

# ÜS8 - S<sub>n</sub>1 und S<sub>n</sub>2

## HSAB - Konzept

Das HSAB-Konzept (Hard and Soft Acids and Bases) ist eine Erweiterung des Säure-Basen-Konzepts nach Lewis, also der Interaktion von Elektronenpaardonoren (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 (EA) und Nukleophile (LA)) 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<sub>3</sub> vs. :PH<sub>3</sub>  $\Rightarrow$  mit H<sup>+</sup> als Elektrophil ist NH<sub>3</sub> das bessere Nukleophil, aber mit Me-Hg<sup>0</sup> als Elektrophil ist PH<sub>3</sub> das bessere Nukleophil.

Beim HSAB-Konzept wird deswegen postuliert: Harde 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> Be <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	NO <sup>+</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>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Ti <sup>1+</sup> , R-Hg <sup>+</sup> Hg <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup>
Tl <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> , BBBr <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>3</sub> , CO <sub>2</sub>		Chinone, Carbene
HCl, HF, HBr	CaH <sub>5</sub> <sup>+</sup> , RaC <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
OH <sup>-</sup>		H <sup>+</sup>
F, AcO <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> P, (RO) <sub>3</sub> P, CO
R-OH, R-NH <sub>2</sub> , R-O-R	Anilin, Pyridin	R-S-R, Olefine, Benzol
R-O		R-S-, R'

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

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

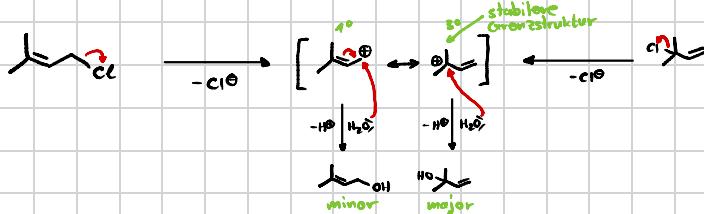
## HSAB-Konzept für S<sub>n</sub>1 / S<sub>n</sub>2

Kohlenstoff ist eine weiche Lewis-Basis also ein weiches Elektrophil in der nukleophilen Substitution. Deswegen sind weiche Nukleophile wie Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> etc. gute Nukleophile für die S<sub>n</sub>1. Je weicher das Nu<sup>0</sup>, desto eher läuft die S<sub>n</sub>2 ab, da so das Nu hinreichend gut ist, dass kein Intermediat nötig ist, damit es reagiert. (intuitive, nicht akurate Erklärung)



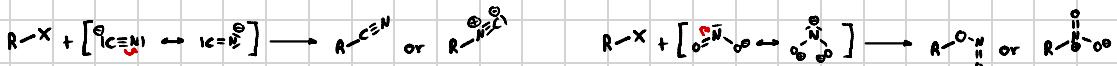
## $S_N1$ bei Allylsystemen

Führt man  $S_N1$ -Reaktionen an Allylsystemen durch ist das Carbokation resonanzstabilisiert und dementsprechend ist die positive Ladung delokalisiert. Deswegen ist der nukleophile Angriff prinzipiell an zwei Positionen möglich.

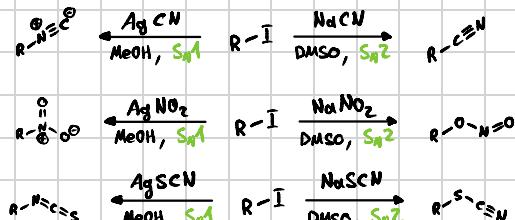


## Ambidente Nukleophile

Ambidente Nukleophile sind Nukleophile mit zwei nukleophilen Zentren, die beide in einer  $S_N1/S_N2$  Reaktion reagieren können. Bsp. können  $CN^-$  oder  $NO_2^-$  zwei Substitutionsprodukte, die wir aber kontrollieren können.

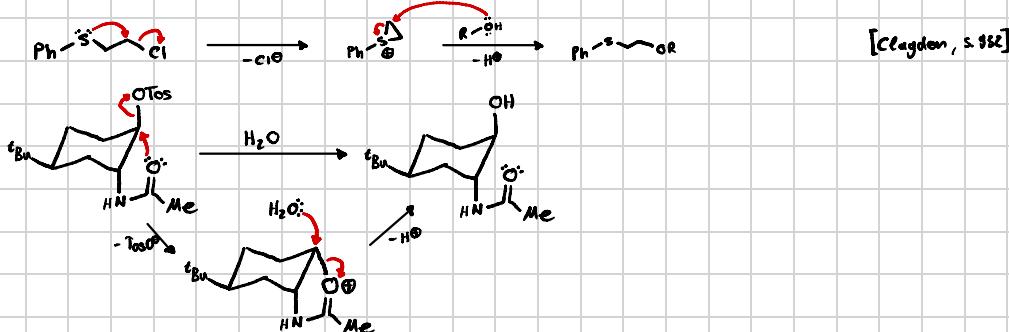


$S_N1$ - Bedingungen	$S_N2$ - Bedingungen
protisches LM, hartes Nu	acprotisch, dipolares LM, weiches Nu
Das härtere Zentrum reagiert: $R-N^+$ bzw. $R-O-N=O$	Das weichere Zentrum reagiert: $R-C\equiv\text{N}$ bzw. $R-O^-$



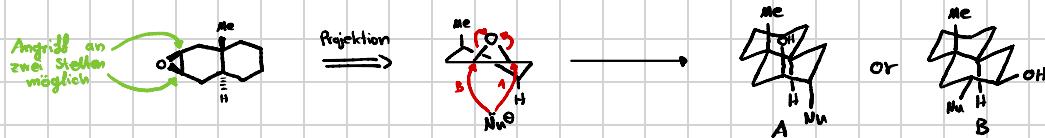
## Nachbargruppenbeteiligung

Sofern ein nukleophiles Zentrum in geeigneter Nähe zu einer Abgangsgruppe liegt, kann die nukleophile Substitution beschleunigt werden, indem sich ein Ring bildet, der dann nukleophil geöffnet wird.



## Fürst - Plattner - Regel

Stereochemisch fixierte Cyclohexanoxirane werden obligat trans-diaxial geöffnet. (Angriff überm Berg)



Dadurch, dass es einen linearen Rückseitenangriff geben muss, entsteht nur A, da bei B das Produkt einen Übergangszustand in der Twist-Form durchlaufen muss, obwohl B das thermodynamische Produkt ist.