

# Die verschiedenen Mechanismen der Nucleophilen Substitution

---

Dinah Shafry

21. Juni 2010

## Inhalt

<b>Vom Alkan zum Alkohol .....</b>	<b>2</b>
Struktur der Alkane.....	2
Die Lösung des Problems.....	2
<b>Die nucleophile Substitution.....</b>	<b>2</b>
Mechanismus .....	3
SN1-Reaktion .....	3
SN2-Reaktion .....	4
Energieverlauf .....	4
Entscheidende Faktoren des Reaktionsverlaufs.....	5
<i>Art des angreifenden Nucleophils.....</i>	<i>6</i>
<i>Art der Abgangsgruppe.....</i>	<i>6</i>
<i>Struktur des Substrats .....</i>	<i>6</i>
<i>Lösungsmittel, in dem die Reaktion stattfindet.....</i>	<i>7</i>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>8</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>8</b>

# Vom Alkan zum Alkohol

## Struktur der Alkane

Erdöl und Erdgas bestehen aus einem Gemisch von Alkanen. Diese bestehen lediglich aus zwei Elementen – Kohlenstoff und Wasserstoff – und werden daher auch als Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Charakterisierend für Alkane sind die C-H-Einfachbindungen und C-C-Einfachbindungen, aus denen die Moleküle zusammengesetzt sind. Eben jene Verbindungen sorgen aber auch dafür, dass Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen als reaktionsträge eingestuft werden. Dennoch bilden sie die Basis für fast die gesamte chemische Industrie. Daher müssen ihnen in einem Synthetisierungsvorgang leichter reagierende, sogenannte funktionelle Gruppen angelagert werden.

Zwar reagieren Alkane im Verbrennungsprozess, wie er zum Beispiel in einem handelsüblichen Kraftfahrzeugmotor stattfindet, auf technisch relativ einfache Art und Weise mit Sauerstoff, aus chemischer Sicht ist die ablaufende Reaktion jedoch mehr oder weniger nutzlos, da die Reaktionsprodukte (Wasser und Kohlenstoffdioxid) kaum verwertbar sind. Mit beinahe allen anderen Reaktionspartnern reagieren sie jedoch nur äußerst langsam.

Begründet ist dies in der Molekülstruktur: Alkane sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, das heißt alle Atome weisen eine maximale Zahl von Bindungspartnern auf. Da also keine freien Elektronen zur Knüpfung einer neuen Bindung vorhanden sind, muss im Vorfeld einer geplanten Reaktion eine bestehende Bindung gelöst werden. Dieser Vorgang gestaltet sich allerdings aufgrund der Stabilität der vorhandenen Bindungen schwierig. Die sehr stabilen C-H-Einfachbindungen schirmen die etwas schwächeren C-C-Einfachbindungen gegen Angriffe ab. Die aufgrund des geringen Unterschieds in den Elektronegativitäten<sup>1</sup> fast unpolaren C-H-Bindungen sorgen außerdem dafür, dass das Molekül im Ganzen nahezu unpolar ist. Daher können polare Teilchen Alkanmoleküle nur sehr schwer angreifen.

## Die Lösung des Problems

Um dennoch aus Alkanen verwertbare Produkte zu synthetisieren verwendet man Halogene. Mithilfe von Elementen aus dieser Hauptgruppe ist es möglich Kohlenwasserstoffe schon bei geringer Energiezufuhr reagieren zu lassen (ein Methan-Chlor-Gemisch reagiert bei direkter Sonneneinstrahlung explosionsartig).

In einem Vorgang, den man als radikalische Substitution bezeichnet, werden ein oder mehrere Wasserstoffatome im Alkanmolekül durch Halogenatome ersetzt. Auf den Reaktionsmechanismus brauchen wir hier nicht detailliert eingehen. Entscheidend ist, dass die entstandenen Halogenalkane aufgrund höherer Elektronegativitätsdifferenz<sup>2</sup> weitaus reaktionsfreudiger sind und die Ausgangsbasis für den sich nun anschließenden Schritt in der Synthesekette bilden.

Um aus den nun vorhandenen Halogenalkanen Alkohole herzustellen, müssen die gerade angelagerten Halogene erneut ersetzt werden. Hierzu bedarf es einen weiteren Reaktionsmechanismus, der im Weiteren beschrieben werden soll. Es handelt sich um den Vorgang der *nucleophilen Substitution*.

## Die nucleophile Substitution

Die nucleophile Substitution ist ein sehr wichtiger Reaktionsmechanismus in der organischen Chemie. Im Allgemeinen handelt es sich hierbei um eine Austauschreaktion, bei der eine funktionelle Gruppe eines Moleküls gegen eine andere Gruppe ausgetauscht wird. Dieser Mechanismus stellt den zweiten wichtigen Schritt in der Synthese von Erdöl dar.

---

<sup>1</sup> EN C = 2,5; EN H = 2,1

<sup>2</sup> zum Beispiel: EN C = 2,5; EN Cl = 3,0

## Mechanismus

Durch die Anlagerung eines Halogens<sup>3</sup> an das Alkan entsteht eine Ladungsverschiebung. Aufgrund der höheren Elektronegativität der funktionellen Gruppe zieht diese die Bindungselektronen näher zu sich und sorgt so dafür, dass das entsprechende Kohlenstoffatom eine positive Partialladung erhält. An dieser Stelle ist das Molekül nun anfällig für Angriffe von Nucleophilen.

Nucleophile sind negativ polarisierte Atome oder Moleküle, das heißt sie besitzen eine stark negative Partialladung oder ein freies Elektronenpaar in einem relativ energiereichen Orbital. Bei der Substitutionsreaktion wird der negativ (teil-)geladene<sup>4</sup> Angreifer von dem positiv geladenen C-Atom angezogen, die Bindung zwischen letzterem und der funktionellen Gruppe wird gelöst und das Nucleophil wird als neue funktionelle Gruppe an das Molekül angelagert.

Die Substitution kann je nach den Einflüssen unterschiedlich schnell verlaufen. Außerdem unterscheidet man im allgemeinen Reaktionen danach, wie viele Moleküle am langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind.

1. Ordnung: nur die Konzentration eines Moleküls bestimmt die Geschwindigkeit

2. Ordnung: die Konzentration zweier Moleküle bestimmen die Geschwindigkeit

Bei der nucleophilen Substitution unterscheidet man daher die beiden Reaktionsverläufe

$S_N1$ : Substitution 1. Ordnung

$S_N2$ : Substitution 2. Ordnung

Es sei angemerkt, dass die im Folgenden beschriebenen Mechanismen  $S_N1$  und  $S_N2$  als Extremfälle aufzufassen sind. Der Übergang zwischen diesen Extremen ist fließend. Verschiedene Faktoren bestimmen darüber, welchem Mechanismus die Reaktion stärker folgt.

## $S_N1$ -Reaktion

$S_N1$  ist eine nucleophile Substitution mit einem unimolekularen Mechanismus, es handelt sich also, wie bereits erwähnt, um eine Reaktion 1. Ordnung. Der Reaktionsverlauf ist zweistufig.

Im ersten, langsameren Schritt spaltet sich aus der Verbindung  $R-X$  ( $R$  bezeichnet einen beliebigen Alkylrest,  $X$  die elektronenliebende funktionelle Gruppe) die Gruppe  $X$  als negativ geladenes Ion (Anion) ab. Es entsteht somit ein Carbokation  $R^+$ , welches auch als Carbeniumion bezeichnet wird, als Interdukt.

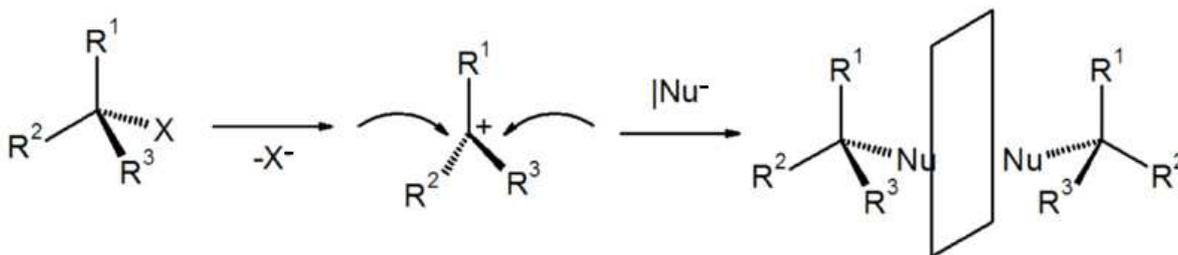


Abbildung 1: Der  $S_N1$ -Mechanismus

Im zweiten Schritt erfolgt der Angriff des negativ (teil-)geladenen Nucleophils unter Bildung des Produkts.

Aufgrund der idealerweise planaren Struktur des Carbeniumions ist der Angriff des Nucleophils an das zentrale Kohlenstoffatom des Alkylrestes theoretisch von beiden Seiten gleich wahrscheinlich. Dies hat jedoch einen anteiligen Konfigurationswechsel zur Folge. Erfolgt der Angriff von der der austretenden Gruppe gegenüberliegenden Seite spricht man von einer **Inversion**, erfolgt er von derselben Seite, spricht man von **Retention**. Die beiden spiegelverkehrten Moleküle, die sich durch diesen Vorgang bilden, bezeichnet man als

<sup>3</sup> Die nucleophile Substitution an Halogenalkanen ist nur eine von vielen möglichen Formen. Im Folgenden soll zuerst der grundlegende Mechanismus beschrieben werden, daher wird allgemein der Begriff *funktionelle Gruppe* benutzt.

<sup>4</sup> Auch neutrale Moleküle wie Wasser oder Ammoniak können Nucleophile sein. Entscheidend ist, dass sie über ein freies Elektronenpaar verfügen.

**Enantiomere.** Beim  $S_N1$ -Mechanismus bildet sich im Regelfall ein sogenanntes **Racemat**, das heißt Konfigurationswechsel (Inversion) und –Erhaltung (Retention) liegen zu jeweils 50% vor.

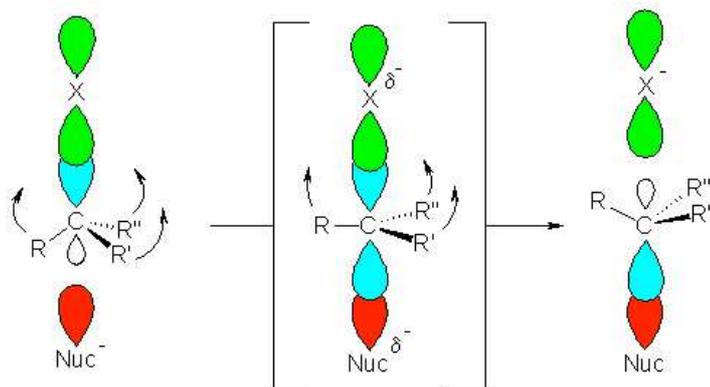


Abbildung 2: Veranschaulichung der Inversion der Substituenten am Kohlenstoffatom im Orbitalmodell

Allerdings kommt es auch vor, dass die abgehende Gruppe sich nicht ausreichend schnell und weit vom Carbeniumion entfernen kann und somit die entsprechende Angriffsrichtung versperrt. In diesem Fall kann es zu einer verstärkten Inversion der Konfiguration kommen, man spricht meist von einer Teil-Racemisierung.

## $S_N2$ -Reaktion

Erfolgt eine nucleophile Substitution mit einem bimolekularen Mechanismus, das heißt auf der Eduktseite stehen zwei Teilchen, spricht man von einer  $S_N2$ -Reaktion. Diese verläuft im Gegensatz zu  $S_N1$  einstufig.

Das angreifende Nucleophil nähert sich dem positiven Kern im gleichem Maße, in dem die abgehende Gruppe sich entfernt. Es bildet sich für kurze Zeit ein trigonal-bipyramidaler Übergangszustand. Bei diesem Tradukt sind sowohl die angreifende, als auch die substituierte Gruppe gleichermaßen stark an des zentrale Kohlenstoffatom gebunden.

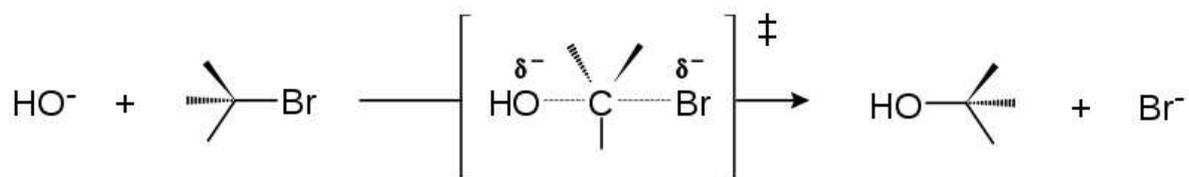


Abbildung 3: Der  $S_N2$ -Mechanismus mit Inversion

Da der Angriff des Nucleophils in diesem Fall ausschließlich von der der Abgangsgruppe entgegengesetzten Seite erfolgen kann kommt es zu einer hundertprozentigen Inversion der Konfiguration, das Produkt besteht aus nur einem Enantiomer.

## Energieverlauf

Den Unterschied der beiden Reaktionsmechnismen kann man auch gut an ihrem Energieverlauf beobachten. Zeichnet man diesen als Diagramm auf, so sieht man, dass beide natürlich dem groben Standardverlauf einer Reaktion folgen: Zu Beginn der Reaktion befinden sich die Edukte in einem relativ energiearmen Zustand, sie sind also vergleichsweise stabil. Angeregt durch Temperatur oder Bewegung nimmt ihre Energie zu bis die Moleküle in einem Übergangszustand schließlich eine deutlich höhere Energie haben. Dieser Zustand ist daher instabil. Beim weiteren Reaktionsverlauf wird die Energie benötigt, um die neuen Partner zu binden, die Energie fällt bis die Produkte sich schließlich in einem Zustand sehr geringer Energie und damit größerer Stabilität befinden.

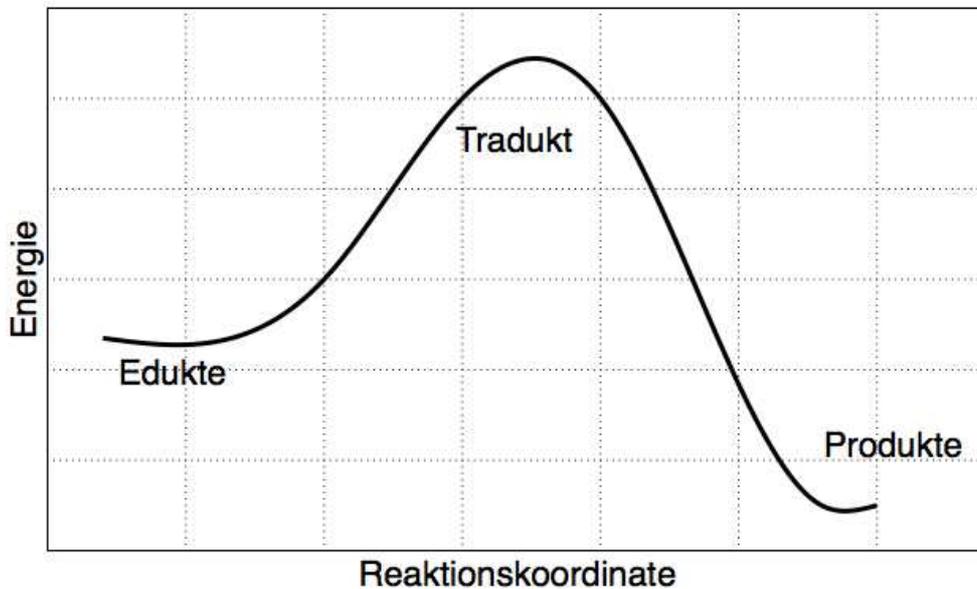


Abbildung 4: Standard-Energieverlauf einer  $S_N2$ -Reaktion bei der sich das instabile Tradukt in einem Zustand hoher Energie befindet

Für den  $S_N2$ -Mechanismus trifft dieser Standardverlauf komplett zu. Beim  $S_N1$ -Mechanismus entsteht jedoch als Interdukt (Zwischenprodukt) ein Carbeniumion, welches je nach Größe mehr oder weniger stabil sein kann. Bei der Substitution an einem tertiären Halogenalkan<sup>5</sup> entsteht also ein stabiles Ion, welches sich in einem relativ stabilen Zustand hoher Energie befindet. Es ist ein erneutes Hinzufügen von Energie nötig, um diese Zwischenstufe wieder zu verlassen. Im Energiediagramm lässt sich dies an einem lokalen Energieminimum im Verlauf des Graphen erkennen.

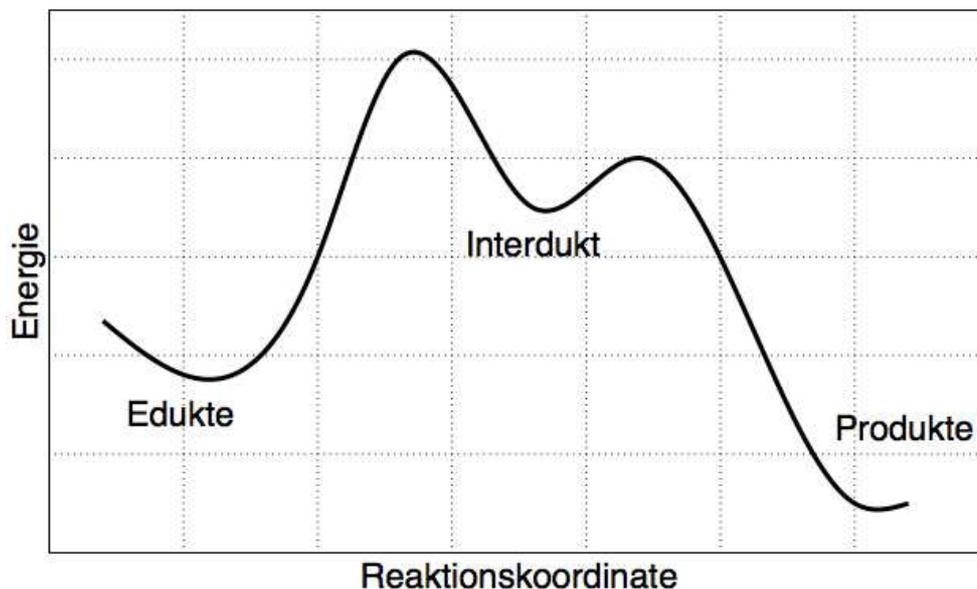


Abbildung 5: Standard-Energieverlauf einer  $S_N1$ -Reaktion mit lokalem Energieminimum in der Zwischenstufe

### Entscheidende Faktoren des Reaktionsverlaufs

Mehrere Faktoren sind entscheidend dafür, ob eine Substitution nach dem Mechanismus  $S_N1$  oder  $S_N2$  abläuft. Zum einen die Struktur des Substrats (Molekül, an dem die Substitution stattfindet) und des Lösemittels, in dem die Reaktion stattfindet, zum anderen die Art des angreifenden Nucleophils und die Art der Abgangsgruppe. Zur Erklärung der Faktoren werden hier wieder die Halogenalkane als Beispiel herangezogen.

<sup>5</sup> Eine genaue Erklärung des Stabilisierungseffektes wird im Absatz *Struktur des Substrates* nachgeliefert.

## Art des angreifenden Nucleophils

Die Art des Nucleophils hat Einfluss auf den Verlauf der Substitution. Starke bzw. gute Nucleophile begünstigen den  $S_N2$ -Mechanismus, da sie in dessen Verlauf direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben.

Die Stärke eines Nucleophils wird als Nucleophilie<sup>6</sup> bezeichnet und kann nicht genau berechnet werden. Sie wird anhand des HSAB-Konzepts<sup>7</sup> (Hard and Soft Acids and Bases) abgeschätzt. Die Vorhersagen des Konzepts beruhen auf Beobachtungen und sind nicht durch ein mathematisches Modell untermauert. Generell werden Moleküle in zwei Gruppen eingeteilt: weiche Basen (gute Nucleophile) und harte Basen (schlechte Nucleophile).

Eigenschaften einer weichen Base sind:

- große Größe
- geringe Ladungskonzentration
- gute Verformbarkeit
- geringe Elektronegativität
- hohe Polarisierbarkeit

Eigenschaften einer harten Base sind:

- geringe Größe
- hohe Ladungskonzentration
- schlechte Verformbarkeit
- hohe Elektronegativität
- geringe Polarisierbarkeit

## Art der Abgangsgruppe

Auch die Art des Substituenten ist entscheidend für den Reaktionsverlauf. Anders als bei den Nucleophilen begünstigen gute Abgangsgruppen den  $S_N1$ -Mechanismus, schlechte den  $S_N2$ -Mechanismus. Die Abgangsgruppe bei der nucleophilen Substitution ist im Regelfall negativ geladen. Je besser sie die negative Ladung stabilisieren kann, desto besser löst sie sich vom Substrat. Man spricht hier von Austrittsvermögen. Bei Halogenen zum Beispiel nimm das Austrittsvermögen von Fluor nach Iod zu.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Abgangsgruppen umso schwieriger zu verdrängen sind, je stärker sie als Basen sind. Daraus folgt, dass Sulfonate zum Beispiel sehr gute Abgangsgruppen sind, da ihre dazugehörigen Säuren sehr stark sind, sie selber als konjugierte Base also sehr schwach sind. Ein typisches Beispiel bildet die OH-Gruppe, die nach der beschriebenen Regel eine schlechte Abgangsgruppe ist, die jedoch durch Protonierung in Wasser umgewandelt werden kann und dieses eine gute Abgangsgruppe ist.

## Struktur des Substrats

Halogenalkane lassen sich aufgrund ihrer Struktur in primäre, sekundäre und tertiäre Halogenalkane unterteilen. Demnach gibt es auch entsprechend aufgebaute Carbeniumionen, deren unterschiedliche Struktur Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf haben. Man unterscheidet also primäre (eine oder keine benachbarte Alkylgruppe), sekundäre (zwei Alkylgruppen) und tertiäre (drei Alkylgruppen) Carbeniumionen. Die Anzahl der Alkylgruppen kann auf zwei Wegen Einfluss auf die ablaufende Reaktion haben.

Zum einen stellen die Alkylgruppen sterische (räumliche) Hindernisse für die angreifenden Nucleophile dar. Aufgrund dessen sind tertiäre Halogenalkane für Nucleophile nur schwer zugänglich. Daher werden Substitutionen fast ausschließlich mit dem  $S_N1$ -Mechanismus ablaufen, da hierbei durch die Zweistufigkeit ein geringerer Platzbedarf entsteht. Im Gegensatz dazu werden primäre Halogenalkane bevorzugt mit dem  $S_N2$ -Mechanismus reagieren.

---

<sup>6</sup> Nucleophilie ist das Maß der Geschwindigkeit der Reaktion eines Nucleophils mit einem Elektrophil.

<sup>7</sup> Das Konzept wurde 1963 vom amerikanischen Chemiker Ralph G. Pearson veröffentlicht.

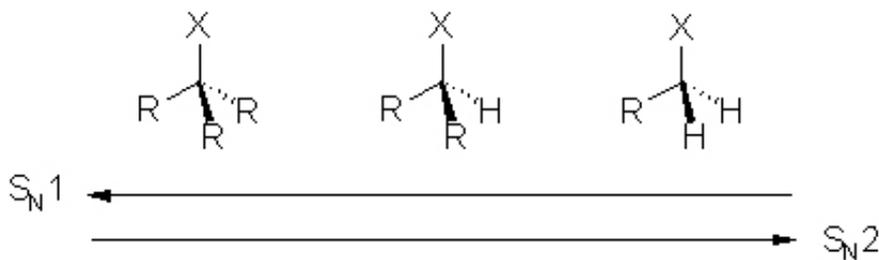


Abbildung 6: die Anzahl der Alkylgruppen beeinflusst den Reaktionsmechanismus

Der zweite Weg, auf dem die Struktur der Alkane Einfluss auf den Reaktionsverlauf nehmen kann, ist die Hyperkonjugation der Carbeniumionen. Unter diesem Begriff versteht man die Lösung einer Bindung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff und Bildung einer Doppelbindung mit dem positiven Kohlenstoff:

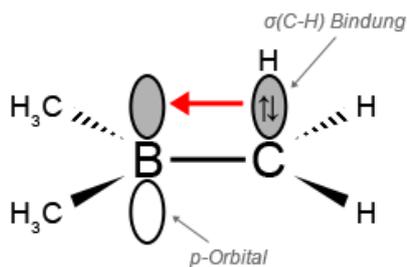


Abbildung 7: Hyperkonjugation

Durch Überlappung der Orbitale der Alkylgruppen und des freien Orbitals am C-Atom wird die positive Ladung des Carbokations delokalisiert und das Ion somit stabilisiert. Auch dieser Effekt begünstigt natürlich die Reaktion mit dem  $S_N1$ -Mechanismus.

Verschieben sich die Bindungselektronen der Alkylgruppen hin zum zentralen Kohlenstoffatom, bezeichnet man das auch als induktiven Effekt (+I-Effekt). Dieser Schub der Bindungselektronen entlastet auch die positive Ladung und stabilisiert somit das Carbenium-Ion.

### Lösungsmittel, in dem die Reaktion stattfindet

Zu guter letzt ist auch die Wahl des Lösungsmittels ein wichtiger Parameter, mit dem eine nucleophile Substitution gesteuert werden kann. Lösungsmittel werden nach ihrer Polarität unterschieden. Diese sorgt dafür, dass ein Molekül in einer Lösung von einer Solvathülle umgeben ist, das heißt, es wird von den Molekülen des Lösungsmittels umgeben. Dieser Vorgang wird als Solvation bezeichnet und kann dazu führen, dass das Substrat in seine einzelnen Ionen zerlegt wird.

Außerdem unterscheidet man Lösungsmittel danach, ob sie in der Lage sind ein Proton abzugeben, wofür sie ein positiv polarisiertes Wasserstoffatom besitzen müssen. Ein solches Lösungsmittel wird **protisch** genannt, ein Lösungsmittel, welches dazu nicht in der Lage ist wird **aprotisch** genannt.

Die  $S_N1$ -Reaktion wird durch polar protische Lösungsmittel beschleunigt, da das entstehende Carbeniumion durch Solvation stabilisiert wird – es wird Solvatationsenergie frei. Bei der  $S_N2$ -Reaktion wäre eine Solvathülle dagegen für das angreifende Nucleophil nur hinderlich, da es räumlich noch weiter beengt wäre. Daher benutzt man hier nur aprotische Lösungsmittel, die keine Solvathülle ausbilden und somit keine Behinderung darstellen.

## Literaturverzeichnis

Jäckel, Risch, *Chemie heute – Sekundarbereich II*, Schroedel, 1999

Tausch, von Wachtendonk, *Chemie 200+ Band 2*, C. C. Buchner, 2004

[http://www.uni-giessen.de/chemie/vorlesung/einfuehrung\\_oc/b000main.htm](http://www.uni-giessen.de/chemie/vorlesung/einfuehrung_oc/b000main.htm)

<http://www.chempage.de/theorie/nuclsubst.htm>

<http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=74926781>

<http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=74928524>

<http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=74928776>

<http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=74385052>

<http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=75652896>

<http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=75567197>

Material aus dem Unterricht

## Abbildungsverzeichnis

Abbildungen 1 und 3: <http://www.wikipedia.org>

Abbildungen 2 und 6: [http://www.uni-giessen.de/chemie/vorlesung/einfuehrung\\_oc/b000main.htm](http://www.uni-giessen.de/chemie/vorlesung/einfuehrung_oc/b000main.htm)