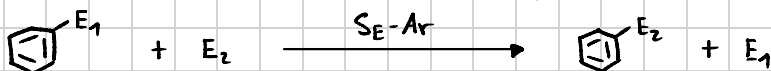
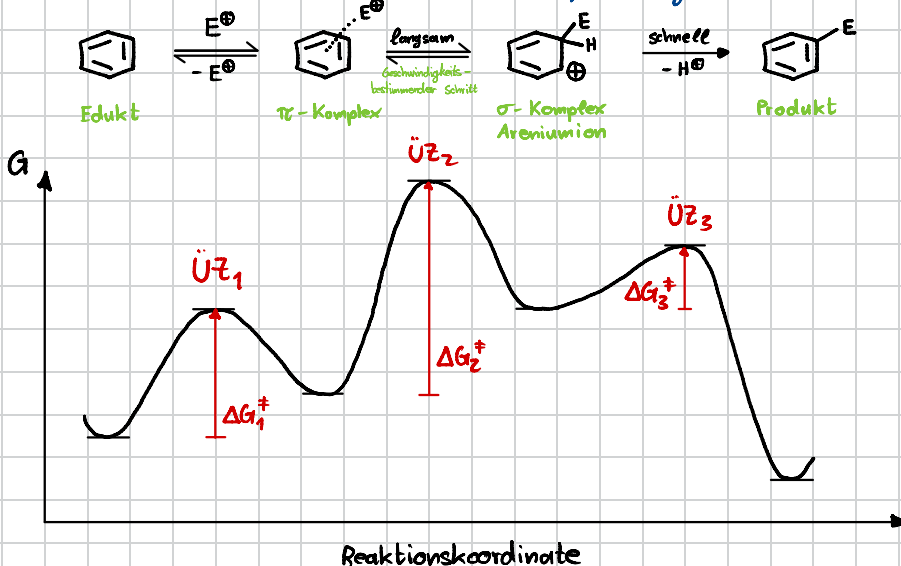


ÜS 4 - S_E-Ar I

Die elektrophile aromatische Substitution ist die erste organische Reaktion, die wirklich mechanistisch untersucht wurde (weil TNT so hergestellt wird). Die ist meistens kinetisch kontrolliert und eher langsam / reaktionsträge, da Aromaten generell recht unreaktiv sind, weswegen meist hohe Temperaturen benötigt. Es reagiert dabei meist ein starkes Elektrophil mit dem Aromaten als Nukleophil und substituiert ein vorher gebundenes Elektrophil (H^+).



Mechanistisch handelt es sich um eine Additions-Eliminations-Rxn., da zunächst das Elektrophil unter Aufgabe der Aromatizität sich an den Ring addiert und danach das H^+ unter Rückgewinnung der Aromatizität eliminiert.



Die Bildung des σ -Komplexes ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, weswegen läuft die Reaktion umso schneller ab, desto stabiler das Areniumion ist. Da dieses positiv geladen ist beschleunigen generell σ/π -Donoren die Reaktion (aktivierende Substituenten) und σ/π -Substituenten verlangsamen die Reaktion (desaktivierende Substituenten). (genauere Begründung dafür ist unten.

Polanyi-Hammond Postulat

Sind zwei benachbarte Zustände längs der Reaktionskoordinate einander energetisch ähnlich, so sind sie auch strukturell ähnlich

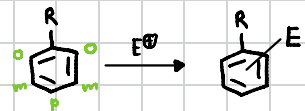
Da das Areniumion energetisch deutlich näher am geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand ($\ddot{U}Z_2^+$) ist, als Edukt / Produkt, ist das Areniumion nach Hammond auch strukturell ähnlich zum $\ddot{U}Z_2^+$. Deswegen können wir sagen, dass stabilisierende Faktoren für das Areniumion auch stabilisierende Faktoren für den nicht beobachtbaren $\ddot{U}Z_2^+$ sind, deswegen kinetische Argumente sind und deswegen die Rxn. beschleunigen, bzw. verlangsamen können. Deswegen erfolgt der Angriff des Elektrophils so, sodass das stabilste Areniumion gebildet wird.

Nach Hammond ist das Areniumion strukturell ähnlich zum geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand, weswegen die Reaktion umso schneller verläuft, desto stabiler das Areniumion ist.

Zweitsubstitution

Bei der Zweitsubstitution fassen wir einen bereits funktionalisierten Aromaten (z.B. Toluol $\text{C}_6\text{H}_5^{\text{Me}}$, Phenol $\text{C}_6\text{H}_5^{\text{OH}}$, Anisol $\text{C}_6\text{H}_5^{\text{OMe}}$, etc.) in einer $\text{S}_\text{E}\text{-Ar-Rxn.}$ reagieren. Der Substituent hat sowohl einen Einfluss auf die Reaktivität, also ob der Aromat gegenüber Benzol reaktiver bzgl. einer $\text{S}_\text{E}\text{-Ar-Rxn.}$ ist, oder weniger reaktiv, als auch auf die Regioselektivität der Substitution, also ob ortho, meta oder para substituiert wird.

Substituent	Reaktivität gegenüber Benzol	Regioselektivität
π -Donoren	stark aktivierend	ortho/para
σ -Donoren	schwach aktivierend	ortho/para
π -Akzeptoren	stark desaktivierend	meta
σ -Akzeptoren	schwach desaktivierend	meta
Halogene	schwach desaktivierend	ortho/para



Halogene sind schwache π -Don.
aber starke σ -Akzeptoren

Reaktivität

Nach Hammond läuft die Reaktion schneller ab, wenn das positiv geladene Areniumion stabilisiert wird. Da Carbokationen durch π/σ -Donoren stabilisiert werden, beschleunigen σ/π -Donoren die Rxn. und sind damit aktivierend, wohingegen π/σ -Akzeptoren ein Carbokation destabilisieren, die Rxn. damit verlangsamen und deswegen deaktivierend sind. π -Effekte sind im Allgemeinen stärker als σ -Effekte (ausser bei den Halogenen).

Regioselektivität

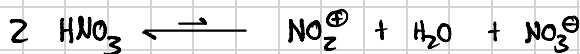
Nach Hammond läuft die Reaktion über das stabilste Areniumion am schnellsten ab. Um beurteilen zu können, wo substituiert wird, müssen wir die Areniumionen für alle drei Substitutionsorte (o/m/p) aufzeichnen und deren Stabilität vergleichen (übliche Argumente mit Resonanzstrukturen).

	π -Donoren	π -Akzeptoren
ortho		
meta		
para		
	Bei den Resonanzstrukturen für π -Donoren haben o/p-Areniumionen eine stabile Resonanzstruktur mehr, bei der die \oplus auf dem Donor lokalisiert ist. Deswegen ist das o/p-Areniumion stabiler als das m, weswegen π -Donoren o/p-dirigierend sind.	Bei den Resonanzstrukturen für π -Akzeptoren haben o/p-Areniumionen eine instabile Resonanzstruktur, bei der die \oplus direkt am Akzeptor lokalisiert ist. Deswegen ist das m-Areniumion stabiler als das o/p, weswegen π -Akzeptoren m-dirigierend sind.

Nitrierung

Bei der Nitrierung wird ein Aromat mit einer Nitrogruppe (NO_2) funktionalisiert. Es ist die am besten kinetisch verstandene $\text{S}_{\text{E}}\text{-Ar}$, da TNT durch Nitrierung hergestellt wird (damaliges wirtschaftliches Interesse). Das angreifende Elektrophil ist das Nitronium NO_2^+ .

Autoprotolyse:



Gemisch aus HNO_3 & H_2SO_4 (Nitriersäure): $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$

NO_2 ist ein π/σ -Akzeptor und deswegen desaktivierend.

