

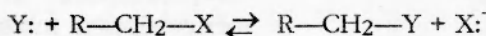
Beszélgetés a szerves kémia elméleti alapjairól I.

SN₁ vagy SN₂ mechanizmusú reakció?

1. Kérdés

A legkülönbözőbb funkcionális csoportokat tartalmazó alifás szerves vegyületek egyik nagyon gyakori reakciótípusa a nukleofil szubsztitúció (SN). Bizonyoságul szolgál erre a halogénszármazékok és alkoholok számos ilyen típusú átalakulása, amelyek a középiskolai kémiaoktatás programjában is szerepelnek (pl. a halogénszármazékok hidrolízise, az aminok, nitrilek, szulfonsavak előállítása halogénszármazékokból, éterek és észterek előállítása alkoholokból, számos, hidrolízisen alapuló átalakulás, stb.).

A nukleofil szubsztitúciós reakciótípus általános egyenlete:



ahol Y: = Cl⁻, Br⁻, I⁻, HO⁻, R-O⁻, NC⁻, H₃N:, HSO₃⁻, stb.

X: = Cl, Br, I, HO, R-O, stb.

Tehát a nukleofil szubsztitúciós reakciók közös vonása az, hogy a szubsztrátumban levő (R-CH₂-X) elektronegatív (X) ligandum — amelynek hatására a —CH₂-X kötés már a molekula alapállapotában polarizált — az (Y:) nukleofil reagenssel, vagy annak töredékével helyettesítődik.

A nukleofil szubsztitúciós reakciók mechanizmusa kétféle lehet. Az egyik esetben a reakció sebesség egyenlete: $v = k[R-CH_2-X]$ alakú, amiből az következik, hogy a szubsztitúció sebessége csak a szubsztrátum koncentrációjától függ, a reagensétől [Y:] független.

Az ilyen típusú szubsztitúció aktiválási szabadentalpiája viszonylag nagy, ezért a reakció sebessége rendszerint kicsi. Polárosabb oldószerekben végezve a szubsztitúciót, az átalakulás sebessége fokozódik. A reakció aktiválási entrópiája e mechanizmus során általában jelentéktelen.

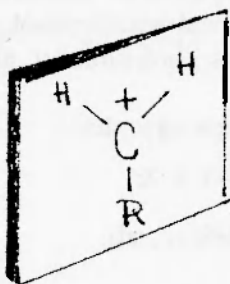
A szubsztrátum szerepét betöltő reakciópartner központi szénatomja közelében jelenlevő elektrontaszító (+I vagy +K) elektroneffektussal rendelkező szubsztituensek hatására a szubsztitúció sebessége megnő.

A felsorolt kísérleti megfigyelések és a reakció lefolyására vonatkozó információk alapján következtessünk a nukleofil szubsztitúció mechanizmusára.

1. felelet

Abból a tényből, hogy a reakció sebessége független a nukleofil reagens (Y:) koncentrációjától, arra következtethetünk, hogy a reakció két, egymástól elkülönülő szakaszban megy végbe. A reakció sebességét meghatározó, tehát lassú első reakciószakaszban a szubsztrátum C—X

kötésének teljes heterolízise végbemegy, amelynek eredményeképpen egy karbéniumionos szerkezetű (R^+ ; az R^+ típusú iont nevezik még karbóniumionnak is), energiadús, instabil átmeneti állapot vagy aktivált komplex jön létre, amelyben a szubsztrátum félig reagált állapotban van. Vagyis a kicserélendő (X) ligandum már kiszakadt a szubsztrátumból, de az ezt helyettesítő új ligandum (Y:) még nem kapcsolódott hozzá a szubsztrátum központi szénatomjához. A karbéniumionos szerkezetű központi szénatom ebben a stádiumban sp^2 hibridállapotú, tehát a három kötőorbitálja, egymáshoz viszonyítva 120° -os vegeértékszög alatt, egy síkban helyezkedik el (1. ábra). Az aktivált komplex karbéniumionos szerkezetét többek között az a tény is igazolja, hogy polárosabb oldószer-ek jelenlétében a szubsztitúció sebessége fokozódik. Ez a karbéniumion fokozottabb szolvatálódásának tulajdonítható, amelynek eredményeképpen felszabaduló szolvatációs energia részben kompenzálja az aktivált komplex képződésének szabadentalpia igényét, s ugyanakkor a pozitív töltésének leárnyékolása révén stabilizálja a karbokationos szerkezetet.



1. ábra.

sp^2 -hibridállapotú karbéniumion

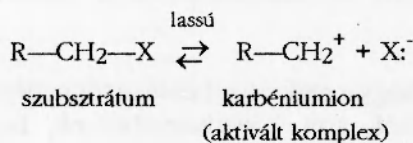
A szubsztitúciós reakció jelentéktelen aktivitási entrópiája arra utal, hogy az aktivált komplex megvalósulásának térigénye nem számottevő. Az átmeneti állapotban a központi szénatom szerkezete inkább fellazul, mintsem zsúfolódik.

A szubsztitúciós reakció második szakaszában, a képződött karbéniumion egy gyors, a globális reakció sebességét egyáltalán nem befolyásoló reakciószakaszban kapcsolódik össze az (Y:) nukleofil reagenssel, a végtermék képződése közben.

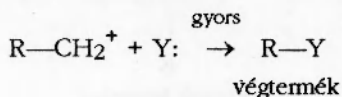
Abból kifolyólag, hogy a felvázolt nukleofil szubsztitúció aktivált komplexének kialakításában csak a szubsztrátum molekulája vesz részt. Az ilyen típusú szubsztitúciós reakciót monomolekuláris nukleofil szubsztitúciónak nevezzük. A reakció szimbóluma: SN_1 .

Az SN_1 típusú reakció két szakasza a következő:

Első szakasz:



Második szakasz:



2. Kérdés

Nem tisztáztuk még a szubsztrátumban, a reakciócentrum közelében jelenlevő pozitív indukciós vagy konjugációs effektussal rendelkező szubsztituensek szerepét az $\text{S}_{\text{N}}1$ mechanizmusú reakciók végbemene-
telének meggyorsításában. Hogyan magyarázzuk ennek a hatásnak a
szerepét a reakció lefolyásában?

2. Felelet

A szerves vegyületek átalakulásának sebességét kinetikai tényezők
határozzák meg. Egy szerves kémiai reakció sebessége többek között
annál nagyobb, minél kisebb energiatartalmú aktivált komplex képződik
a reakció átmeneti állapotában. Tehát, az $\text{S}_{\text{N}}1$ mechanizmusú reakció
sebességét minden olyan molekulaszervezeti (pl. elektroneltoló szubsztit-
uensék jelenléte vagy hiánya a szubsztrátumban) vagy külső reak-
ciófeltételi (pl. polárosabb vagy kevésbé poláros oldószer) tényező
gyorsítja, amely a karbéniumionos szerkezetű aktivált komplex pozitív
töltését valamiképpen leámyékolja. Ennek eredményeképpen növekedik
a komplex stabilitása, tehát kisebb lesz az átalakulás aktiválási szabadental-
pia igénye.

3. Kérdés

A nukleofil szubsztitúciós reakciók egy másik csoportjára az jellemző,
hogy a reakció sebességét mind a szubsztrátum, mind a reagens koncen-
trációja befolyásolja. Ezekben az esetekben a szubsztitúció aktiválási
szabadentalpiája általában kisebb mint az $\text{S}_{\text{N}}1$ típusú szubsztitúciók
esetében, de a reakció aktivációs entrópiája rendszerint negatív érték.
Hogyan jellemezzhetjük az ilyen típusú nukleofil szubsztitúciós reakciók
mechanizmusát?

3. Felelet

A szubsztitúciós reakció sebességi egyenletében mindkét reakciópart-
ner koncentrációja szerepel: $v = k[\text{R}-\text{CH}_2-\text{X}][\text{Y}]$. Tehát a reakció
bimolekuláris, másodrendű reakció. Ez azt jelenti, hogy a reakció átmeneti
állapotában képződő aktivált komplex kialakításában mind a szub-
sztrátum, mind a reagens molekulája részt vesz. Vagyis, a lecserélendő
ligandum kötésének felszakadása és a belépő szubsztituens kapcsola-
tának kialakulása egyidőben, szimultán folyamatként megy végbe,
miközben az (Y:) reagens, a kilépő (X) ligandummal ellentétes térfélről
közelíti meg a szubsztrátum központi szénatomját:

4. Felelet

Az S_N1 típusú reakció energiadiagramján jelentkező energiaminimum azt jelenti, hogy az adott reakció folyamán egy viszonylag stabil átmeneti termék keletkezik, ami nem más, mint az oldószer hatására stabilizálódó karbéniumionos szerkezetű aktivált komplex. Ugyanakkor az S_N reakció energiadiagramján levő maximum pontnak megfelelő átmeneti állapot nem rendelkezik egy olyan önálló szerkezettel, amely nagyobb stabilitása révén kitűnne az átmeneti állapotok számtalan lehetősége közül.

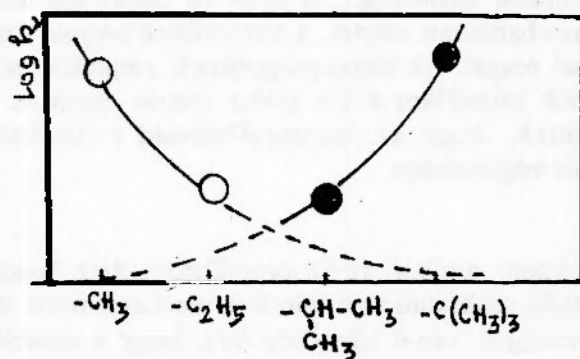
5. Kérdés

Ismeretes, hogy a szubsztrátum alkil gyökének szerkezete lényegesen befolyásolja a nukleofil szubsztitúciós reakció mechanizmusát és sebességét. Ezzel kapcsolatban elsősorban annak a kérdésnek a tisztázása merül fel, hogy a szubsztrátum központi szénatomjának rendűsége miképpen befolyásolja a szubsztitúció egyik vagy másik mechanizmus szerinti lefolyását?

A különböző szerkezetű alkil-bromidok lúgos hidrolízisének sebességét vizsgálva mind az S_N1 mind az S_N2 mechanizmus szerint, az alábbi reakcióegyenlet alapján:



majd a szubsztrátum alkil gyökeinek függvényében ábrázolva a hidrolízis sebességi állandójának logaritmusát, a 3 ábrán feltüntetett kapcsolat figyelhető meg:



3 ábra

Egyes alkil-bromidok szerkezete és hidrolízisük sebességi állandója közötti összefüggés

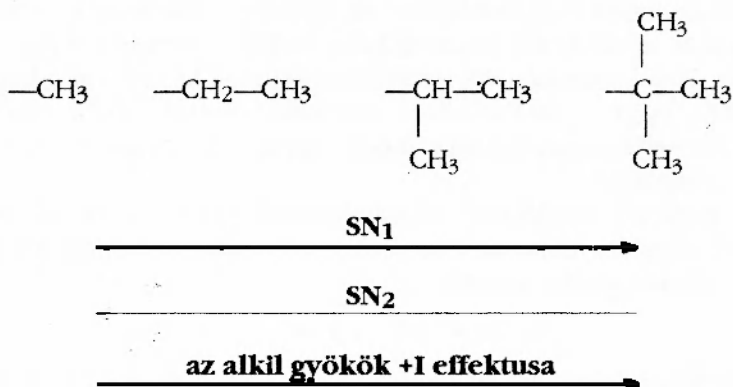
- S_N2 reakció
- S_N1 reakció

A 3. ábra alapján milyen összefüggést állapíthatunk meg a nukleofil szubsztitúciós reakciók mechanizmusa és a szubsztátum alkil gyökének szerkezete között?

5. Felelet

Szembevetendő, hogy a reakciócentrum központi szénatomjának rendűsége lényegesen befolyásolja egyrészt a szubsztitúció mechanizmusát, másrészt egy adott mechanizmuson belül, a szubsztitúciós reakció sebességét.

A reakciócentrum minőségétől függően az SN_1 illetve SN_2 mechanizmusok valószínűsége az alábbi módon változik:



A 2. ábra alapján megfigyelhető, hogy az alkil gyökök szerkezetéből kiindulva nem lehet egyértelműen elhatárolni egymástól az SN_1 illetve SN_2 mechanizmusok lehetőségét. A zéró- és elsőrendű alkilbromidok főleg az SN_2 mechanizmus szerint, a terc-izobutil-bromid kizárólag SN_1 mechanizmussal reagál. Az izopropil-gyöknek megfelelő sebességi állandó értékeinek közelében a két görbe metszi egymást. Ebből arra következtethetünk, hogy az izopropil-bromid hidrolízise mindkét mechanizmussal végbemehet.

6. Kérdés

Olyan esetekben, amikor az izopropil-bromidhoz hasonlóan, egy vegyület nukleofil szubsztitúciója mindkét mechanizmusú átalakulással egyformán lehetséges, van-e lehetőség arra, hogy a reakció lefolyását egyik vagy másik mechanizmus adoptálása irányába tereljük?

6. Felelet

Már az SN_1 és SN_2 átalakulásokra jellemző mechanizmusok leírásánál láttuk, hogy adott reakciókörülmények serkentően, mások gátlólag hatnak a különböző típusú szubsztitúcióra. Fontos szerepe lehet például e tekintetben az oldószer jellegének, amelyben a reakciók lejátszódnak. Polárosabb oldószer használata az SN_1 mechanizmusnak kedvez, viszont

gátolja az SN_2 mechanizmussal végbemenő szubsztitúciót. Tehát polárob-
sabb oldószert használata az SN_1 mechanizmusú szubsztitúciót segíti.

7. Kérdés

Mivel magyarázható az, hogy a magasabbrendű központi szénatomon
történő szubsztitúcióra az SN_1 mechanizmusú átalakulás a jellemző?

7. Felelet

A szubsztrátum központi szénatomjának rendűsége elsősorban elek-
tronikus hatás révén befolyásolja a nukleofil szubsztitúció
mechanizmusát. A +I elektroneffektussal rendelkező metilcsoportok
számának növekedésével, ezek elektrontoló hatása következtében, az
átmenetileg képződő aktivált komplex pozitív töltése többé-kevésbé
leárnyékolódik. Ebből kifolyólag az aktivált komplex stabilizálódik, ener-
giatartalma csökken, a szubsztitúció aktiválási entalpiaigénye kisebb lesz.

8. Kérdés

Az előbbi kérdést és a rá adott választ csak akkor láthatjuk teljes
összefüggésében, ha arra is rávilágítunk, hogy a magasabbrendű szénato-
mon történő szubsztitúció alkalmával miért szorul háttérbe az SN_2
mechanizmus lehetősége?

8. Felelet

Az SN_2 mechnizmusú átalakulásra jellemző aktivált komplex
szerkezetéből következik, hogy a belépő szubsztituens már a kilépő
ligandum kötésének teljes felszakadása előtt kapcsolatot létesít a központi
szénatommal. A központi szénatom pozitív polarizáltsága ilyen esetekben
eléggé kicsi. Ugyanakkor a magasabbrendű központi szénatom pozitív
polarizáltságát a jelenlevő +I elektroneffektusú alkilgyökök még inkább
leárnyékolják, s ráadásul ezzel egyidőben térbelileg is gátolják a belépő
szubsztituens közeledését a központi szénatomhoz. Tehát, ebben az
esetben az úgynevezett "szterikus gátlás" az a tényező, amely a magasab-
brendű központi szénatomon végbemenő szubsztitúció SN_2 típusú
mechanizmusát gátolja.

Mindebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a különböző
szerkezetű vegyületek nukleofil szubsztitúciós reakcióinak sebességét
vagy csak az SN_1 , vagy csak az SN_2 típusú reakciók szempontjából lehet
összehasonlítani. Ugyanis egy adott vegyület nukleofil szubsztitúciója
nagy sebességgel mehet végbe SN_1 mechanizmussal, de nem, vagy csak
nagyon lassan reagál SN_2 mechanizmus szerint, vagy fordítva.

dr. Szurkos Árpád

Marosvásárhely