

Charakter kierunkowy podstawników.

Wpływ podstawników na kierunek substytucji elektrofilowej aromatycznej (S_E) - ujęcie mechanistyczne

Regioseletywność reakcji substytucji elektrofilowej aromatycznej najlepiej rozpatrywać poprzez analizę mechanizmu reakcji. Jak już wcześniej wspomniano, szybkość tej reakcji zależy od energii stanu przejściowego - jest to moment, w którym elektrofil zbliża się do określonego atomu węgla w pierścieniu aromatycznym na tyle, by mogło utworzyć się wiązanie chemiczne. Choć bezpośrednie oszacowanie energii tego stanu jest trudne, można pośrednio ocenić selektywność reakcji, analizując względne energie kompleksów σ powstających w pozycjach orto, meta i para.

Tworzenie kompleksu σ ma charakter endotermiczny, dlatego, zgodnie z postulatem Hammonda energia stanu przejściowego jest w przybliżeniu proporcjonalna do energii odpowiedniego kompleksu σ . **Kompleks ten jest karbokationem, a jego stabilność zależy od możliwości delokalizacji ładunku dodatniego.** W kolejnych przykładach przedstawiono, jak różne podstawniki wpływają na stabilizację tych kompleksów w zależności od pozycji podstawienia. Uwzględniono jedynie etapy tworzenia kompleksów σ - pominięto powstawanie kompleksów π oraz etapy deprotonacji, by skupić się na kluczowym momencie decydującym o kierunku reakcji.

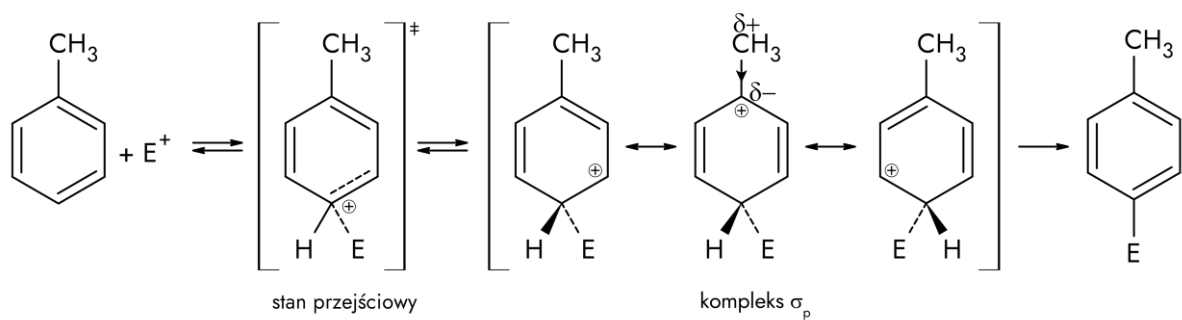
1. Wpływ dodatniego efektu indukcyjnego (+I) – np. grupy alkilowej (CH_3)

Grupa alkilowa ($-CH_3$) z efektem (+I):

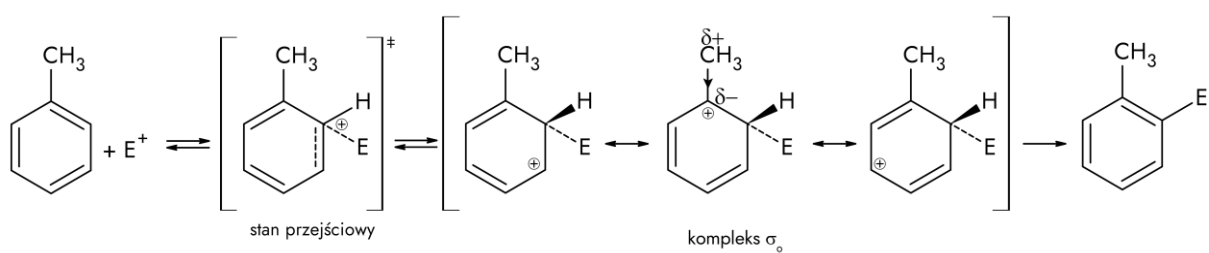
Rysunki toluen

Na przykładzie toluenu można zauważyć, że podstawnik alkilowy zwiększa gęstość elektronową w pierścieniu dzięki efektowi +I (elektroujemność atomu węgla o hybrydyzacji sp^2 jest większa od elektroujemności atomu węgla o hybrydyzacji sp^3). **W przypadku podstawienia w pozycje orto lub para, ładunek dodatni w kompleksie σ może zostać częściowo ustabilizowany przez efekt indukcyjny grupy CH_3 , co nie ma miejsca w pozycji meta.** Prowadzi to do obniżenia energii kompleksów σ_o i σ_p względem σ_m , a więc także obniżenia energii aktywacji:

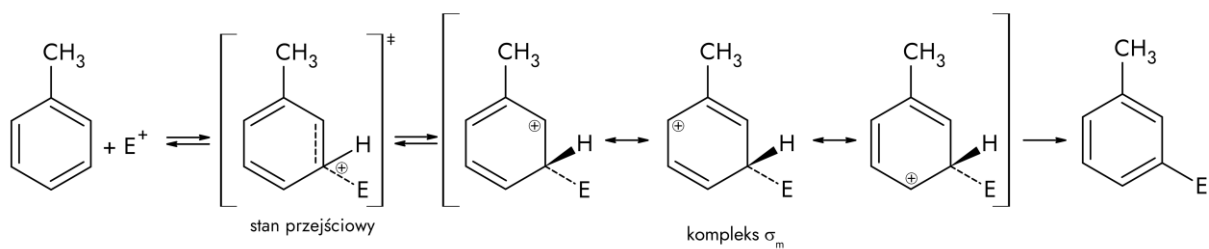
Wpływ podstawników na przebieg reakcji S_E



Rysunek 1. Kompleks para



Rysunek 2. Kompleks orto



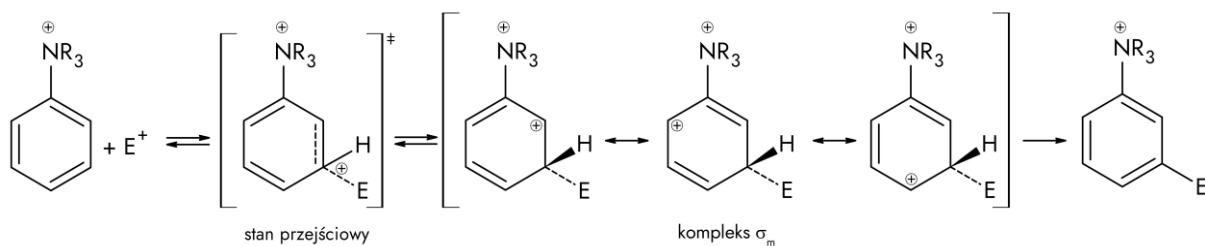
Rysunek 3. Kompleks meta

$$E\sigma_p \sim E\sigma_o < E\sigma_m \Rightarrow E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o < E^\ddagger_m$$

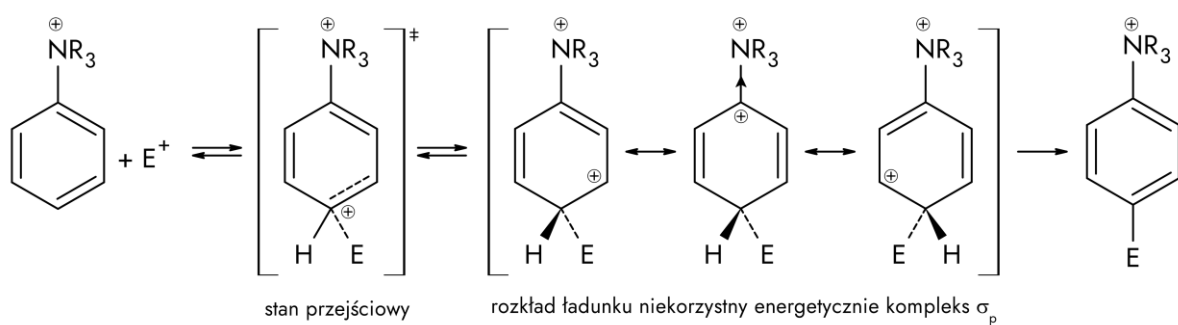
Reakcja zachodzi szybciej w pozycjach orto i para niż meta.

2. Wpływ: a) ujemnego efektu indukcyjnego podstawnika (-I) (np. grupy amoniowej) oraz b) ujemnego efektu indukcyjnego (-I) i ujemnego efektu mezomerycznego (-M) podstawnika (np. grupy nitrowej i karbonylowej) na regioselektywność reakcji S_E .

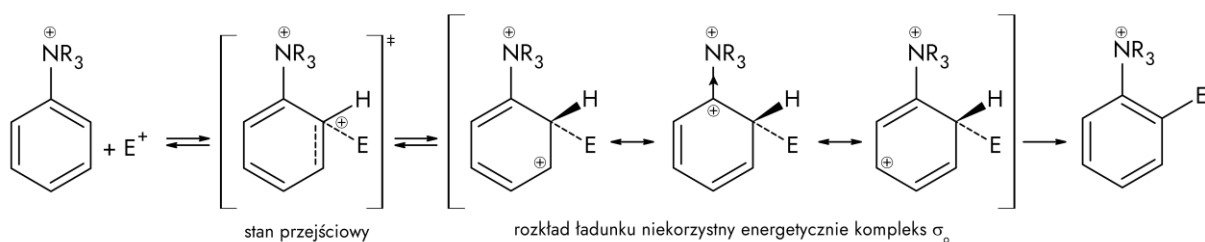
Grupa amoniowa (-I):



Rysunek 4. Kompleks meta



Rysunek 5. Kompleks para



Rysunek 6. Kompleks orto

Przy podstawieniu soli amoniowej w pozycji para należy oczekiwać, że druga ze struktur granicznych kompleksu σ ma mały udział w opisie delokalizacji ładunku, ponieważ ładunek dodatni

Wpływ podstawników na przebieg reakcji S_E

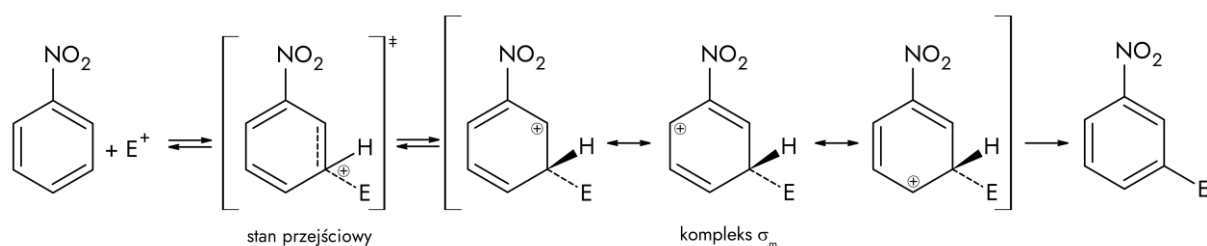
na atomie węgla musiałby sąsiadować z takim samym ładunkiem na atomie azotu. Z tego powodu efektywniejsza jest stabilizacja kompleksu σ dla podstawienia w pozycję meta, co jest równoznaczne z niższą energią tego kompleksu E_{σ} . To z kolei oznacza niższą energię aktywacji dla tego kierunku reakcji, $E^{\ddagger}$:

$$E_{\sigma_m} < E_{\sigma_p} \sim E_{\sigma_o} \Rightarrow E^{\ddagger}_m < E^{\ddagger}_p \sim E^{\ddagger}_o$$

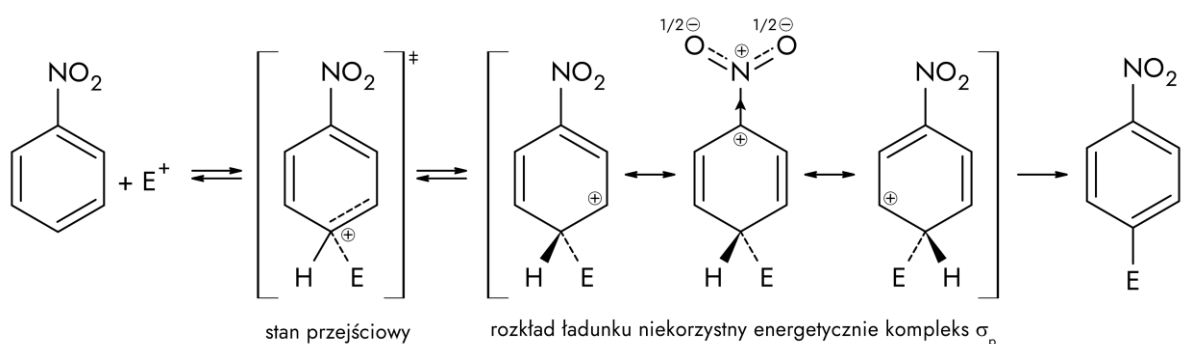
Reakcja zachodzi szybciej w pozycji meta niż orto i para.

Podobny komentarz i wnioski można przedstawić dla reakcji podstawienia elektrofilowego z udziałem nitrobenzenu i pochodnych benzenu podstawionych grupą $-C(O)R$, gdzie R = alkil, aryl, OH, OR i NH₂.

Grupa nitrowa (-NO₂) i karbonylowa (-C(O)R, gdzie R = alkil, aryl, OH, OR i NH₂) (-I, -M):

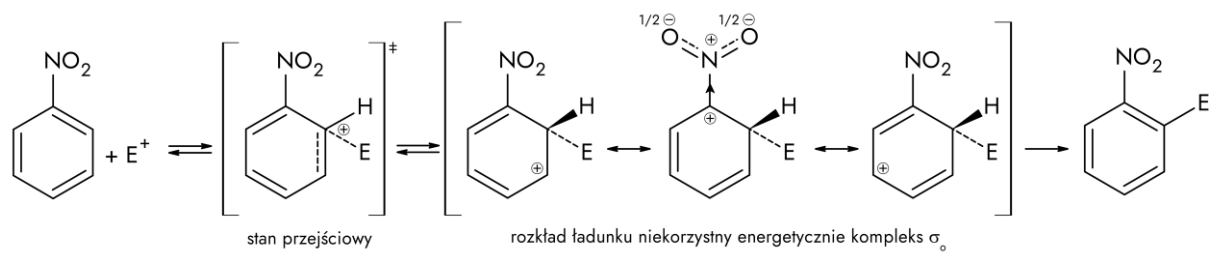


Rysunek 7. Kompleks meta



Rysunek 8. Kompleks para

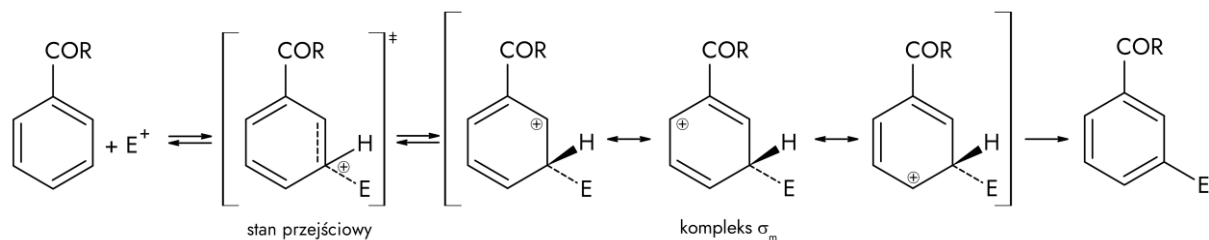
Wpływ podstawników na przebieg reakcji S_E



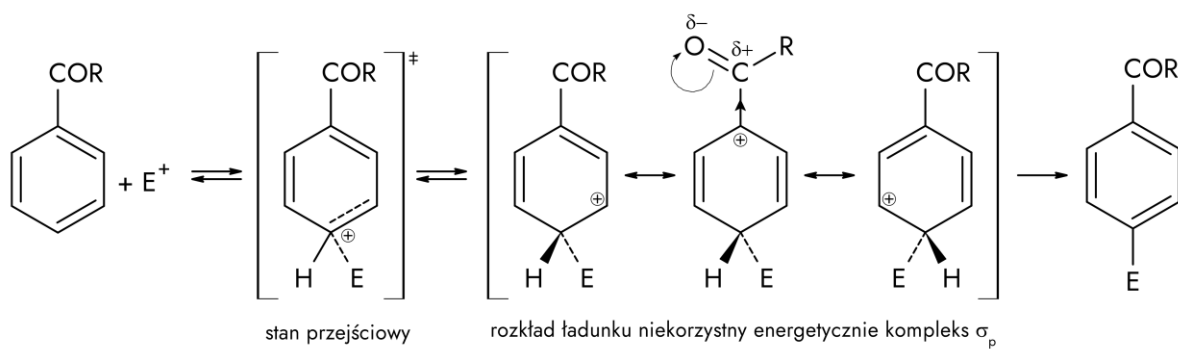
Rysunek 9. Kompleks orto

$$E\sigma_m < E\sigma_p \sim E\sigma_o \Rightarrow E^\ddagger_m < E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o$$

Reakcja zachodzi szybciej w pozycji meta niż orto i para.

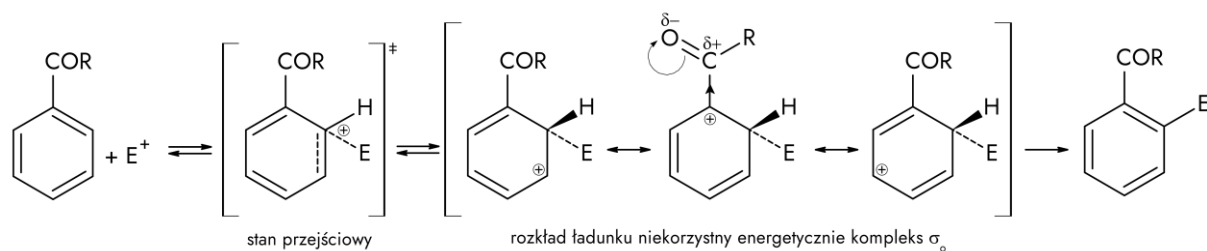


Rysunek 10. Kompleks meta



Rysunek 11. Kompleks para

Wpływ podstawników na przebieg reakcji S_E



Rysunek 12. Kompleks orto

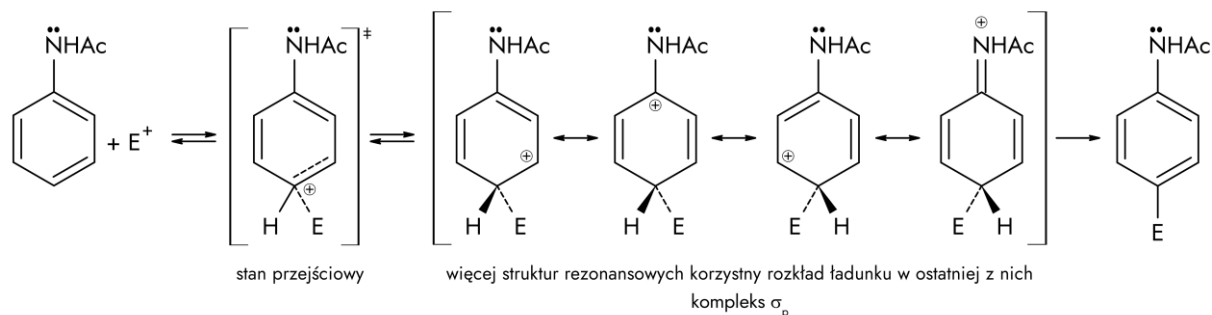
$$E\sigma_m < E\sigma_p \sim E\sigma_o \Rightarrow E^\ddagger_m < E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o$$

Reakcja zachodzi szybciej w pozycji meta niż orto i para.

Podstawnik nitrowy lub karbonylowy dodatkowo działa przez efekt mezomeryczny $-M$, "wyciągając" elektrony z pierścienia. Efekt ten jeszcze silniej destabilizuje karbokationy w pozycjach orto i para, a stabilizuje w pozycji meta.

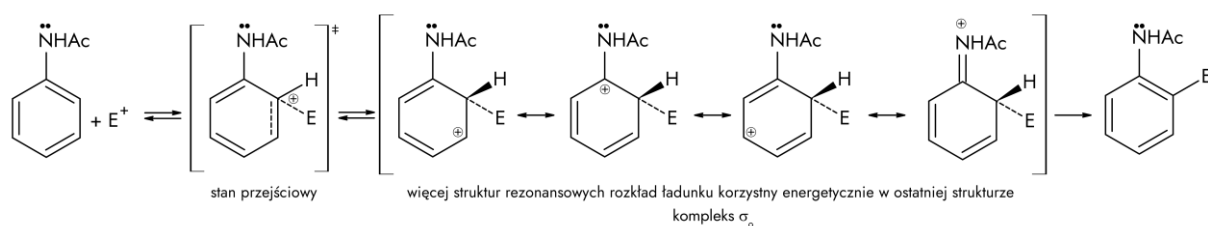
3. Wpływ dodatniego efektu mezomerycznego ($+M$) - np. grupy aminowej, hydroksylowej, itd.

Podstawniki takie jak $-NH_2$, $-OH$, $NHAc$, Ac -grupa acylowa, posiadające wolną parę elektronową, mogą przez rezonans oddawać gęstość elektronową do pierścienia. Stabilizacja karbokationu zachodzi wyraźnie przy podstawieniu w pozycje orto i para - tam elektrony z orbitalu p atomu donorowego (azot lub tlen) mogą uczestniczyć w delokalizacji ładunku dodatniego.

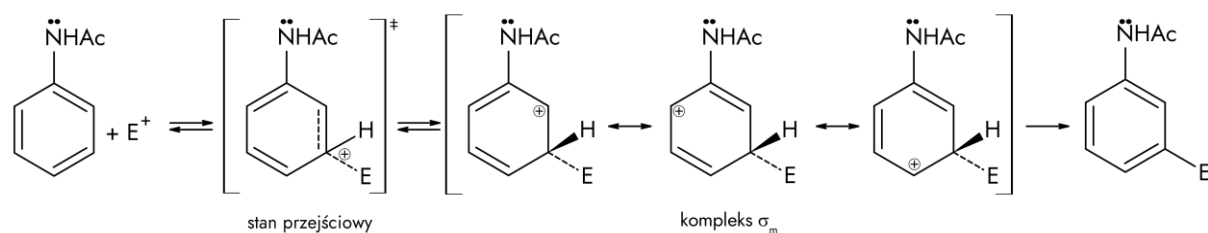


Rysunek 13. Kompleks para

Wpływ podstawników na przebieg reakcji S_E



Rysunek 14. Kompleks orto



Rysunek 15. Kompleks meta

W przypadku acetanilidu struktury rezonansowe dla pozycji para i orto są liczniejsze (cztery a nie trzy struktury rezonansowe) i bardziej stabilne niż dla pozycji meta. Dodatkowo w czwartej strukturze rezonansowej zachowany jest oktet lub dublet dla wszystkich atomów - co sprzyja obniżeniu energii kompleksu σ .

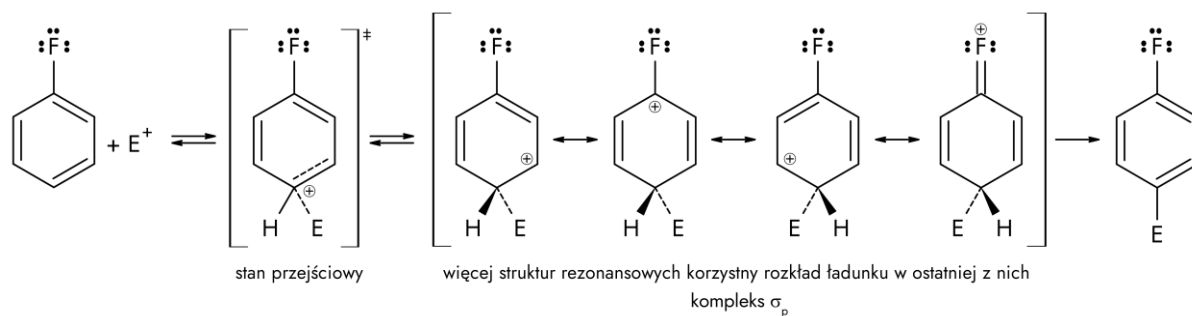
$$E\sigma_p \sim E\sigma_o < E\sigma_m < \Rightarrow E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o < E^\ddagger_m$$

Reakcja zachodzi szybciej w pozycjach orto i para niż meta.

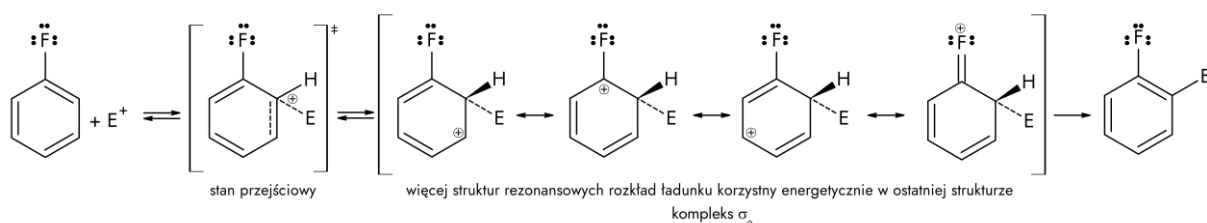
4. Szczególny przypadek: fluorowce (np. fluor)

Podstawnik fluorowy wywiera sprzeczne efekty: działa jako donor elektronów przez rezonans (+M), ale jednocześnie silnie "ściąga" elektrony przez indukcję (-I). Choć energia kompleksu σ dla pozycji orto i para jest niższa niż dla meta, co sugeruje podobną regioselektywność jak w przypadku grup donorowych, to silny efekt -I powoduje ogólne obniżenie reaktywności całego układu.

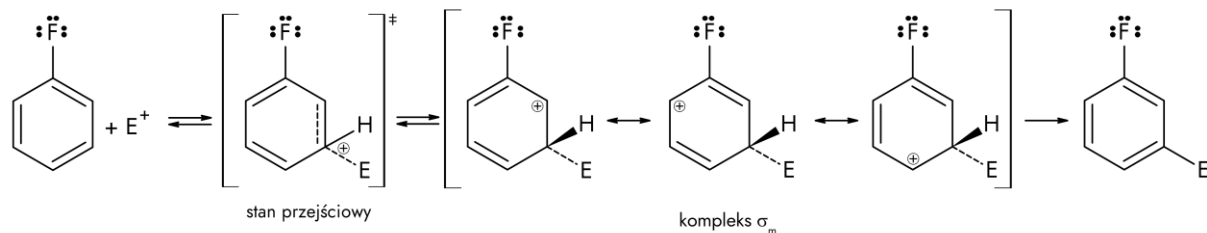
Wpływ podstawników na przebieg reakcji S_E



Rysunek 16. Kompleks para



Rysunek 17. Kompleks orto



Rysunek 18. Kompleks meta

$$E\sigma_p \sim E\sigma_o < E\sigma_m < \Rightarrow E^\ddagger_p \sim E^\ddagger_o < E^\ddagger_m$$

Reakcja preferuje orto i para, ale zachodzi wolniej niż w przypadku niezastąpionego benzenu

Podsumowanie:

Kierunek podstawienia w reakcji substytucji elektrofilowej aromatycznej zależy przede wszystkim od wpływu podstawników na stabilność karbokationowego kompleksu σ , który z kolei decyduje o wysokości bariery energetycznej reakcji ($E^\ddagger$).

Wpływ podstawników na przebieg reakcji S_E

- Podstawniki aktywujące (np. -CH₃, -OH, -NH₂) stabilizują kompleksy σ w pozycjach orto i para → przyspieszają reakcję w tych pozycjach.
- Podstawniki dezaktywujące (np. -NO₂, -C(O)R, -NH₃⁺) destabilizują kompleksy σ w pozycjach orto i para → promują podstawienie w pozycji meta.
- Fluorowce działają dwutorowo: ich efekt +M sprzyja orto/para, ale silny -I ogólnie spowalnia reakcję.