleophil
	1x Alkyl \Rightarrow σ -Donor	wenig sterisch gehindert	H_2O polar protisch	protonierte OH-Gr. $\text{OH}^+ \Rightarrow \text{LG} = \text{H}_2\text{O}$ gute LG	Br^- gutes, weiches Nukleophil