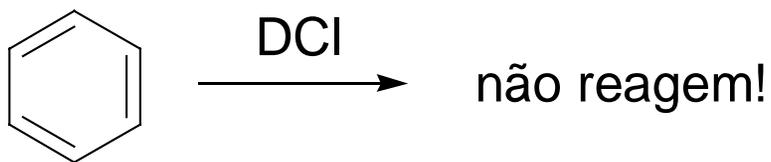


SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA

Substituição eletrofílica aromática

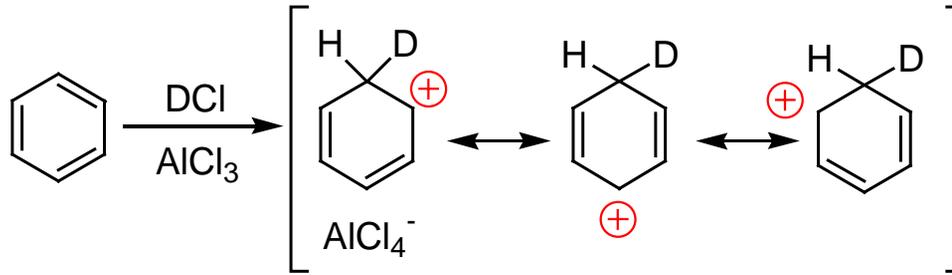
- Substratos aromáticos com eletrófilos \Rightarrow Formação de **complexos π** \Rightarrow complexos de transferência de carga

Exemplo:



- Não se forma ligação carbono + eletrófilo; p. ex., não há incorporação de deutério com DCl

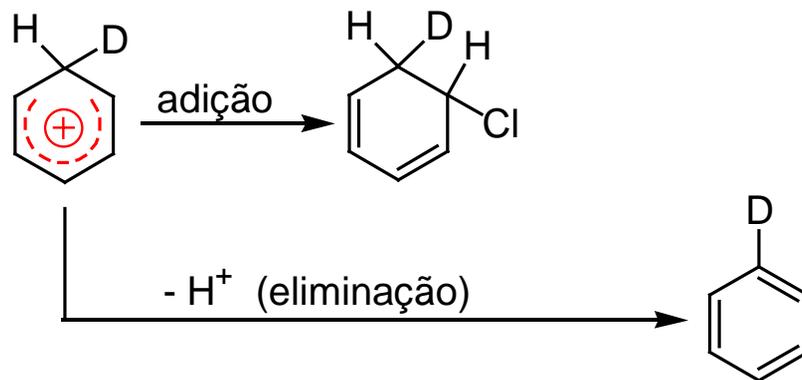
- Na presença de um ácido de Lewis \Rightarrow Formação de **complexo σ** , p. ex.,



intermediário de Wheland

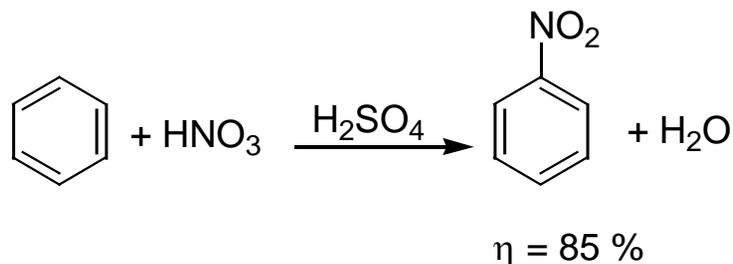


- As possibilidades de reação do intermediário são:

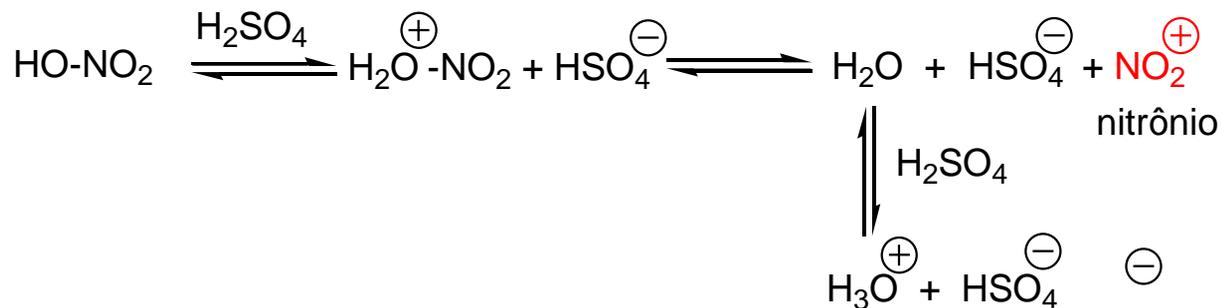


- A substituição consiste numa adição do eletrófilo seguida de eliminação do H⁺

Nitração

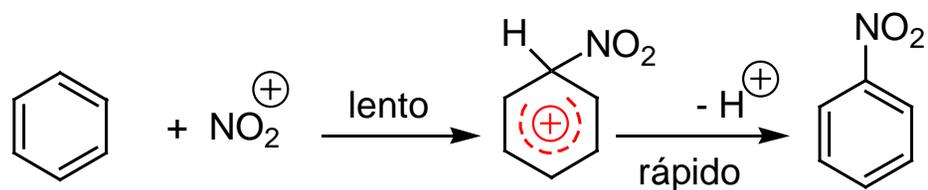


- Nitrogrupo desativa o anel em relação à entrada do próximo nitrogrupo
- A nitração é muito pouco reversível
- O H₂SO₄ é indispensável para se ter uma boa velocidade
- Papel do H₂SO₄:



- Efeito crioscópico observado revela a presença de 4 íons
- Existe um sal isolado $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ (perclorato de nitrônio)
- É possível trocar H_2SO_4 por outros ácidos fortes (ex.: H_3PO_4)

Mecanismo:

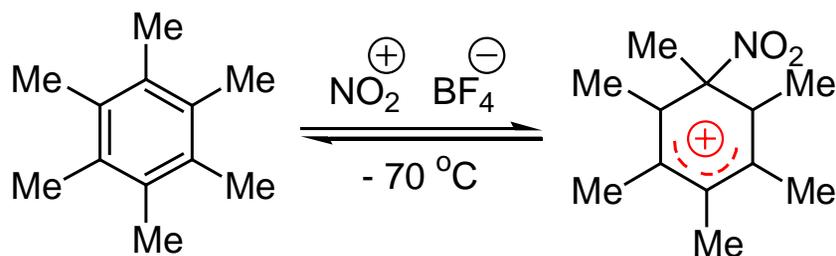


- A base que retira o H^+ é o HSO_4^-

- Relações de velocidade:

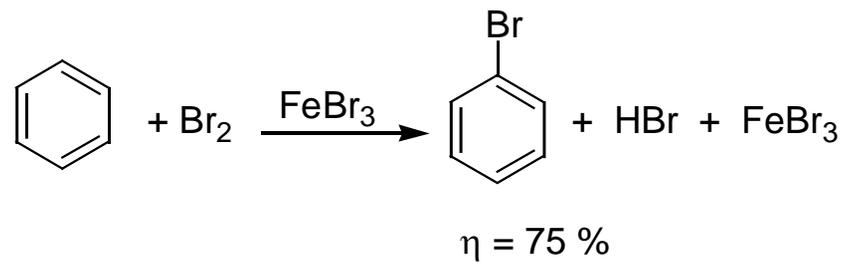
$$k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} / k_{\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2} \cong 1 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

- Como a relação é praticamente um, a saída do H⁺ é rápida (não há efeito isotópico primário)
- Foi possível isolar um intermediário de Wheland:

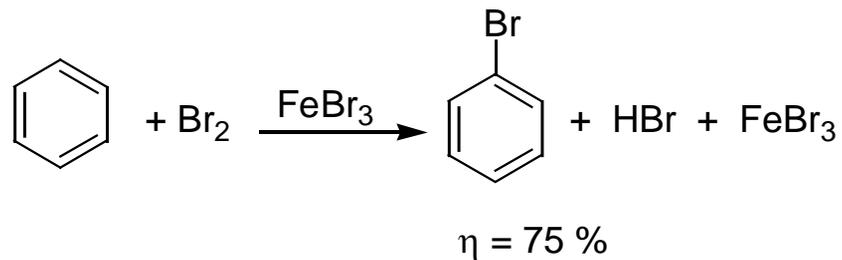


Nessa temperatura é detectável em RMN

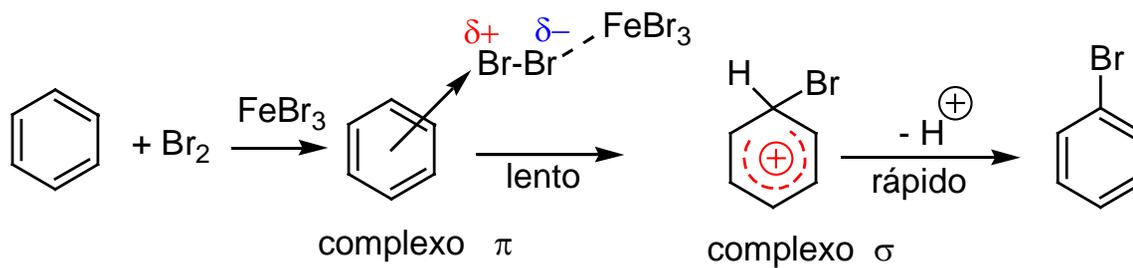
Halogenação



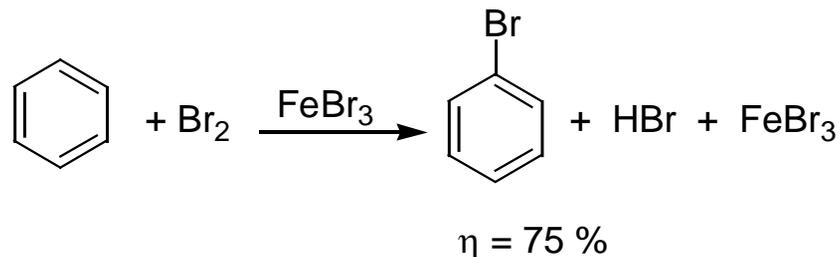
Halogenação



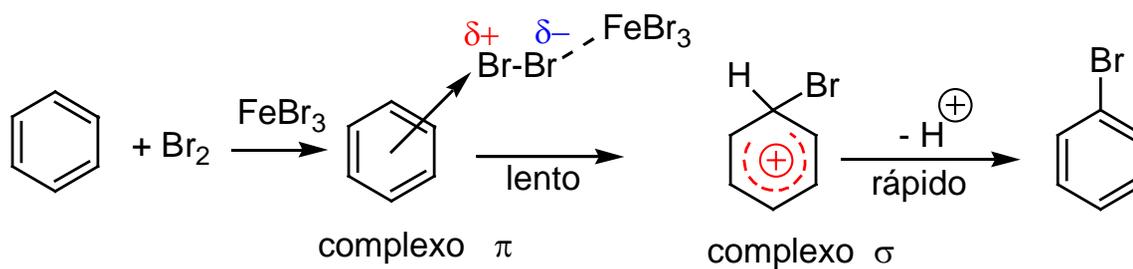
Mecanismo:



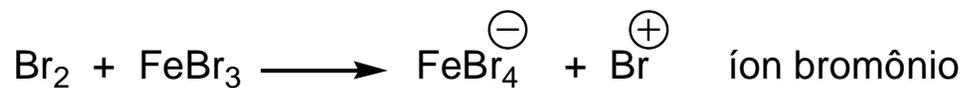
Halogenação



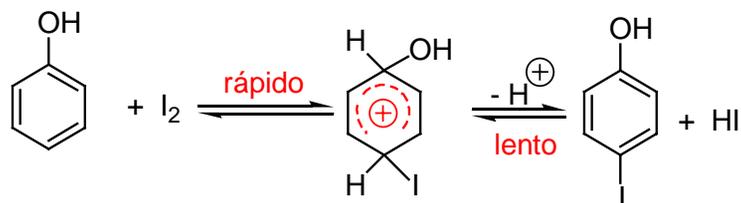
Mecanismo:



- Segundo alguns autores (mas não está provado):

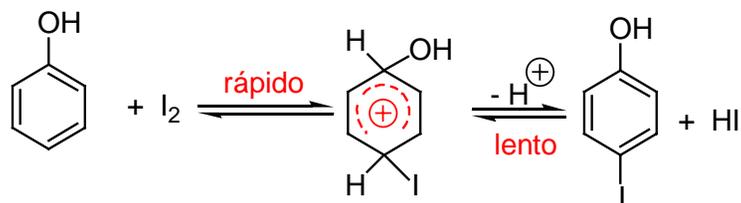


- A iodação é reversível:



- Deve ser usado um agente oxidante (H₂O₂ ou HNO₂) para oxidar HI e com isso deslocar o equilíbrio para a direita

- A iodação é reversível:

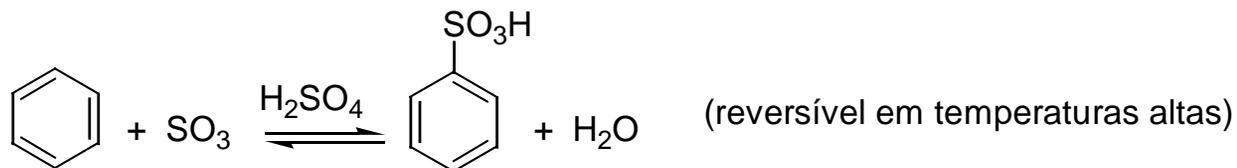


- Deve ser usado um agente oxidante (H₂O₂ ou HNO₂) para oxidar HI e com isso deslocar o equilíbrio para a direita

- Há efeito isotópico primário: $k_{\text{fenol}}/k_{2,4,6\text{-trideuterofenol}} \cong 4$ a 25 °C

Sulfonação

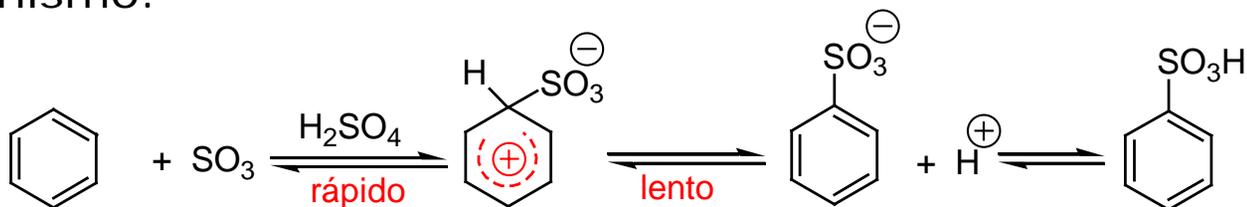
- A velocidade é função da concentração de SO_3



- eletrófilo é o próprio SO_3 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \oplus\text{S}-\text{O}^- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

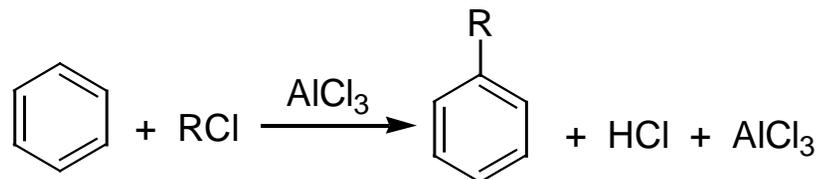
- Para dessulfonar é só usar vapor de água quente

Mecanismo:

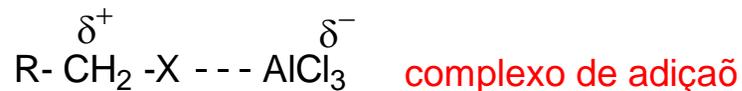


- Alguns autores acham que primeiro o SO_3^- é protonado e depois sai o H^+
- Existe efeito isotópico primário \therefore o passo lento é a saída do H^+

Alquilação (Fiedel-Crafts)

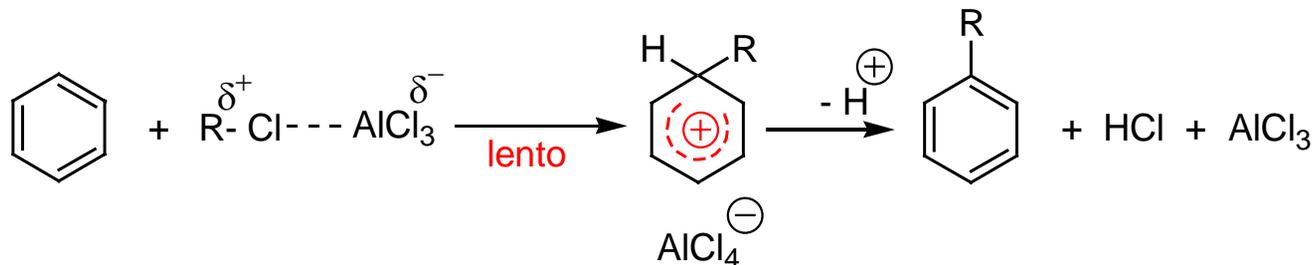


- Um haleto de alquila já tem um certo caráter de eletrófilo e pode ser aumentado usando-se um ácido de Lewis

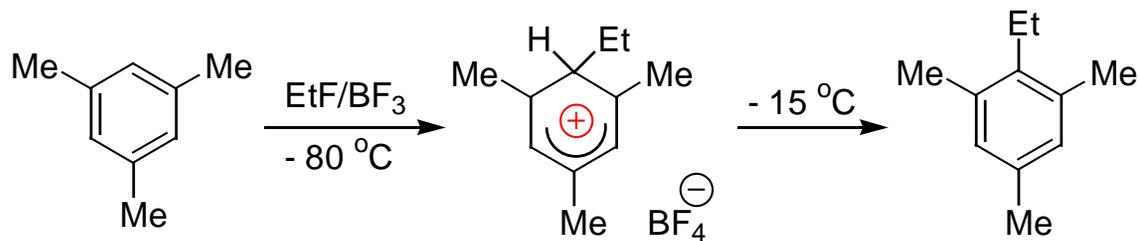


- Foi isolado a -78°C MeBr \cdots AlBr₃

Mecanismo:

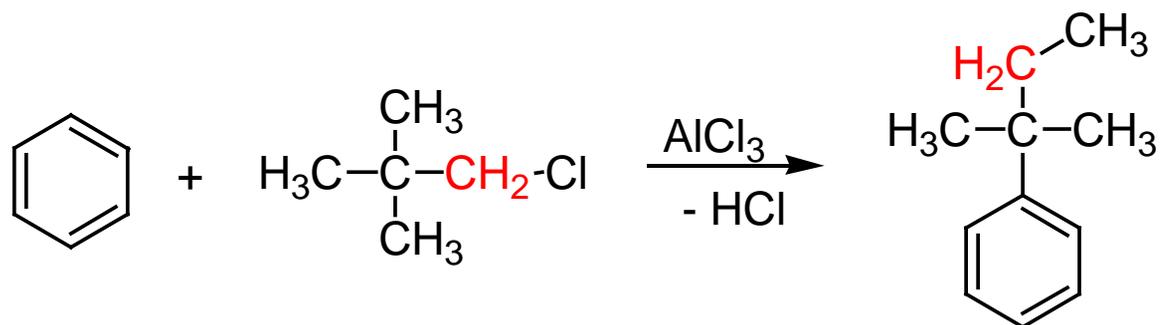
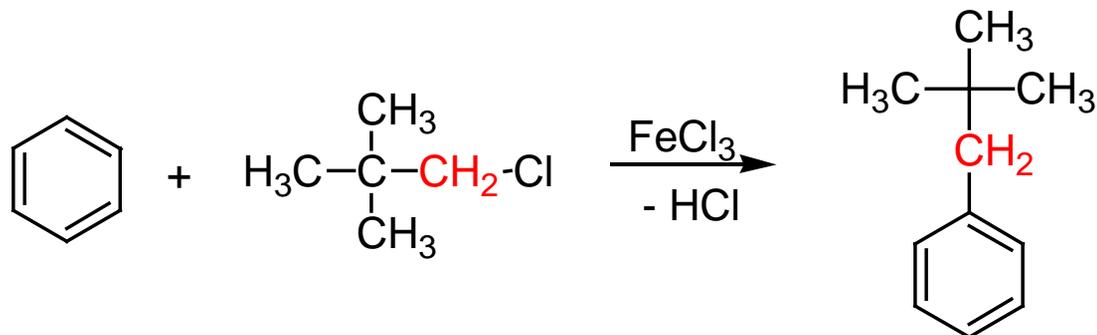


- Se o grupo alquila for ramificado não precisa do ácido de Lewis, ex.:



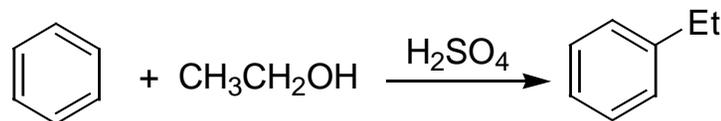
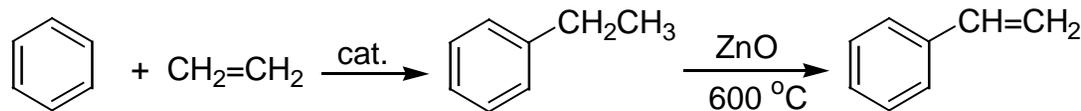
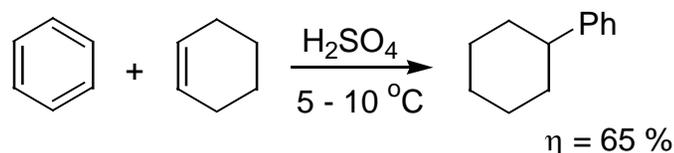
sólido cristalino
laranja

Este é um caso em que o intermediário pôde ser isolado.



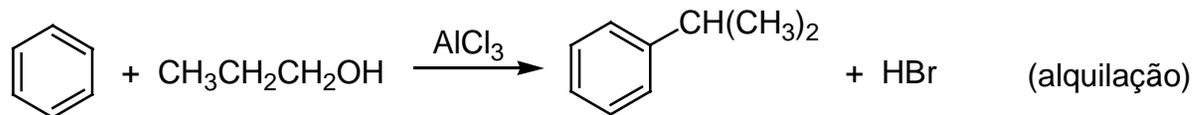
- Quanto mais polarizado o complexo de adição, mais possibilidade de isomerização (AlCl_3 é mais forte que FeCl_3)

- Portanto, é muito comum haver isomerizações!!!
- Desvantagens da alquilação:
 - a. isomerização
 - b. é difícil parar em monoalquilação
 - c. anéis desativados não reagem (ex. nitrobenzeno)
- Na indústria não se usa haletos de alquila, pois são muitos caros, partem de olefinas ou álcoois. Ex.:

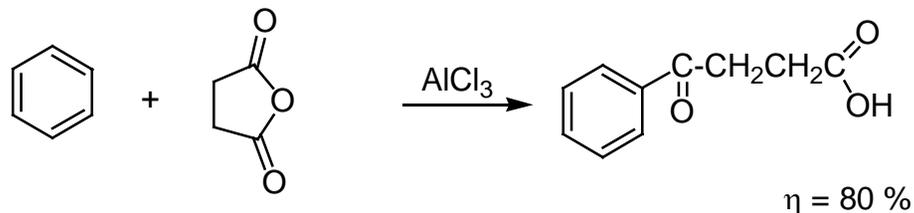
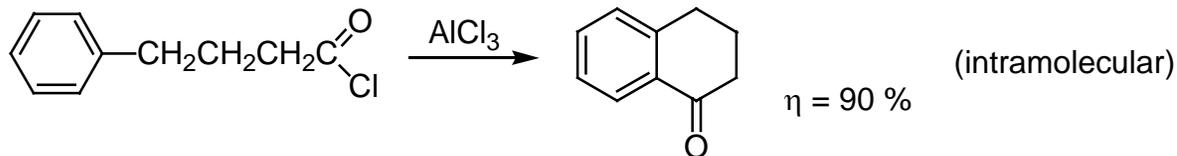
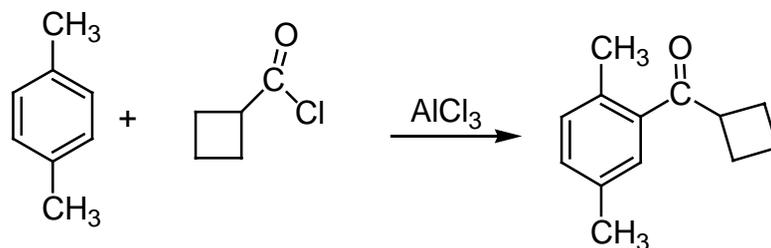
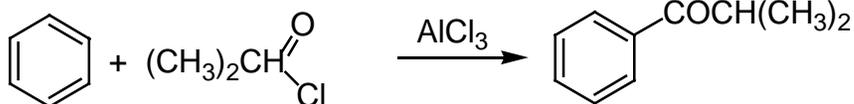
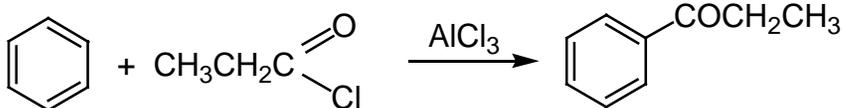


- Na indústria usa-se mais H_3PO_4 (mais barato que H_2SO_4)

Acilação (Friedel-Crafts)

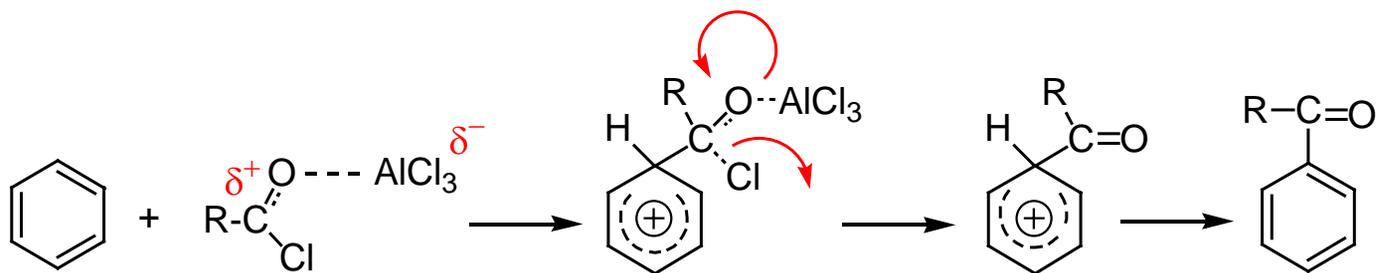
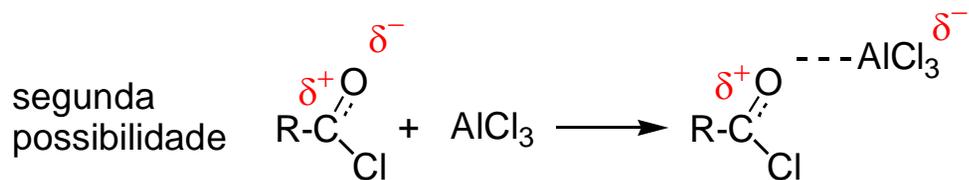
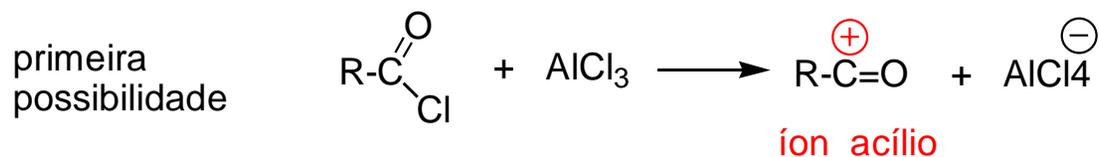


principalmente

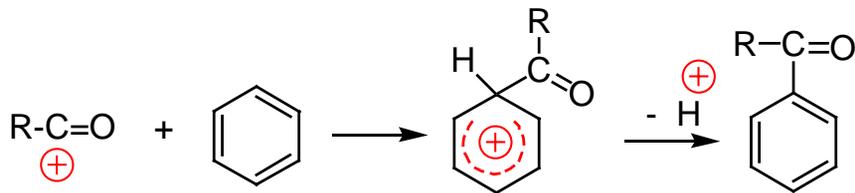
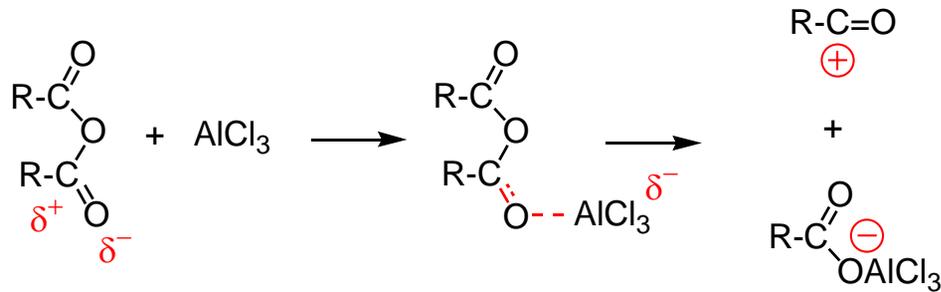


- A carbonila desativa o anel, evitando outras substituições
- Não há rearranjo
- Pode-se usar além de cloretos de ácido, anidrido de ácidos

Mecanismo:



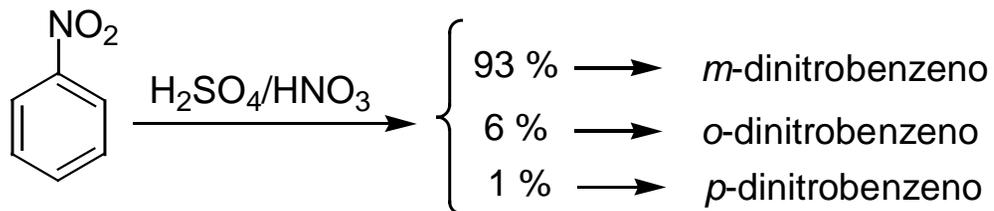
- Deve-se usar um excesso de ácido de Lewis pois ele complexa com o produto final (tem carbonila)



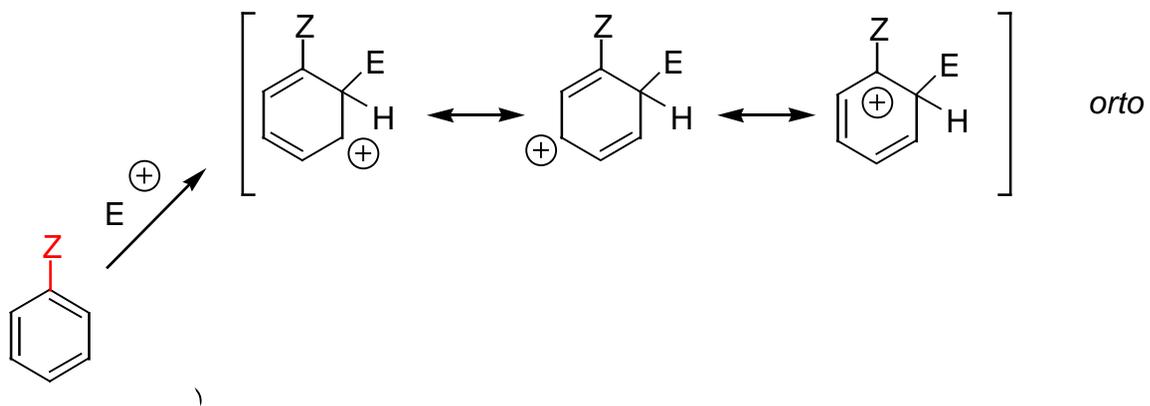
- Temos que por grande excesso de AlCl_3 pois ele acaba complexando com o ácido e com o produto final (mais de dois mols)

Orientação na substituição

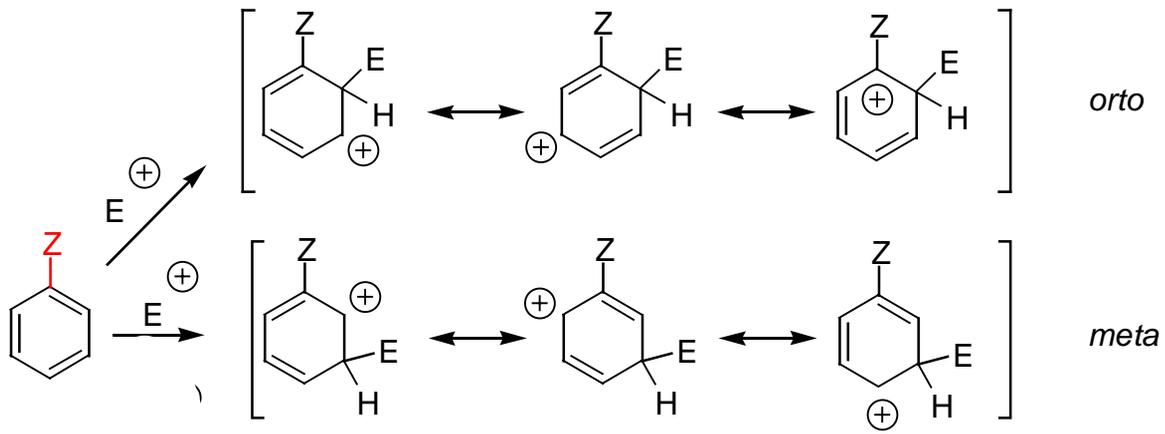
- Podemos ter grupos ATIVANTES e DESATIVANTES
- Todos os *meta* dirigentes são desativantes
- A maioria dos *orto*, *para* dirigentes são ativantes
- Os grupos são predominantemente, mas não exclusivamente dirigentes. Ex.:



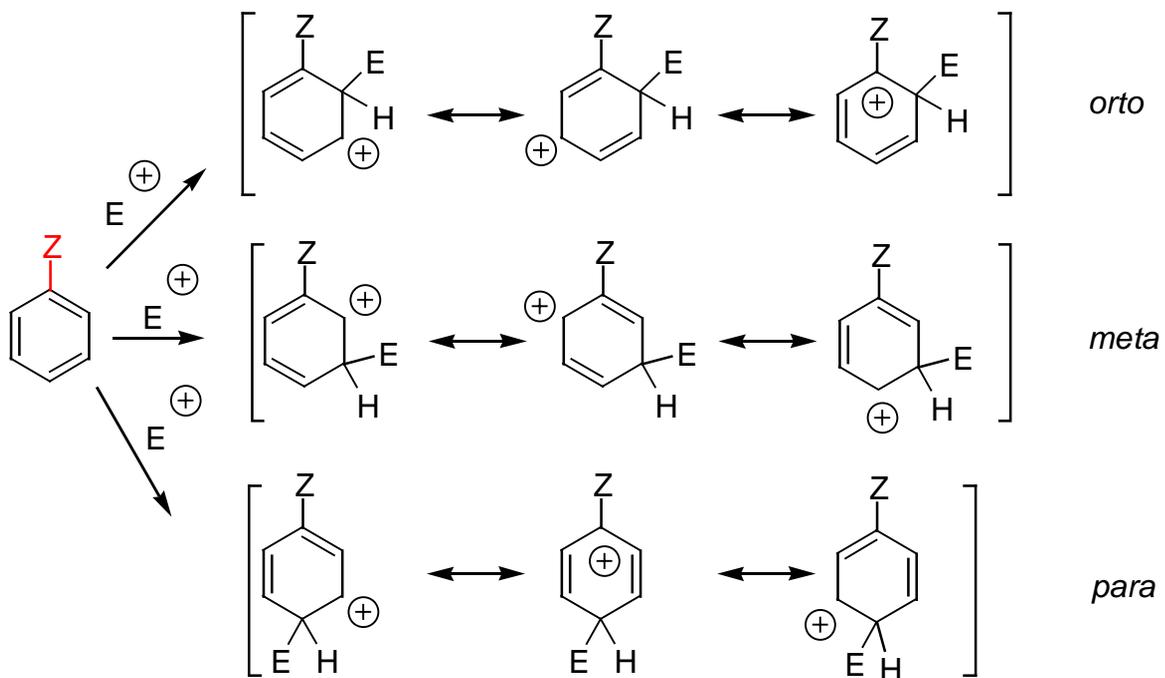
- Formas canônicas dos intermediários:



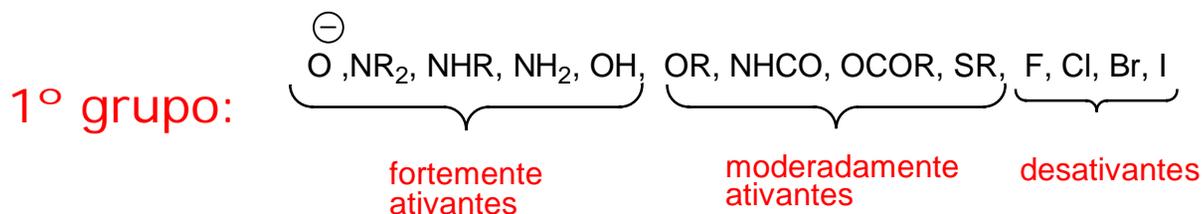
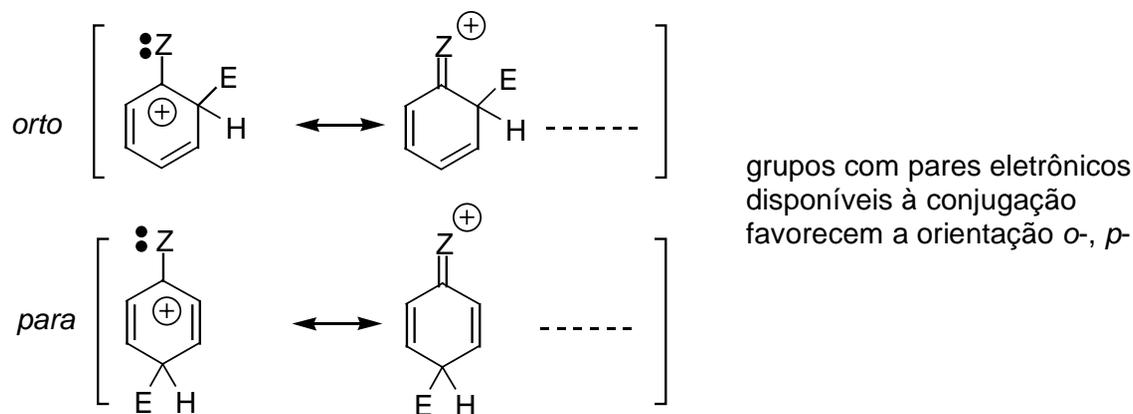
- Formas canônicas dos intermediários:



- Formas canônicas dos intermediários:



- Se o grupo Z é elétron-doador, ele estabiliza os intermediários de adição *orto* e *para*. Se é elétron-atraente, desestabiliza os intermediários de adição *orto* e *para*
- Grupos com + I \Rightarrow *o*- e *p*- (aumentam a reatividade)
- Grupos com - I \Rightarrow *m*- (diminuem a reatividade)
- Se o grupo Z tem um par de e⁻ livre pode haver conjugação que vai estabilizar o intermediário de *orto* e *para*



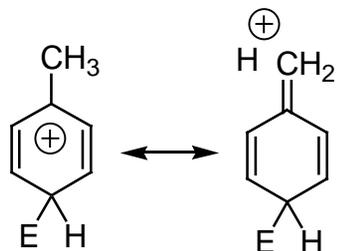
- Os halogênios orientam em *o*-, *p*- mas são desativantes devido ao efeito - I

2º grupo: \oplus NR₃, NO₂, CN, SO₃H, CHO, COR, COOH, CONH₂, CCl₃

desativantes e *meta* dirigentes

- Todos os grupos retiram elétrons do anel tanto por efeito indutivo como por efeito mesomérico

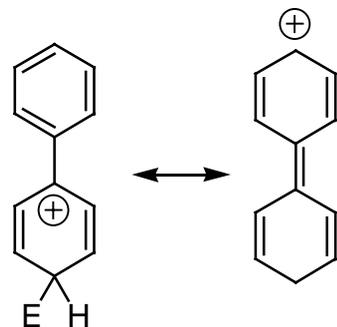
3º grupo: R, Ar (ativantes e *o*-, *p*- dirigentes)



mais duas estruturas de hiperconjugação



carga \oplus muito dispersa \therefore
R é ativante e *o*-, *p*- dirigente



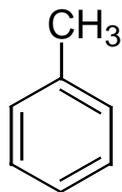
carga positiva muito dispersa \therefore
ativante e *o*-, *p*- dirigente

A relação *orto*, *para*

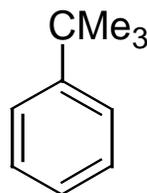
Influências

1. Impedimento estérico → desfavorece *orto* (considerar o substrato e o eletrófilo)
2. Efeito indutivo → posição *orto* é muito mais afetada

Ex.: nitração nas mesmas condições:



58 % *orto*
37 % *para*



16 % *orto*
73 % *para*

→ reações comparativas com clorobenzeno

Reação	% <i>o</i> -	% <i>p</i> -	Razão <i>o/p</i>
Cloração	39	55	0,71
Nitração	30	70	0,43
Bromação	11	87	0,14
sulfonação	1	99	0,01

→ nitração (% de produto *orto* substituídos):

Ph-F: 12 %

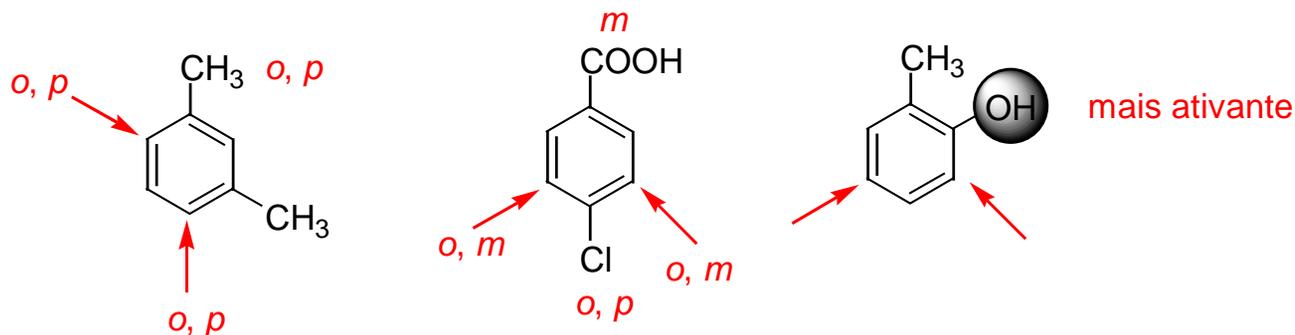
Ph-Cl: 30 %

Ph-Br: 38 %

Ph-I: 41 %

- O que acontece se tivermos dois substituintes no anel?

Orientação em anéis di-substituídos



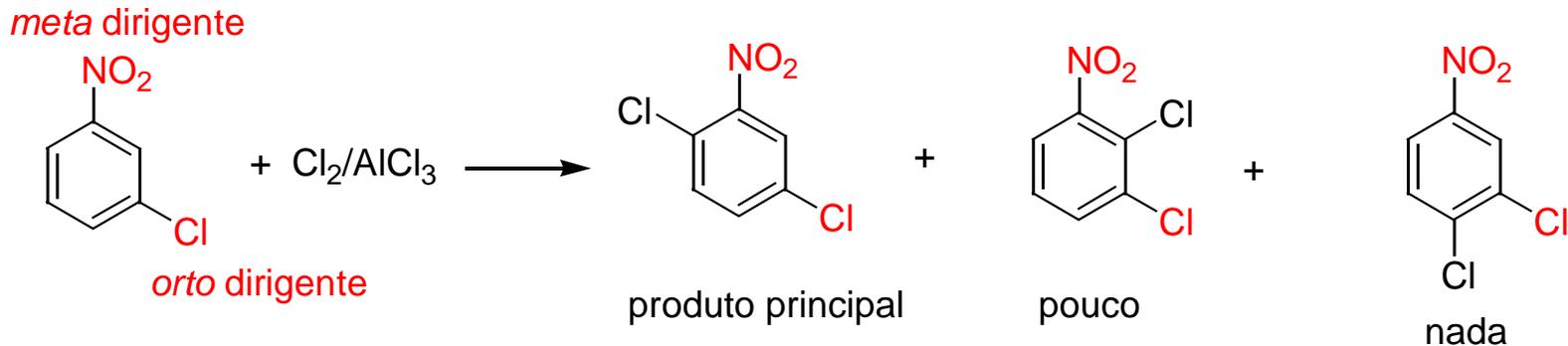
- Vence o grupo ativante mais forte

Regra: quando houver dois substituintes ativantes ou um ativante e um desativante a orientação será aquela devida ao grupo mais ativante

Regra: a substituição entre dois substituintes *meta*- posicionados é difícil

Regra do efeito orto:

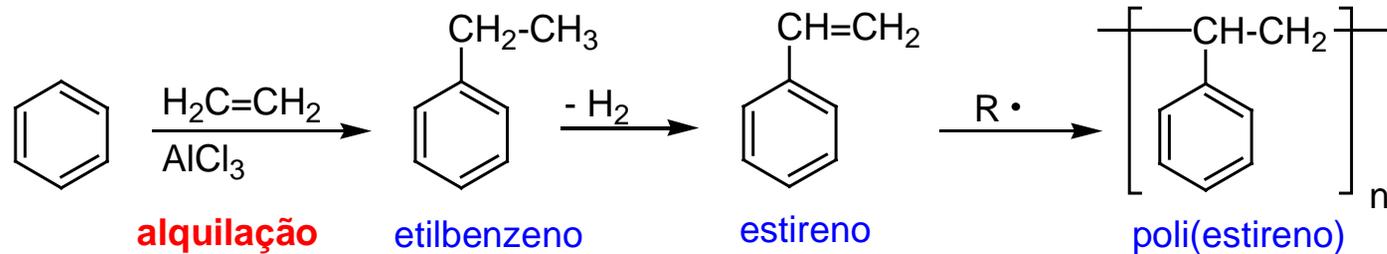
Quando um grupo meta dirigente está em posição *meta* a um *orto-para*-dirigente, o grupo que entra escolherá a posição *orto* e não a posição *para* em relação ao grupo *meta*-dirigente (efeito *orto*)



Exemplo industrial

Produção de estireno a partir de benzeno e etileno

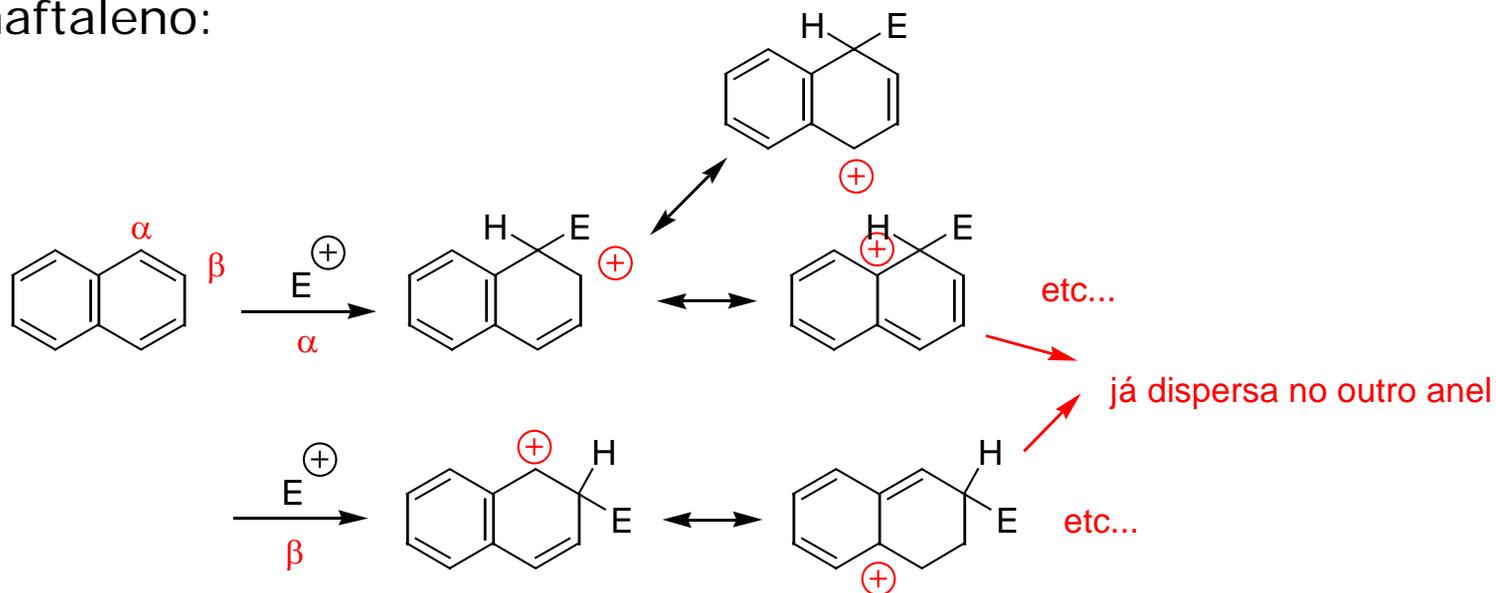
- Monômero importante \Rightarrow poli(estireno), 3º termoplástico mais produzido na Inglaterra depois de poli(etileno) e PVC



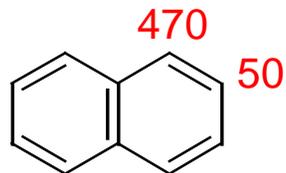
Assuntos opcionais

Reatividade e orientação em outras espécies aromáticas

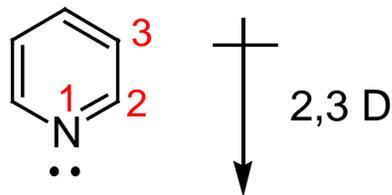
a) naftaleno:



- A posição α apresenta uma forma canônica a mais
- na nitração:

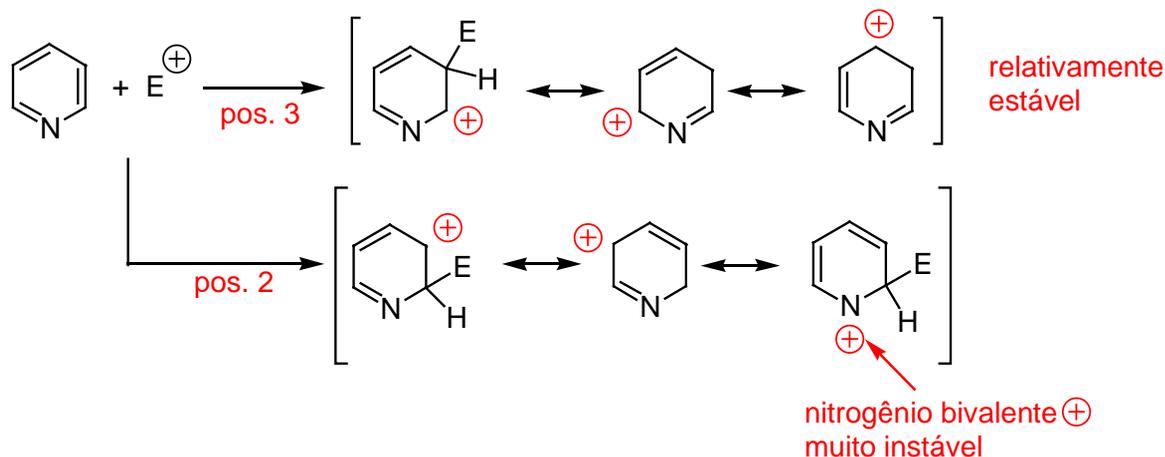


b) Piridina:



É um heterociclo π -deficiente pois o momento dipolar está no sentido do N

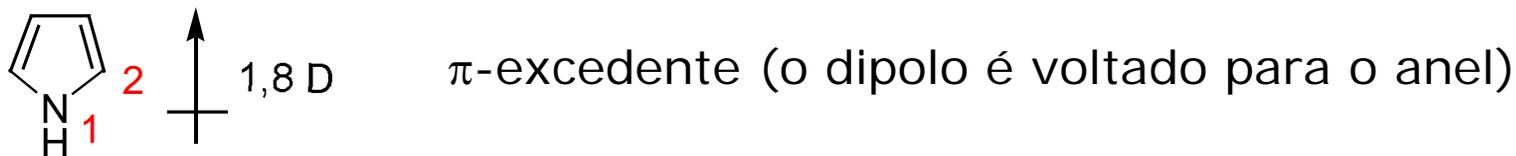
- Sofre com muita dificuldade substituição eletrofílica aromática
- Para sulfonação \Rightarrow temperatura entre 200 e 300 °C
- Se ocorrer substituição \Rightarrow posição 3



- A piridina em meio ácido é protonada e o anel é totalmente desativado \Rightarrow não reage

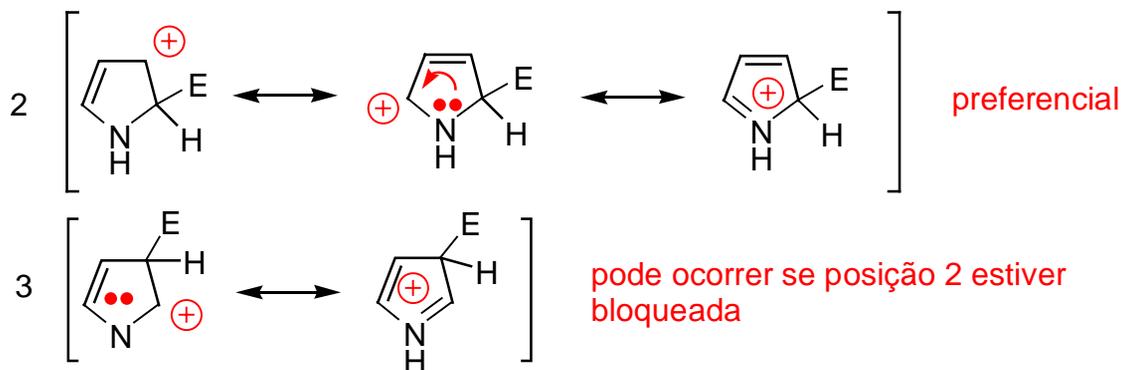
c) Pirrol:

Idem para furano e tiofeno



Os dois e⁻ do N participam do sexteto aromático

- É muito reativo e as substituições ocorrem preferencialmente na posição 2



- Cuidado com o meio ácido pois polimeriza
- A bromação é difícil de parar em mono → tetrabromação

Fim