

# Compostos Aromáticos Policíclicos:

## Aromaticidade, $S_EAr$ e $S_NAr$

- Aromaticidade;
- Substituição Eletrofílica Aromática ( $S_EAr$ );
- Reações de Alquilação e Acilação de Friedel-Crafts;
- Reações de Sais de Diazônio;
- $S_EAr$  em Compostos Aromáticos (poli-) Condensados;
- Substituição Nucleofílica Aromática ( $S_NAr$ ):

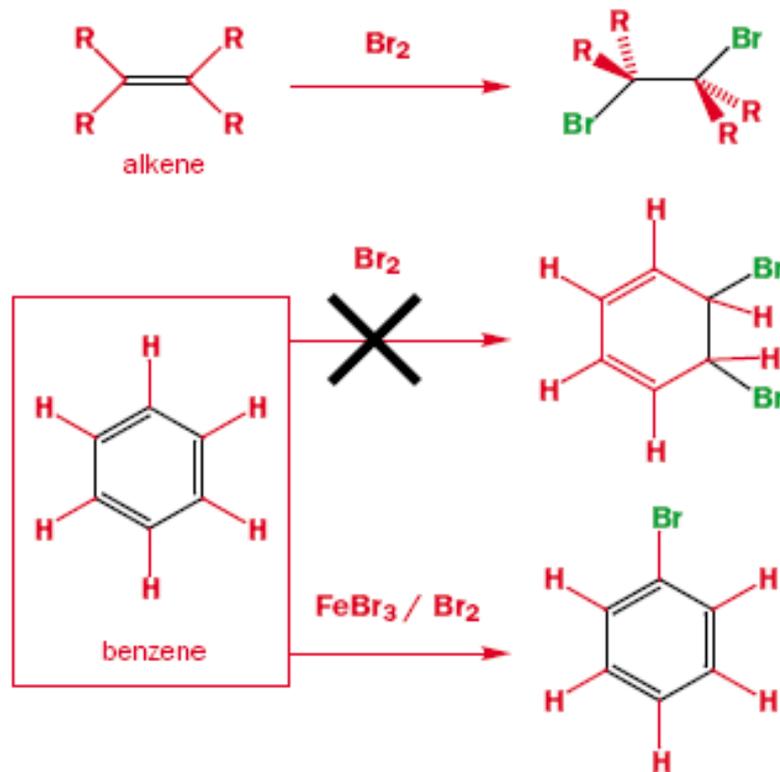
Mecanismo de Adição – Eliminação

Mecanismo de Eliminação – Adição (*via* Benzino)

Mecanismo de Substituição Unimolecular

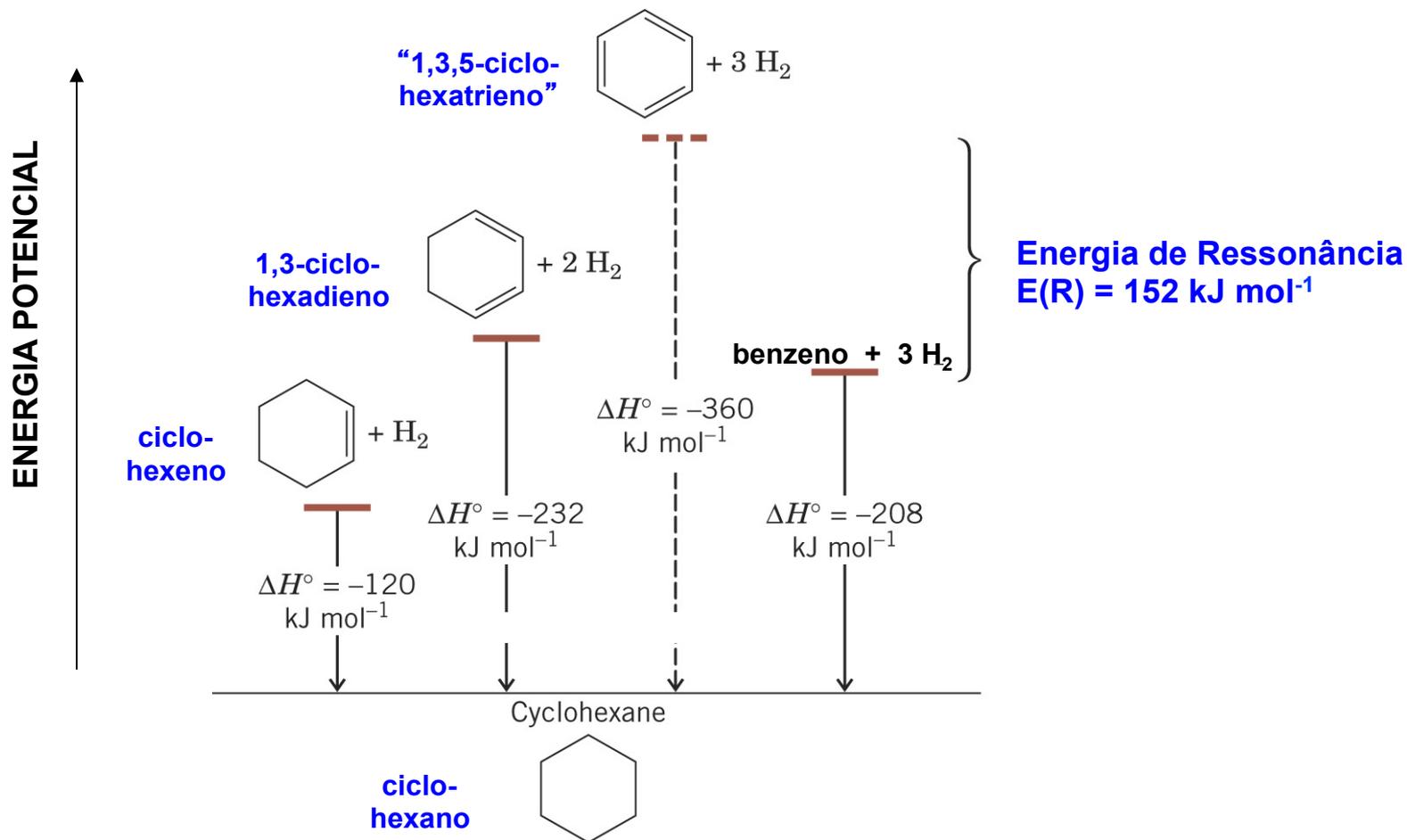
# Compostos Aromáticos: Benzeno

## Reatividade



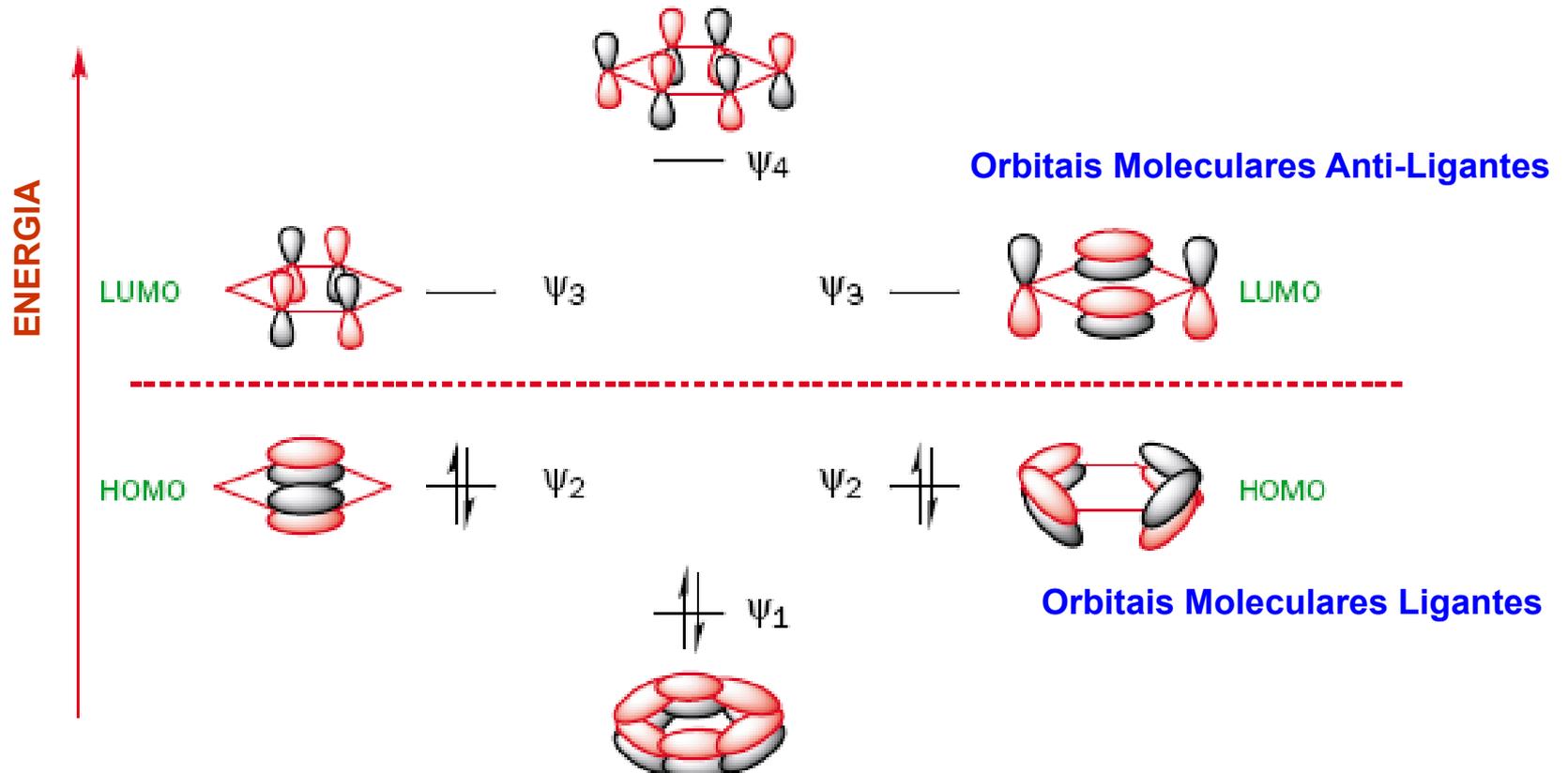
# Compostos Aromáticos: Benzeno

## Estabilidade



# Compostos Aromáticos: Benzeno

## Orbitais Moleculares

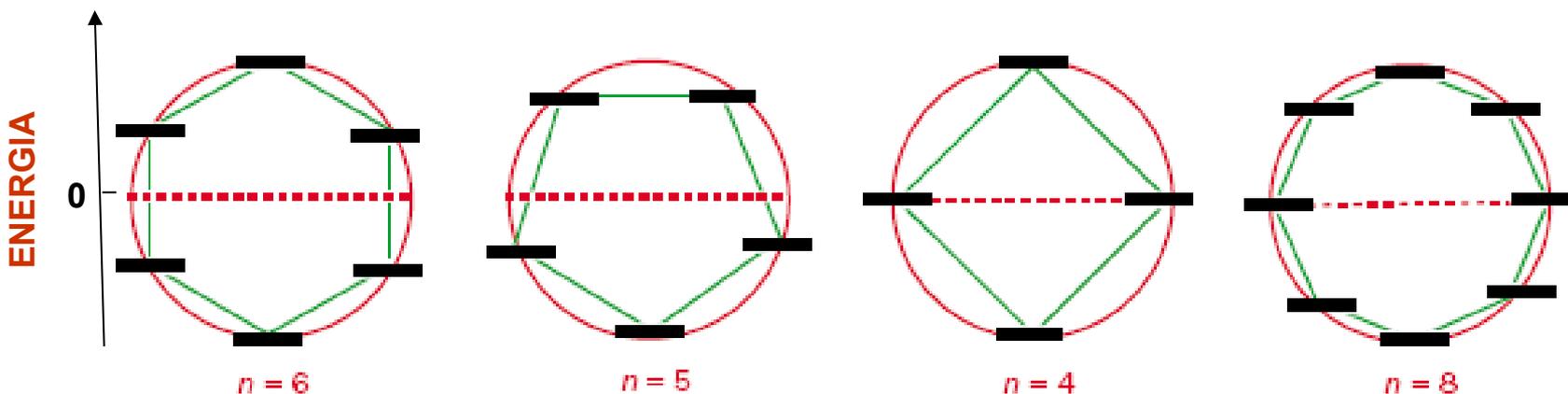


# Aromaticidade: A Regra de Hückel

Sistemas mono-cíclicos, planares e completamente conjugados são **aromáticos** quando possuem  $(4n + 2)$  elétrons  $\pi$ , os sistemas análogos com  $4n$  elétrons  $\pi$  são denominados **anti-aromáticos**.

Os sistemas aromáticos possuem camada fechada de elétrons, todos em orbitais ligantes.

**Orbitais moleculares de sistemas mono-cíclicos conjugados com  $n$  átomos:**  
“método do polígono dentro do círculo”



**Define a distribuição dos orbitais e sua energia relativa de sistemas mono-cíclicos**

# Aromaticidade:

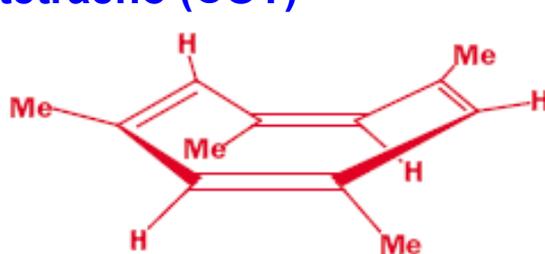
## Exemplos – benzeno *versus* ciclo-octatetraeno



benzeno

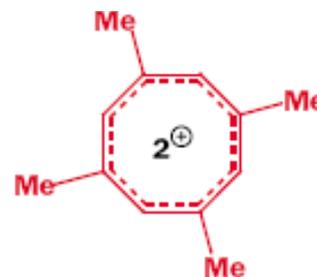
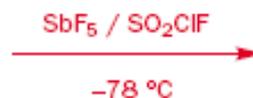
ciclo-octatetraeno

### Ciclo-octatetraeno (COT)



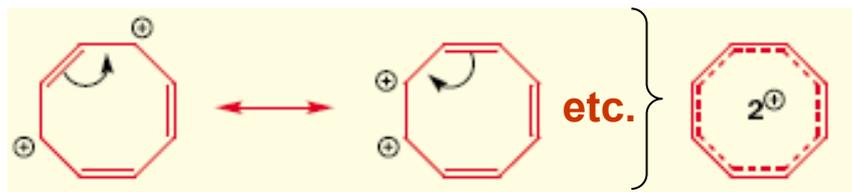
COT – neutro

8 elétrons  $\pi$  : anti-aromático

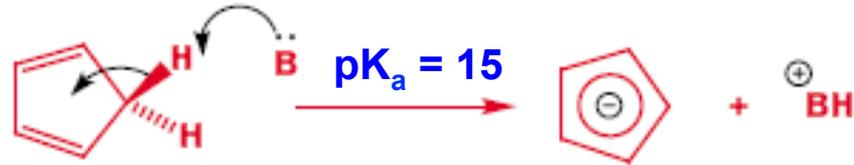


COT – dicátion

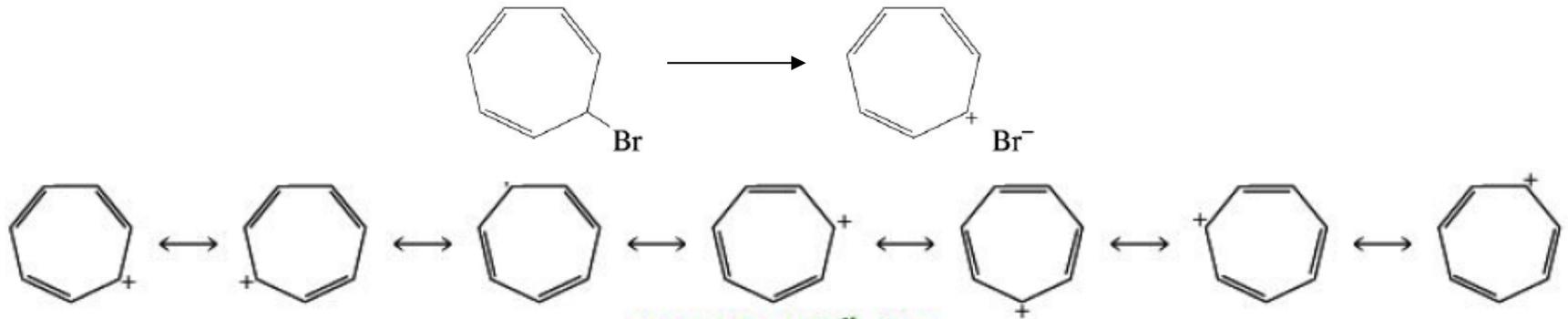
6 elétrons  $\pi$  : aromático



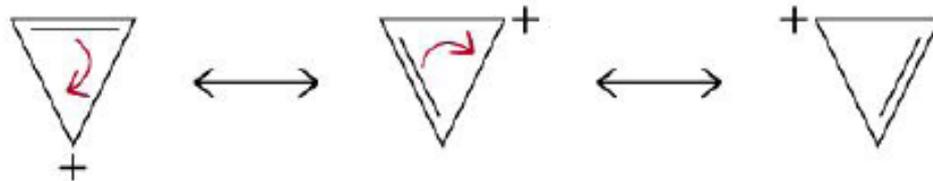
# Aromaticidade: ciclo-pentadienila, ciclo-heptatrienila e ciclo-propenila



ânion ciclo-pentadienila: 6 elétrons  $\pi$ : aromático



cátion ciclo-heptatrienila: 6 elétrons  $\pi$ : aromático



cátion ciclo-propenila: 2 elétrons  $\pi$ : aromático

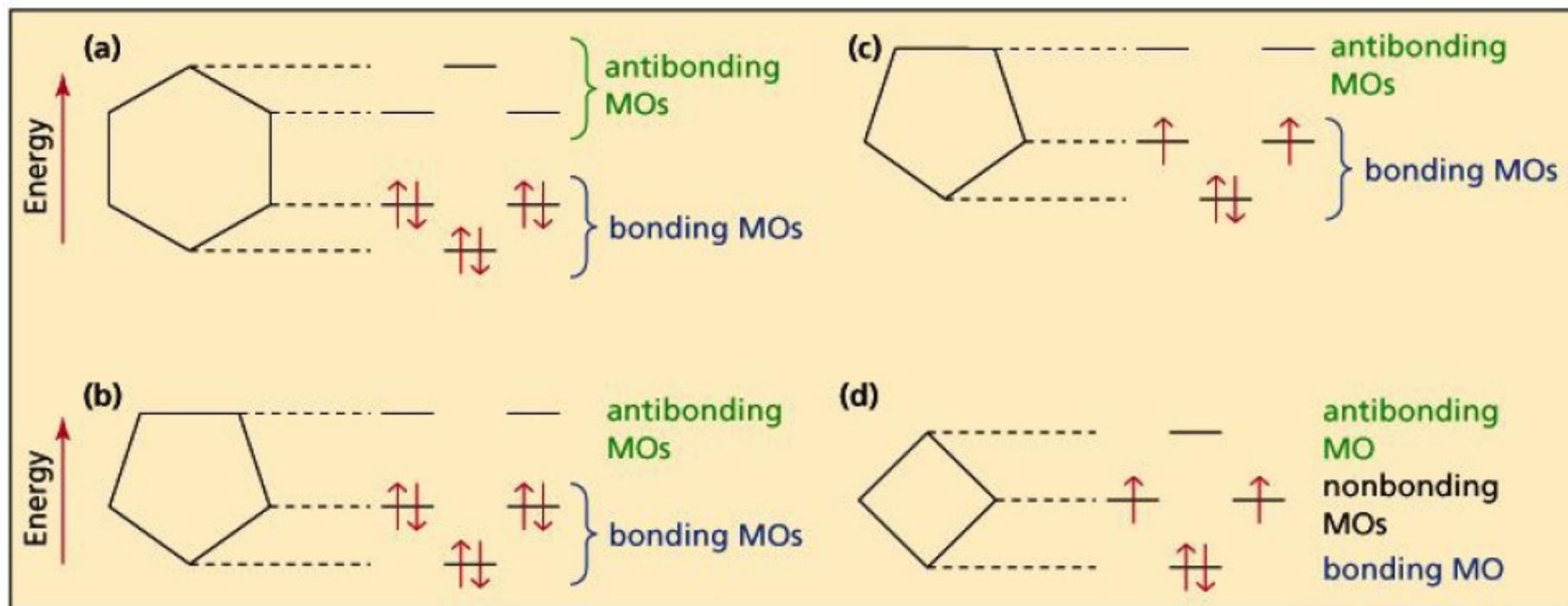
# Sistemas Aromáticos e Anti-aromáticos

a) benzeno

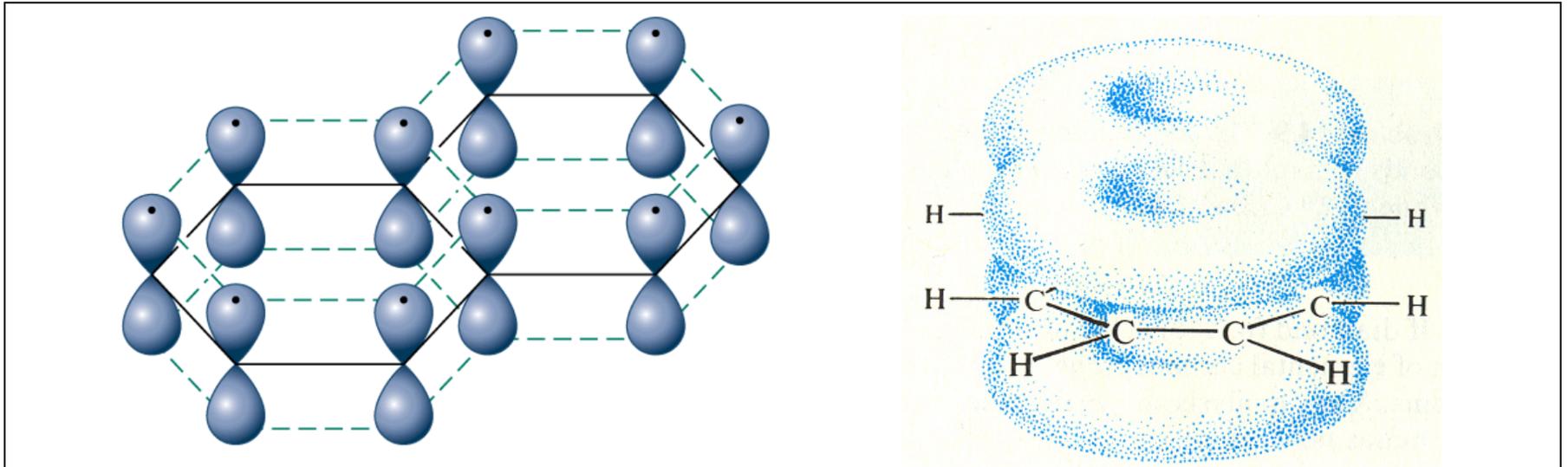
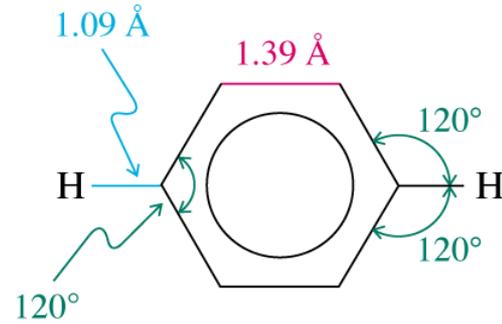
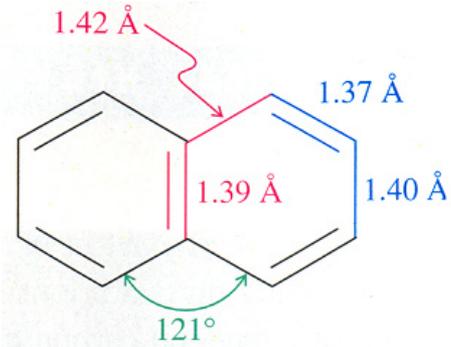
b) ânion ciclo-pentadienila,

c) cátion ciclo-pentadienila

d) ciclo-butadieno.



# Aromáticos Benzóicos: Naftaleno

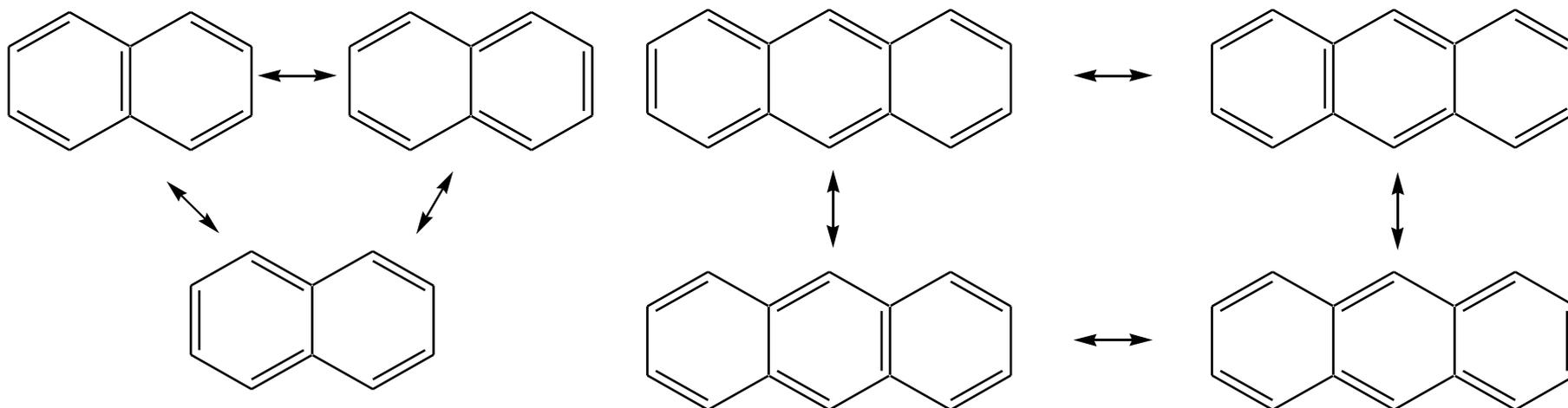


# Aromáticos Benzóicos:

## Energias de Ressonância – Estruturas de Kekulé

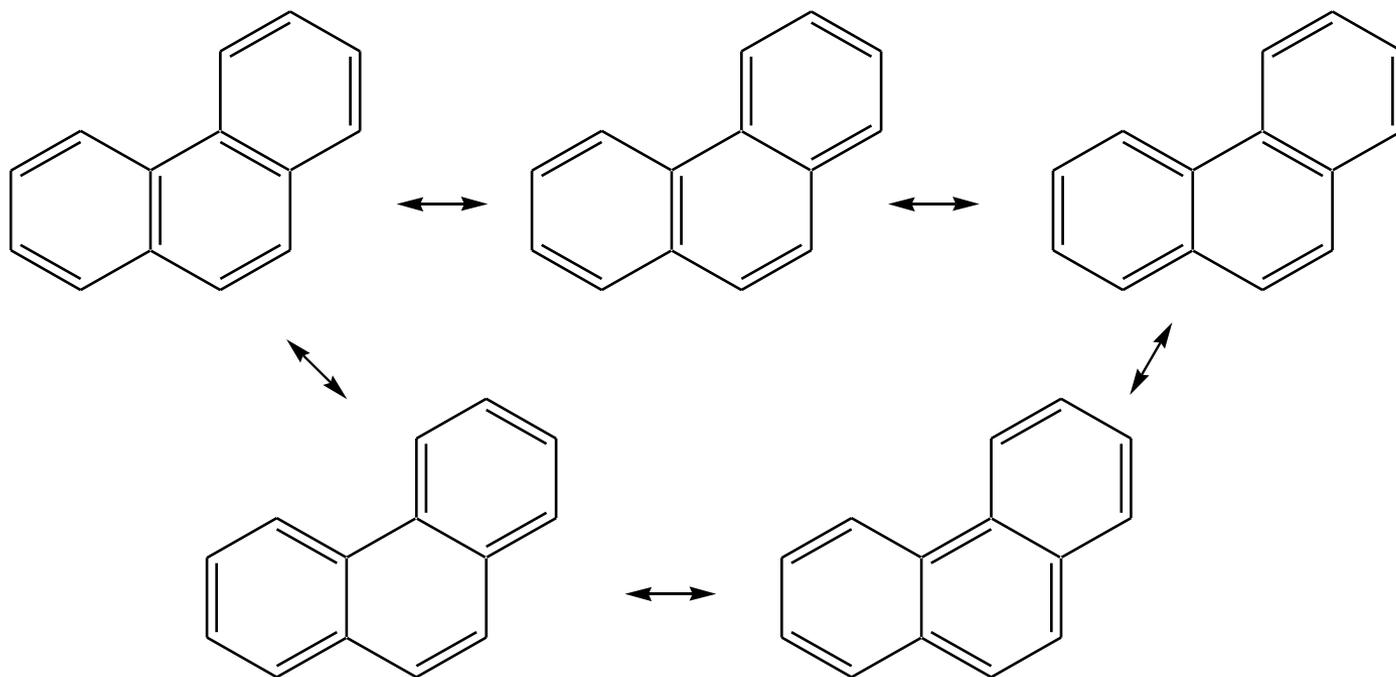
composto	E(R) (kcal/mol)	Nº estruturas*	E (R) / estrutura
benzeno	36,0	2	18,0
naftaleno	61,0	3	20,3
antraceno	83,5	4	20,9
fenantreno	91,3	5	18,3

E(R): Energia de Ressonância; \*número de estruturas de Kekulé.

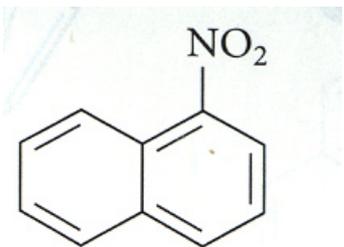


# Aromáticos Benzóicos:

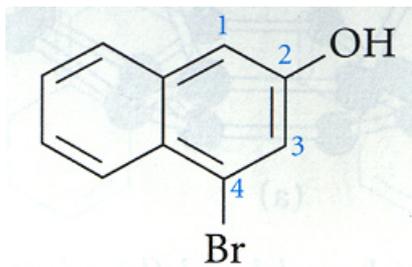
## Energias de Ressonância – Estruturas de Kekulé



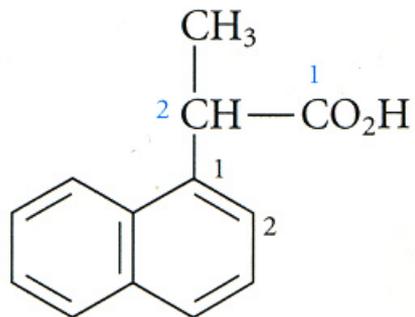
# Nomenclatura



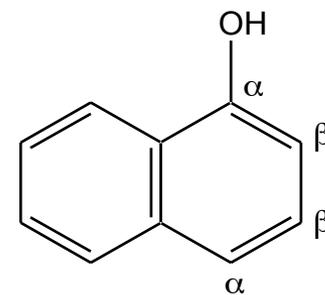
1-nitronaftaleno



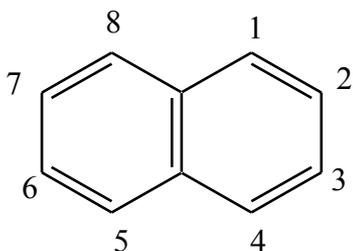
4-bromo-2-naftol



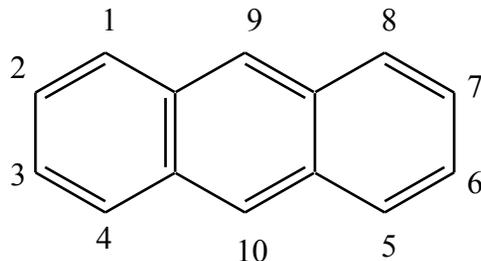
ácido 2-(1-naftil)-propanóico



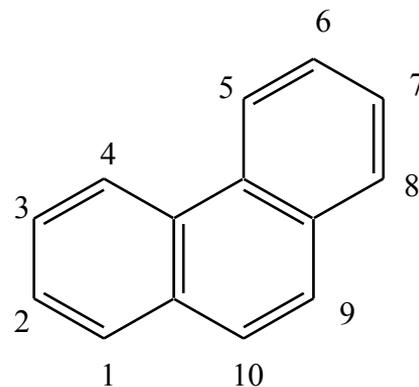
1-naftol ou  $\alpha$ -naftol



1,8-diaminonaftaleno

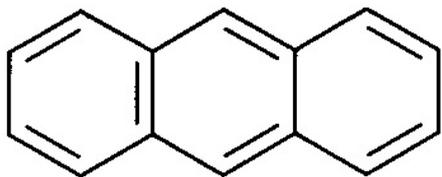


9,10-dibromoantraceno

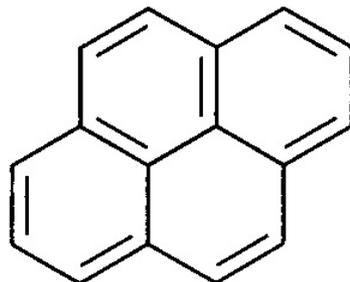


9,10-di-hidrofenantreno

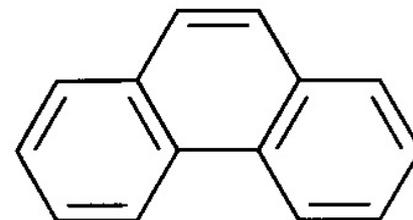
# Outros Compostos aromáticos policíclicos



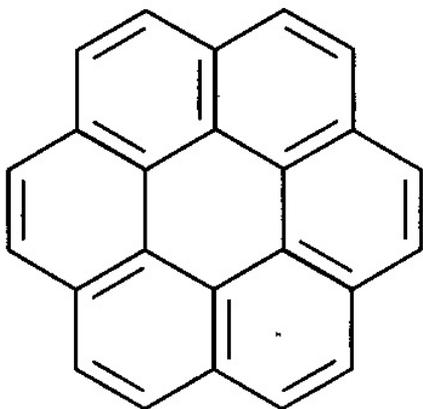
**anthracene**



**pyrene**

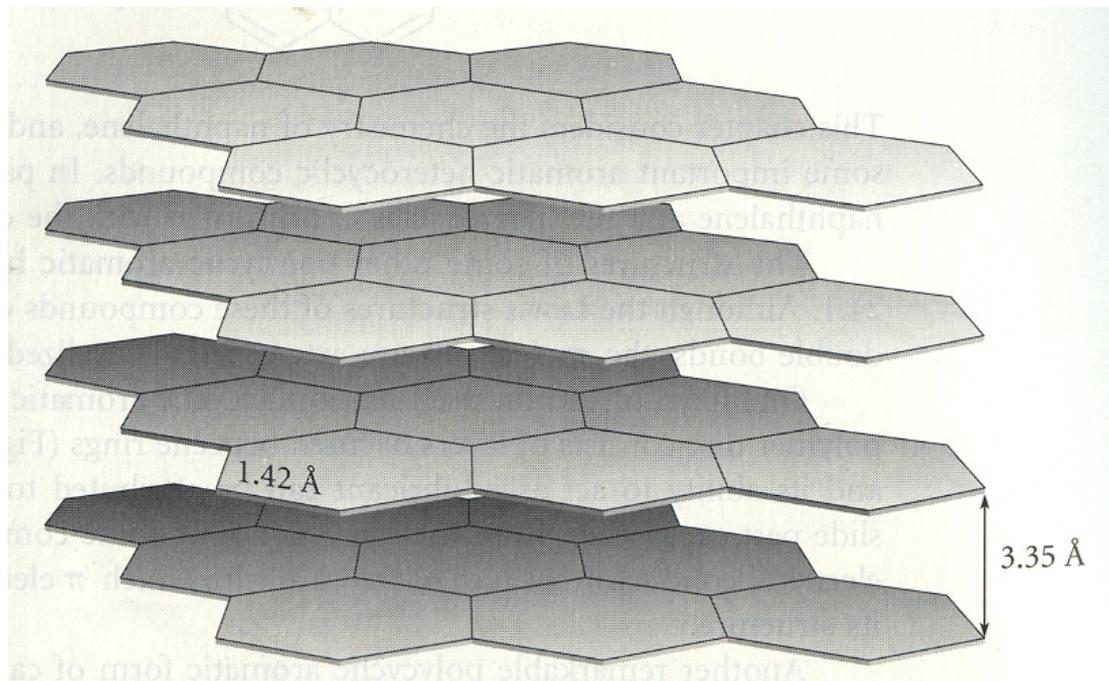


**phenanthrene**



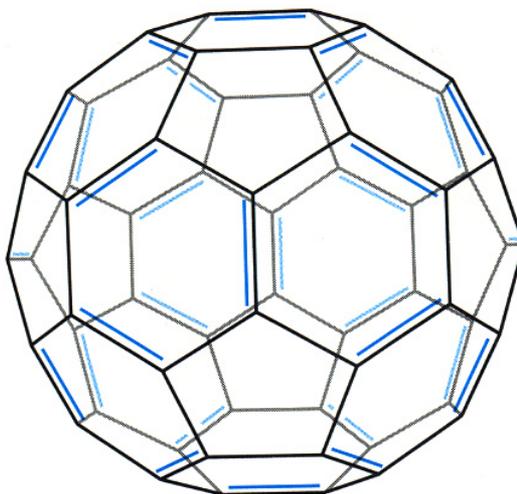
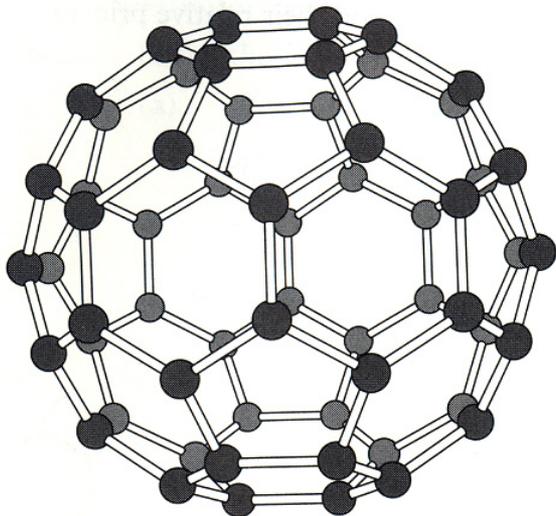
**coronene**

Grafite: todos os carbonos são  $sp^2$



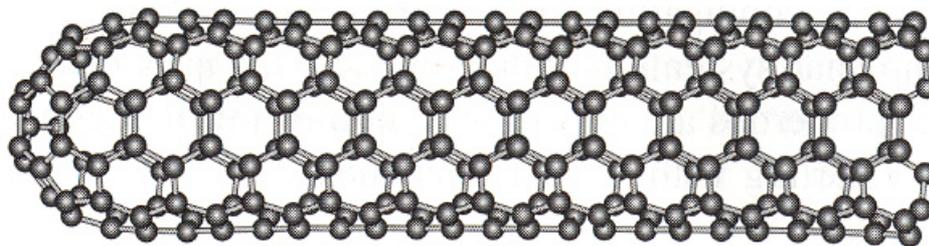
# Outros Compostos aromáticos policíclicos

## Fulerenos e Nanotubos



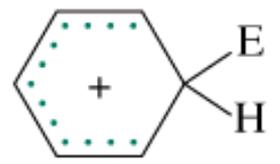
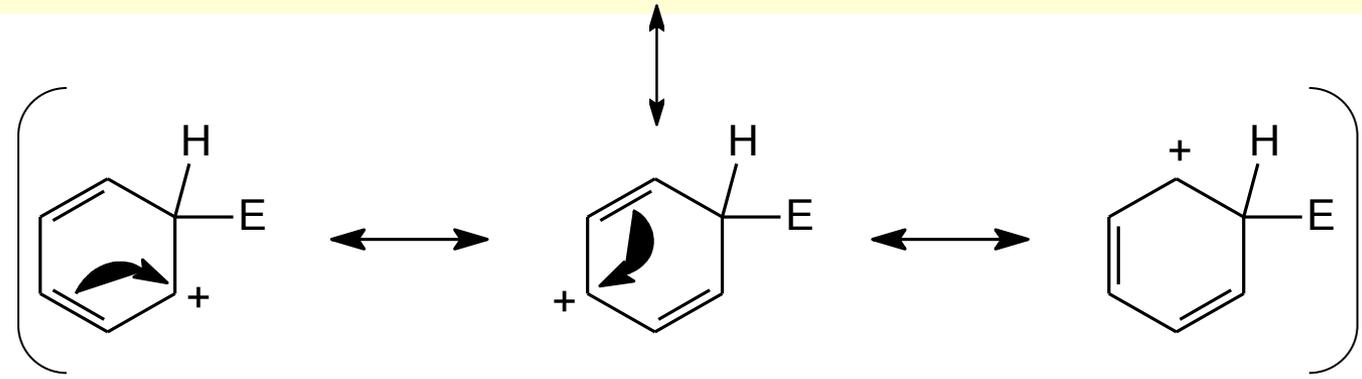
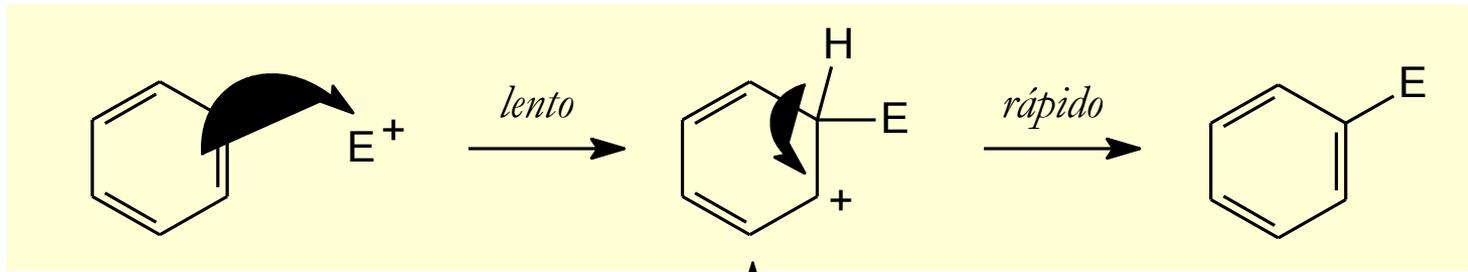
**todos os  
carbonos são  
equivalentes  
(não possui  
hidrogênio!)**

Premio Nobel de 1996: Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley pela descoberta de fulerenos. (<http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1996/press.html>)

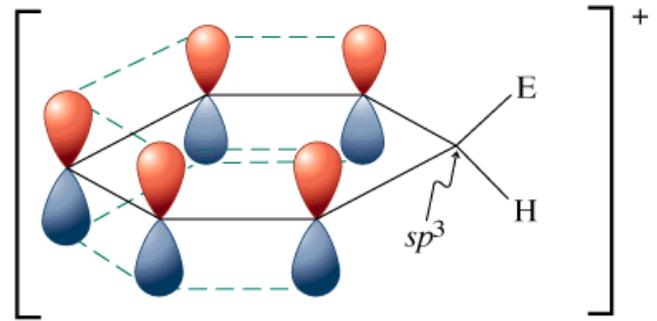


**nanotubo de carbono**

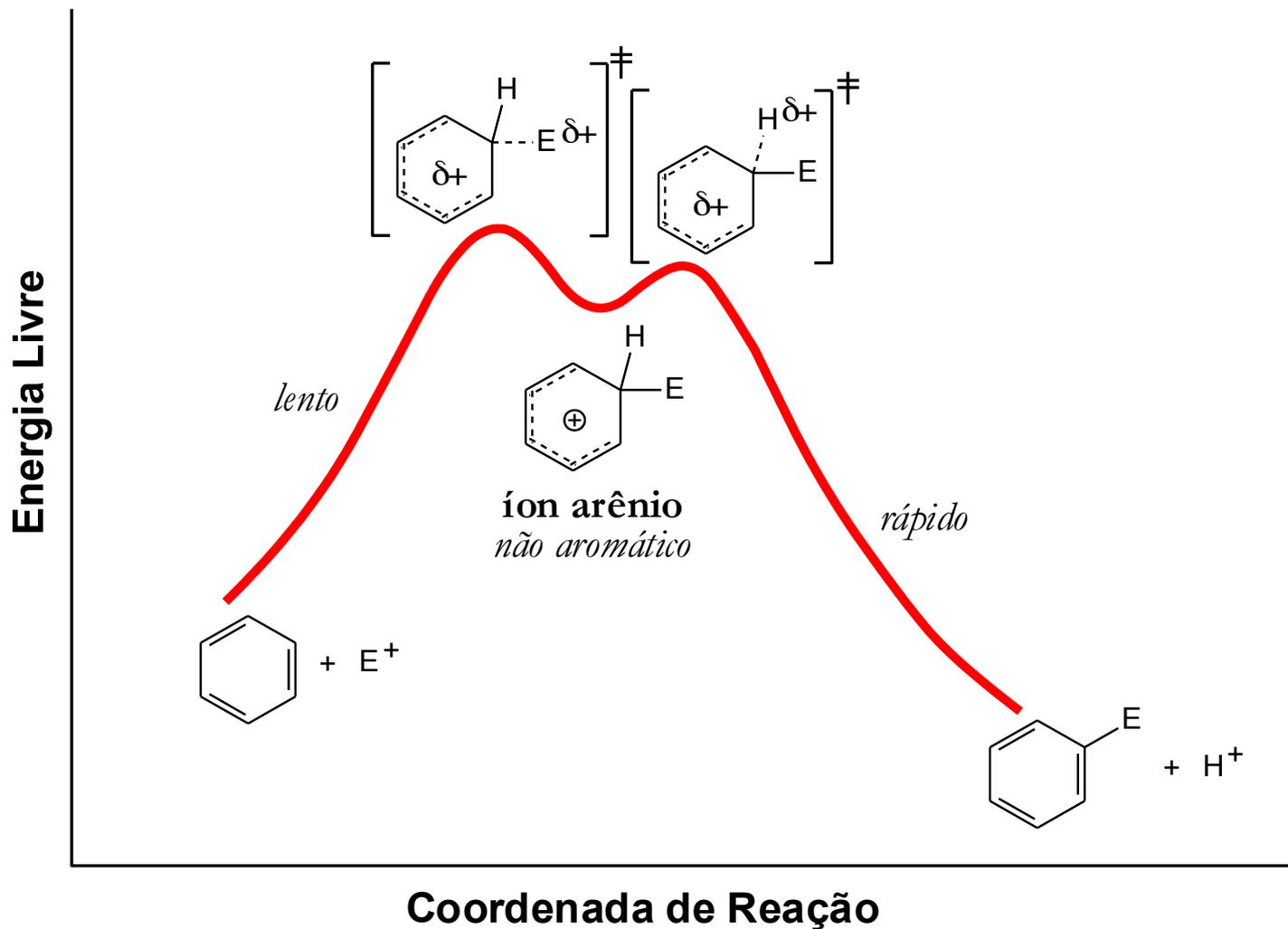
# Substituição Eletrofílica Aromática: S<sub>E</sub>Ar



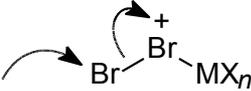
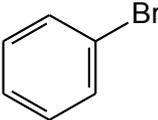
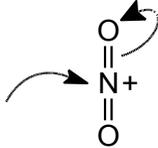
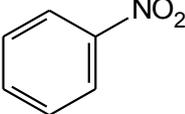
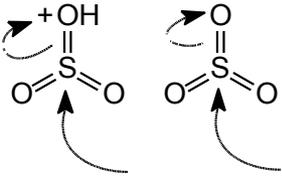
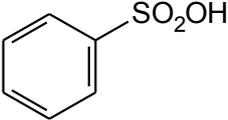
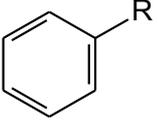
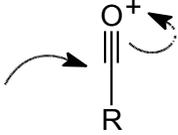
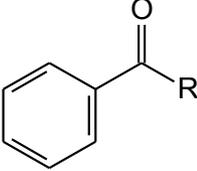
*íon arênio*



# S<sub>E</sub>Ar: Diagrama de Energia Potencial



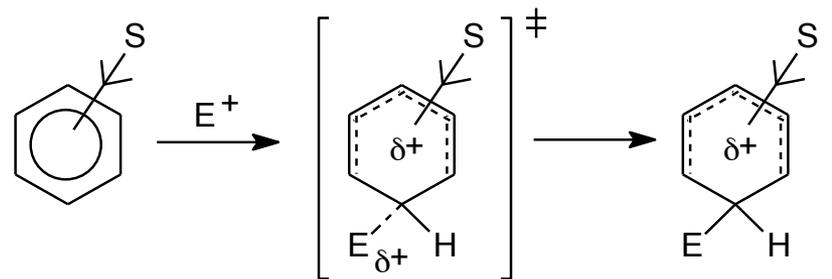
# S<sub>E</sub>Ar: Reações Principais

Reação	Reagente	Eletrófilo	Produto
Bromação	Br <sub>2</sub> + ácido de Lewis		
Nitração	HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Sulfonação	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (conc.) ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + SO <sub>3</sub>		
Alquilação de Friedel-Crafts	RX + ácido de Lewis		
Acilação de Friedel-Crafts	RCOCl + ácido de Lewis		

# $S_EAr$ : Efeito do Substituinte

Velocidades relativas frente à nitração

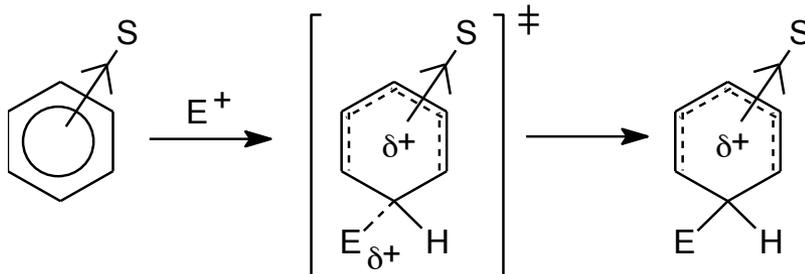
$C_6H_5X$	$v$
X=OH	1000
X=CH <sub>3</sub>	25
X=H	1
X=I	0,2
X=Cl	0,03
X=NO <sub>2</sub>	$6 \times 10^{-8}$
X=N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-8}$



*S* com efeito  
doador de  $e^-$   
(+I/ +M)

estado de transição  
estabilizado

íon arênio  
estabilizado

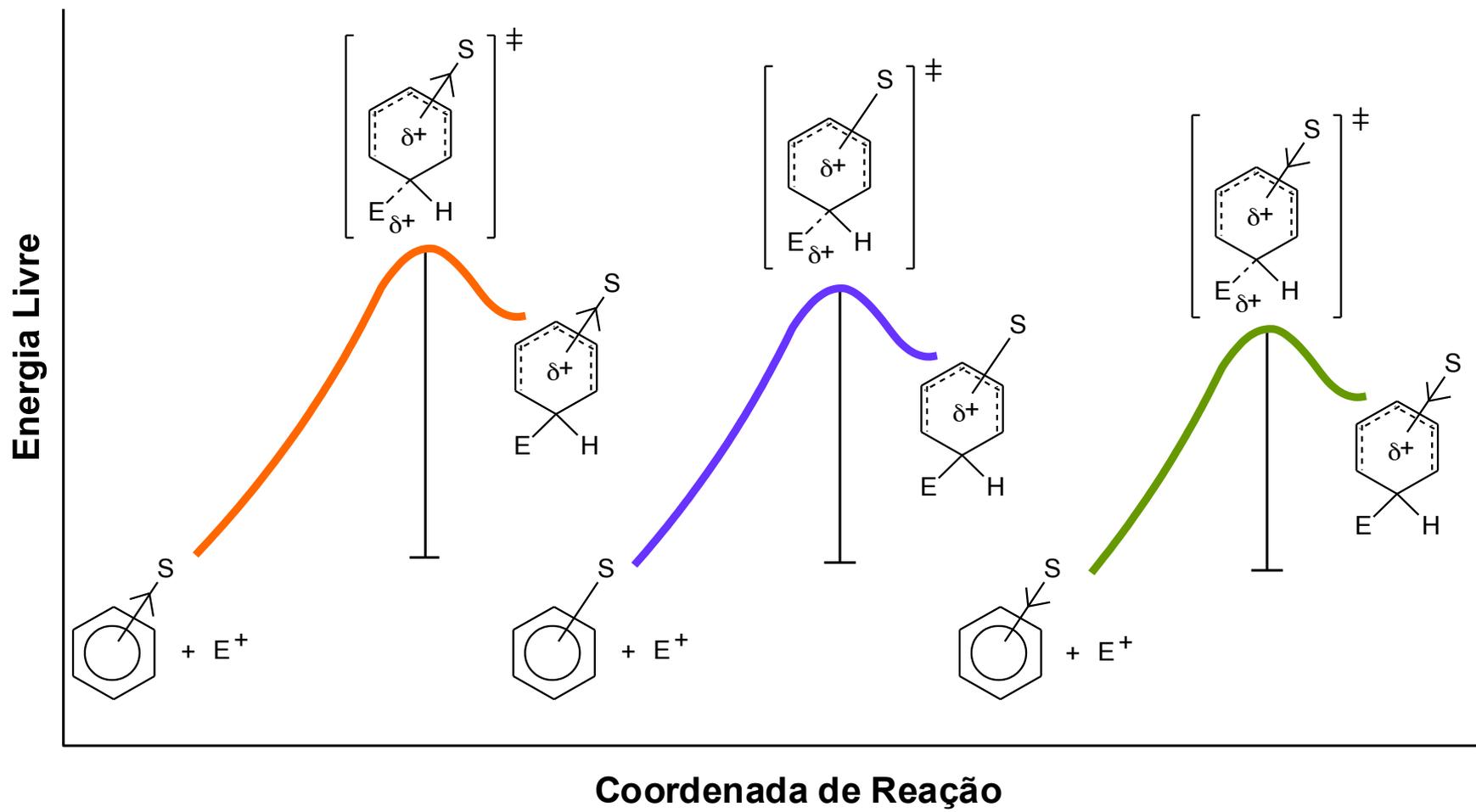


*S* com efeito  
atraente de  $e^-$   
(-I/ -M)

estado de transição  
desestabilizado

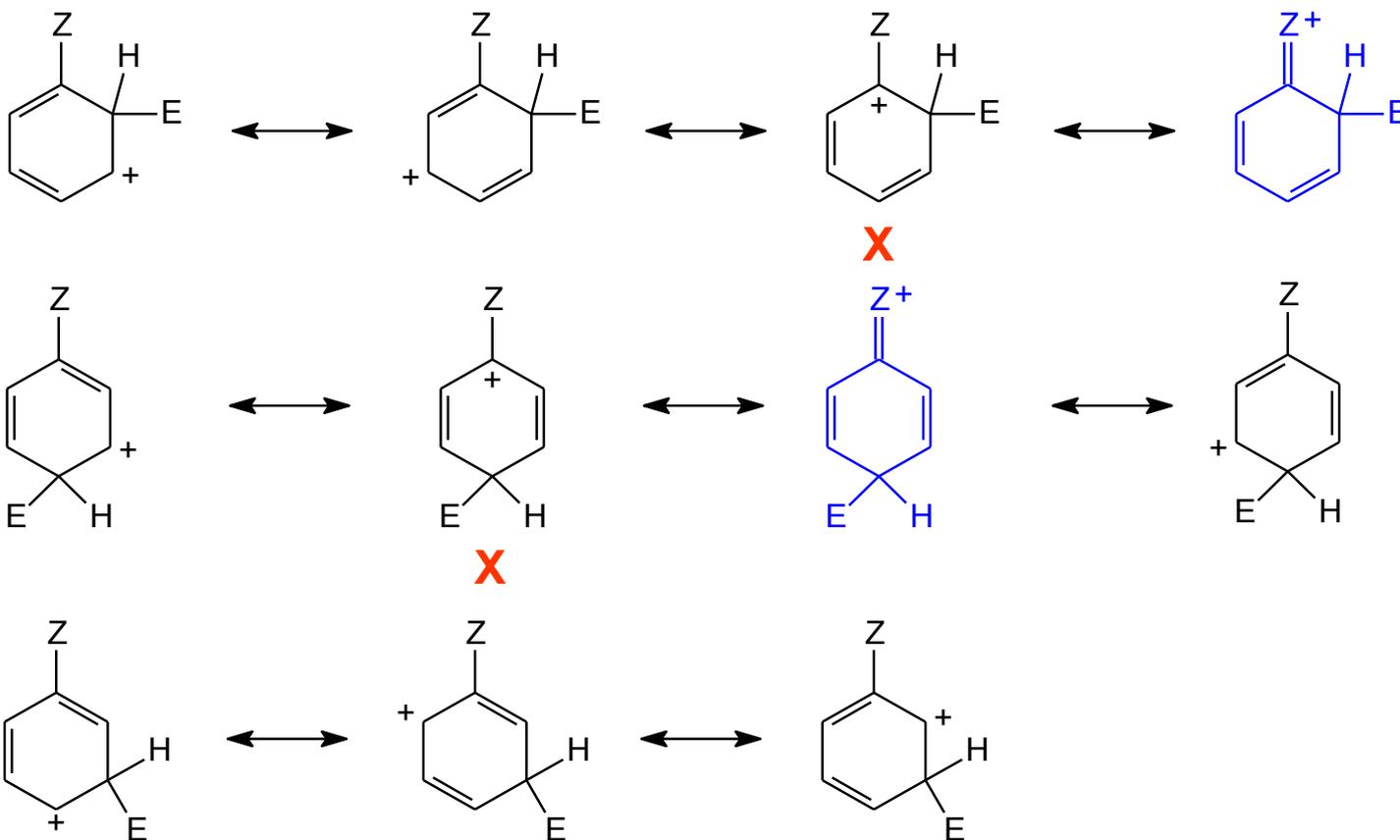
íon arênio  
desestabilizado

# Efeito do Substituinte: Velocidade da Reação



# Efeito do Substituinte: Orientação

Substituintes Doadores: +M/+I ou +M/-I

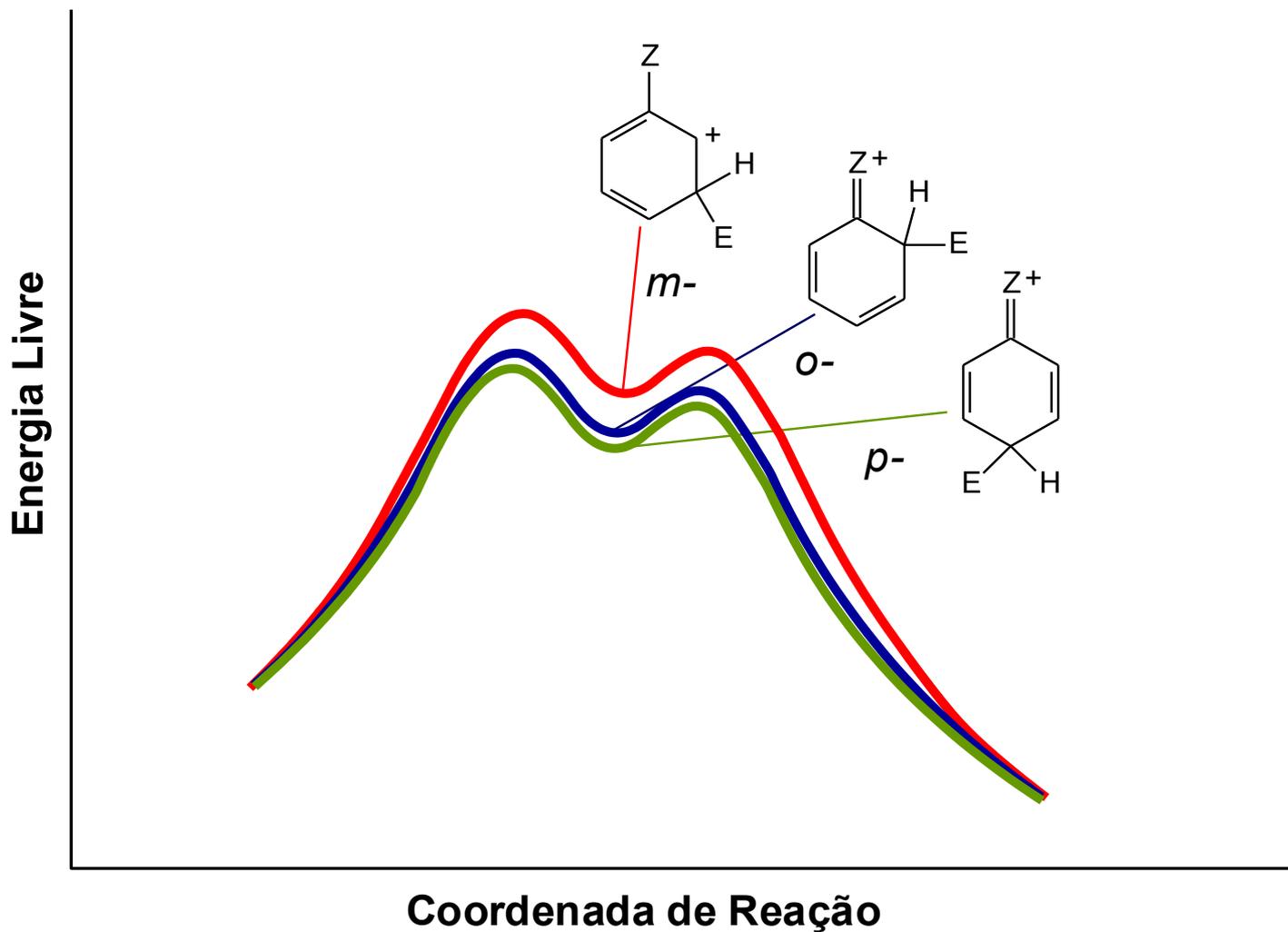


Estruturas em azul de maior importância – OCTETO

Estruturas X de menor importância para substituintes +M/-I

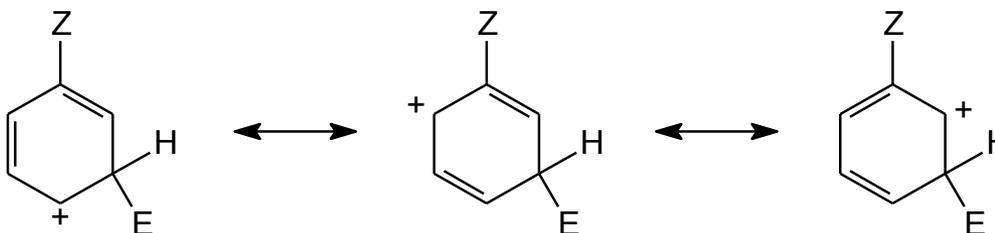
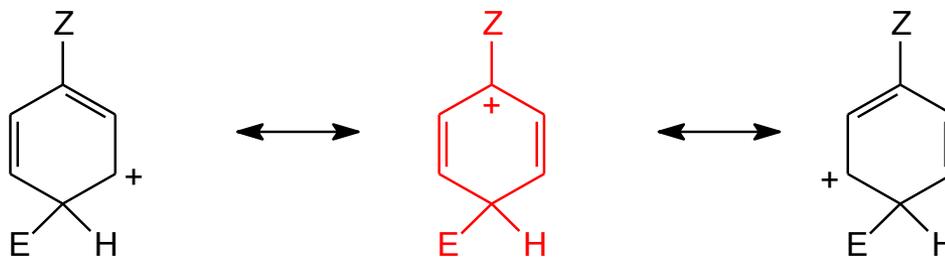
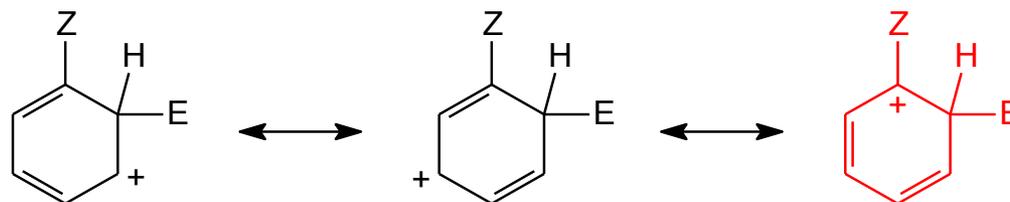
# Substituintes Doadores: +M/+I ou +M/-I

## Diagrama de Energia Potencial



# Efeito do Substituinte: Orientação

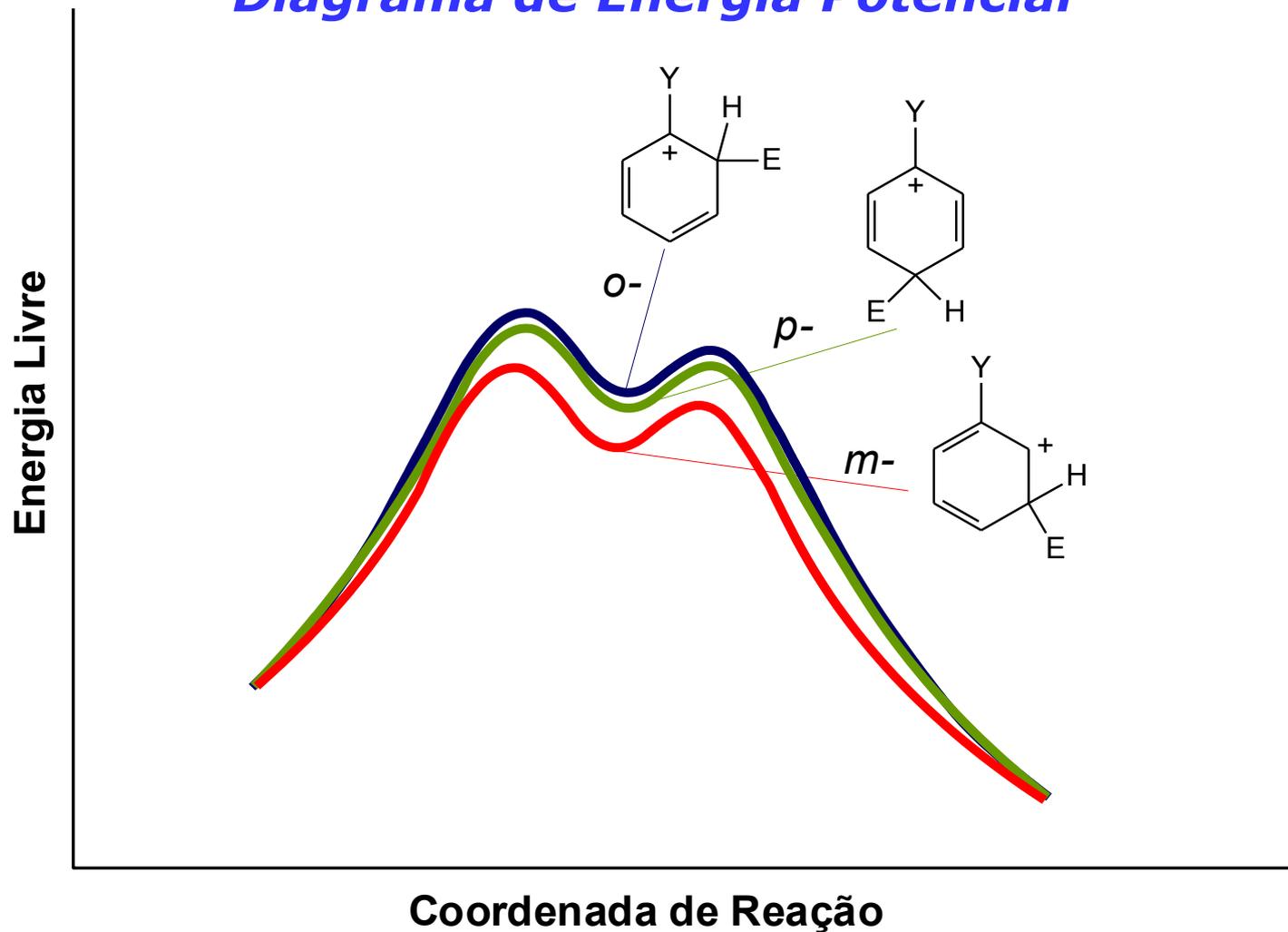
## Substituintes Aceptores: -M/-I



Estruturas em vermelho de menor importância

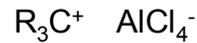
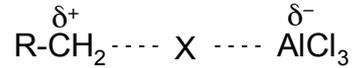
# Substituintes Aceptores: -M/-I

## Diagrama de Energia Potencial

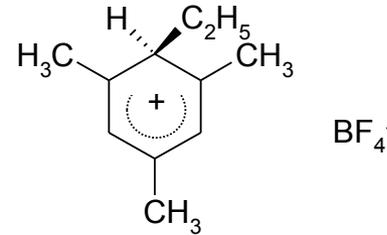


# S<sub>E</sub>Ar: Alquilação de Friedel-Crafts

eletrófilo



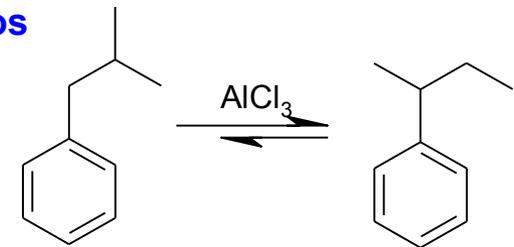
complexo sigma



isolado

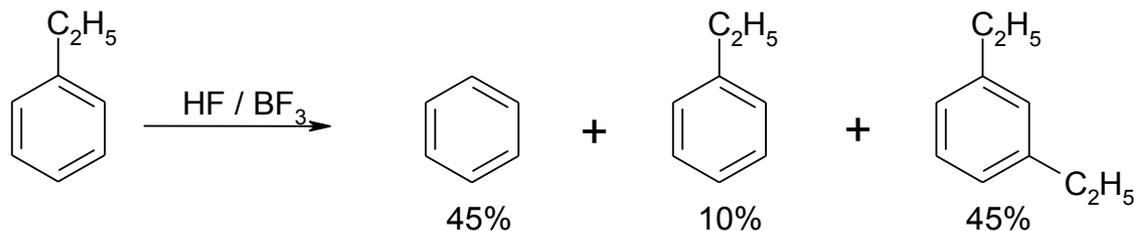
natureza do E<sup>+</sup> determina relação o/p

Ocorrência de rearranjos

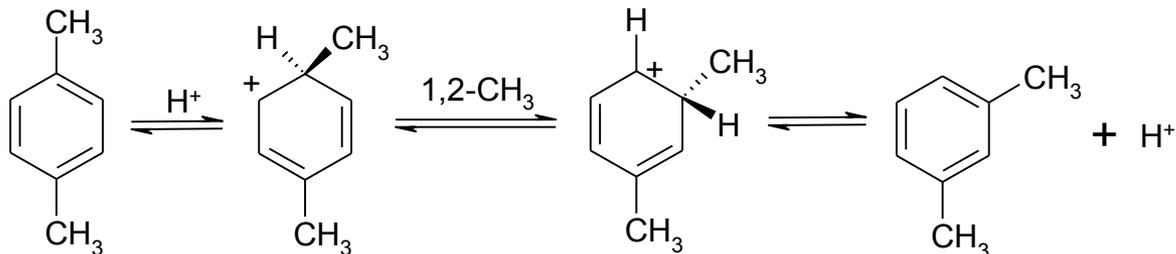


Isomerização

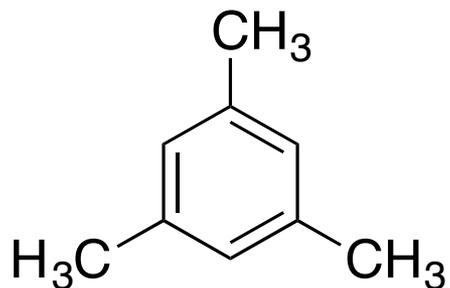
intermolecular



intramolecular

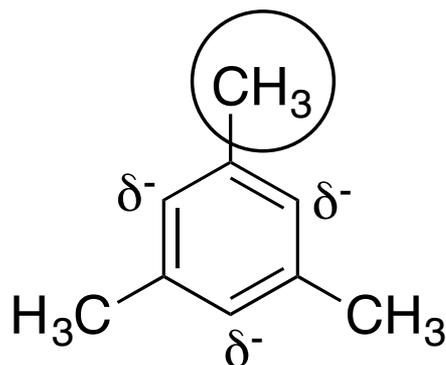


# Estabilidade de Alquil-Benzenos

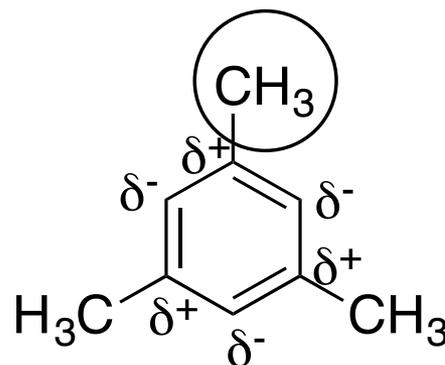


Padrão de substituição *meta* mais estável que *orto* e *para*;

Efeito +M de grupos alquila;



Efeito de hiperconjugação



Alternância de cargas; estabilização da carga positiva pelo grupo alquila.

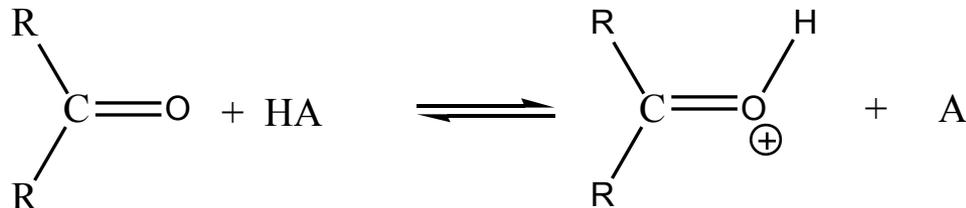
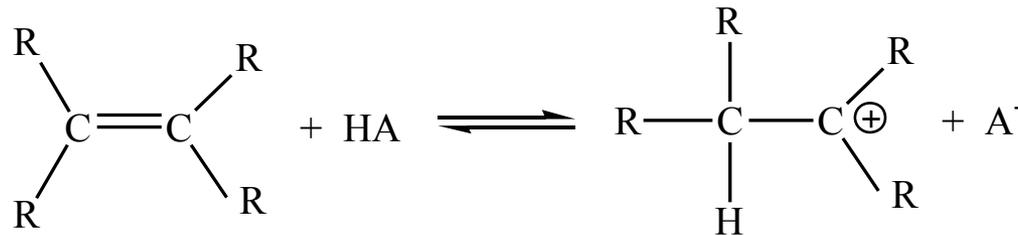
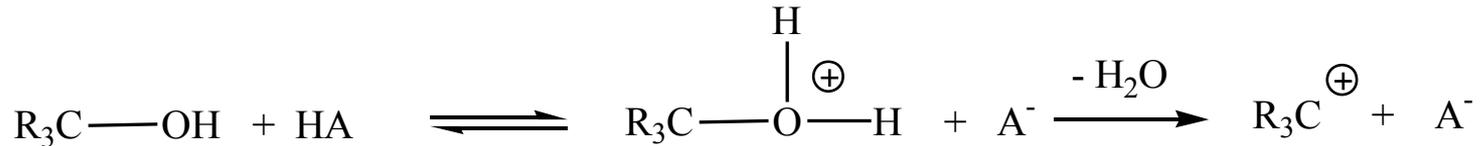
A distribuição da carga foi comprovada por RMN.

# S<sub>E</sub>Ar: Alquilação de Friedel-Crafts

## Problemas:

- reação ocorre só com ArH ativados (benzeno e mais reativos);
- ocorrência de poli-alquilação (produto mais reativo que reagente);
- ocorrência de rearranjos e isomerização (*vide acima*).

## Métodos alternativos de geração do carbocátion:

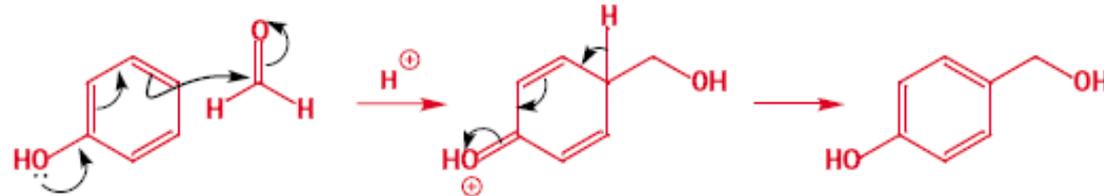


# S<sub>E</sub>Ar: Alquilação de Friedel-Crafts

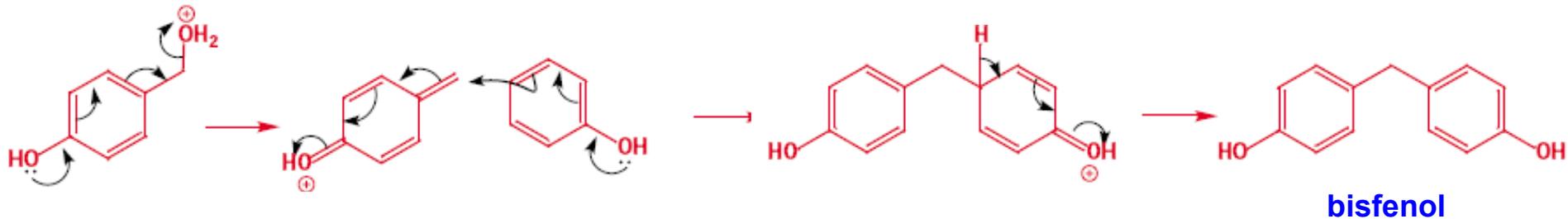
Polimerização de Fenóis com Formaldeído:

*resinas fenólicas*

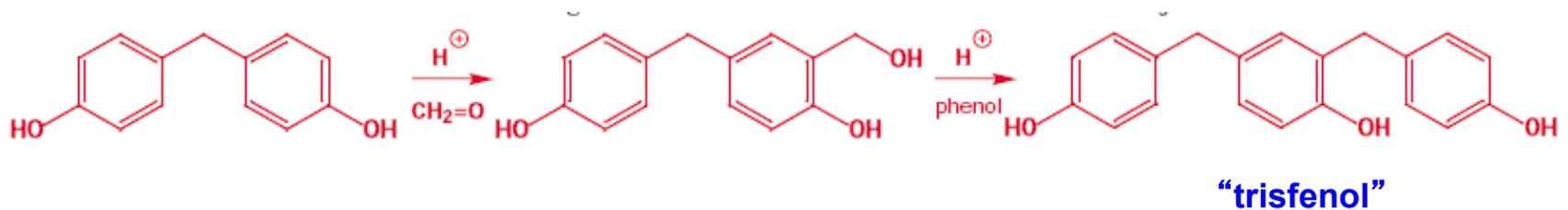
Alquilação de F.C. de Fenol com Formaldeído:



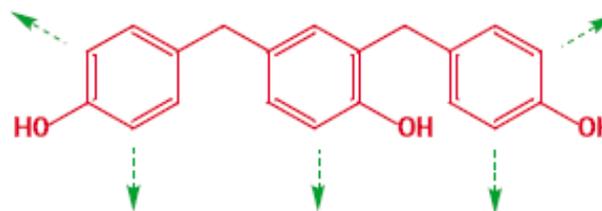
Alquilação de F.C. de Fenol com p-Hidróxibenzilálcool:



Repetição da Sequência com o Bisfenol:



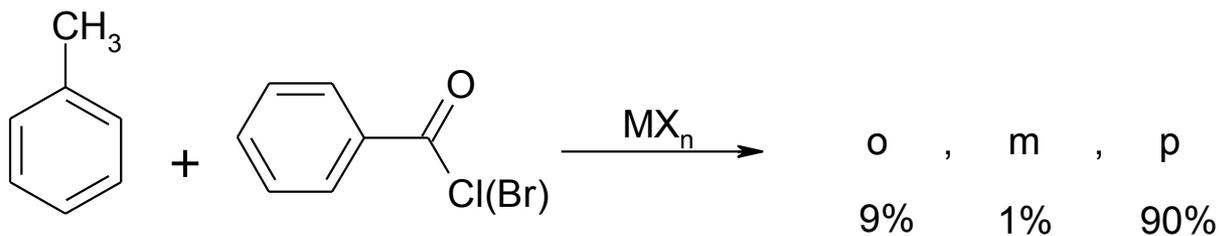
O produto "trisfenol" pode reagir com formaldeído nos vários pontos indicados (*orto* ao grupo hidroxila), levando à resina **baquelite**.



# S<sub>E</sub>Ar: Acilação de Friedel-Crafts

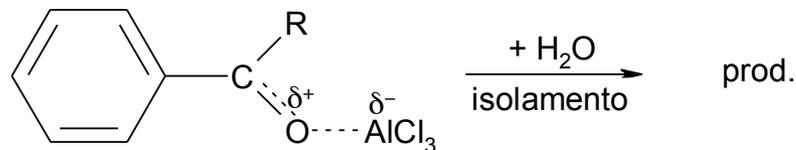


Eletrófilo é o  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$  'livre'

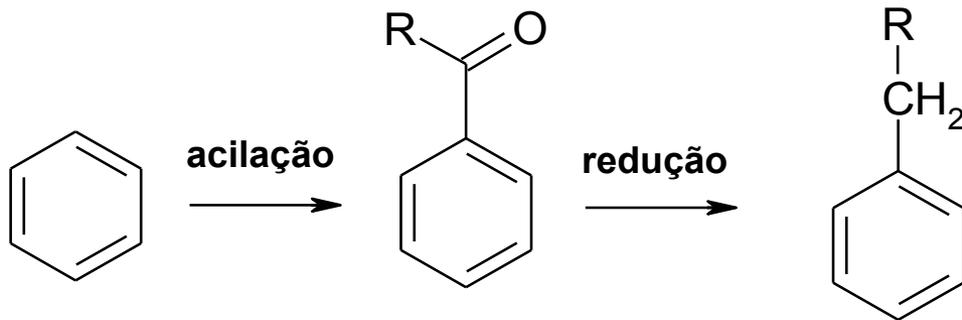


A relação o/m/p é independente do ácido de Lewis  $\text{MX}_n$  utilizado e do halogênio ( $\text{X} = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ ).

Utilização de quantidade maior que estequiométrica do "catalisador"  $\text{AlCl}_3$ :  
 Formação de complexo com o produto

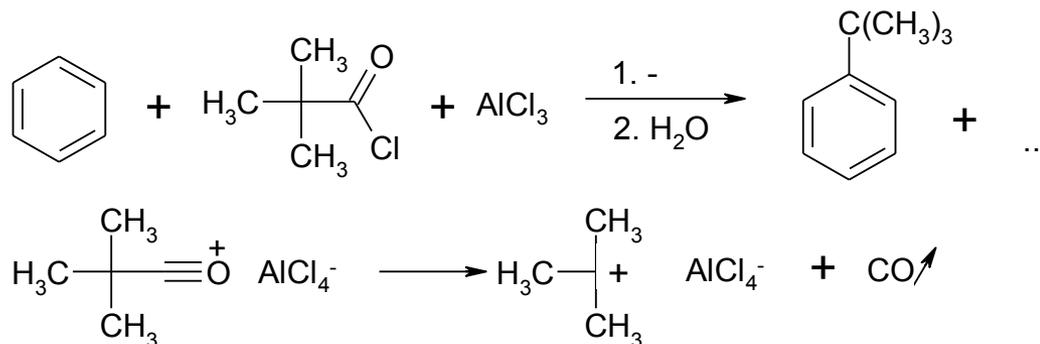


Não ocorre poli-acilação:  
 produto menos reativo que reagente;  
 Método de alquilação através da redução do produto de acilação.

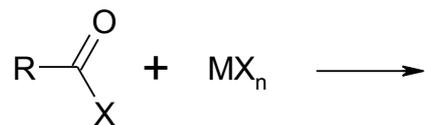


# S<sub>E</sub>Ar: Acilação de Friedel-Crafts

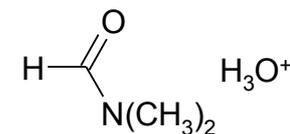
**Alquilação direta com haletos de acila**



**Diferentes maneiras de geração do eletrófilo:**

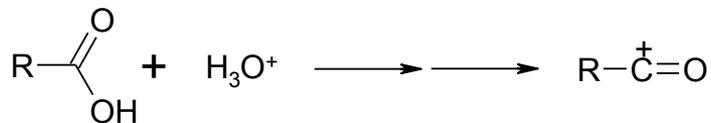


formilação: CO / HCl / AlCl<sub>3</sub>



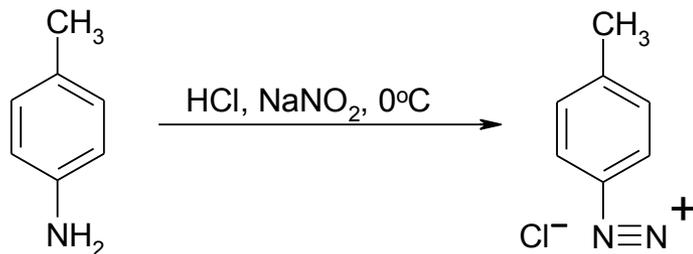
Guttmann-Koch

Vilsmyer

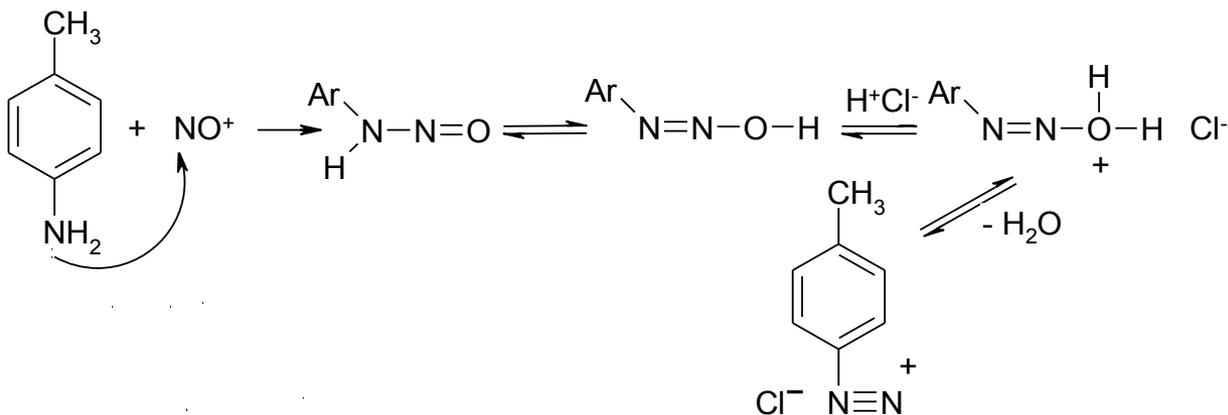
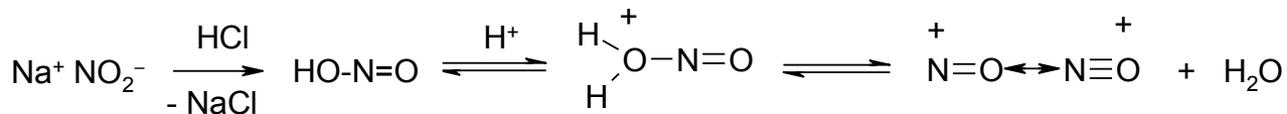


# Reações de Sais de Diazônio: Síntese

## Formação de sais de diazônio: “Diazotação de Anilinas”



### Mecanismo:



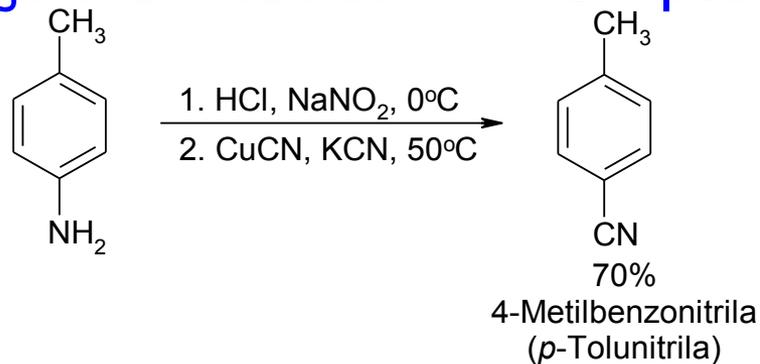
### Utilização de sais de diazônio:

1. Reagente na  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  : formação de compostos aromáticos funcionalizados.
2. Como eletrófilo na  $\text{e S}_{\text{E}}\text{Ar}$  com outros compostos aromáticos: acoplamento diazo, corantes diazo. Porém, são pouco reativos (carga deslocalizada); reagem somente com Ar ativados (fenóis, anilinas).

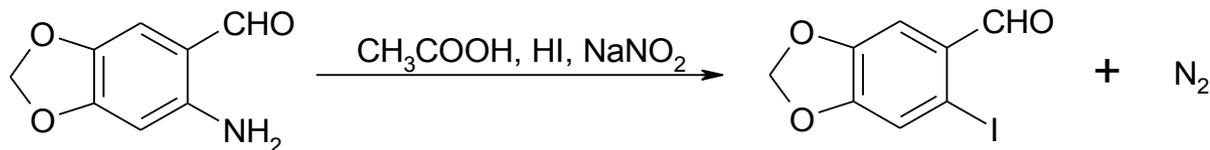
# Reações de Sais de Diazônio:

## Aplicação Sintética - Exemplos

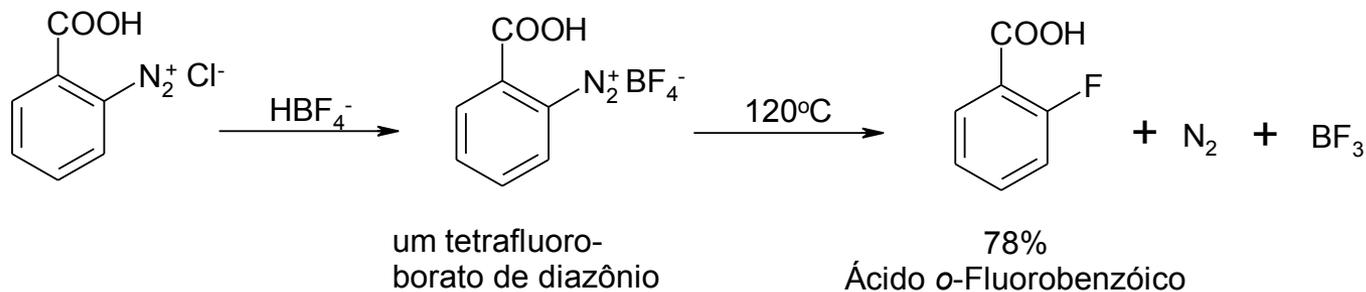
**Nitrilas aromáticas:**



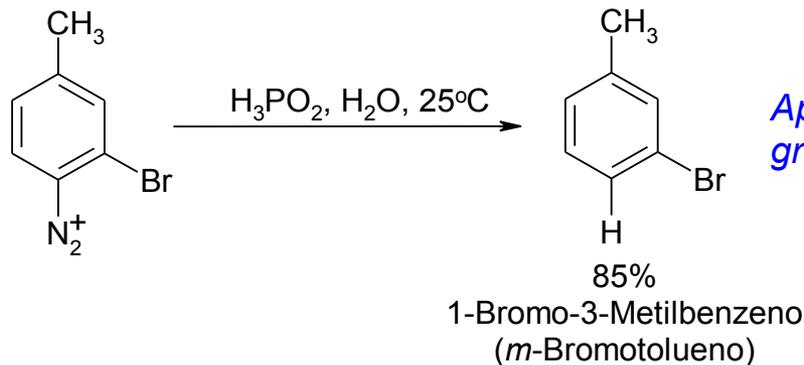
**Iodetos aromáticos:**



**Fluoretos aromáticos:**



**Substituição por hidrogênio:**  
**Substituição por hidrogênio:**

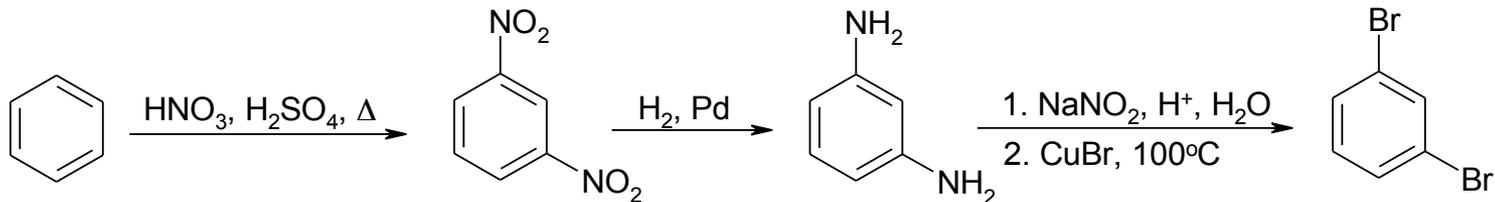


**Aplicação sintética:**  
**grupo de proteção.**

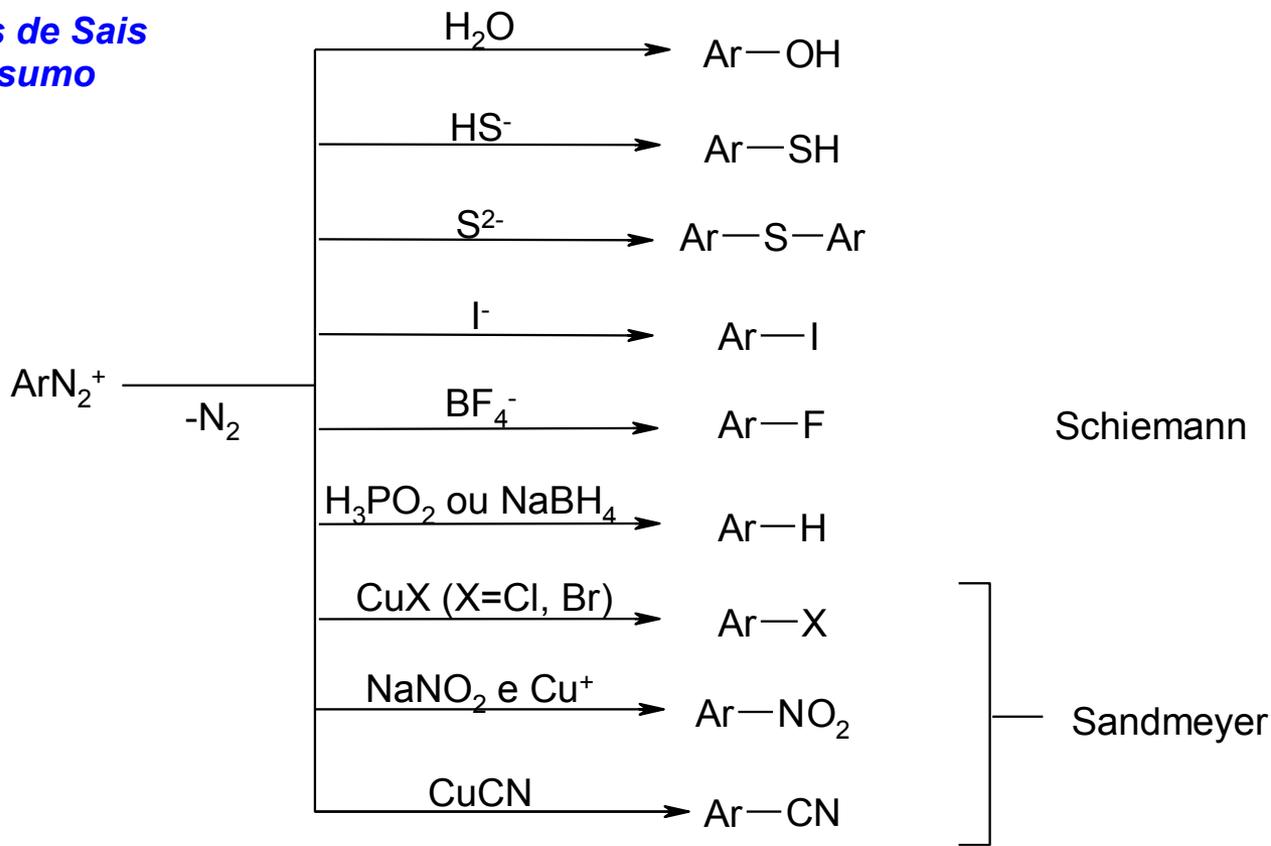
# Reações de Sais de Diazônio:

## Aplicação Sintética

**Síntese de 1,3-dibromobenzeno:**



**Transformações de Sais de Diazônio: Resumo**



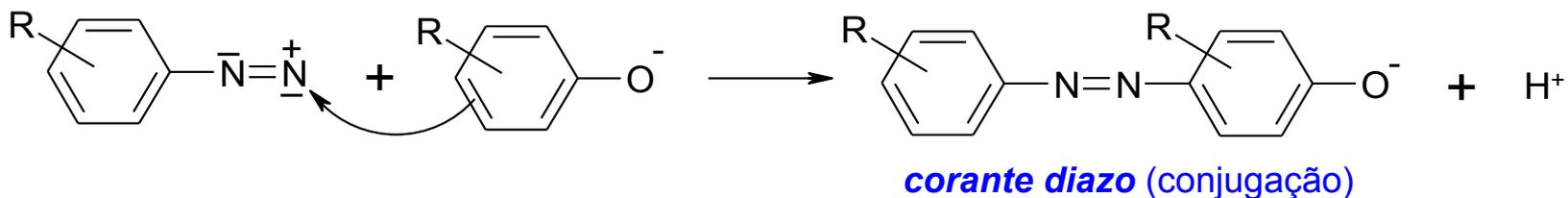
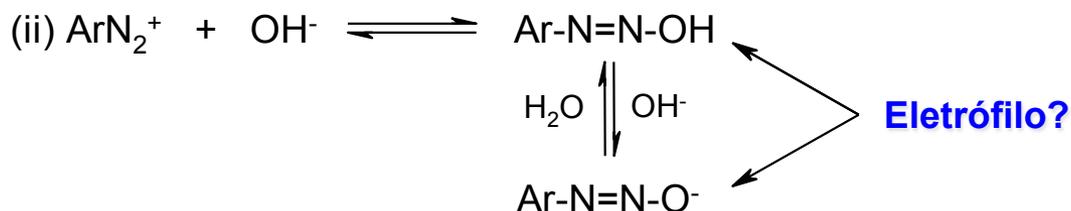
# Reações de Sais de Diazônio:

## Acoplamento Diazo

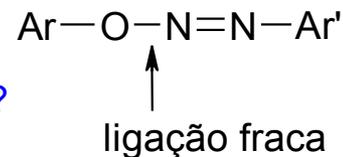
Reação de Sais de Diazônio com **Fenóis**: Formação de Corantes Diazo

Cinética:  $v = k [\text{ArO}^-] [\text{Ar}'\text{N}_2^+]$

Reações ocorrem melhor em pH levemente **básico**: porque ??



- substituição principalmente em *para* (efeito estérico)
- porque não há formação de ligação pelo oxigênio do fenolato ?

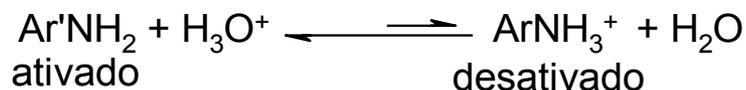


# Reações de Sais de Diazônio:

## Acoplamento Diazo

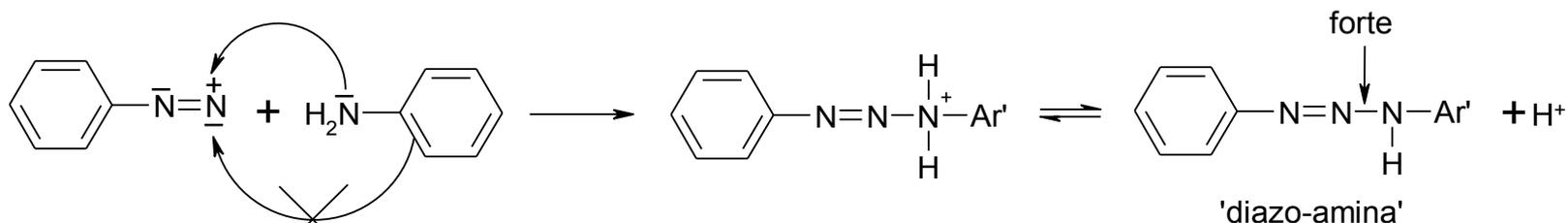
### Reação de Sais de Diazônio com **Aminas Aromáticas**

Condições de reação: pH levemente ácido:  $[\text{ArN}_2^+]$  alta e amina não protonada.

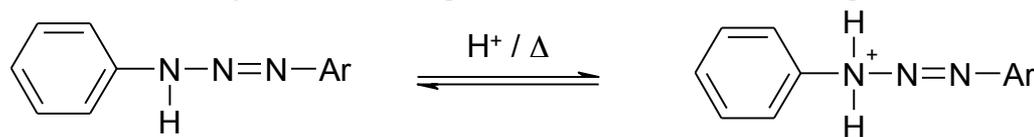


#### Mecanismo:

#### 1. Acoplamento para Diazo-Amina

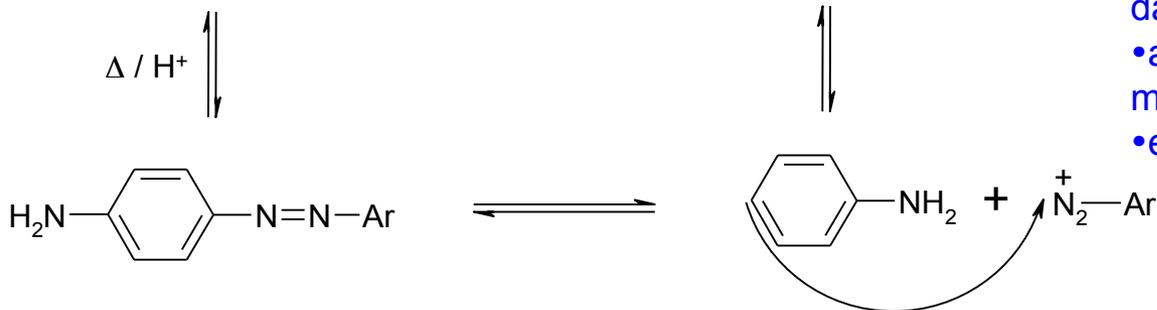


#### 2. Rearranjo do Composto Diazo-Amino para Composto Diazo



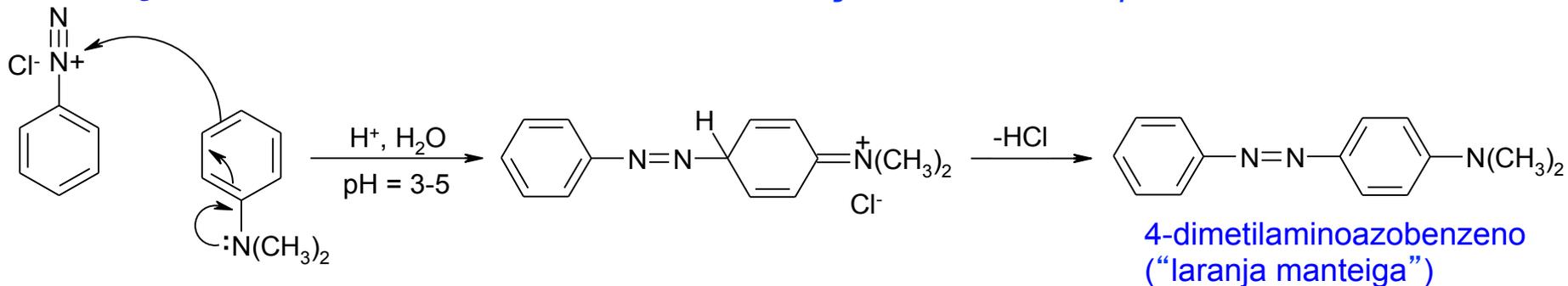
#### Reação intermolecular:

- adição de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  aumenta a velocidade da reação;
- adição de  $\text{Ar}''\text{NH}_2$  leva à formação de mistura de corantes diazo;
- experimentos com marcação com  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ .

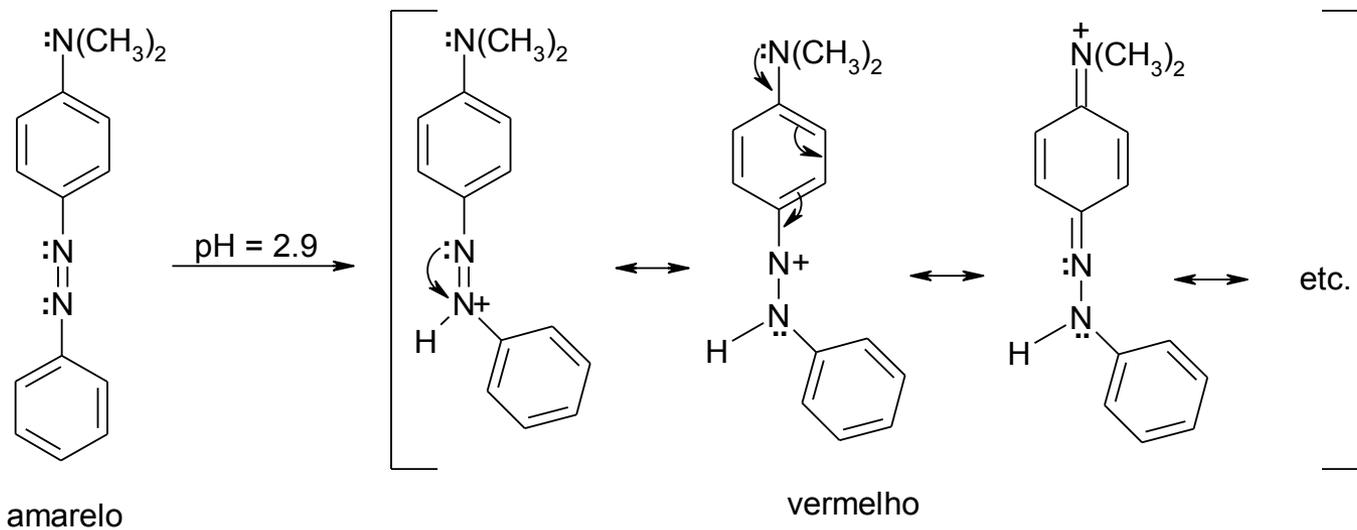


# Compostos Diazo: Aplicação

## Reação com dimetilanimina:



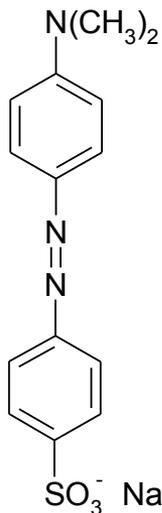
## Indicador de pH:



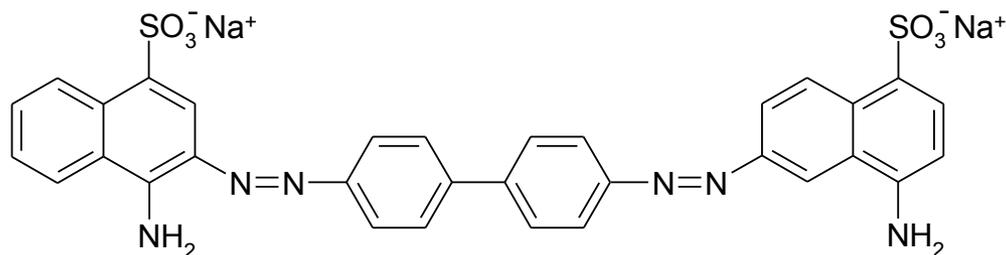
4-dimetilaminoazobenzeno

# Compostos Diazo: Aplicação

## Corantes Industriais



Alaranjado de Metila  
pH = 3.1 vermelho  
pH = 4.4 amarelo

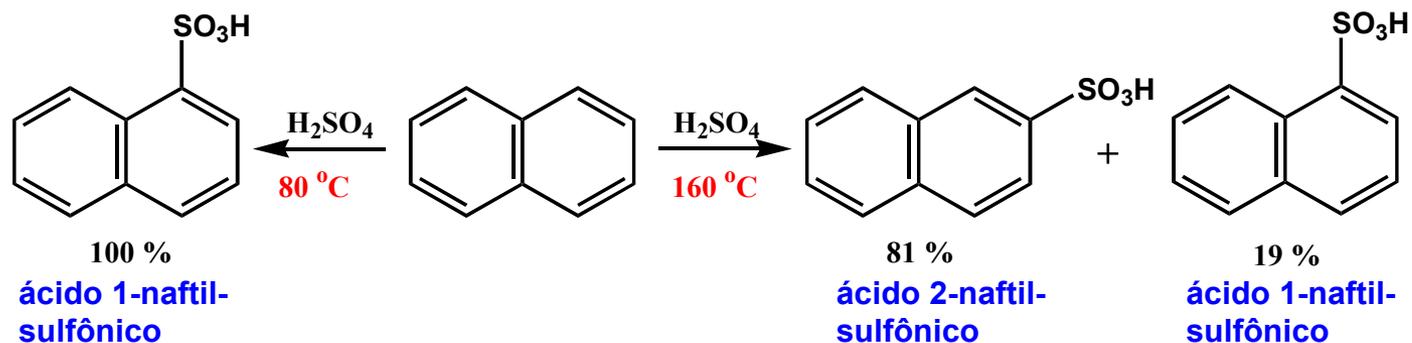
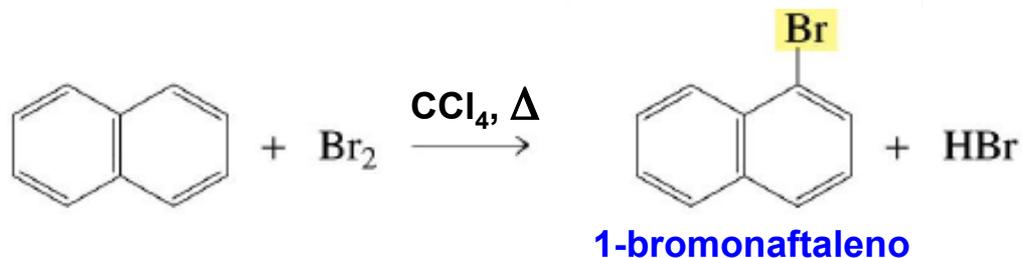
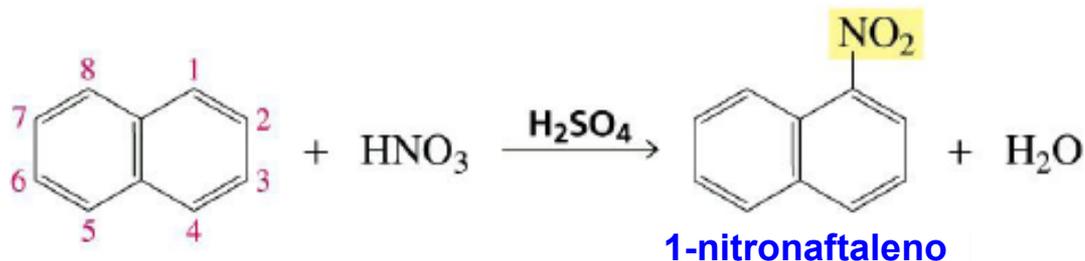


Vermelho do Congo  
pH = 3.0 azul-violeta  
pH = 5.0 vermelho

## Corantes para indústria têxtil:

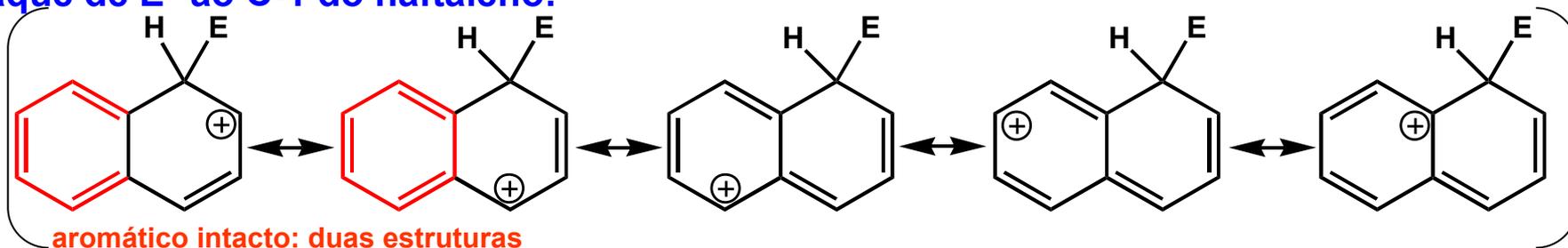
- grupos de ácido sulfônico para maior solubilidade em água e interação iônica com partes carregadas do polímero;
- antigamente muito utilizados mas agora substituídos devido à degradação a aminas aromáticas (cancerogênicos).

# S<sub>E</sub>Ar em Compostos Condensados

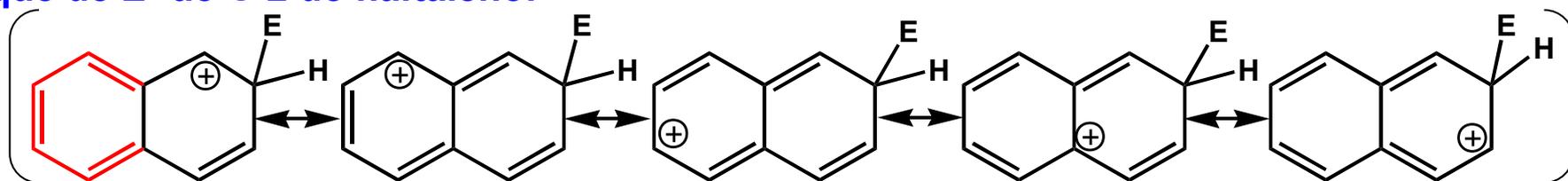


# $S_EAr$ em Compostos Condensados: Naftalenos 1- e 2-substituídos

Ataque de  $E^+$  ao C-1 do naftaleno:

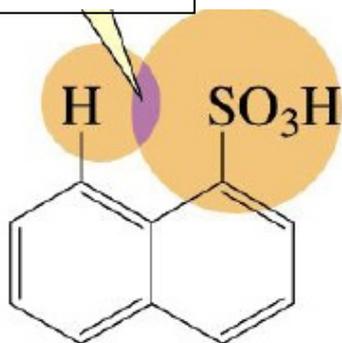


Ataque de  $E^+$  ao C-2 do naftaleno:

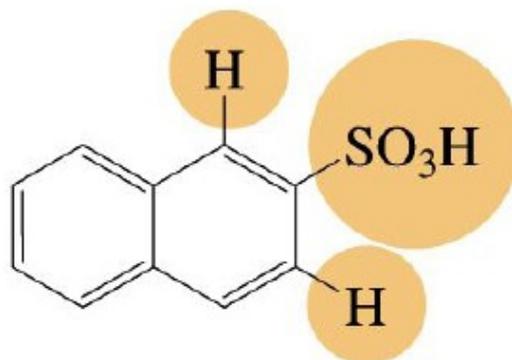


aromático intacto: uma estrutura

interação eclipsante



Naftalenos 2-substituídos são mais estáveis que os análogos 1-substituídos.

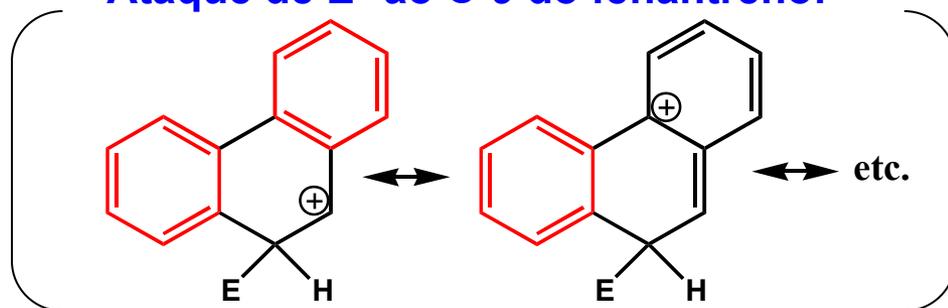


Produtos 1-substituídos:  
**Cinéticos**

Produtos 2-substituídos:  
**Termodinâmicos**

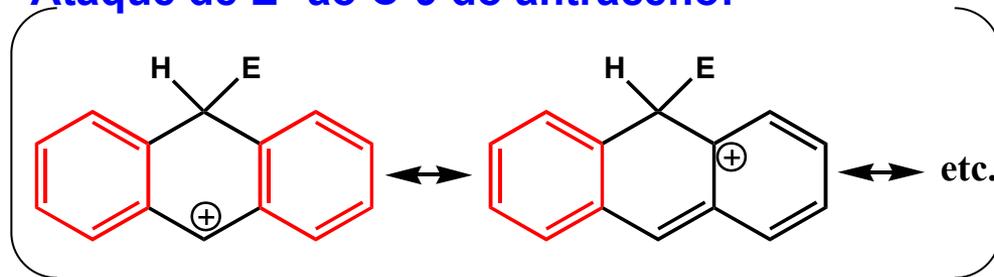
# $S_EAr$ em Compostos Condensados: Regio-seletividade do ataque eletrofílico

Ataque de  $E^+$  ao C-9 do fenantreno:



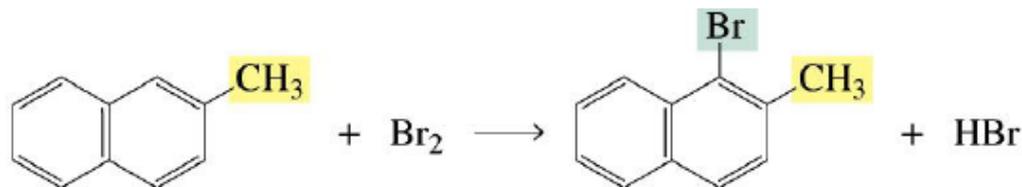
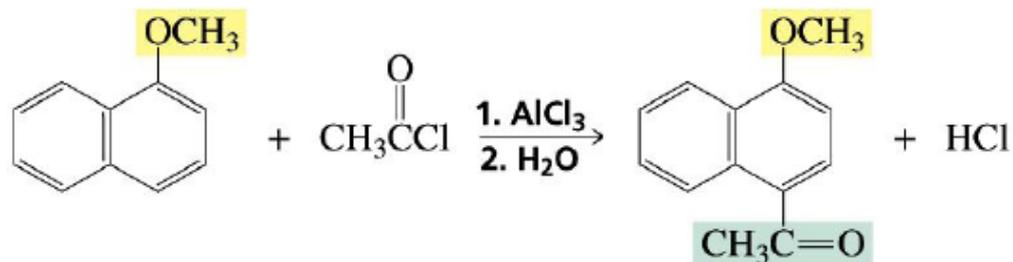
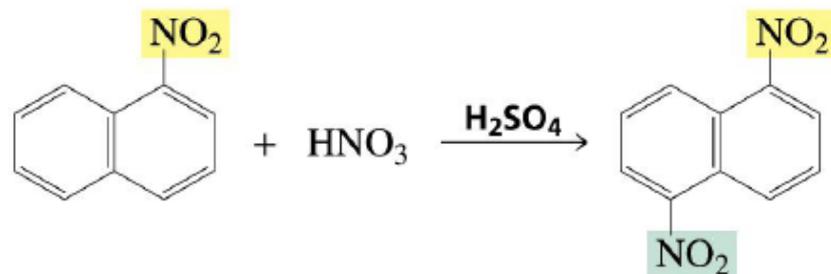
dois anéis aromáticos  
separados intactos

Ataque de  $E^+$  ao C-9 do antraceno:



dois anéis aromáticos  
separados intactos

# S<sub>E</sub>Ar em Naftalenos Substituídos: Regio-seletividade



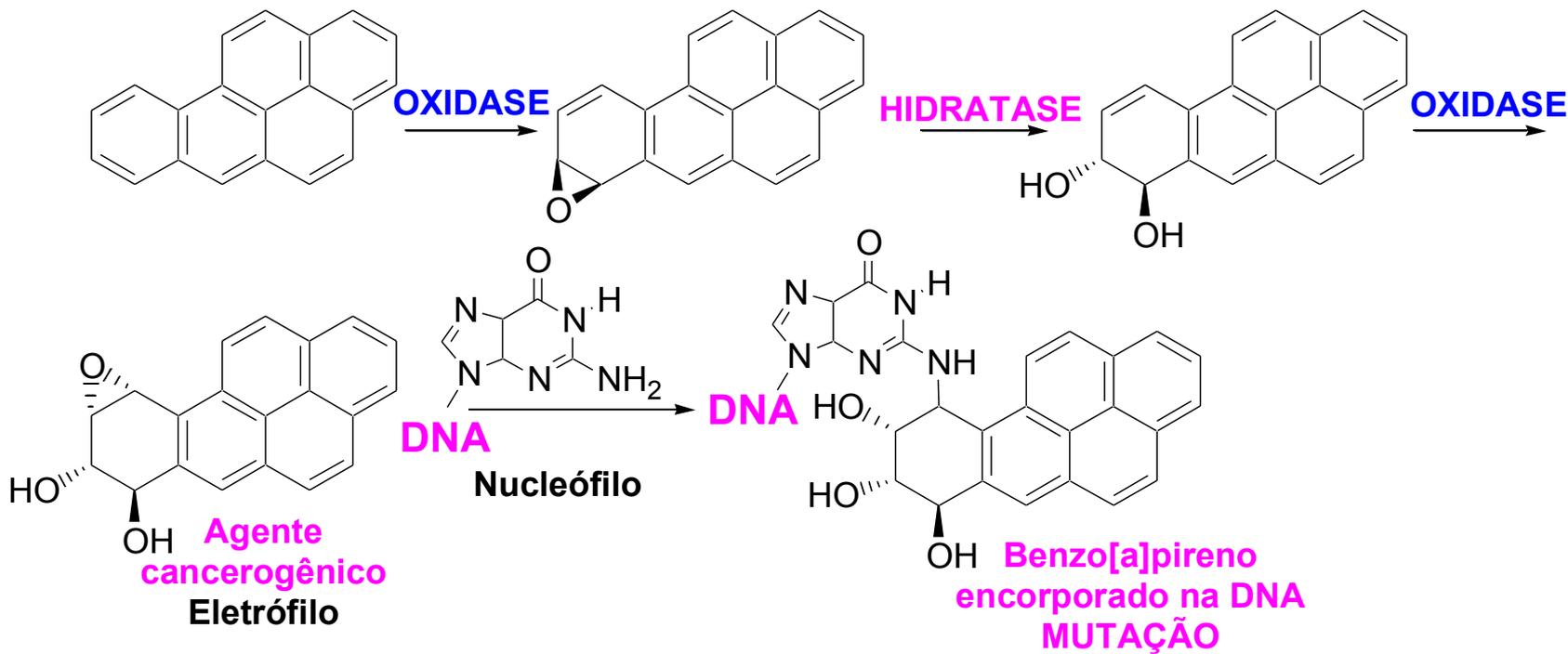
Reações efetuadas sob controle cinético: ataque ao C-1 (ou análogo).

Com substituinte ativador, ataque ao anel substituído.

Com substituinte desativador, ataque ao anel não-substituído.

Efeito dirigente dos substituintes como na S<sub>E</sub>Ar do benzeno.

# Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos e Câncer



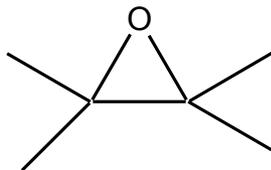
A alteração do DNA com benzo[ $\alpha$ ]pireno leva a quebra da hélice dupla da DNA e à alteração do código genético, ou seja, mutação e câncer.

O agente cancerogênico é um reagente alquilante e outros alquilantes também tem esta propriedade.

$C_nH_{2n+1}Hal$  (haletos de alquila)



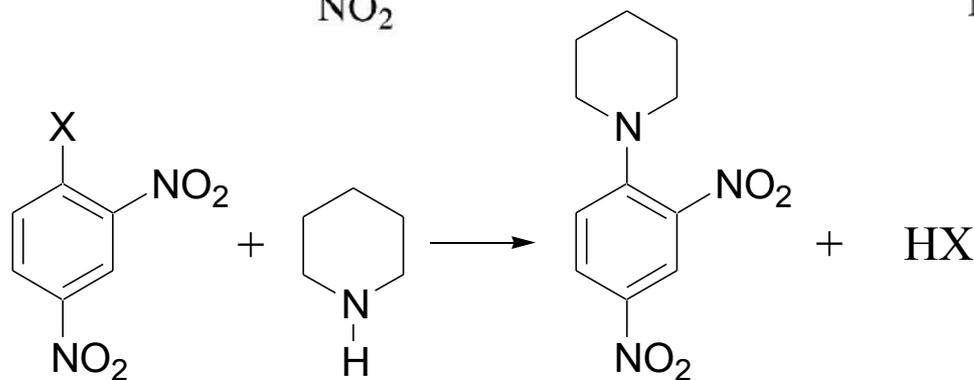
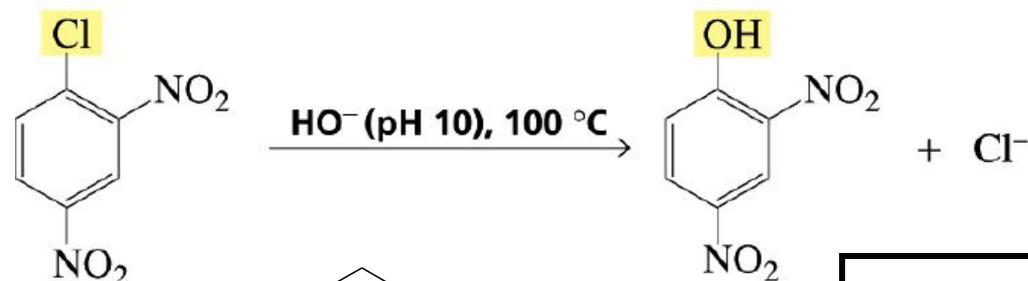
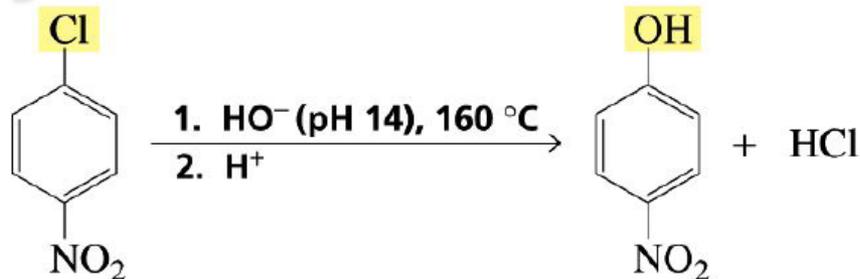
epóxidos (oxaciclopropanos)



outros



# Substituição Aromática Nucleofílica ( $S_NAr$ )

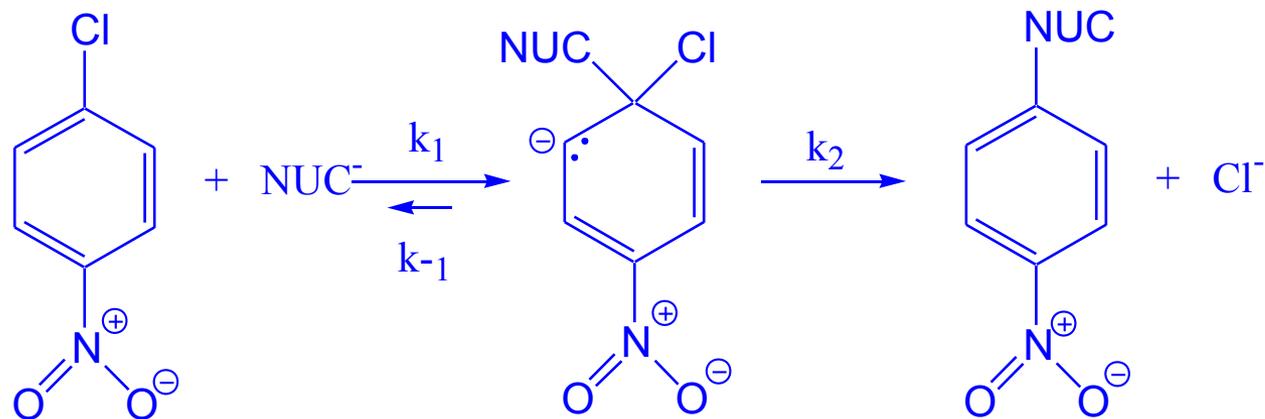


X	$k_{\text{rel}}$
F	3300
Cl	4,3
Br	4,3
I	1

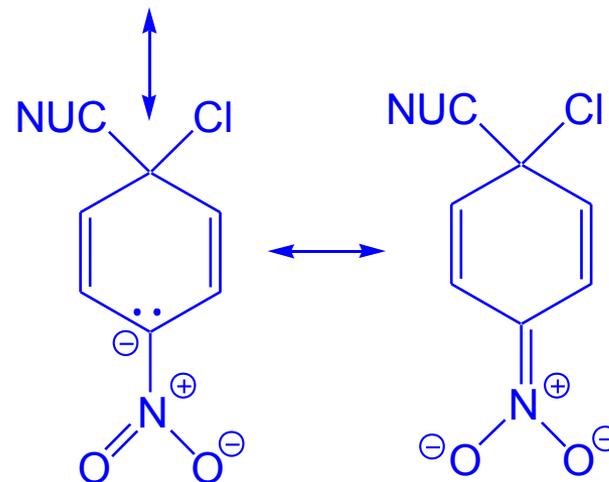
- Diferença pequena para Cl, Br e I;
- Derivado com F  $k_{\text{rel}}$  3 ordens de grandeza maior;
- Correlação com qualidade do grupo de partida?
- Correlação com a eletro-negatividade?

# Substituição Aromática Nucleofílica ( $S_NAr$ )

## Mecanismo de Adição - Eliminação



- Estabilização do intermediário por substituintes -M/-I nas posições *orto* e *para*;
- Ocorre substituição **IPSO**, ou seja, de grupo diferente de hidrogênio (bons GP  $X^-$ , nucleofúgos,  $H^-$  é péssimo GP);
- Este mecanismo ocorre somente com aromáticos 'ativados' para  $S_NAr$ .



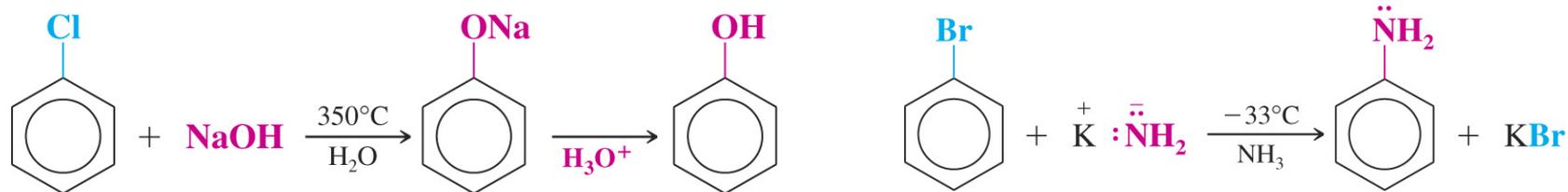
# Substituição Aromática Nucleofílica ( $S_NAr$ )

## Mecanismo de Adição - Eliminação

- O passo limitante é a coordenação do NUC ao anel aromático contendo o GP ( $k_1 \ll k_2$ );
- A natureza do GP vai influenciar a facilidade de formação desta ligação: GP atraentes de elétrons (F,  $NO_2$ ) facilitam a formação de ligação;
- Natureza do NUC tem grande influência sobre a reatividade
- Substituintes atraentes de elétrons nas posições *orto* e *para* facilitam a reação;
- Qualidade do GP não afeta (muito) a velocidade;
- O segundo passo, a saída do GP, é rápido, não influenciando a velocidade.

# Substituição Aromática Nucleofílica ( $S_NAr$ )

## Reação de Aromáticos Não-Ativados com NUC



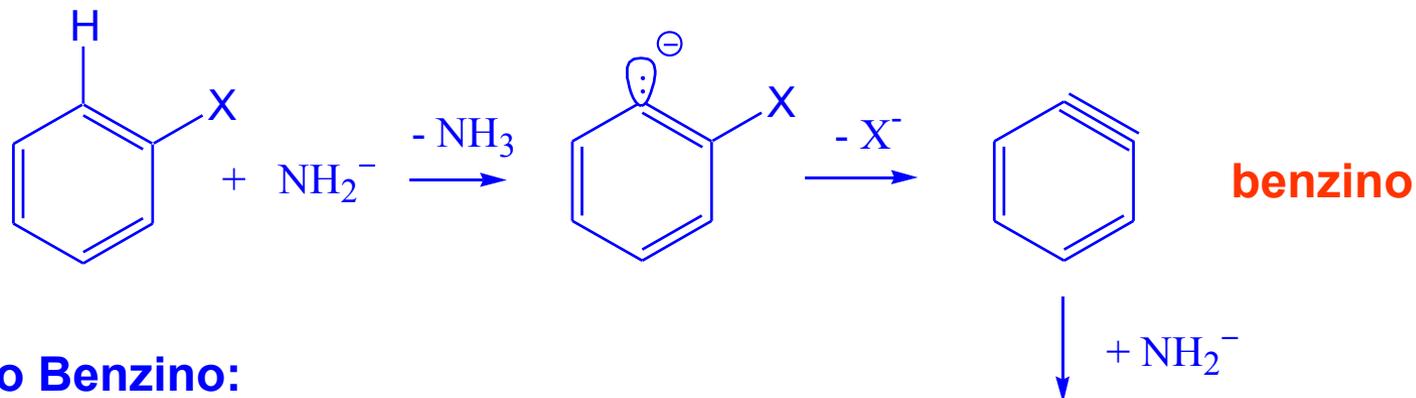
Aromáticos não ativados para  $S_NAr$  reagem somente em condições drásticas ou com nucleófilos muito reativos



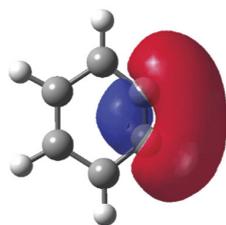
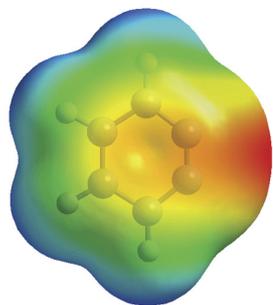
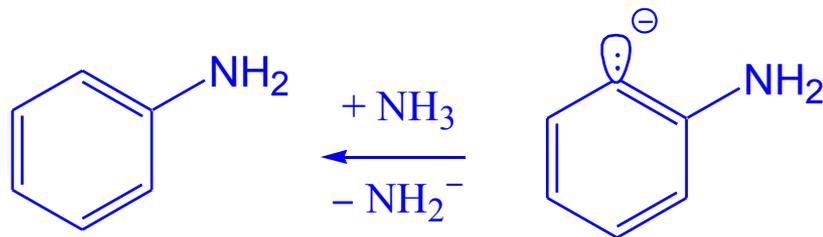
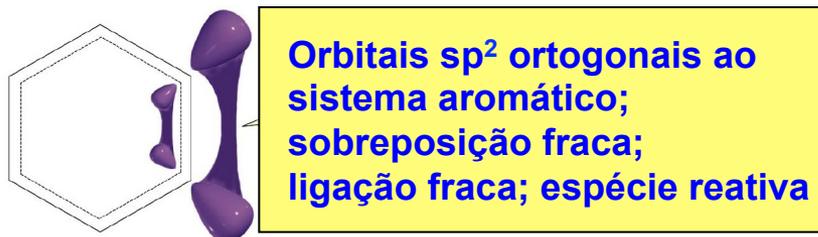
Estes resultados **não** são em acordo com o mecanismo de adição - eliminação

# Substituição Aromática Nucleofílica ( $S_NAr$ )

## Mecanismo de Eliminação – Adição *via* Benzino



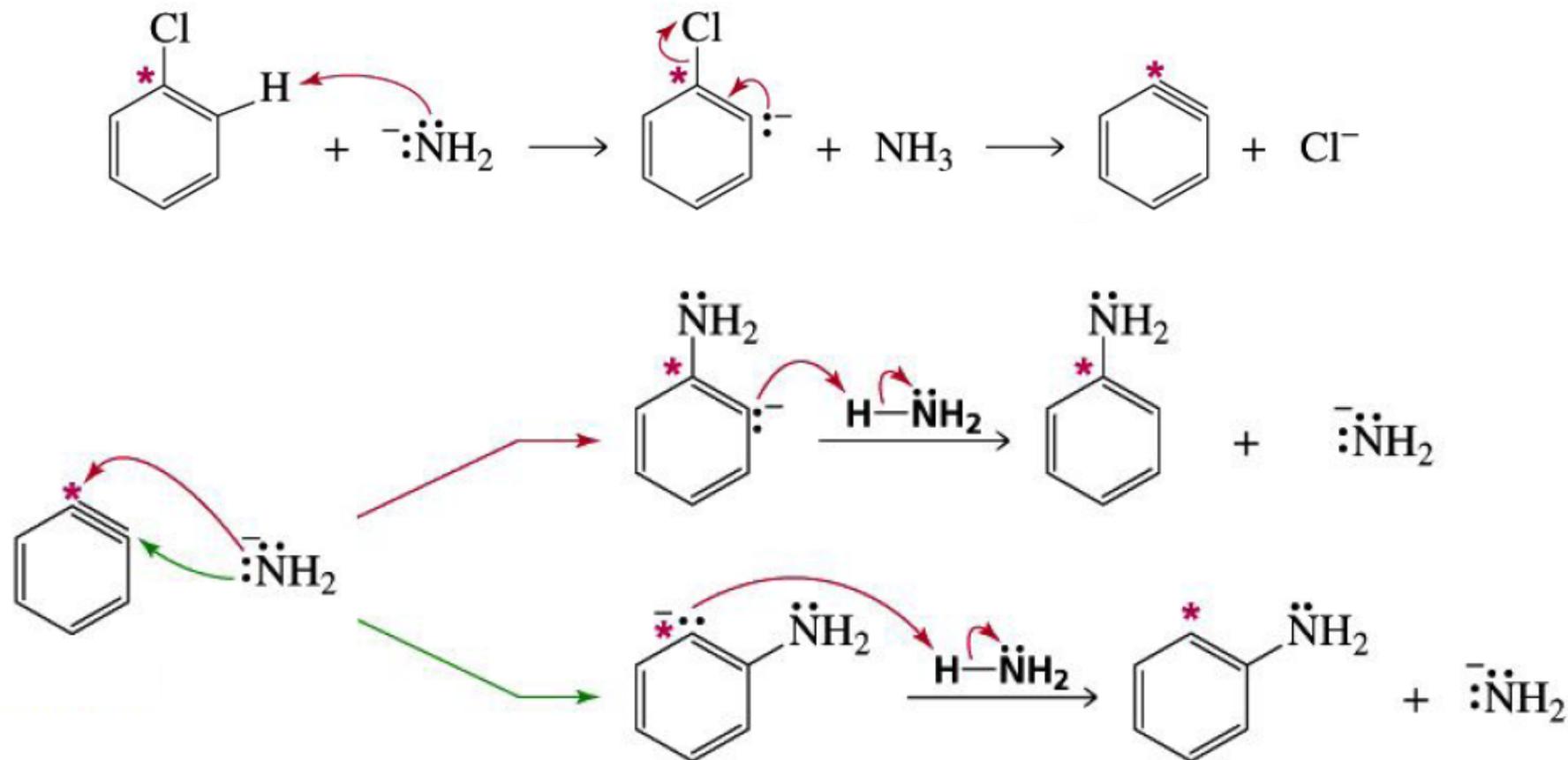
### Estrutura do Benzino:



# Substituição Aromática Nucleofílica ( $S_NAr$ )

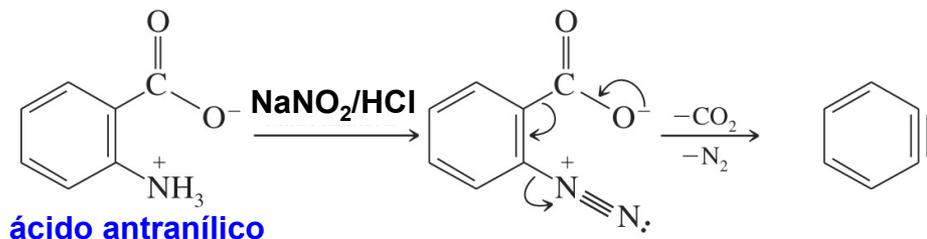
## Mecanismo de Eliminação – Adição *via* Benzino

Marcação Isotópica com  $^{14}C$  (★):

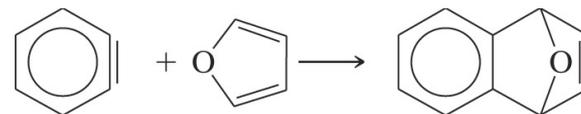


# Outras Reações de Benzino

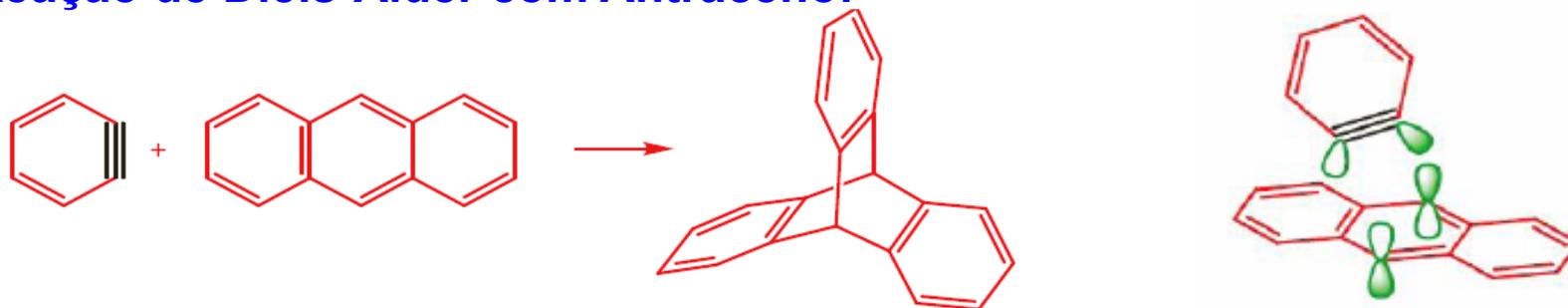
## Geração de benzino por via diferente:



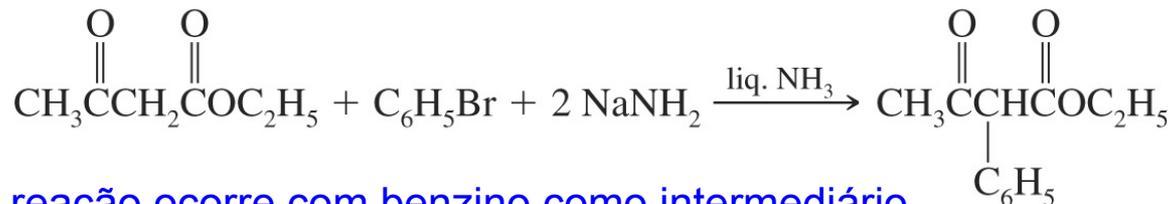
## Reação de Benzino como Dienófilo



## Reação de Diels-Alder com Antraceno:



## Fenilação de compostos 1,3-dicarbonílicos:



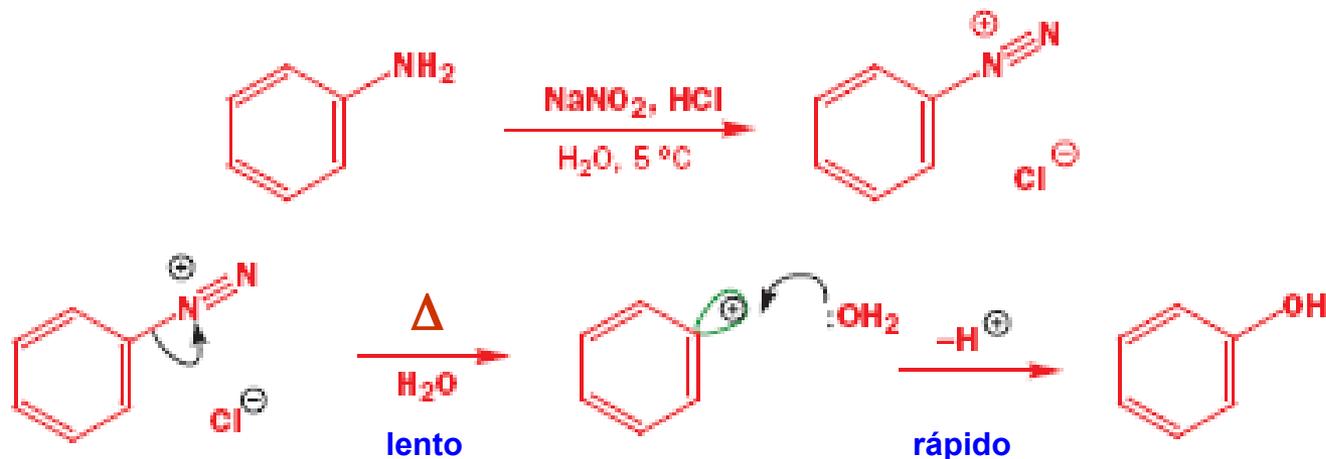
A reação ocorre com benzino como intermediário.

Mecanismo?

# Substituição Aromática Nucleofílica ( $S_NAr$ )

## Mecanismo de Eliminação Unimolecular

Eliminação de Nitrogênio de Sais de Diazônio: Formação do Cátion Fenila



Esta seqüência é análoga ao mecanismo  $S_N1$  em sistemas alifáticos.

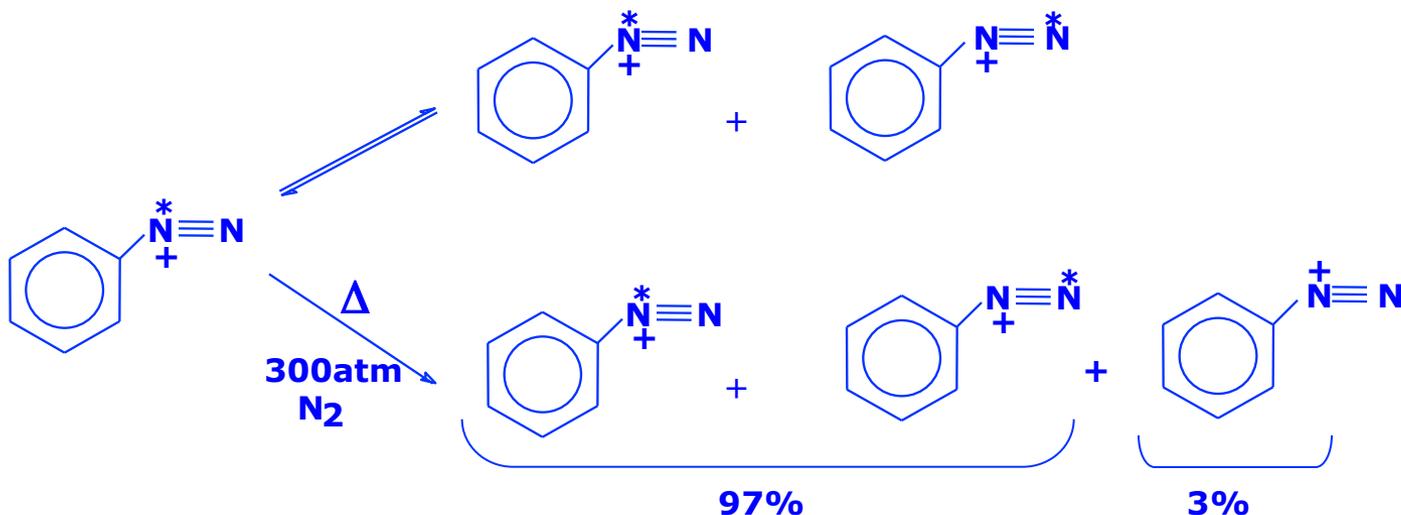
- Formação do cátion fenila (não estabilizado por ressonância !!) possível devido a alta energia de ligação do  $N_2$  (226 kcal/mol);
- cátion fenila altamente reativo e pouco seletivo;
- Para  $C_6H_5^+$ :  $k(Cl^-)/k(H_2O) = 3$ ; para  $Me_3C^+$ :  $k(Cl^-)/k(H_2O) = 180$   
(produtos laterais em reações com sais de diazônio: fenois)

# Substituição Aromática Nucleofílica ( $S_NAr$ )

## Mecanismo de Eliminação Unimolecular

Reversibilidade do primeiro passo:

Reação de sal de diazônio com nitrogênio marcado ( $N^*$ )



Observa-se a formação de reagente não marcado por  $N^*$  no substrato que ‘não reagiu’;

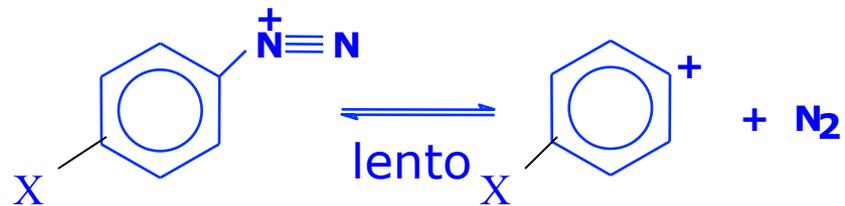
***Isso que disser que este carbocátion ( $C_6H_5^+$ ) reage até com nitrogênio!!***

O primeiro passo da seqüência de reação é reversível.

# Substituição Aromática Nucleofílica ( $S_NAr$ )

## Mecanismo de Eliminação Unimolecular

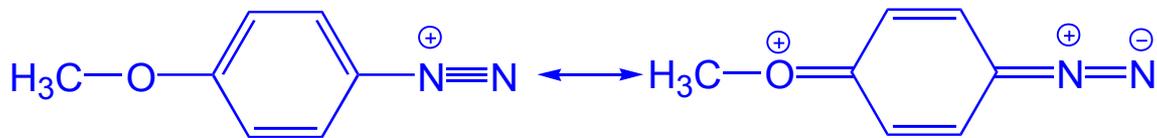
Efeito de substituintes sobre a decomposição de sais de diazônio:



Y	OH	OMe	Ph	Me	H	COOH	Cl	NO <sub>2</sub>
k/min <sup>-1</sup>	0,93	0,11	37	91	740	91	1,4	3,1

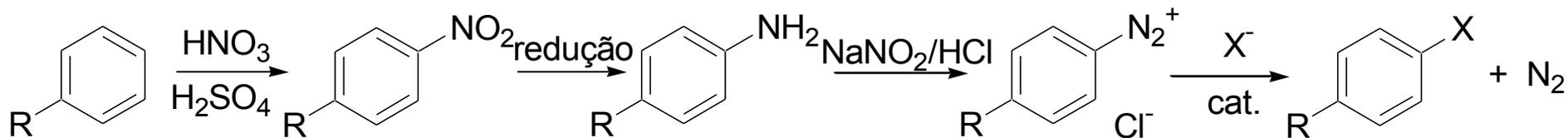
Velocidade máxima para R = H, diminuindo tanto para substituintes atraentes (NO<sub>2</sub>) quanto para doadores (OMe).

**Explicação:** Substituintes -M/-I: desestabilização do C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>;  
Substituintes +M/+I: estabilização do C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>.



# S<sub>N</sub>Ar Unimolecular: Aplicações

Sais de diazônio pode ser transformados em uma série de derivados:  
conforme já visto anteriormente

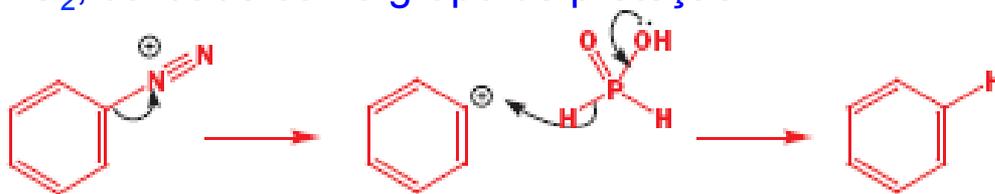


X: OH, F, Cl, Br, I, CN, H (grupo de proteção)

F, I: importante pq. ambos não são facilmente introduzidos por S<sub>E</sub>Ar, fluoro é muito reativo e iodo pouco reativo;

H: introduzido com H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>; utilidade como grupo de proteção.

Mecanismo:



Uso como grupo de proteção:

