

Unterscheidung S_N1 und S_N2

Eine generelle Problemquelle in der Prüfung ist die Unterscheidung zwischen dem S_N1 und S_N2-Mechanismus. Deshalb versuche ich hier einen kleinen Überblick zu geben, worauf geachtet werden muss.

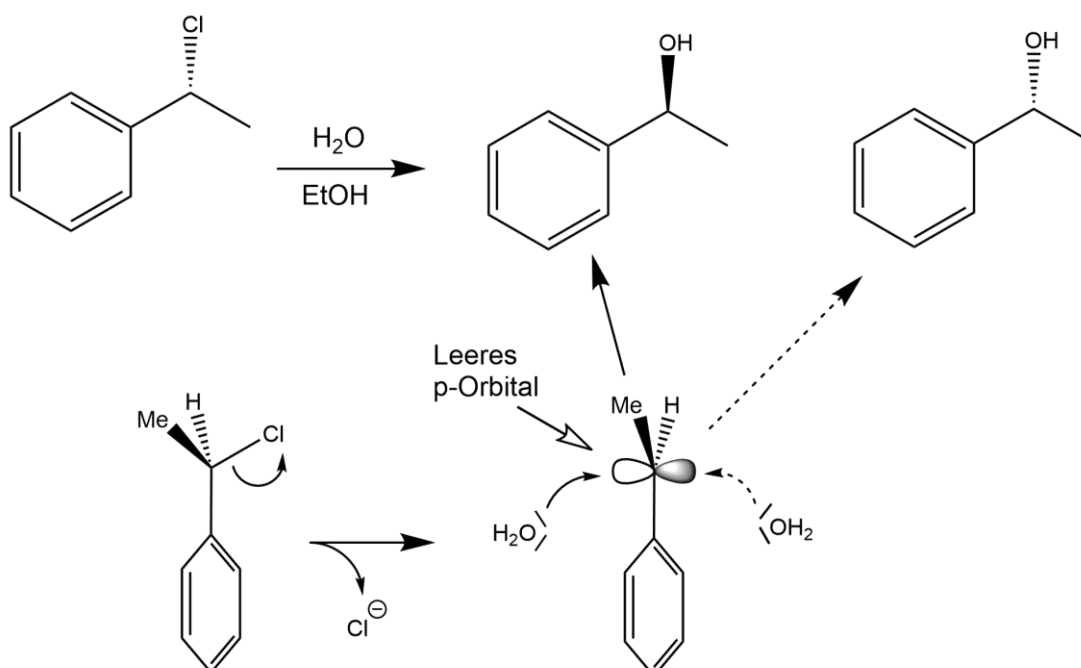
Überblick:

	S _N 1	S _N 2
Betroffenes Kohlenstoffatom	Am besten tertiär	Am besten Primär
Lösungsmittel	Polar protisch	Polar aprotisch
Güte der Abgangsgruppe	Gut	Egal
Güte des Nukleophils (Angreifendes Teilchen)	Egal	Gut
Konzentration des Nukleophils	Egal	Je höher desto besser
Zwischenprodukt	Carbeniumion	Keines, nur ein Übergangszustand
Kinetik	1. Ordnung Nur Edukt	2. Ordnung Edukt und Nukleophil

Die Mechanismen

S_N1

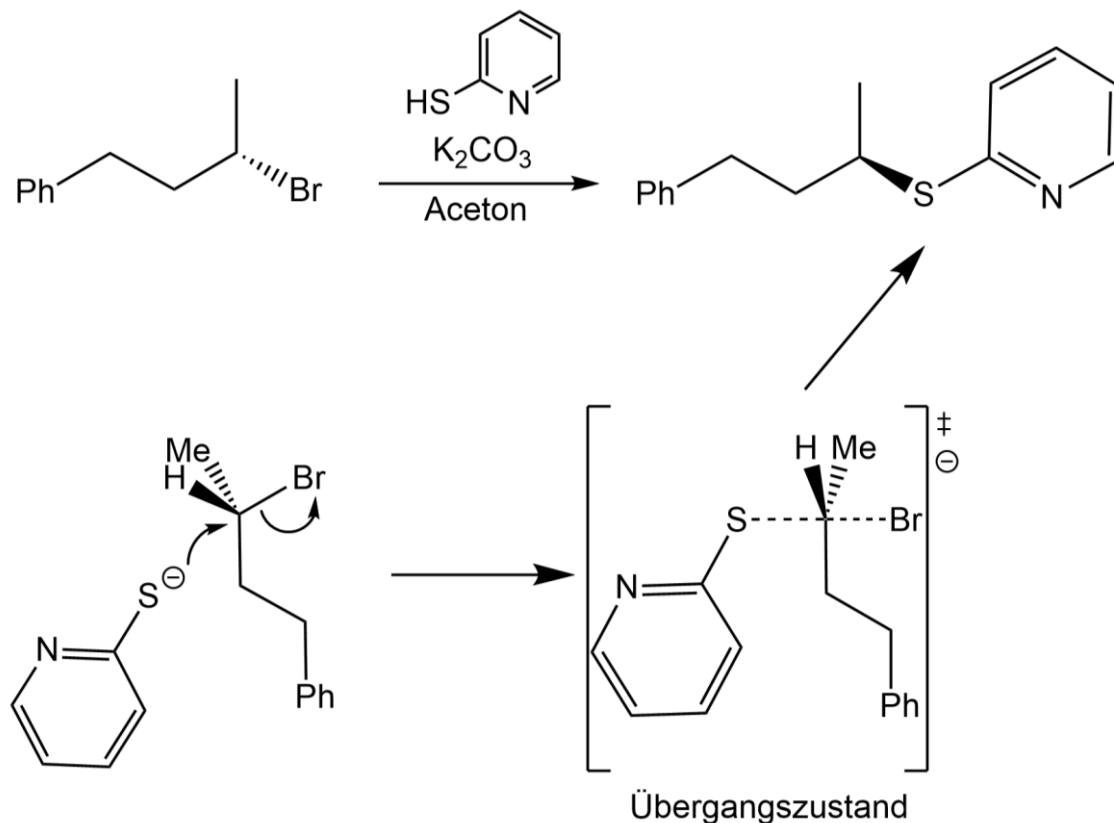
Der S_N1-Mechanismus verläuft in zwei Schritten. Zuerst geht die Abgangsgruppe vom Molekül ab, wodurch ein Carbeniumion generiert wird. Dieses ist sp²-hybridisiert, also planar. Dieses Carbeniumion wird nun vom Nukleophil angegriffen, welches von zwei Seiten passieren kann. Deswegen entsteht, sollte das Produkt chiral sein, ein racemisches Gemisch von R und S.



Die Reaktion verläuft kinetisch 1. Ordnung da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, also der Abdissoziation der Abgangsgruppe, nur ein Teilchen beteiligt ist. Somit spielt es keine Rolle, in welcher Konzentration das Nukleophil vorhanden ist, die Reaktion läuft gleich schnell ab.

S_N2

Der S_N2 -Mechanismus verläuft nicht in zwei, sondern nur in einem Schritt. Die Abgangsgruppe geht erst dann vom Molekül ab, wenn das Nukleophil angreift:



Da hier nur ein Übergangszustand vorhanden ist, und kein Zwischenprodukt entsteht nur ein Produkt. Dieses ist immer noch chiral, allerdings anders wird das Chiralitätszentrum invertiert (Die drei unbeteiligten Substituenten klappen um wie ein Regenschirm im Wind). Die Kinetik ist hier zweiter Ordnung, da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (es gibt ja nur einen) das Ausgangsmolekül und das Reagenz beteiligt sind. Somit kann die Reaktion beschleunigt werden, indem die Konzentration des einen Reagenzes im Überschuss angewendet wird.

Erklärungen

Kohlenstoff:

Wieso tertiär bei S_N1 ?

Bei S_N1 entsteht als Zwischenprodukt ein Carbeniumion. Dieses ist, wie wir gelernt haben am stabilsten bei einem tertiären Kohlenstoff. Zudem wird bei der Aufweitung des Winkels von sp^3 auf sp^2 (von 109.5° auf 120°) die sterische Abstossung bei grossen Substituenten kleiner.

Wieso primär bei S_N2 ?

Das Nukleophil braucht beim Rückseitenangriff Platz. Dies hat es nicht, wenn am Kohlenstoff grosse Reste vorhanden sind.

Lösungsmittel:

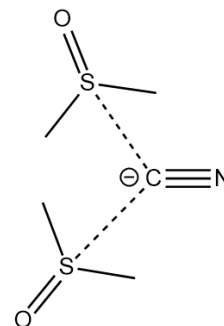
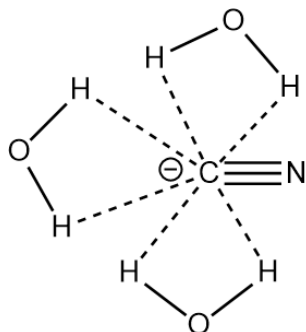
Wieso polar?

In beiden Fällen sind die Lösungsmittel Polar, dies hat damit zu tun, dass die Ionen überhaupt in die Lösungen übergehen müssen. In apolaren Lösungsmitteln (CCl_4) sind Salze (Zum Beispiel Cl^- durch $NaCl$) nicht löslich.

Wieso protisch in S_N1 und aprotisch in S_N2 ?

In protischen Lösungsmitteln (H_2O , $EtOH$, Formaldehyd) wird das Nukleophil sehr gut stabilisiert, da das Nukleophil mit den Polaren OH- oder NH-Bindungen Wasserstoffbrücken bildet. Diese Stabilisierung macht das Nukleophil weniger gut, und wird nur das entstandene Carbokation angreifen, nicht den neutralen Kohlenstoff (Was S_N2 entspricht)

Zudem geht die Abgangsgruppe schneller ab, da auch diese durch Wasserstoffbrücken besser stabilisiert wird.



In Wasser: Stabilisiert, gute und viele Wasserstoffbrücken.

In DMSO: Schlecht stabilisiert, wenige schwache Wechselwirkungen, keine H-Brücken.

Abgangsgruppe:

Wieso gut in S_N1?

Da das Nukleophil erst angreifen soll, wenn das Carbokation entstanden ist, muss die Abgangsgruppe von sich aus abgehen. Das ist nur der Fall, wenn es gut ist.

Wieso egal in S_N2?

Bei S_N2 wird die Abgangsgruppe durch den Angriff des Nukleophils „herausgestossen“, das geschieht auch bei weniger guten Abgangsgruppen.

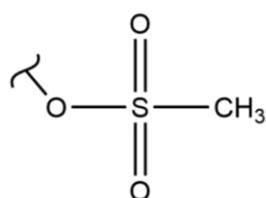
Was sind gute Abgangsgruppen?

Gute Abgangsgruppen sind generell schlechte Basen (Hoher pK_b bzw. Konjugierte Säure gut, tiefer pK_a)

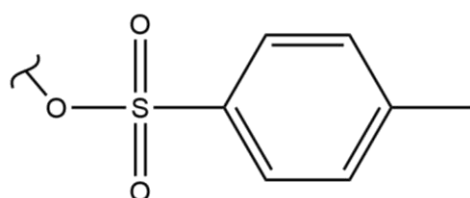
Abgangsgruppe		pK _b	Konjugierte Säure	pK _a (Säure)	Bemerkung
N ₂ ⁺	N ₂	-	-	-	Sehr gut (Stickstoff entsteht)
I	I ⁻	24	HI	-10	Sehr gut
Br	Br ⁻	23	HBr	-9	Sehr gut
Cl	Cl ⁻	20	HCl	-6	Gut
F	F ⁻	11	HF	3	Schlecht
OH	OH ⁻	0	H ₂ O	14	Sehr schlecht
OH ₂ ⁺	H ₂ O	14	H ₃ O ⁺	0	Gut (Mit Säure machbar)
OMe	MeO ⁻	-1	MeOH	15	Sehr schlecht
O ⁺ HMe	MeOH	16	MeO ⁺ H ₂	-2	gut (Mit Säure machbar)
OMs	Mesylat	16	Methansulfonsäure	-2	Gut
OTs	Tosylat	14.7	Toluolsulfonsäure	0.7	Gut
OTf	Triflat	>24	Trifluormethansulfonsäure	<-10	Sehr gut

Die Liste ist endlos, diese (und mehr) pK_a-Werte solltet ihr kennen.

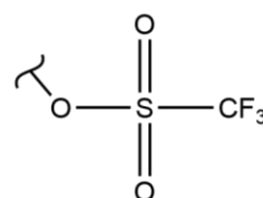
pK_b berechenbar wegen der Korrelation: pK_a+pK_b konjugiert = 14



Methansulfonyl



Toluolsulfonyl



Trifluormethansulfonyl

Diese drei Abgangsgruppen können auf einem Alkohol und dem entsprechenden Chlorid gebildet werden.

Nukleophil:

Wieso gut in S_N2 ?

Das Nukleophil muss in der Lage sein, den Kohlenstoff anzugreifen, bevor dieser zum Carbokation wird (Was ja S_N1 entsprechen würde).

Wieso egal in S_N1 ?

Bei S_N1 entsteht ein Carbeniumion, das nicht nur von guten, sondern auch von schlechten Nukleophilen angegriffen wird.

Was ist ein gutes Nukleophil?

Gute Nukleophile sind generell weich (I^- ist besser als Cl^-), aber eine wirklich gute Regel gibt es nicht... Wichtige Beispiele sind:

Gut: I^- , Br^- , N_3^- , CN^- , $R-S^-$, $HO-O^-$...

Mittel: H_2O , OH^- , NR_3 , ...

Schlecht: F^- , Cl^- , AcO^- ...

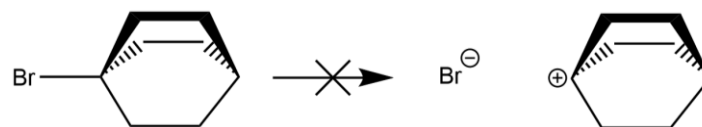
Konzentration des Nukleophils:

Wieso spielt das bei S_N2 eine Rolle?

Das Nukleophil ist beim Geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt, je mehr Nukleophile vorhanden sind, desto eher passiert ein solcher Angriff.

Reaktion am Brückenkopf kleiner verbrückter Ringe?

Dies ist bei beiden Mechanismen nicht möglich. S_N2 benötigt einen Rückseitenangriff, was sterisch unmöglich ist. Der S_N1 -Mechanismus kommt deswegen nicht zustande, weil das Carbeniumion trigonal planar sein sollte. Dies ist bei kleinen Ringen (grösster aller Ringe mit weniger als 8 Ringgliedern) nicht möglich. Somit müsste das Carbeniumion sp^3 -hybridisiert sein, was energetisch viel zu hoch ist.



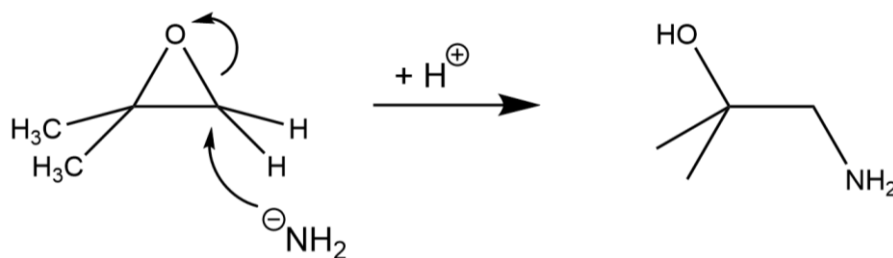
Die nachfolgenden Reaktionen waren auch schon Prüfungsaufgaben und stellen speziellere Reaktionen dar:

Nukleophile Öffnung von Epoxiden (Oxirane)

Epoxide gehören zu den Ethern. Diese sind normalerweise unreaktiv, doch aufgrund der grossen Ringspannung reagieren Epoxide trotzdem. Dies führt neben dem Nukleophil zu einem Alkohol. Dieser kann je nach Reaktionsbedingungen auf die eine, oder andere Seite geöffnet werden:

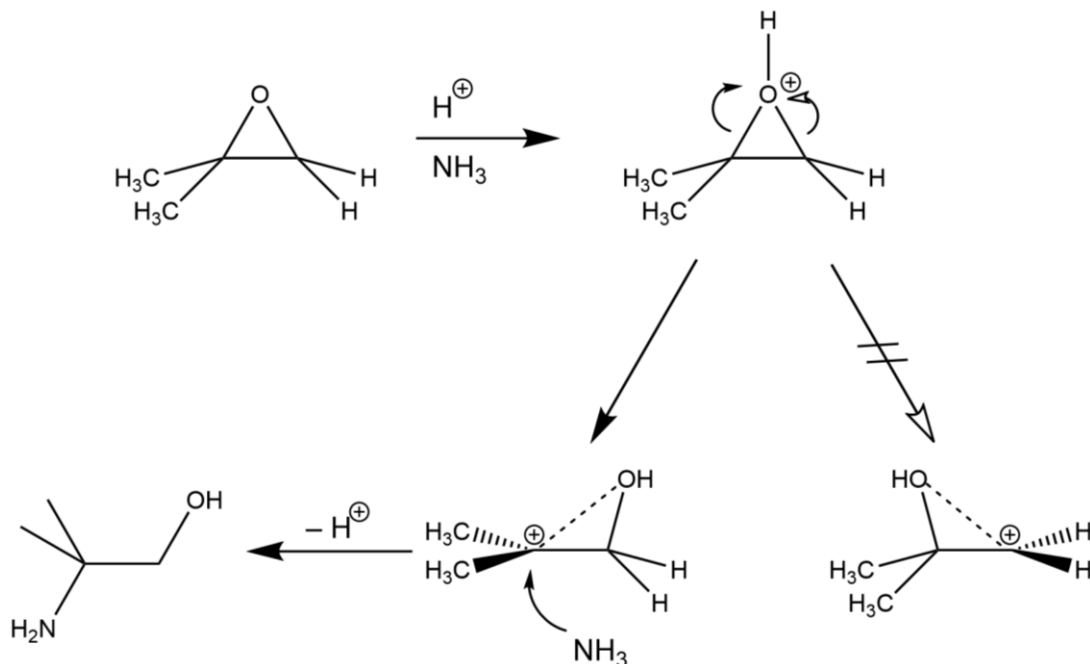
Mit gutem Nukleophil:

Gute Nukleophile greifen das Epoxid direkt an (S_N2 -mässig), und dies geschieht an der sterisch besser zugänglicheren Seite, also der weniger hoch substituierten Stelle:



Sauer katalysiert:

Unter sauren Bedingungen entsteht der weniger hoch substituierte Alkohol, da das entstehende Carbeniumion an der höher substituierten Stelle besser stabilisiert wird:

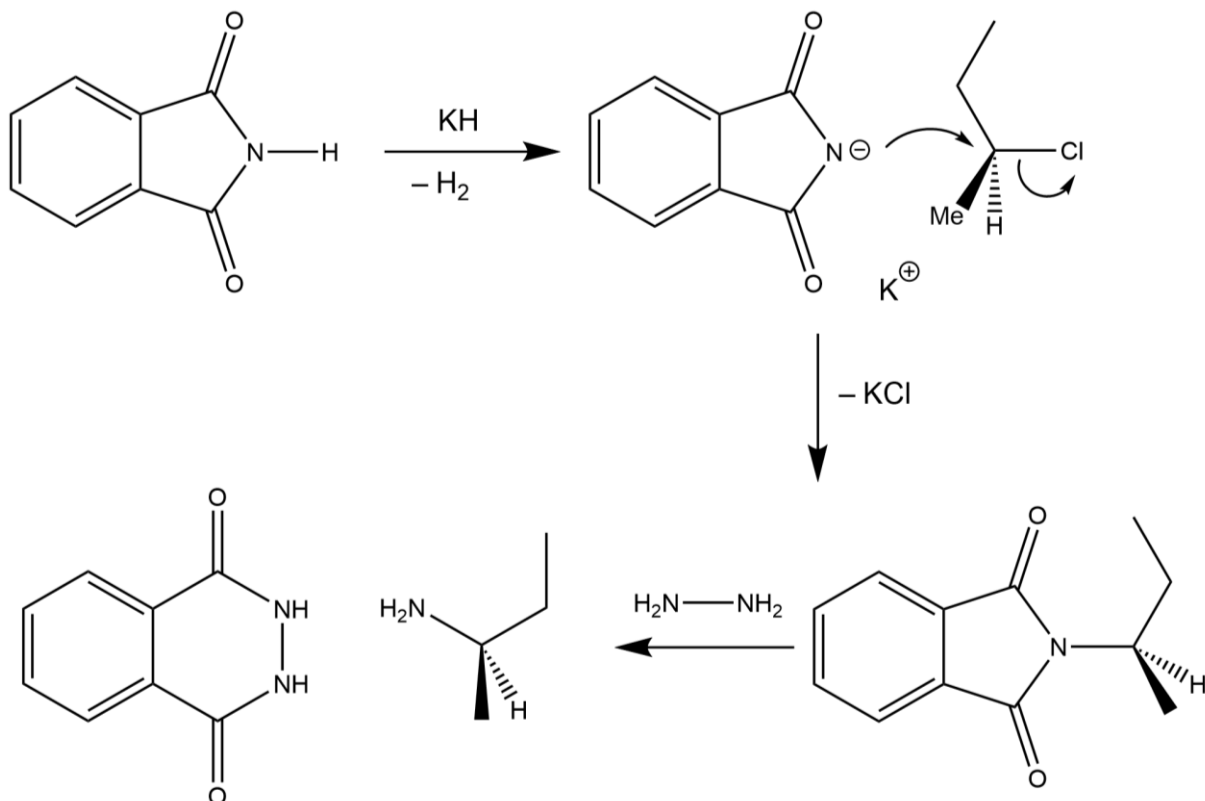


Beachte, dass das Nukleophil von unten angreifen muss, der Sauerstoff hat noch immer eine partielle Bindung zum Carbeniumion, und kann deswegen nicht rotieren.

Die Gabriel-Aminsynthese

Anbringen von Aminen, da Ammoniak (NH_3) nur ein schwaches Nukleophil ist, reagiert es eher über $\text{S}_{\text{N}}1$, wodurch die Chiralität verloren ginge.

Diese Reaktion macht es möglich, eine wenn auch nur mässig gute Abgangsgruppe in ein Amin umzuwandeln. Als Reagenz wird Phthalimid mit Kaliumhydrid deprotoniert, wodurch ein sehr gutes Nukleophil entsteht. Dieses greift in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion einen Kohlenstoff mit Abgangsgruppe an, hier S-2-Chlorbutan. In einer weiteren Reaktion (Wird erst gegen Ende dieses Semesters behandelt) wird der Stickstoff abgespalten, wodurch das Amin entsteht.



Die Finkelstein-Reaktion

Ausnutzen der Löslichkeit

Ein mögliches Problem bei der Nukleophilen Substitution besteht darin, dass die Abgangsgruppe ebenfalls ein gutes Nukleophil sein kann, und das Nukleophil eine gute Abgangsgruppe. Wenn dies der Fall ist, würde sich ein Gleichgewicht bilden, anstelle einer vollkommenen Umsetzung.

Die Finkelstein-Reaktion löst dieses Problem elegant. Das Chlorid, welches nach der Reaktion entsteht könnte das Iodid, welches eine sehr gute Abgangsgruppe darstellt, wieder angreifen, wodurch wieder das Edukt entsteht. Da als Lösungsmittel aber Aceton benutzt wird, in welchem Natriumiodid löslich ist, Natriumchlorid aber nicht, fällt das Chlorid als Feststoff aus der Lösung heraus und kann nicht mehr reagieren.

