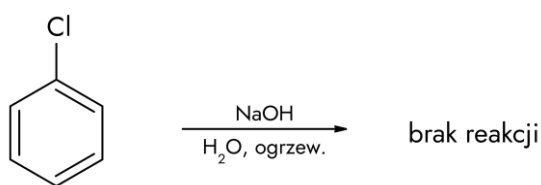


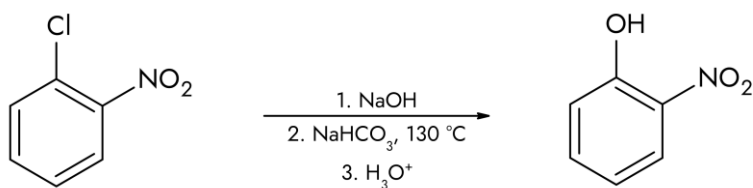
Substytucja nukleofilowa aromatyczna (S_NAr) przez addycję-eliminację.

Aromatyczne związki chemiczne, które zawierają jedną lub więcej silnie elektronoakceptorowych grup oraz grupę opuszczającą, mogą zamiast typowej substytucji elektrofilowej przechodzić reakcje substytucji nukleofilowej. Jednak klasyczne mechanizmy S_N1 i S_N2 nie działają w przypadku pierścienia benzenowego z powodu hybrydyzacji sp^2 . W takich przypadkach możliwy jest specjalny mechanizm, zwany nukleofilową substytucją aromatyczną (S_NAr), który przebiega przez etap addycji nukleofila, a następnie eliminacji grupy opuszczającej.



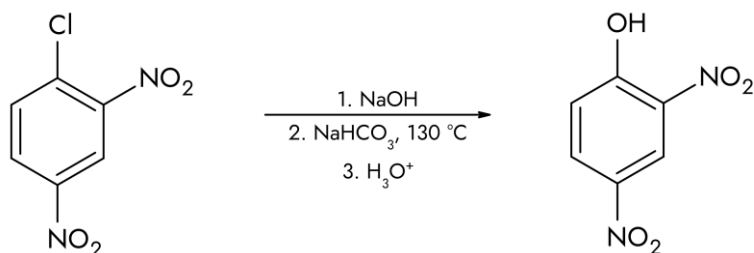
Rysunek 1. Halogenopochodne aromatyczne pozbawione grup wyciągających elektrony z pierścienia aromatycznego nie reagują wg mechanizmy podstawienia nukleofilowego.

Na przykład chlorobenzen nie ulega reakcji z jonem wodorotlenkowym w sposób typowy dla S_N1 czy S_N2 , ale jeśli do pierścienia dołączone są grupy silnie wyciągające elektrony (np. nitrowe) w pozycjach *orto* lub *para* względem atomu chloru, substytucja nukleofilowa staje się możliwa. Obecność tych grup stabilizuje karboanion powstający w reakcji, co obniża temperaturę wymaganą do jej zajścia.

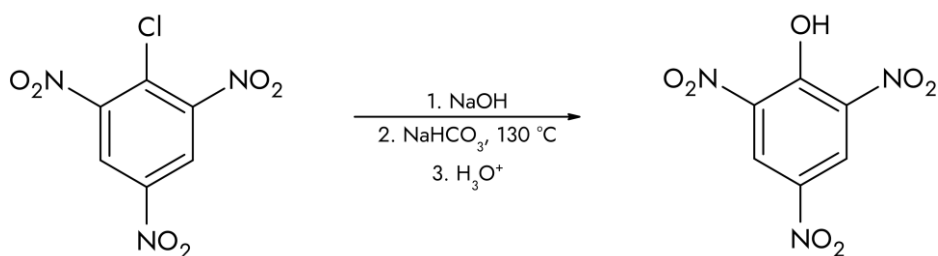


Rysunek 2. Schemat reakcji addycji eliminacji halogenopochodnej aromatycznej zawierającej podstawnik wyciągający elektrony w pozycji *orto* względem atomu halogenu.

Reakcje związków aromatycznych



Rysunek 3. . Schemat reakcji addycji eliminacji halogenopochodnej aromatycznej zawierającej podstawniki wyciągające elektrony w pozycjach orto i para względem atomu halogenu.

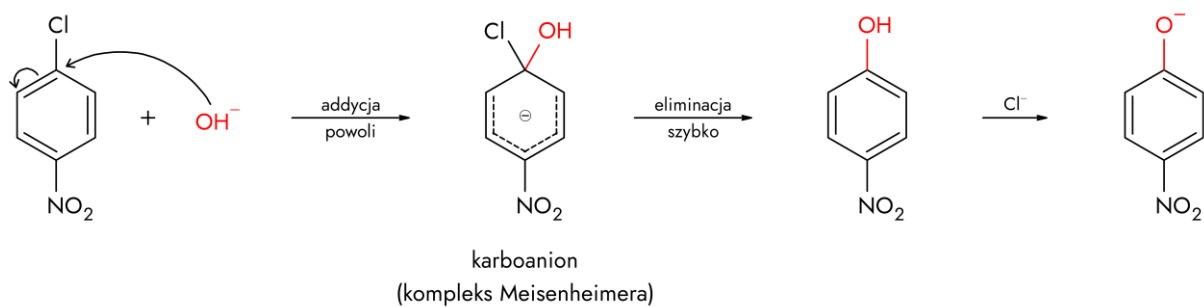


Rysunek 4. Schemat reakcji addycji eliminacji halogenopochodnej aromatycznej zawierającej podstawniki wyciągające elektrony w pozycjach orto (x2) i para względem atomu halogenu.

Grupy w pozycji meta nie dają podobnego efektu - np. *m*-chloronitrobenzen nie reaguje.

Mechanizm reakcji S_NAr:

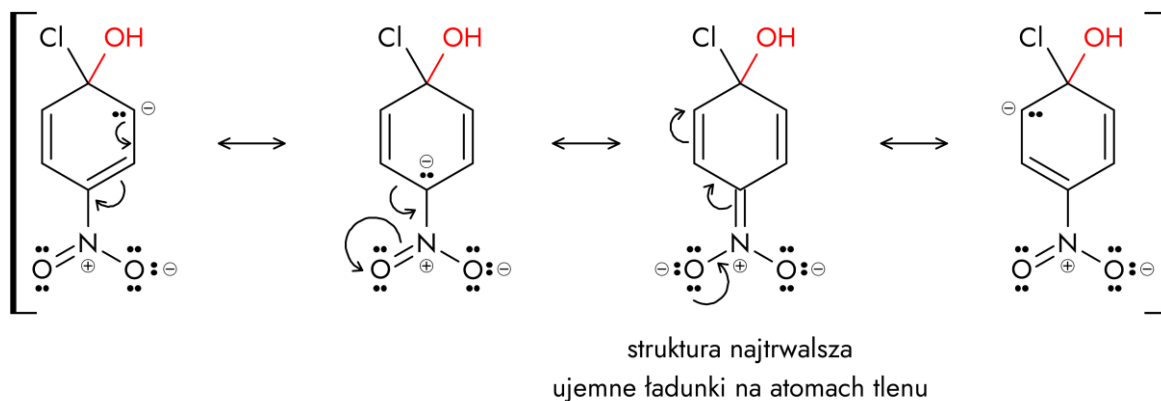
Mechanizm tej przemiany to tzw. mechanizm addycji-eliminacji, a powstający pośredni karboanion z delokalizacją ładunku nosi nazwę kompleksu Meisenheimera. Na przykład w reakcji *p*-nitrochlorobenzenu z jonem OH⁻, powstaje najpierw karboanion, który po utracie jonu Cl⁻ daje końcowy produkt w postaci nowego związku aromatycznego.



Rysunek 5. Mechanizm reakcji S_NAr.

Reakcje związków aromatycznych

Powstały karboanion jest stabilizowany przez grupy wyciągające elektrony, znajdujące się w pozycjach orto i para od atomu halogenu.



Rysunek 6. Struktury rezonansowe kompleksu Meisenheimera stabilizujące karboanion.

Podsumowanie:

Aromatyczne związki z grupą opuszczającą i silnymi grupami elektronoakceptorowymi w pozycjach *orto/para* mogą ulegać substytucji nukleofilowej (S_NAr), ponieważ mechanizmy S_N1 i S_N2 są niedostępne w pierścieniu benzenowym. Reakcja przebiega przez etap addycji nukleofila i eliminacji grupy opuszczającej, tworząc przejściowy kompleks Meisenheimera. Grupy w pozycji *meta* nie ułatwiają reakcji.