

Nukleophile Substitution (S_N)

Edukte: (1) Alkohole* mit Halogenwasserstoffsäuren // (2) Halogenalkane mit Basen // allgemein: Stoffe, deren Moleküle C-Atome mit elektronegativeren Substituenten haben (z.B. auch (3) Alkoholate)



Reaktionsbedingungen: sauer oder alkalisch

Produkte: (1) Alkohole, (2) Halogenalkane, (3) Ether

Reaktionsgleichung: $R-Nu1 + Nu2^- \Rightarrow R-Nu2 + Nu1^-$ (Nu= Nukleophil)

* Bei **Alkoholen:** Die Hydroxylgruppe ist eine schlechte Abgangsgruppe. Durch **Protonierung** wird sie zu $-OH_2^+$ (Oxoniumion) und geht dann als H_2O leichter ab. Daher muss eine Säure verwendet werden.

Mechanismus:

S_N1-Mechanismus (monomolekularer Mechanismus):

Zunächst erfolgt die Abspaltung des abgehenden Nukleophils (geschwindigkeitsbestimmender Schritt), wodurch ein Carbokation entsteht. Dann folgt die Addition des angreifenden Nukleophils. Beim Vorliegen von vier verschiedenen Substituenten am betroffenen C-Atom entstehen zwei Spiegelbildisomere.

S_N2-Mechanismus (bimolekularer Mechanismus):

Abspaltung und Addition erfolgen gleichzeitig. Beim S_N2 Mechanismus entsteht bei einem Produkt mit vier verschiedenen Substituenten nur eines der beiden Spiegelbildisomere. Der Angriff erfolgt von der Rückseite des abgehenden Nukleophils. Die Reaktion verläuft also **stereospezifisch**.

Es ist nicht für jede Reaktion bekannt, nach welchem der beiden Mechanismen sie abläuft. Es gibt jedoch drei Faktoren, die den Verlauf beeinflussen:

Sterische Effekte: Raumgreifende Substituenten (z.B. mehrere Alkylgruppen) und raumgreifende Nukleophile begünstigen den S_N1-Mechanismus.

Induktive Effekte: Das beim S_N1-Mechanismus entstehende Carbokation ist umso stabiler, je weniger die positive Ladung am C-Atom lokalisiert ist.

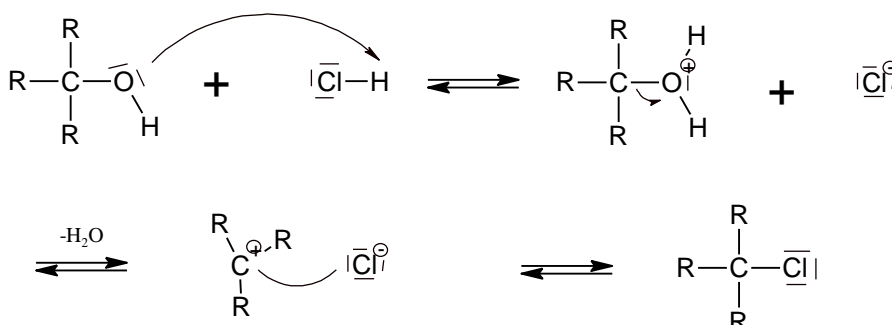
Substituenten mit +I-Effekt verstärken die positive Ladung und destabilisieren so das Carbokation. Der S_N2-Mechanismus wird begünstigt.

Substituenten mit -I-Effekt stabilisieren das Carbokation und erhöhen so die Wahrscheinlichkeit für einen Verlauf nach S_N1.

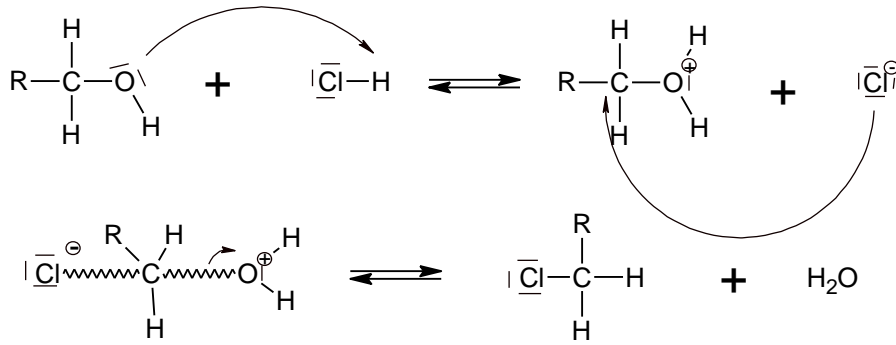
Lösungsmittel: Polar-protische Lösungsmittel begünstigen den Verlauf nach S_N1, da sie Ionen besonders gut stabilisieren.

Beispiele für Mechanismen:

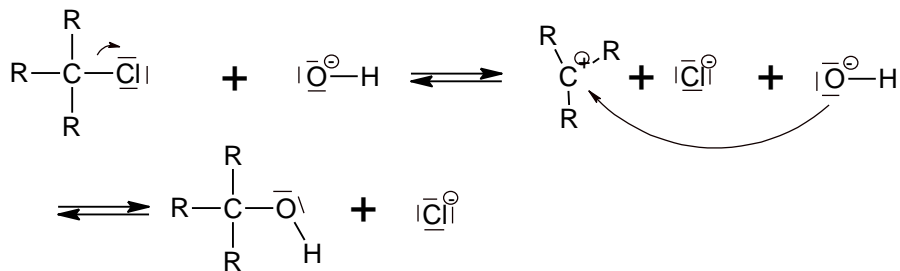
tertiärer Alkohol mit Salzsäure nach S_N1



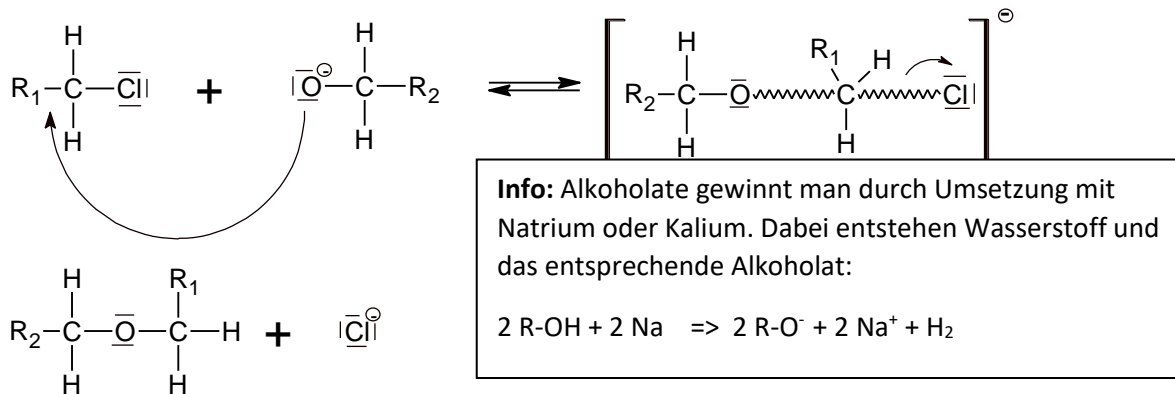
primärer Alkohol mit Halogenwasserstoffsäure nach S_N2



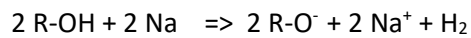
tertiäres Halogenalkan mit Lauge nach S_N1



primäres Halogenalkan mit primärem Alkoholation nach S_N2



Info: Alkoholate gewinnt man durch Umsetzung mit Natrium oder Kalium. Dabei entstehen Wasserstoff und das entsprechende Alkoholat:



Merkhilfe S_N1
(monomolekular)
(große Reste (tertiär), +)

0. (Protonierung bei Alkoholen)
1. Abspaltung (=> Carbokation)
2. Addition

Merkhilfe S_N2
(bimolekular)
(kleine Reste (primär, -))

0. (Protonierung bei Alkoholen)
1. Abspaltung + Addition