

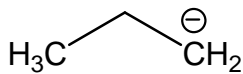
Organische Chemie

Nucleophil = „kernliebend“

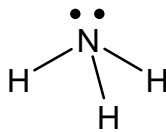
Nucleophil = Teilchen oder Gruppe, die Lewis-basische Eigenschaften aufweist (also mind. ein freies Elektronenpaar besitzt), es gibt neutrale Nucleophile sowie negativ geladene Nucleophile (Anionen)

Merke: Ein Teilchen muß NICHT negativ geladen sein, um ein Nucleophil zu sein!

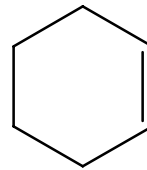
Typisch nucleophile Reagenzien sind:



Carbanionen



Lewis-Basen



Olefine
(Alkene)

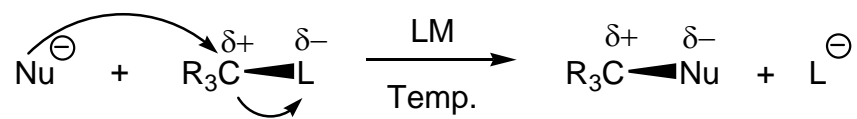
Die Stärke der Nucleophilie wird von versch. Faktoren beeinflusst z.B.

- Elektronegativität des Elements (elektronegativere Elemente binden ihre Elektronenpaare fester als weniger elektronegative Elemente), d.h. geringere EN = höhere Nucleophilie
 - Nucleophilie innerhalb einer Periode links größer: $R_2N > RO^- > F^-$
 $RS^- > Cl^-$
 $NEt_3 > Et_2O$
 - Nucleophilie innerhalb einer Gruppe nach unten größer:
 $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
 $RSH > ROH$
 $RS^- > RO^-$
- Polarisierbarkeit (bei großem Atom/Ionenradius lassen sich die Elektronen besser verschieben --> geringere Ladungsdichte --> höhere Nucleophilie)
- Substituenten am nucleophilen Zentrum (sterische Abstoßung verlangsamt Bindungsbildung --> Nucleophilie sinkt)
- Löslichkeit, Lösungsmittel setzen Nucleophilie herab (wird z.B. eine Solvathülle um das Nucleophil aufgebaut, dann sinkt die Nucleophilie)

- Ladung (zusätzliche negative Ladung erhöht Nucleophilie) z.B. HO^- ist ein besseres Nucleophil als H_2O , RO^- ist ein besseres Nucleophil als ROH
- Substituenten am positiv polarisierten Reaktionszentrum (große und sterisch anspruchsvolle Substituenten erschweren das Annähern des Nucleophils --> Nucleophilie sinkt)

Nucleophile Substitution am gesättigten C-Atom

allgemeines Reaktionsschema:



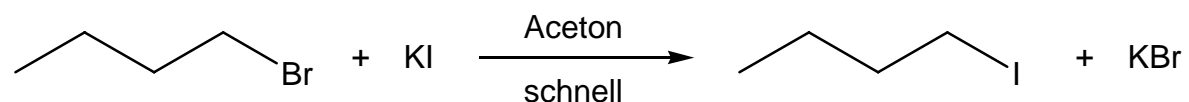
LM: Lösungsmittel, Temp.: Temperatur, Nu: Nucleophil, L: Nucleofug = Abgangsgruppe (*leaving group*), R: Substituent, das kann ein Alkylrest oder ein H-Atom sein

Folgende Faktoren haben einen Einfluß auf den genauen mechanistischen Verlauf ($\text{S}_{\text{N}}1$ oder $\text{S}_{\text{N}}2$):

- Qualität des Nucleophils
- LM-Einfluß
- Qualität der Abgangsgruppe
- Struktur des $\text{R}_3\text{C-L}$
- Reaktionskinetik
- Stereochemie

Die $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion

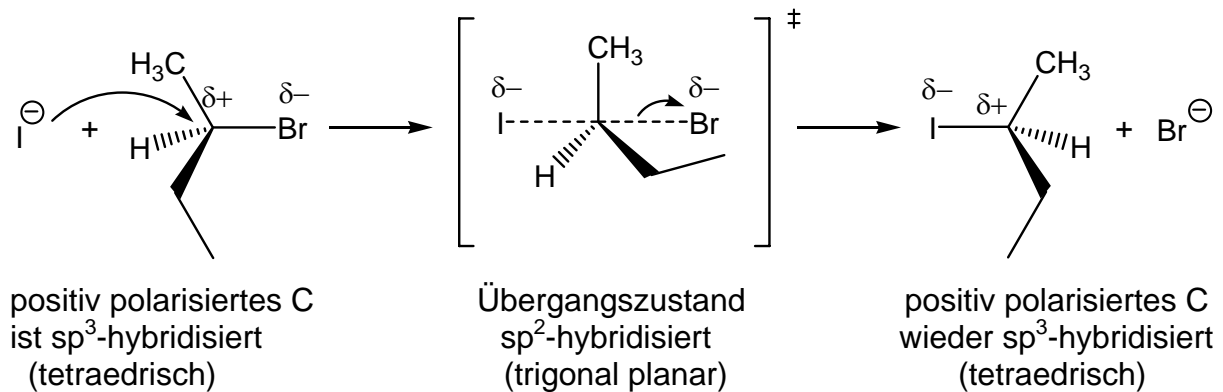
Bsp.: Halogenaustausch bei primären Halogenalkanen



(Anmerkung: KI ist in Aceton löslich, KBr ist in Aceton UNlöslich, fällt aus und verhindert so die Rückreaktion)

S_N2 : Bimolekulare Reaktion = Reaktion 2. Ordnung (**S**ubstitution **N**ucleophil **2**.Ordnung) d.h. Reaktionsgeschwindigkeit v abhängig von Konzentration **beider** Reaktionspartner: $v = k \cdot [RBr] \cdot [I^-]$ (k = Geschwindigkeitskonstante)

Warum ist v von beiden Reaktionspartnern abhängig? Betrachten wir den Mechanismus:



Im hier angegebenen Beispiel ist das elektrophile Reaktionszentrum (also das positiv polarisierte C-Atom) gleichzeitig ein Stereozentrum. Nach der CIP-Nomenklatur (Cahn-Ingold-Prelog) handelt es sich bei dem Edukt um ein *R*-Bromalkan (Drehen im Uhrzeigersinn), das Produkt liegt als *S*-Iodalkan (Drehen gegen den Uhrzeigersinn) vor.

Zusammenfassung S_N2 -Kennzeichen:

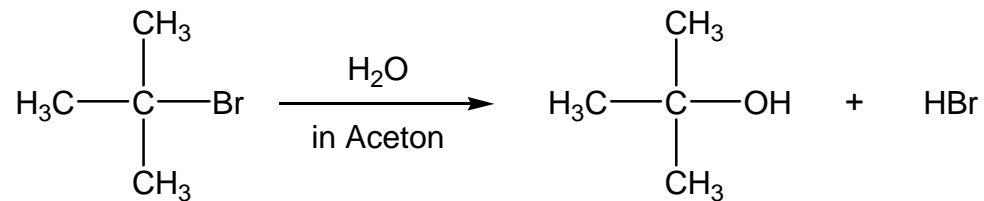
- 1-Schritt-Reaktion mit **einem** Übergangszustand
- kein Zwischenprodukt beobachtbar
- Bindungsbruch und Bindungsbildung verlaufen synchron (gleichzeitig)
- Inversion (Umkehrung) der Konfiguration am Reaktionszentrum (Walden-Umkehr) durch Rückseitenangriff des Nucleophils
- **beide** Reaktionspartner sind am geschwindigkeitsbest. Schritt beteiligt --> Reaktion 2. Ordnung

Die analytische Bestimmung der Stereochemie (also ob das (*R*)- bzw. (*S*)-Isomer vorliegt, kann mittels Polarimetrie erfolgen: Hierbei wird der sogenannte Drehwert bestimmt (optische Drehung), der Drehwert ist eine physikalische Größe und kann positiv (+), d.h. rechtsdrehend oder negativ (-), d.h. linksdrehend sein.

ABER: (R) und (S) spezifizieren die Chiralität nach den CIP-Regeln. Sie sind NICHT korreliert mit dem Vorzeichen der optischen Drehung (d.h. ein rechtsdrehender Drehwert bei einem Enantiomer ist nicht gleichbedeutend damit, dass das (R)-Isomer vorliegt)

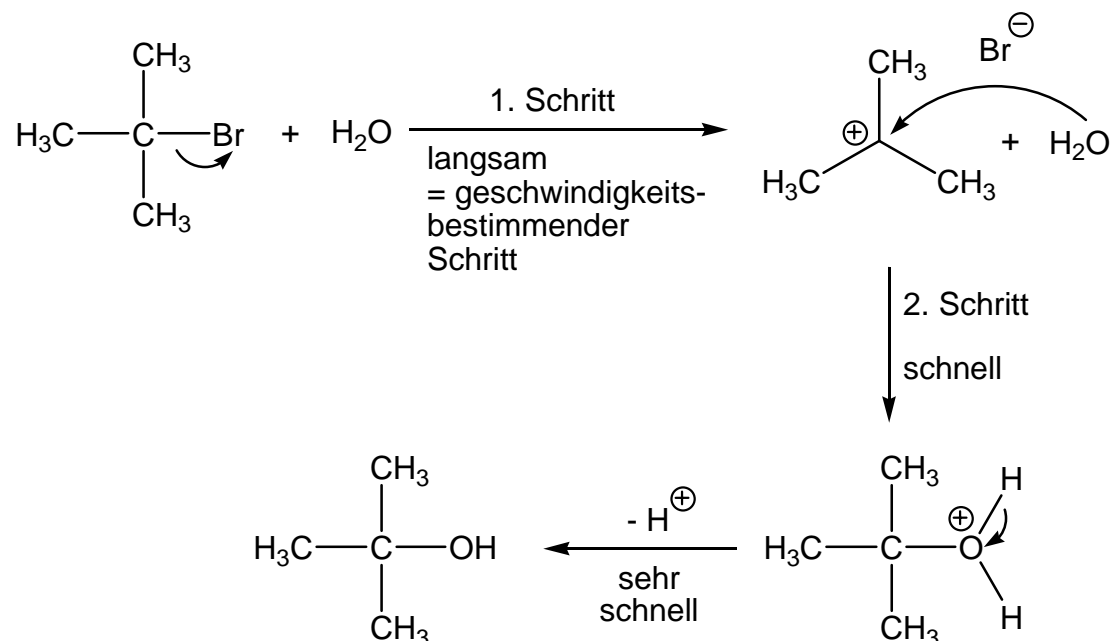
Die S_N1-Reaktion

Bsp.: Hydrolyse von tertiären Halogenalkanen



S_N 1: Unimolekulare Reaktion = Reaktion 1. Ordnung (**S**ubstitution **N**ucleophil **1**.Ordnung) d.h. Reaktionsgeschwindigkeit v abhängig von Konzentration **eines** Reaktionspartners: $v = k \cdot [\text{RBr}]$ (k = Geschwindigkeitskonstante)

Warum ist v nur von einem Reaktionspartner abhängig und warum spielt die Konzentration des Nucleophils (in unserem Fall H₂O) keine Rolle? Betrachten wir wieder den Mechanismus:



Zu beachten: Im Carbenium-Ion ist der positiv geladene Kohlenstoff sp²-hybridisiert, daher ist das Carbenium-Ion von der Struktur her trigonal-planar.

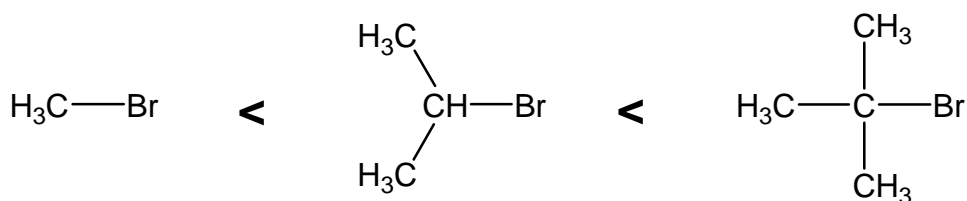
Zusammenfassung S_N1-Kennzeichen:

- 2-Schritt-Reaktion
- 1 Zwischenprodukt beobachtbar: das Carbenium-Ion
- Bindungsbruch erfolgt zuerst, dann Ausbildung der neuen Bindung
- keine Stereokontrolle: Carbenium-Ion ist sp²-hybridisiert --> trigonal-planar, d.h. Angriff des Nucleophils von beiden Seiten (Vorder- und Rückseite) möglich. Falls im Edukt das Reaktionszentrum auch gleichzeitig ein Stereozentrum darstellt, dann liegt das Produkt nach einer S_N1-Reaktion als Racemat vor (1:1-Mischung aus (R)- und (S)-Isomer)
- das Nucleophil ist am ersten Schritt, der Bildung des Carbenium-Ions (= geschwindigkeitsbest. Schritt), NICHT beteiligt, Reaktionsgeschw. hängt nur von [R₃C-Br] ab --> Reaktion 1. Ordnung

Anmerkung zu Abgangsgruppen: OH⁻, NH₂⁻, RO⁻, H⁻ sind KEINE Abgangsgruppen (können aber teilweise durch Protonierung in eine Abgangsgruppe überführt werden)

Reaktionsgeschw. von S_N1 in Abhängigkeit von der Eduktstruktur:

(C_{prim}) < C_{sek} << C_{tert} (Eine S_N1-Reaktion an primären Edukten findet quasi nicht statt). Zum Bsp.:



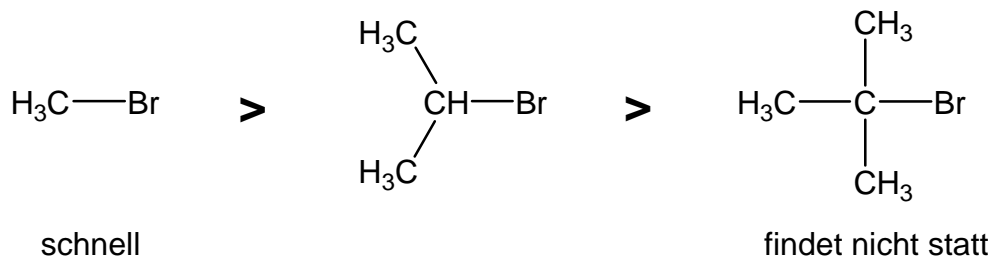
findet nicht statt

schnell

Stabilität des Carbenium-Ions nimmt zu bzw. die Stabilisierung der positiven Ladung wird durch Hyperkonjugation mit den Alkylsubstituenten (+I-Effekt) verbessert.

Reaktionsgeschw. von S_N2 in Abhängigkeit von der Eduktstruktur:

$C_{\text{prim}} > C_{\text{sek}} > (C_{\text{tert}})$ (Eine S_N2-Reaktion an tertiären Edukten findet quasi nicht statt). Zum Bsp.:



▶

Sterische Abschirmung des Reaktionszentrums nimmt zu --> Rückseitenangriff des Nucleophils wird erschwert --> Reaktionsgeschw. sinkt!

Polare LM solvatisieren geladene Spezies (z.B. Carbenium-Ion, dadurch wird die positive Ladung des Carbenium-Ions besser stabilisiert --> Carbenium-Ion wird leichter gebildet) ⇒ **S_N1 wird begünstigt**.

Unpolare LM ⇒ keine Stabilisierung des Carbenium-Ions --> **S_N2 wird begünstigt** (gleichzeitig wird das angreifende Nucleophil nicht durch eine Solvathülle abgeschirmt, was bei polaren LM viel stärker der Fall ist).

Eliminierungen

Eine typische Nebenreaktion bei der nucleophilen Substitution ist die Eliminierung. Hierbei gibt es ebenfalls 2 unterschiedliche Mechanismen:

Eliminierung nach E1: Konkurrenzreaktion zu S_N1

Eliminierung nach E2: Konkurrenzreaktion zu S_N2