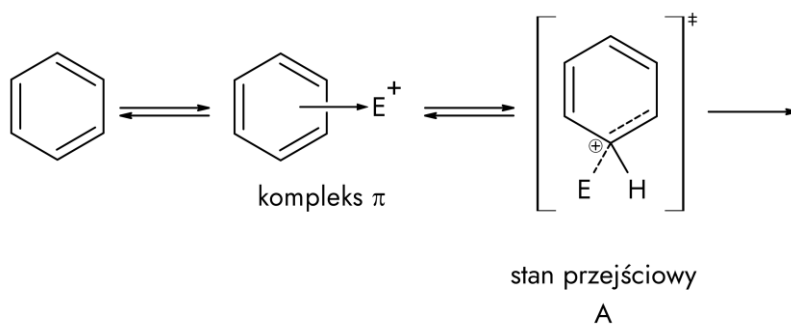
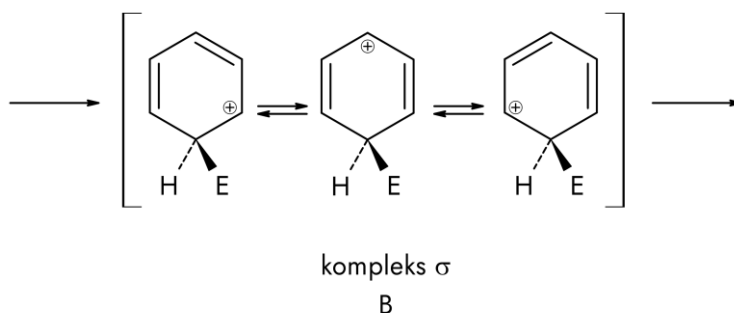


Reakcja substytucji elektrofilowej S_E

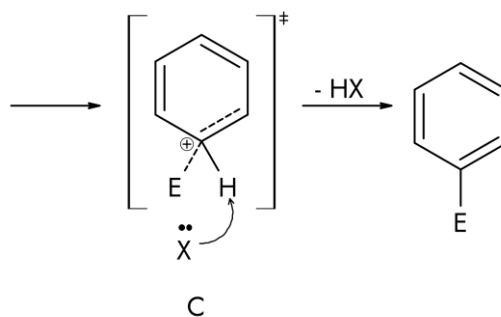
Wysoka gęstość elektronów π w związkach aromatycznych sprawia, że są one szczególnie podatne na reakcje z elektrofilami - cząsteczkami lub jonami posiadającymi całkowity lub cząstkowy ładunek dodatni. To właśnie predysponuje areny do udziału w reakcjach substytucji elektrofilowej, które są charakterystyczne dla tego typu układów. Ogólny przebieg takiej reakcji ilustrują Rys. 1-3, natomiast zmiany energetyczne układu zobrazowano na rysunku 4.



Rysunek 1. Powstawanie kompleksu π oraz stanu przejściowego A.

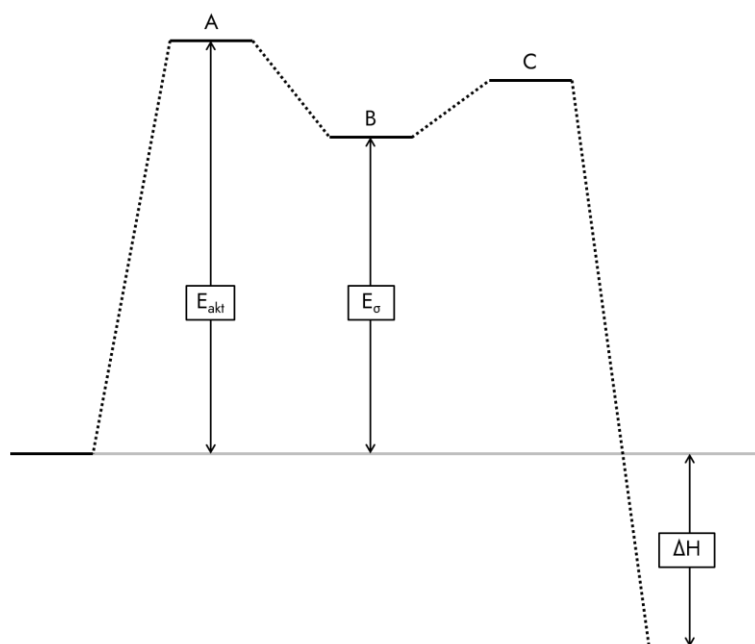


Rysunek 2. Struktury rezonansowe kompleksu σ .



Rysunek 3. Eliminacja protonu przywracająca aromatyczność.

Mechanizm reakcji S_r



Rysunek 4. Profil energetyczny reakcji substytucji elektrofilowej. Etap decydujący o szybkości procesu to etap powstawania kompleksu σ .

Proces ten rozpoczyna się od utworzenia kompleksu π - nietrwałego układu powstającego w wyniku wstępnego oddziaływania elektrofilu z elektronami π pierścienia aromatycznego. Jeśli układ otrzyma odpowiednią ilość energii, może dojść do powstania wiązania σ pomiędzy elektrofilem a atomem węgla w pierścieniu. Ten etap, wymagający pokonania bariery energetycznej (energii aktywacji E_{akt} oznaczonej jako A), prowadzi do powstania karbokationowego kompleksu σ , w którym dodatni ładunek jest częściowo zdelokalizowany - co stabilizuje produkt pośredni (ukazany poprzez struktury rezonansowe).

Choć ten pierwszy etap jest podobny do reakcji addycji elektrofilowej do alkenów, różnica pojawia się dalej: w przypadku alkenów dochodzi do przyłączenia nukleofilu do karbokationu, skutkując produktem addycji. Natomiast w reakcjach substytucji elektrofilowej kluczowe jest oderwanie protonu od kompleksu σ , co przywraca aromatyczność pierścienia i prowadzi do bardziej stabilnego produktu niż hipotetyczna pochodna cykloheksadienu.

Mechanizm reakcji S_r

Najwolniejszym i zarazem kluczowym etapem całej reakcji jest tworzenie kompleksu σ , dlatego to on decyduje o szybkości reakcji - energia aktywacji odpowiada różnicy energetycznej między stanem przejściowym a substratami. Drugi etap reakcji (z wyjątkiem niektórych przypadków, takich jak alkilowanie, acylowanie i sulfonowanie) przebiega zwykle w sposób nieodwracalny. Aby wygenerować wystarczająco reaktywny elektrofil, często konieczne jest zastosowanie odpowiedniego katalizatora, którego działanie omówię przy poszczególnych typach reakcji S_E.

Podsumowanie:

Reakcje substytucji elektrofilowej w związkach aromatycznych przebiegają dwuetapowo z kluczowym etapem tworzenia kompleksu σ , który decyduje o szybkości całego procesu. Układ π elektronowy pierścienia aromatycznego reaguje z elektrofilem, a końcowym efektem jest powrót do struktury aromatycznej poprzez eliminację protonu. Aromatyczność oraz stabilizacja karbokationu przez delokalizację ładunku czynią ten mechanizm wyjątkowym, odmiennym od addycji elektrofilowej znanej z chemii alkenów.