

Charakter aktywacyjno-dezaktywacyjny podstawników.

W reakcjach elektrofilowej substytucji aromatycznej etapem decydującym o szybkości całego procesu jest utworzenie jonu areniowego (czyli karbokationu pochodzącego od benzenu). Różnice w szybkości reakcji dla różnych pochodnych benzenu można przewidzieć, analizując, jak podstawnik wpływa na energię stanu przejściowego tej transformacji.

- Jeśli podstawnik stabilizuje stan przejściowy, obniża tym samym energię aktywacji i zwiększa szybkość reakcji.
- Jeśli podstawnik destabilizuje stan przejściowy, energia aktywacji rośnie, a reakcja przebiega wolniej.

Używając ogólnego symbolu G dla podstawników, można stwierdzić:

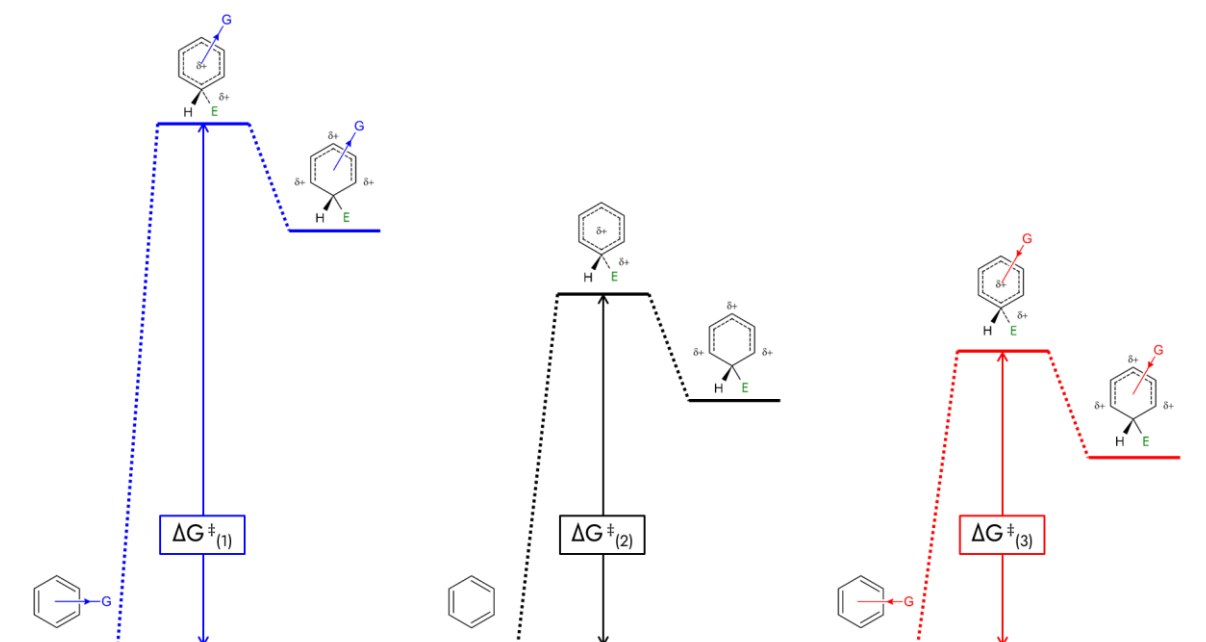
- G przyspiesza reakcję (jest aktywujący), gdy przekazuje elektrony do jonu areniowego.
- G spowalnia reakcję (jest dezaktywujący), gdy odbiera elektrony z jonu areniowego.

Zatem:

- Grupy elektronodonorowe (np. $-OH$, $-OCH_3$, itd.) stabilizują stan przejściowy i przyspieszają reakcję.
- Grupy elektronoakceptorowe (np. $-NO_2$, $-CN$, itd.) destabilizują stan przejściowy i reakcję spowalniają.

Na rysunku pokazano jak podstawniki elektronoakceptorowe i elektronodonorowe wpływają na względną energię aktywacji w stosunku do benzenu w reakcji aromatycznej substytucji elektrofilowej.

Wpływ podstawników na przebieg reakcji S_E



Rysunek 1. Porównanie profili zmian entalpii swobodnej dla tworzenia jonu areniowego w pierścieniach z podstawnikiem elektronoakceptorowym, elektronodonorowym i bez podstawnika.

Porównując profile zmian entalpii swobodnej dla tworzenia jonu areniowego w reakcjach elektrofilowej substytucji aromatycznej, zauważamy wpływ rodzaju podstawnika na energię aktywacji. Dla przypadku 1 (krzywa niebieska), podstawnik G działa jako elektronoakceptor, co podnosi energię aktywacji i spowalnia reakcję - jest to najwolniejsza reakcja. Przypadek 2 (krzywa czarna), bez podstawnika, stanowi punkt odniesienia. W przypadku 3 (krzywa czerwona), obecność podstawnika elektronodonorowego obniża energię aktywacji poprzez stabilizację stanu przejściowego, dzięki czemu reakcja zachodzi najszybciej.

Podsumowanie:

Szybkość substytucji elektrofilowej aromatycznej zależy od wpływu podstawników na tworzenie jonu areniowego – im bardziej stabilny jest stan przejściowy tej formy, tym szybsza reakcja. Grupy donorowe elektronów przyspieszają reakcję (aktywujące), a grupy akceptorowe ją hamują (dezaktywujące).

Wpływ podstawników na przebieg reakcji S_E

Podstawnik elektronodonorowy przyspiesza reakcję elektrofilowej substytucji aromatycznej, obniżając energię aktywacji, natomiast podstawnik elektronoakceptorowy ją spowalnia, podnosząc barierę energetyczną.