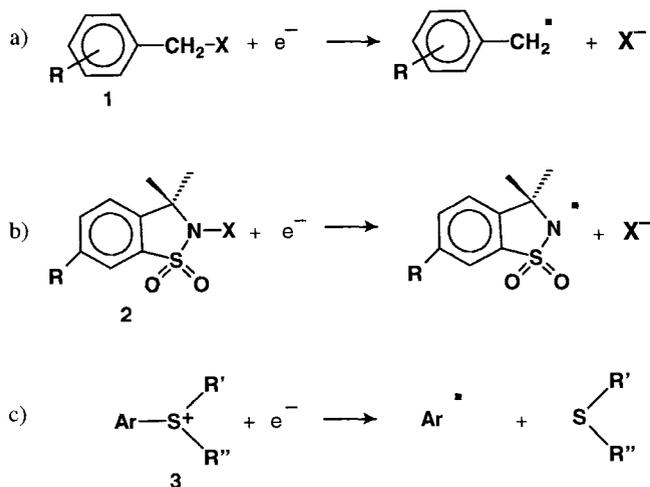
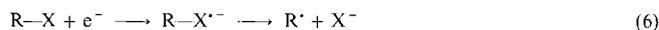


$dE_p/d \log v$ (zur Definition der Peakgrößen vgl. Abb. 1). An mehreren Spaltungsreaktionen [beispielsweise Schema 1 a–c] wurden die theoretischen Voraussagen experimentell geprüft und bestätigt.



Schema 1. Reduktive Spaltung von Benzylhalogeniden 1, *N*-Halogensulfamiden 2 und Sulfoniumkationen 3.

Dabei wurden auch die Faktoren bestimmt, die den Übergang von der schrittweisen Reaktion (6) zum konzertierten Ablauf (7) beeinflussen (Abb. 2).



Für die Reduktion der Benzylhalogenide 1, der *N*-Halogensulfamide 2 und der Sulfoniumkationen 3 sind die Energie des π^* -LUMOs, das das Elektron bei der Bildung des Radikal-anions aufnimmt, und die Dissoziationsenergie der R-X-Bindung entscheidend (Abb. 2b und 2c). So werden nitrosubstituierte Benzylhalogenide 1 ($R = NO_2$; $X = Cl, Br$) mit niedrigliegendem π^* -LUMO nach Reaktion (6) umgesetzt, da die Reduktion zum Radikal-anion sehr leicht abläuft (wenig negatives Formalpotential $E_{RX/RX^{\bullet-}}^0$). Cyano- oder unsubstituierte Benzylhalogenide ($R = CN, H$; $X = Cl, Br$) mit energetisch höher liegendem π^* -LUMO werden dagegen konzertiert gespalten [Reaktion (7)]^[10]. Bei ähnlicher Lage des LUMOs wie in den Benzylhalogeniden werden die Sulfamide 2 ($R = NO_2, X = Br, Cl$) konzertiert nach Reaktion (7) umgesetzt^[11], da die N-X-Bindung schwächer ist als die C-X-Bindung. Das Fluorid ($R = NO_2, X = F$) mit hoher N-F-Bindungsdissoziationsenergie reagiert dagegen nach Reaktion (6). Analog verläuft die reduktive Spaltung von Alkyl- (schwächere C-X-Bindung: konzertiert) und Arylhalogeniden (stärkere C-X-Bindung: schrittweise)^[7]. Bei der Reduktion von Dialkyl(aryl)sulfoniumkationen 3^[11] wurde an zwei Beispielen ($R' = CH_3, R'' = CH_2C_6H_5$ und $Ar = Phenyl, Naphthyl$) deutlich, daß der Mechanismus von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit bei der Cyclovoltammetrie abhängt: Bei niedrigem v sind die Daten mit einem konzertierten, bei hohem v dagegen mit einem schrittweisen Ablauf in Einklang. Mit fallendem v (langsamer werdender Zeitskala) verschieben sich die Peaks im Voltammogramm zu weniger negativen Elektrodenpotentialen E . Dies ist in Einklang mit der Tat-

sache, daß die Kinetik des Elektronenübergangs kontrollierend wirkt. Verläuft die Reaktion bei positiverem E , verringert sich die Energie von $RX + e^-$ und damit die thermodynamische Triebkraft^[8] der Reaktion. Dies führt zu konzertiertem Ablauf (Abb. 2d).

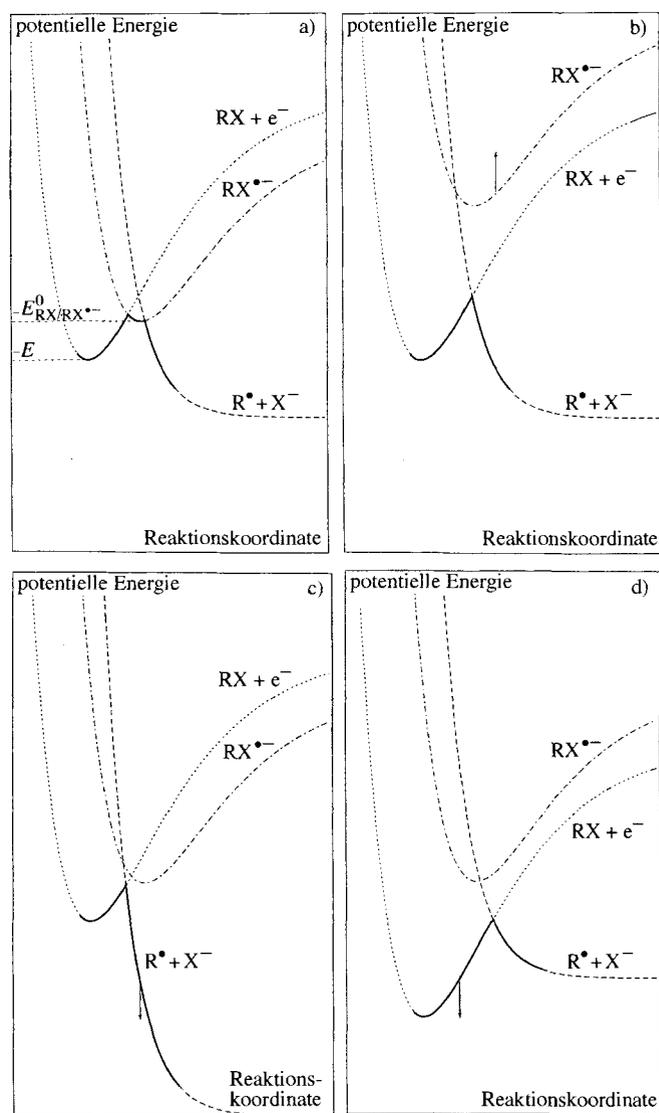


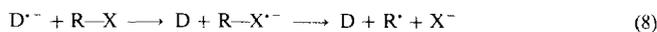
Abb. 2. Einflüsse auf den Ablauf eines ETs mit gekoppeltem Bindungsbruch; die potentielle Energie des Substrats $R-X$ (---), seines Reduktionsprodukts $R-X^{\bullet-}$ (---) und der Spaltungsprodukte $R^{\bullet} + X^-$ (---) sind jeweils als Funktion der Reaktionskoordinate (vereinfacht: Abstand $R-X$) dargestellt, der günstigste Weg für die Reaktion (Energieprofil) folgt der verstärkten Linie. Die Pfeile deuten Veränderungen der jeweiligen Potentialkurve gegenüber der Ausgangssituation a) (schrittweiser Mechanismus, zwei Übergangszustände, Outer-sphere-ET) an: b) Erhöhung der LUMO-Energie von $R-X^{\bullet-}$, negatives $E_{RX/RX^{\bullet-}}^0$; c) Verringerung der Dissoziationsenergie, schwächere $R-X$ -Bindung; d) Verringerung der Triebkraft, positiveres Elektrodenpotential E . Alle drei Variationen führen zu bevorzugt konzertiertem Verlauf (ein Übergangszustand, dissoziativer Outer-sphere-ET).

Erhöhte Triebkraft liegt dagegen bei pulsradiolytischem ET vor. Die Reduktion von 3-Brommethylbenzonitril in Wasser verläuft unter diesen Bedingungen schrittweise, die elektrochemische Reduktion in CH_3CN konzertiert^[11].

Da auch Solvenseffekte eine Rolle spielen könnten, wurde der Einfluß unterschiedlicher Lösungsmittel auf die reduktive Spal-

tung von CF_3Cl in ab-initio-Rechnungen überprüft^[13]. Polare Solventien begünstigen demnach den konzertierten Ablauf, das für „Gasphasenrechnungen“ beobachtete Minimum in der Energiehyperfläche für $\text{CF}_3\text{Cl}^{\cdot-}$ verschwindet.

Lassen sich die elektrochemischen Resultate auf homogene Reaktionen übertragen? Die elektronenspendende Kathode wird dabei durch einen Eielektronendonator $\text{D}^{\cdot-}$ ersetzt.



Während des ETs nach Reaktion (8) (schrittweise, outer sphere) oder (9) (konzertiert, outer sphere, dissoziativ) geht $\text{D}^{\cdot-}$ keine Bindung ein; Donormoleküle können beispielsweise Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe oder Heteroarene sein. Diese sind in Solventien wie DMF persistent, ihre Reaktionsmöglichkeiten mit Acceptoren gut untersucht^[14].

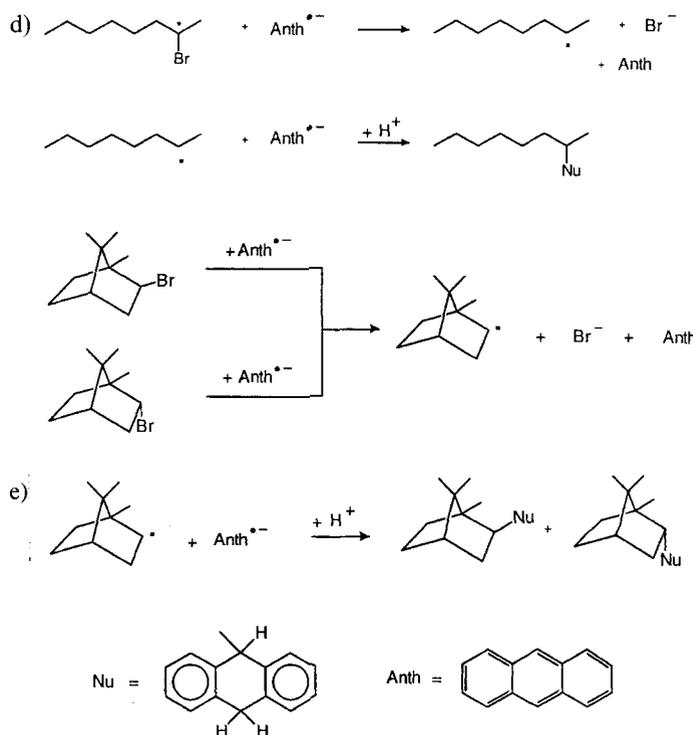
Experimentell läßt sich der Mechanismus cyclovoltammetrisch^[15], aber auch durch Messungen an rotierenden Scheiben- oder Ultramikroelektroden verfolgen^[16]. An der Elektrode wird das Radikalanion $\text{D}^{\cdot-}$ erzeugt, das mit R-X nach Gleichung (8) oder (9) reagiert^[17], wobei der neutrale Donor zurückgebildet wird. Das Redoxpaar $\text{D}/\text{D}^{\cdot-}$ dient also als Mediator in einer indirekten Elektrolyse^[18].

Lund et al. haben Substrate wie Alkyl- und Arylhalogenide, aktivierte Olefine, CO_2 und Anhydride getestet^[14]: Durch geeignete Wahl der Donormoleküle kann über deren Redoxpotential die Triebkraft der Reaktion und damit die Reaktionsgeschwindigkeit gesteuert werden. Schrittweiser [Reaktion (8)] oder konzertierter [Reaktion (9)] Ablauf wird wie beim direkten ET an einer Elektrode festgestellt^[7].

Der Übergang zur $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion wird erreicht, wenn $\text{D}^{\cdot-}$ und R wechselwirken. Dann entspricht $\text{D}^{\cdot-}$ einem Nucleophil und ist im Übergangszustand an RX gebunden: Der Outer-sphere-wird zum Inner-sphere-ET, Bindungsbildung und -bruch verlaufen konzertiert. Die Varianten dissoziativer Outer-sphere-ET und $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion sollten sich in ihrem stereochemischen Verlauf, ihrer Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger und in ihrer Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger unterscheiden.

Eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion (2) an einem Kohlenstoffatom verläuft unter Inversion der Konfiguration (Waldensche Umkehr)^[11]: Das Nucleophil greift als Elektronenpaardonor das Reaktionszentrum aus räumlichen und elektronischen Gründen von der der Abgangsgruppe abgewandten Seite her an. Die damit verknüpften hohen Anforderungen an die relative Ausrichtung von Nu , R und X im Übergangszustand führen zu der hohen Aktivierungsentropie (z.B. $\Delta S^\ddagger = -67.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für die Reaktion zwischen *n*-Butylbromid und dem Anthracenradikalanion)^[19]. Da Nucleophil und Reaktionszentrum eine bindende Wechselwirkung eingehen, ist ΔH^\ddagger mit 37.4 kJ mol^{-1} für das genannte Beispiel^[19] relativ niedrig.

Demgegenüber sind eine Reihe bimolekularer nucleophiler Substitutionen bekannt, die zumindest partiell unter Racemisierung verlaufen (Schema 2)^[14, 20], was durch intermediäre Bildung eines Radikals R^{\cdot} bei dissoziativem ET erklärt werden kann (für weitere Beispiele vgl. Lit.^[15]). Hierbei muß das Nucleophil nicht notwendigerweise auf der C-X-Achse angreifen. Die Bindungsspaltung könnte auch bei seitlichem Angriff des dann als Eielektronendonor wirkenden Nucleophils ab-



Schema 2. Beispiele für bimolekulare nucleophile Substitutionen, die (partiell) unter Racemisierung verlaufen; d) 92% Racemisierung, e) Isomerenverhältnis etwa 1:1, unabhängig vom eingesetzten Bromid.

laufen, was sich in einem geringeren Betrag von ΔS^\ddagger (z.B. $-36 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für die Reaktion von Bornylbromid mit dem Anthracenradikalanion)^[14] äußert. Das intermediäre R^{\cdot} reagiert mit einem zweiten Molekül $\text{Nu}^{\cdot-}$ unter Bildung des Produktanions [Gl. (4)], das schließlich protoniert wird^[21]. Hat das Nucleophil selbst keinen Radikalcharakter, tritt auch direkte Produktbildung ein [Gl. (5)].

Der Einfluß auf ΔG^\ddagger wird vergleichend betrachtet^[14, 22]. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{ET} von ET-Reaktionen eines Substrats mit Donoren unterschiedlichen Redoxpotentials (und damit unterschiedlicher Triebkraft der Reaktion) werden k_{SUB} der Substitutionsreaktion am Substrat gegenübergestellt. Hat k_{SUB} einen Wert, wie er für eine ET-Reaktion gleicher Triebkraft erwartet wird, schließt man auf einen ET-Ablauf nach Gleichung (9). Für eine $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion mit stabilisierender Bindung im Übergangszustand liegt k_{SUB} dagegen beträchtlich höher. Dies wird für sterisch wenig anspruchsvolle Alkylhalogenide auch festgestellt, während im Falle des Isobornylbromids $k_{\text{ET}}/k_{\text{SUB}}$ etwa 1 ist.

Damit ergibt sich folgendes Bild: Ist das Reaktionszentrum für das Nucleophil von der Rückseite her gut zugänglich, ist der konzertierte $\text{S}_{\text{N}}2$ -Weg energetisch bevorzugt. Ein sterisch abgeschirmtes Reaktionszentrum kann aber dennoch über einen wenig richtungsspezifischen und daher durch ΔS^\ddagger begünstigten ET Produkte bilden.

Kontrovers diskutiert wird, ob ET- und $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion zwei verschiedene Übergangszustände aufweisen^[2, 5, 14]. Alternativ könnte ein Spektrum von Reaktionswegen mit variablem ET-Anteil existieren, dessen extreme Ausprägungen die beiden Mechanismen sind^[14]. Anders formuliert^[23, 24]: Gibt es einen aktivierten Komplex, der sich vom $\text{S}_{\text{N}}2$ -Übergangszustand

unterscheidet, aber zu einer nucleophilen Substitution führt, wobei die Reaktion durch dissoziativen Outer-sphere-ET eingeleitet wird?

Lund und Mitarbeiter argumentieren für ein Spektrum von Mechanismen^[14, 16, 25]. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit hängt linear von der Triebkraft der Reaktion ab, was einen Wechsel des Übergangszustands unwahrscheinlich macht. Auch andere Ergebnisse (D = Anthracen, R-X = Methylhalogenide^[26]; D = 1,4-Naphthalindicarbonitril, R-X = Benzylbromide^[27]) sprechen für eine Konkurrenz zwischen den Mechanismen, im letzteren Fall kontrolliert durch das Solvens (CH₃CN oder DMF).

Sastry und Shaik versuchten, die unterschiedlichen Übergangszustände für S_N2- und ET-Reaktionen auf der berechneten Energiehyperfläche der Reaktion von CH₂=O⁻ mit CH₃Cl zu lokalisieren, konnten aber nur Inner-sphere-Varianten mit Bindung des Donors feststellen^[24]. Auch für die Reaktion von CHY=O⁻ mit CH₃X (Y = H, CH₃, CN; X = Cl, Br, I) konnte nur ein Übergangszustand festgestellt werden, von dem aus in Abhängigkeit von X und Y entweder Inner-sphere-ET oder Substitution abläuft^[28] (Spektrum von Mechanismen).

In einer aktuellen Arbeit belegen Savéant und Mitarbeiter^[29] durch ab-initio-Rechnungen für die Umsetzungen von CH₂=CH₂⁻ mit CH₃F, daß zwei (S_N2, ET), für die Reaktionen von CH₂O⁻ mit CH₃F oder CH₃Cl dagegen, daß drei Übergangszustände (S_N2 über O- oder C-Atom des Formaldehyd-Radikalanions, ET) vorliegen, deren energetische und entropische Verhältnisse in erstaunlich guter Weise mit den obigen Überlegungen in Einklang sind.

Rechnungen an komplexeren Systemen könnten weitere Beiträge zum Verständnis der S_N2-Reaktion liefern, aber letztlich muß anhand verfeinerter Experimente entschieden werden. Ebersson sagte bereits 1987 voraus, daß die Alternativen zu den klassischen S_N-Mechanismen „in all likelihood ... will create vigorous discussion in parts of the scientific community, and agreement about their mechanism will be slow to come to“^[30]. Nahezu zehn Jahre später ist die Frage noch nicht endgültig geklärt. Derzeit muß aber der dissoziative Outer-sphere-ET für S_N2-Substitutionen trotz Kritik^[2, 24] als Ergänzung zum klassischen Reaktionsweg angesehen werden, so wie der S_{RN}1-Mechanismus für monomolekulare Umsetzungen diskutiert wird. Auch die Standardreaktionsmechanismen der Lehrbuchliteratur sind also nicht vor Ergänzungen gefeit.

Stichworte: Cyclovoltammetrie · Elektronentransfer · Nucleophile Substitutionen · Reaktionsmechanismen

- [1] F. A. Carey, R. J. Sundberg (Hrsg.: H. J. Schäfer, D. Hoppe, G. Erker), *Organische Chemie*, VCH, Weinheim, 1995.
 [2] L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987.

[3] In einem Outer-sphere-ET werden Bindungen entweder in der Zeitskala des Experiments nicht oder aber in einem vom ET getrennten Elementarschritt geknüpft oder gebrochen [5, 22]. Beim Inner-sphere-ET werden in einem Elementarschritt die Bindungsverhältnisse konzertiert geändert.

- [4] E. C. Ashby, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 414–421.
 [5] J.-M. Savéant, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, *26*, 1–130.
 [6] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161–1172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111–1121.
 [7] J.-M. Savéant, *Adv. Electron Transfer Chem.* **1994**, *4*, 53–116.
 [8] Ausgehend von der Annahme eines harmonischen Oszillators für Edukte und Produkte (potentielle Energie als Funktion der Bindungslänge ist eine Parabel) setzt sich bei Marcus die freie Standardaktivierungsenthalpie ΔG_0^\ddagger einer ET-Reaktion aus einer inneren (λ_i) und einer äußeren (λ_o) Reorganisationsenergie zusammen [Gl. (10)] [6]. Diese Energien resultieren aus Bindungswinkel- und -längenänderungen oder der Umorientierung von Solvensmolekülen.

$$\Delta G_0^\ddagger = \frac{\lambda_i + \lambda_o}{4} \quad (10)$$

Savéant [7] ersetzt für den ET mit konzertiertem Bindungsbruch die Parabel des harmonischen Oszillators durch eine Morse-Kurve und erhält Gleichung [11],

$$\Delta G_0^\ddagger = \frac{D + \lambda_i + \lambda_o}{4} \quad (11)$$

wobei D die Dissoziationsenergie der gelösten Bindung ist. In beiden Fällen hängt die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger nach Gleichung (12) quadratisch von der Triebkraft der Reaktion, $-\Delta G^0$, ab [31]:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger \left(1 \pm \frac{\Delta G^0}{4\Delta G_0^\ddagger} \right)^2 \quad (12)$$

(+ für Hin-, – für die Rückreaktion; Arbeitsterme zur Bildung von Precursor- und Successor-Komplexen vernachlässigt [31]). Der Standardwert ΔG_0^\ddagger wird für $\Delta G^0 = 0$ erhalten.

- [9] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10595–10602.
 [10] C. P. Andrieux, E. Differding, M. Robert, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6592–6599.
 [11] C. P. Andrieux, M. Robert, F. D. Saeva, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7864–7871.
 [12] C. P. Andrieux, A. Le Gorande, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6892–6904.
 [13] J. Bertran, I. Gallardo, M. Moreno, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9576–9583.
 [14] H. Lund, K. Daasbjerg, T. Lund, S. U. Pedersen, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 313–319.
 [15] C. P. Andrieux, J. M. Savéant, in *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions, Vol. 6, 4/E, Part 2* (Hrsg.: C. F. Bernasconi), Wiley, **1986**, S. 305–390.
 [16] K. Daasbjerg, S. U. Pedersen, H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 424–430.
 [17] Liegt das Gleichgewicht $D'^- + RX \rightleftharpoons D + RX'^-$ (kontrolliert durch die beiden Potentiale $E_{D',D}^0$ - und $E_{RX,RX'}^0$ -) nicht auf der Seite der Produkte, führt die irreversible Spaltung in R' und X⁻ dennoch zum Ablauf der Reaktion.
 [18] E. Steckhan, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 681–699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 683–701.
 [19] C. P. Andrieux, G. Delgado, J.-M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *348*, 141–154.
 [20] É. Hebert, J.-P. Mazaleyrat, Z. Welvart, L. Nadjó, J.-M. Savéant, *Nouv. J. Chim.* **1985**, *9*, 75–81.
 [21] Die Radikale R' können in einer Konkurrenzreaktion weiter zu Anionen reduziert werden [14].
 [22] D. Lexa, J.-M. Savéant, K.-B. Su, D.-L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7617–7625.
 [23] S. 191 in Lit. [2].
 [24] G. N. Sastry, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3290–3291.
 [25] K. Daasbjerg, H. Lund, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 299–302.
 [26] K. Daasbjerg, T. B. Christensen, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 128–132.
 [27] Y. Huang, D. D. M. Wayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2157–2158.
 [28] G. N. Sastry, D. Danovich, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1208–1211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1098–1100.
 [29] J. Bertran, I. Gallardo, M. Moreno, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5737–5744.
 [30] S. 202 in Lit. [2].
 [31] J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6788–6795.