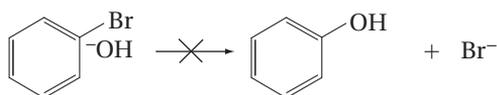
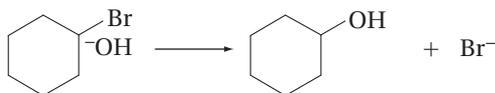


La sostituzione nucleofila negli alogenuri arilici e vinilici

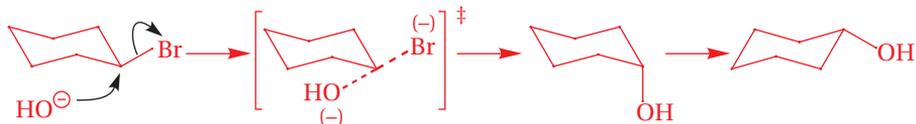
Le sostituzioni nucleofile all'anello aromatico, anche quelle più semplici come lo spostamento dello ione bromuro dal bromobenzene ad opera dello ione idrossido, *non avvengono* affatto.



Certamente la reazione avverrebbe *se l'anello fosse saturo*:



In questo secondo caso si tratterebbe di una tipica reazione S_N2 , nella quale l'attacco del nucleofilo si verifica *da tergo*, in linea col legame C—Br che si rompe. Questo meccanismo può operare perché l'anello del bromocicloesano è alifatico e, essendo l'atomo di carbonio *tetraedrico*, il legame C—Br non si trova nel piano mediano dell'anello. La sostituzione del bromo equatoriale si sviluppa così:

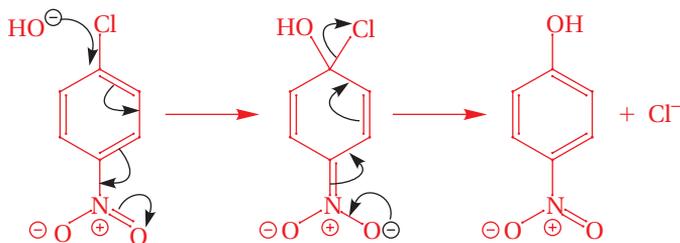


la linea d'attacco non giace
nel piano dell'anello

Al contrario, nell'alogenuro aromatico, il legame C—Br si trova nel piano dell'anello, perché l'atomo di carbonio è *trigonale*. Per attaccare da tergo il nucleofilo dovrebbe insinuarsi dentro l'anello benzenico, dalla nuvola elettronica del quale verrebbe prontamente *respinto*. Una situazione analoga si verifica nel caso degli *alogenuri vinilici*. La conclusione è che **le reazioni S_N2 non avvengono sul carbonio sp^2** .

D'altro canto anche il meccanismo S_N1 è estremamente *sfavorevole* per gli alogenuri arilici e vinilici, in quanto porterebbe alla formazione di *carbocationi arilici* o *vinilici* che risultano molto *instabili*. La conclusione è che, di regola, anche **le reazioni S_N1 non avvengono sul carbonio sp^2** .

La sostituzione nucleofila sugli alogenuri arilici si può però verificare con un meccanismo alternativo di **addizione-eliminazione**, ma è necessaria la presenza nell'anello benzenico di uno o più gruppi fortemente *elettron-attrattori* (meglio se in posizione orto/para), in modo che gli elettroni siano in grado di fuoriuscire dall'anello ed essere assorbiti dal gruppo stesso che stabilizza così l'intermedio della reazione. Un tipico esempio di gruppo stabilizzante è il nitrogruppo che agirà nel modo seguente:



In sintesi, una reazione di sostituzione nucleofila aromatica con meccanismo di *addizione-eliminazione* si dovrà avere:

- un nucleofilo all'ossigeno, all'azoto, allo zolfo o lo ione cianuro
- uno ione alogenuro in veste di gruppo uscente
- un nitrogruppo, un carbonile o un gruppo ciano in orto/para rispetto al gruppo uscente.