

Reações de Substituição Eletrofílica e Nucleofílica em Sistemas Aromáticos e Hetero-cíclicos

1- S_EAr em Sistemas Aromáticos

Os seguintes dados mostram que o benzeno (Bz) não é um simples ciclohexa-trieno:

- (i)- A energia de hidrogenação de Bz é 208 kJ/mol, sendo 152 kJ/mol menor que o ciclo-hexatrieno (valor de ΔH° esperado = 3x ciclo-hexeno);
- (ii)- Enquanto que o ciclo-hexeno reage com Br₂ por *adição*, e é oxidado por per-ácidos e por KMnO₄, o Bz não reage;
- (iii)- Os aromáticos em geral reagem por *substituição*.

Discutir os significados mecanísticos dos seguintes resultados:

(i)- Na presença de ácidos, o comportamento dos sistemas aromáticos depende das condições experimentais. A $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, a solução de HCl em tolueno não muda de cor, não é condutora, e não há troca H/D (na presença de DCI). A solução de DCI/ AlCl_3 /Bz é verde, é condutora e há troca H/D (*Usando 3 técnicas*, como mostrar esta troca?);

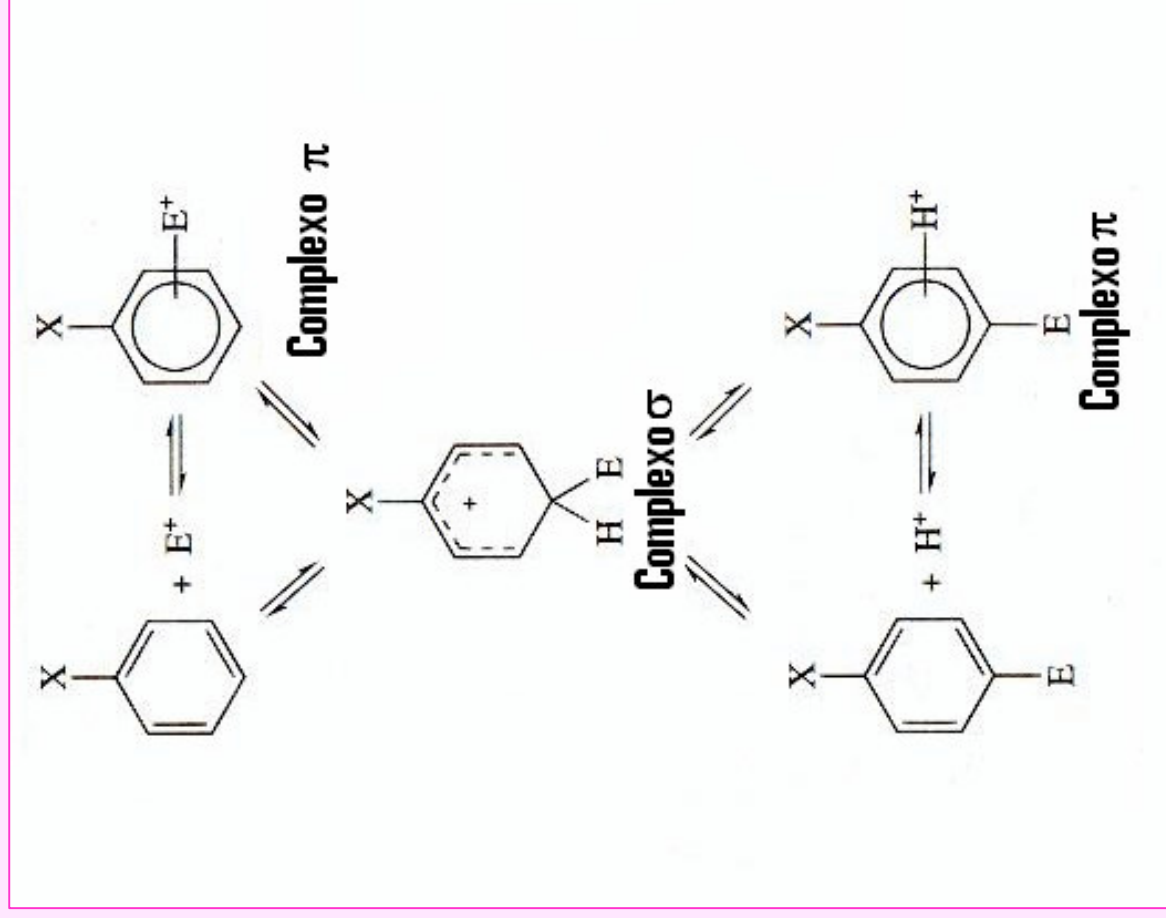
(ii) Medidas de depressão do p.f. de mistura nitrante ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) mostraram a formação de 4 partículas na mistura;

(iii)- Tanto a velocidade como o rendimento da nitração são bem menores se no lugar de H_2SO_4 (um des-hidratante?) for usado CaCl_2 (outro des-hidratante);

(iv)- A nitração não precisa usar, necessariamente HNO_3 , pode ser realizada com qualquer um dos seguintes eletrólitos:

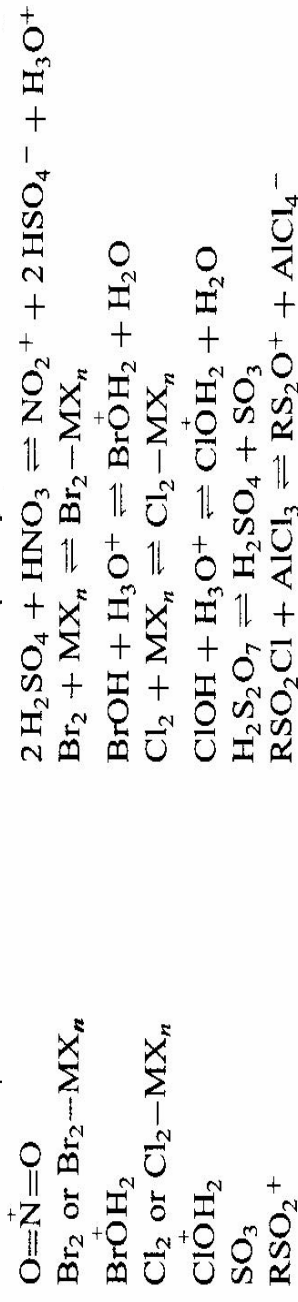


O mecanismo geral de S_EAr é dado por:

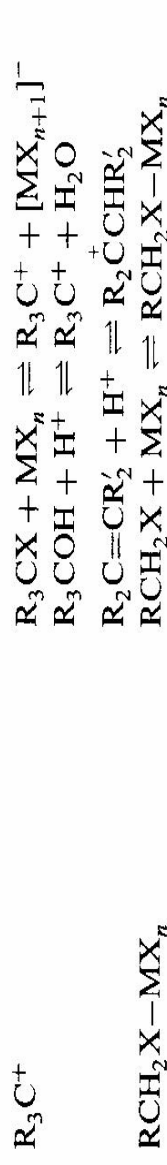


A primeira etapa é a geração do E⁺, estes são classificados na Tabela a seguir:

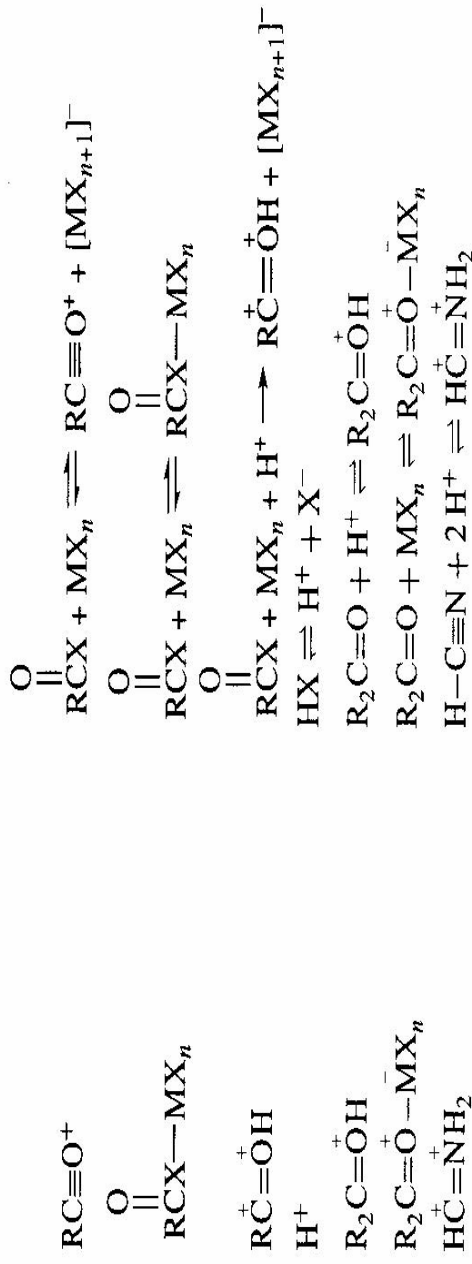
A: Eletrófilos fortes, SEAr em aromáticos ativados ou desativados (ar = Ou)



B: Eletrófilos moderados, SEAr somente em aromáticos ativados



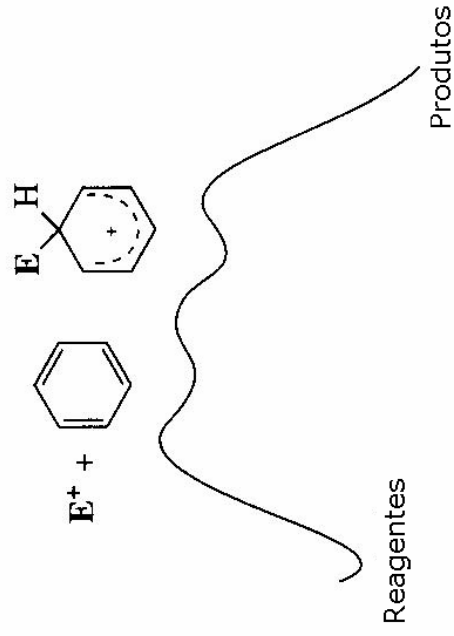
Tipos e Geração dos Eletrófilos



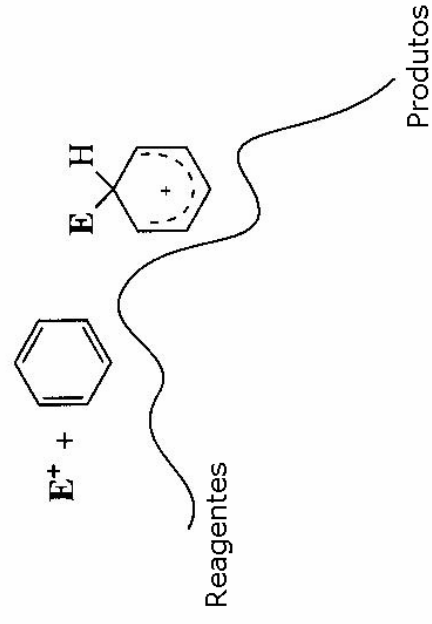
C: Eletrófilos fracos, SEAr somente aromáticos muito ativados



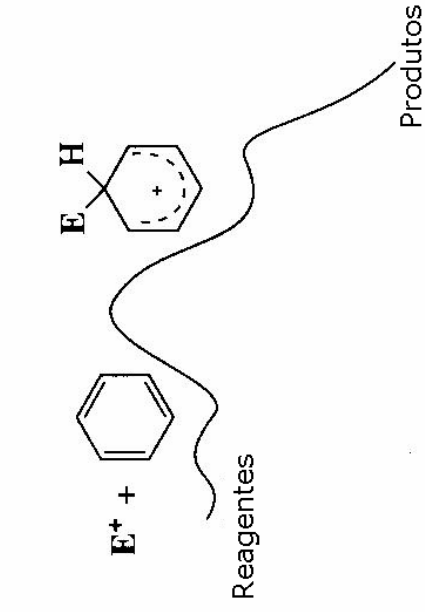
Em princípio, existem 4 possibilidades para a reação



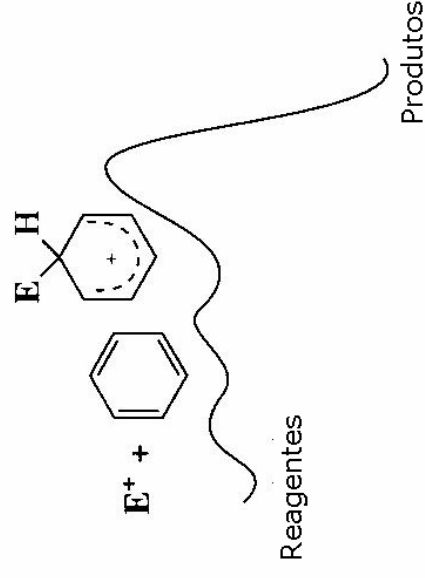
(A) Formação de E^+ limitante



(B) Formação do complexo- σ limitante, E^+ fortes



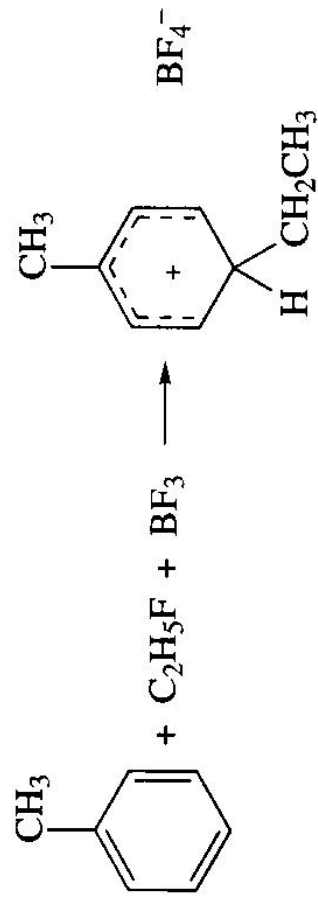
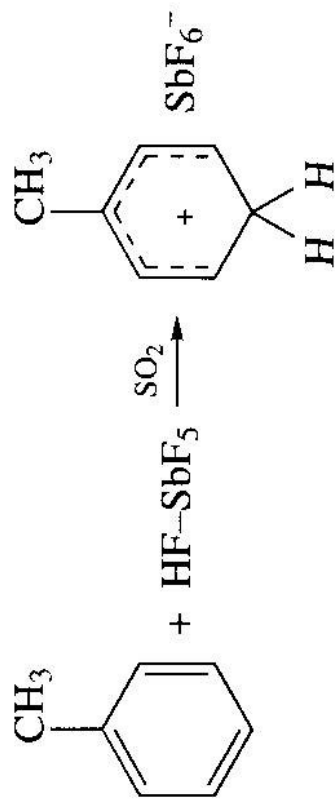
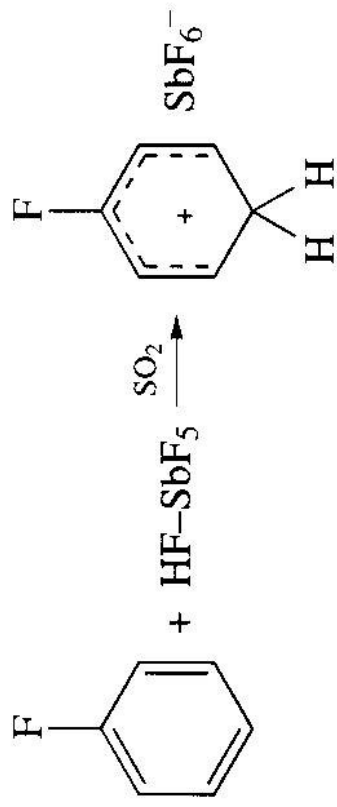
(C) Formação do complexo- σ limitante, E^+ moderados



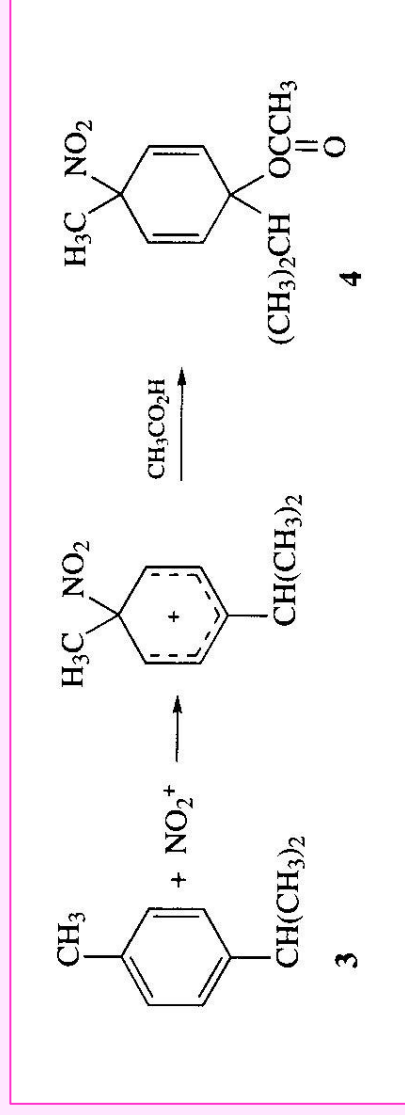
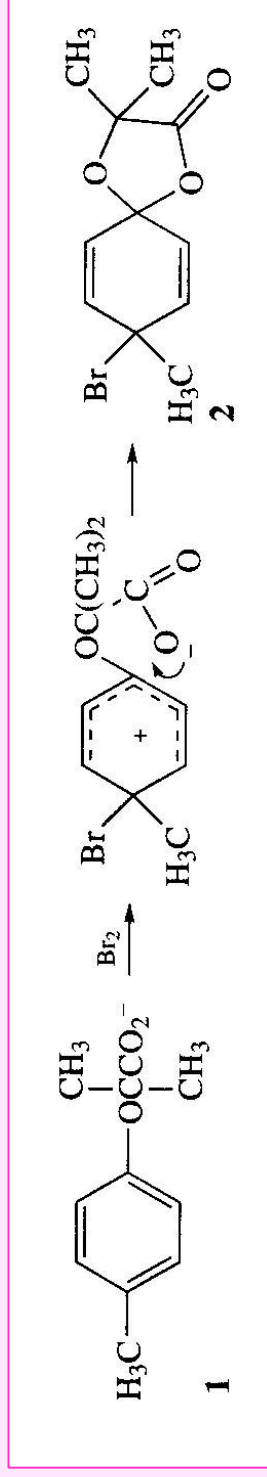
(D) Deprotonação limitante

Aromáticos *mais reativos* mostram o comportamento (A), $v = k_{\text{obs}} [E^+]$;
Aromáticos *menos reativos* mostram o comportamento (B) ou (C),
dependendo da força de E^+ , $v = k_{\text{obs}} [E^+][Ar]$; Os esquemas (A) a (C)
não mostram EIC, ou seja $k_{C_6H_6} \approx k_{C_6D_6}$, pois a quebra da ligação C-H
ou C-D não é limitante. A maioria das reações de S_EAr não mostram
EIC; O comportamento (D) mostra EIC ($k_{C_6H_6} > k_{C_6D_6}$), ex: troca H/D.

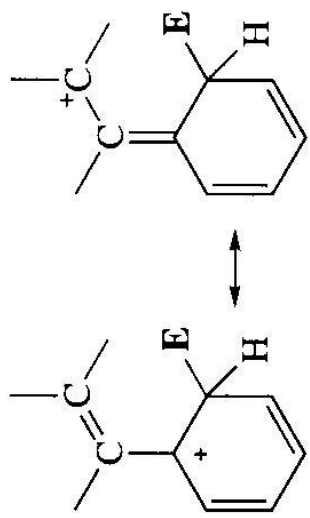
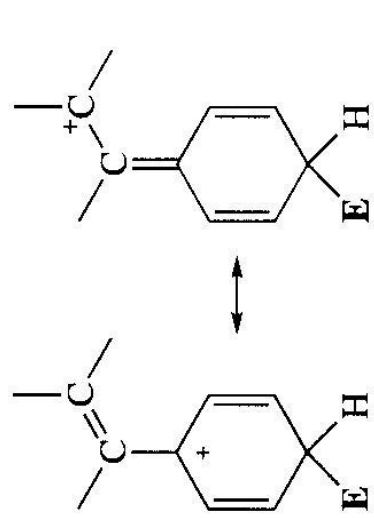
(iv)- O complexo- σ é um intermediário, cuja formação pode ser
reversível, ou praticamente irreversível, dependendo do Ar e do E^+
(discutir tal dependência). Entre as evidências experimentais para
mostrar a formação do complexo- σ destacamos sua detecção por RMN,
sob condições especiais (T muito baixa, atmosfera inerte, ânion
produzido é base e Nu muito fraco. Discutir a questão de basicidade):



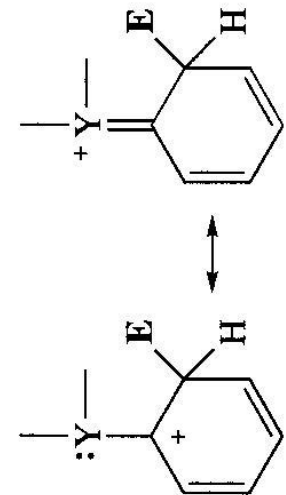
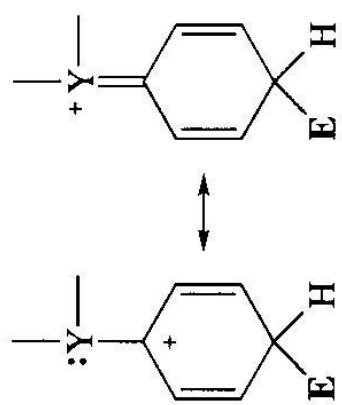
Este intermediário foi também **desviado** em forma de produto estável (Quais são os produtos esperados se não houvesse desvio?):



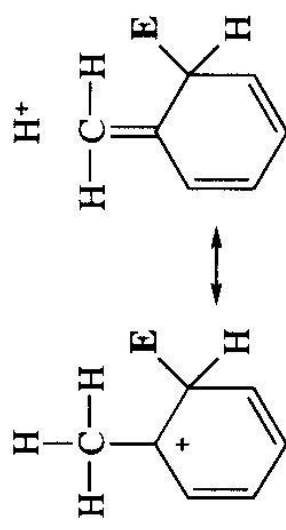
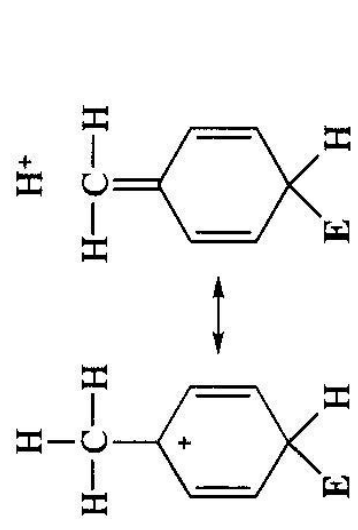
(v)- A reação de um benzeno mono-substituído dá origem a três produtos, o, m, p. O grupo presente controla dois aspectos: **A reatividade global** do C_6H_5-G em relação ao Bz; **A distribuição** nos produtos.



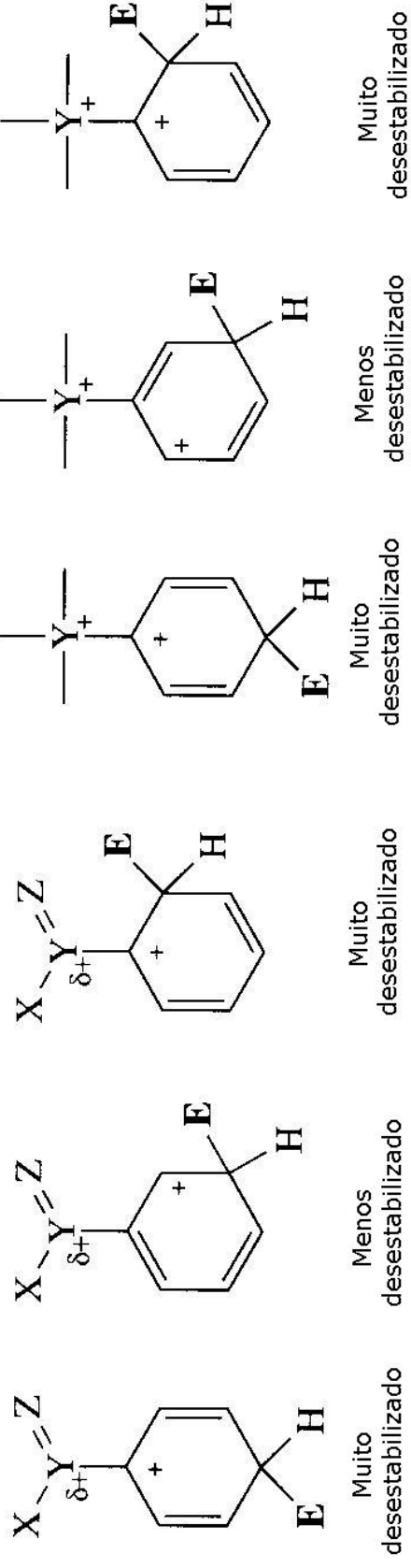
Estabilização por ressonância com grupo vinila



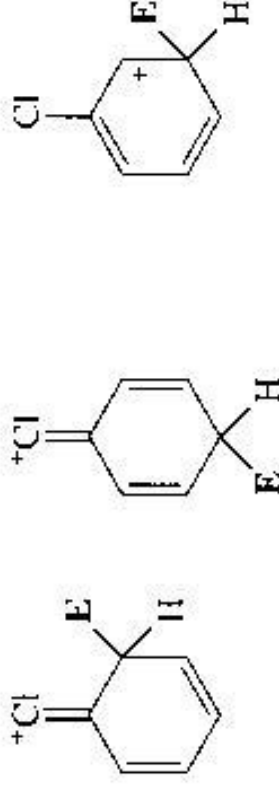
Estabilização por ressonância com hetero-átomo



Estabilização pelo efeito de hiper-conjugação de R



Desestabilização por grupo atraente de (e-) (éster, aldeído) Desestabilização por hetero-átomo que não tem par de (e-) livre



Ressonância com os halogênios

(vi) Assim, os substituintes são classificados em *Grupos Ativantes e o,p-dirigentes*; *Grupos Desativantes e m-dirigentes*; *Grupos Desativantes e o,p-dirigentes (os halogênios)*.

Distribuição de

Isômeros na

Nitração de Benzeno

Substituto	Produto (%)		
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>
NH_3^+	3-5	35-50	50-60
$\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	0	89	11
$\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	0	85	15
$\text{S}^+(\text{CH}_3)_2$	4	90	6
NO_2	5-8	91-93	0-2
CO_2H	15-20	75-85	~1
$\text{C}\equiv\text{N}$	15-17	81-83	~2
$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	24-28	66-73	1-6
COCH_3	26	72	0-2
F	9-13	0-1	86-91
Cl	30-35	~1	64-70
Br	36-43	1	56-62
I	38-45	1-2	54-60
CCl_3	7	64	29
CF_3	6	91	3
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	24	20	56
CH_2NO_2	22	55	23
CH_2OCH_3	51	7	42
CH_3	56-63	2-4	34-41
CH_2CH_3	46-50	2-4	46-51
OCH_3	30-40	0-2	60-70

O efeito de G sobre a reatividade de C₆H₅-G em relação ao Bz foi estimado por dois métodos: A de *uma posição específica* em relação aos do anel (*f*); e o outro comparativo para o *anel inteiro* (*p* de Hammett).

Fator Parcial de Velocidade, f: Este determina a reatividade de uma certa posição num anel mono-substituído em relação a qualquer posição no Bz. A experiência é feita reagindo uma mistura de Bz e G-Bz com o E⁺ em falta, seguida por análise dos produtos, normalmente por CG. Se o controle da reação for cinético (?), a razão entre as concentrações é a razão entre as respectivas constantes de velocidade.

Num C₆H₅-G há 2 posições (o e m) e uma posição (p). Assim, *f* tem fator de correção estatística.

Sendo as constantes de velocidade k_{ToI} e k_{Bz} , temos:

$$f_o = [(k_{\text{ToI}}/2) / (k_{\text{Bz}}/6)] \times (\% \text{ produto orto})$$

$$f_m = [(k_{\text{ToI}}/2) / (k_{\text{Bz}}/6)] \times (\% \text{ produto meta})$$

$$f_p = [(k_{\text{ToI}}/1) / (k_{\text{Bz}}/6)] \times (\% \text{ produto para})$$

Fatores parciais de velocidade para a nitração em CH_3NO_2 / 25 °C

Composto	f_{orto}	f_{meta}	f_{para}
Tolueno	38,9	1,3	45,8
t-BuBz	5,5	3,7	71,6
Br-Bz	0,03	0,00098	0,103
Cl-Bz	0,028	0,00084	0,130

Comentar os dados da Tabela

Fatores Parciais de Reatividade em Algumas Reações de S_EAr de Tolueno

Reação	f_o	f_m	f_p
Nitração HNO ₃ / CH ₃ NO ₂	38,9	1,3	45,7
Halogenação / Cl ₂ / CH ₃ CO ₂ H	617	5	820
Halogenação / Br ₂ / CH ₃ CO ₂ H, água	600	5,5	2420
Acilação / PhCOCl, AlCl ₃ /PhNO ₂	32,6	5,0	831
Acilação / MeCOCl, AlCl ₃ /DCE	4,5	4,8	749
Alquilação / MeBr/GaBr ₃	9,5	1,7	11,8
Alquilação / i-PrBr/GaBr ₃	1,5	1,4	5,0

O sinal de (ρ) de Hammett é negativo e $|\rho|$ é grande, o que significa uma alta densidade de carga positiva no complexo ativado.

**Valores de (ρ) de Hammett para Algumas Reações de S_EAr
(aseadas em $\log k$ versus σ^+)**

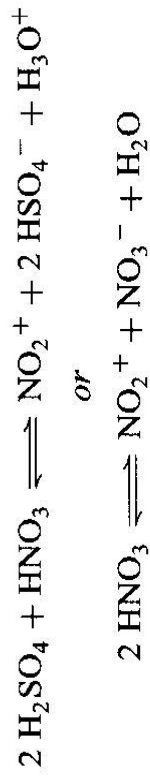
Reação	ρ
Bromação (Solvente ácido acético)	- 13,1
Cloração (Solvente CH_3NO_2)	- 13,0
Cloração (Solvente ácido acético/água)	- 8,8
Troca de próton (H_2SO_4 / CF_3CO_2H / H_2O)	- 8,6
Acilação (CH_3COCl / $AlCl_3$ / dicloroetano)	- 8,6
Nitração (H_2SO_4 / HNO_3)	- 6,4
Cloração ($HOCl$ / H^+)	- 6,1
Alquilação (EtBr / $GaBr_3$)	- 2,4

Reações Específicas

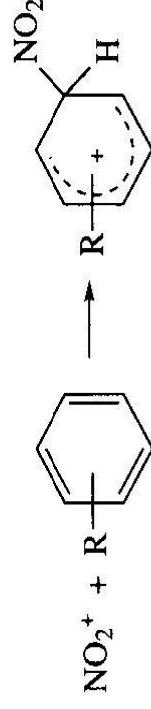
Nitração

As três etapas são:

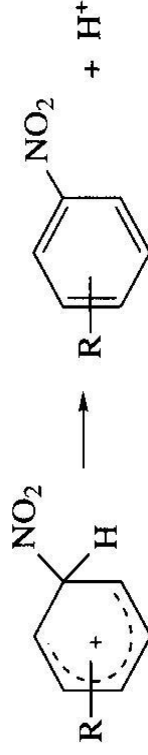
1- Geração do E⁺



2-Ataque sobre o anel



3- Desprotonação



Comportamento Cinético:

- Na nitração de fenol por HNO_3 (sem H_2SO_4) em MeNO_2 , a equação cinética é dada por $v = k [\text{NO}_2^+]$, comentar ;

- Para a nitração de compostos aromáticos de reatividade intermediária:

$$v = k [\text{NO}_2^+][\text{Ar-H}];$$

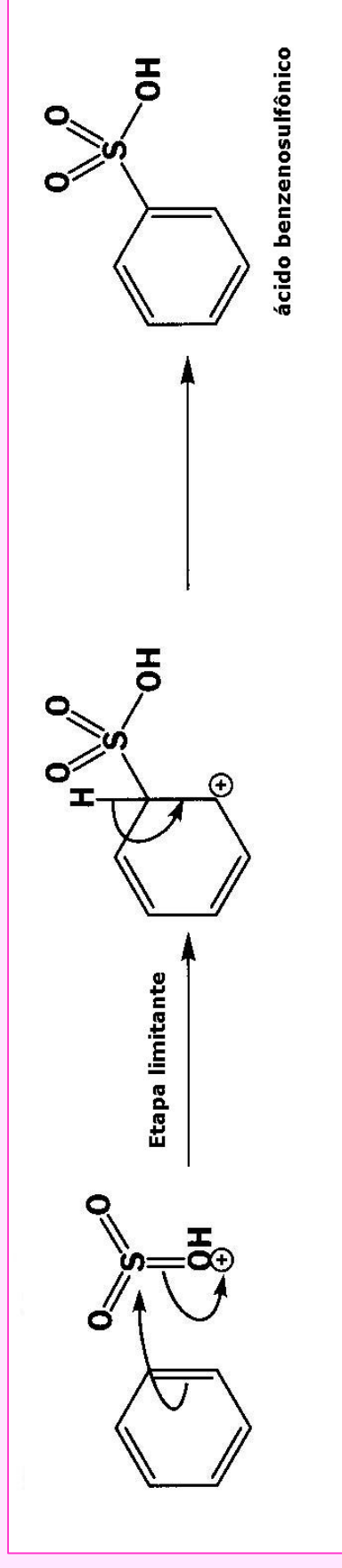
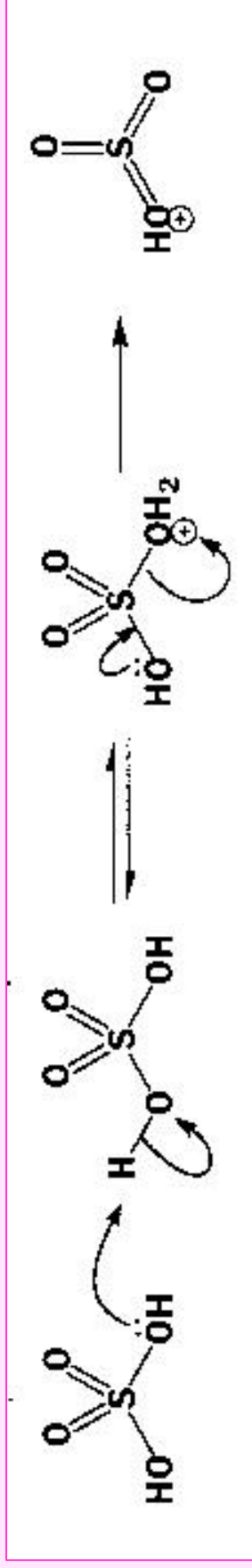
O eletrófilo pode ser gerado pelo método geral ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) ou por outros:Ex:



Escrever os mecanismos destas duas reações. O RCOCl e $\text{RCON}(\text{CH}_3)_2$ podem ser empregados no lugar do anidrido?

Sulfonação

A natureza de E^+ depende das condições; em oleum é SO_3 , na presença de água é $H_3SO_4^+$ ou $H_2S_2O_7$. Ao contrário de nitração, a sulfonação é reversível.



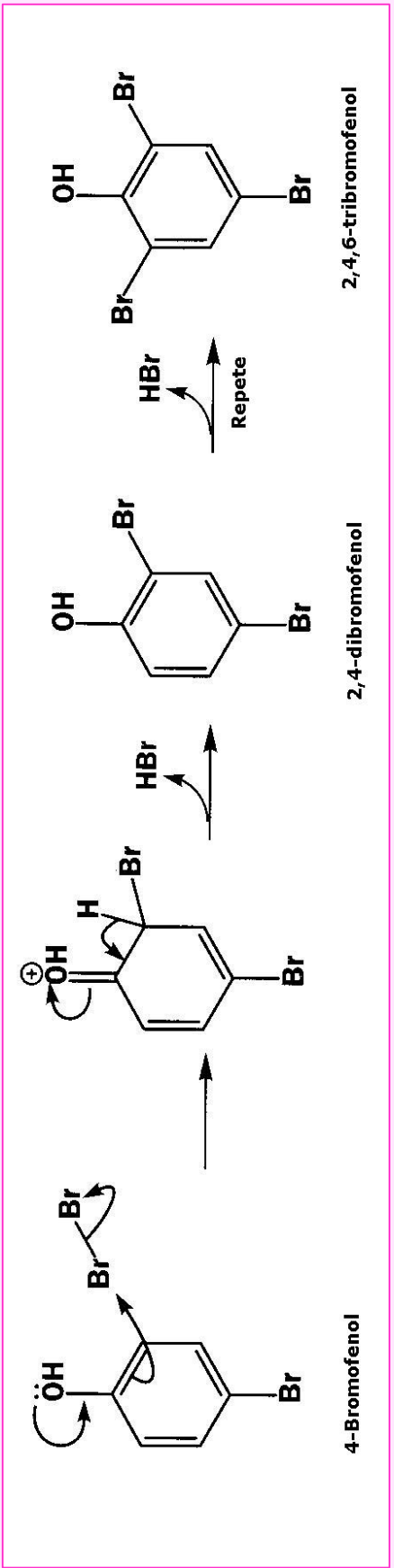
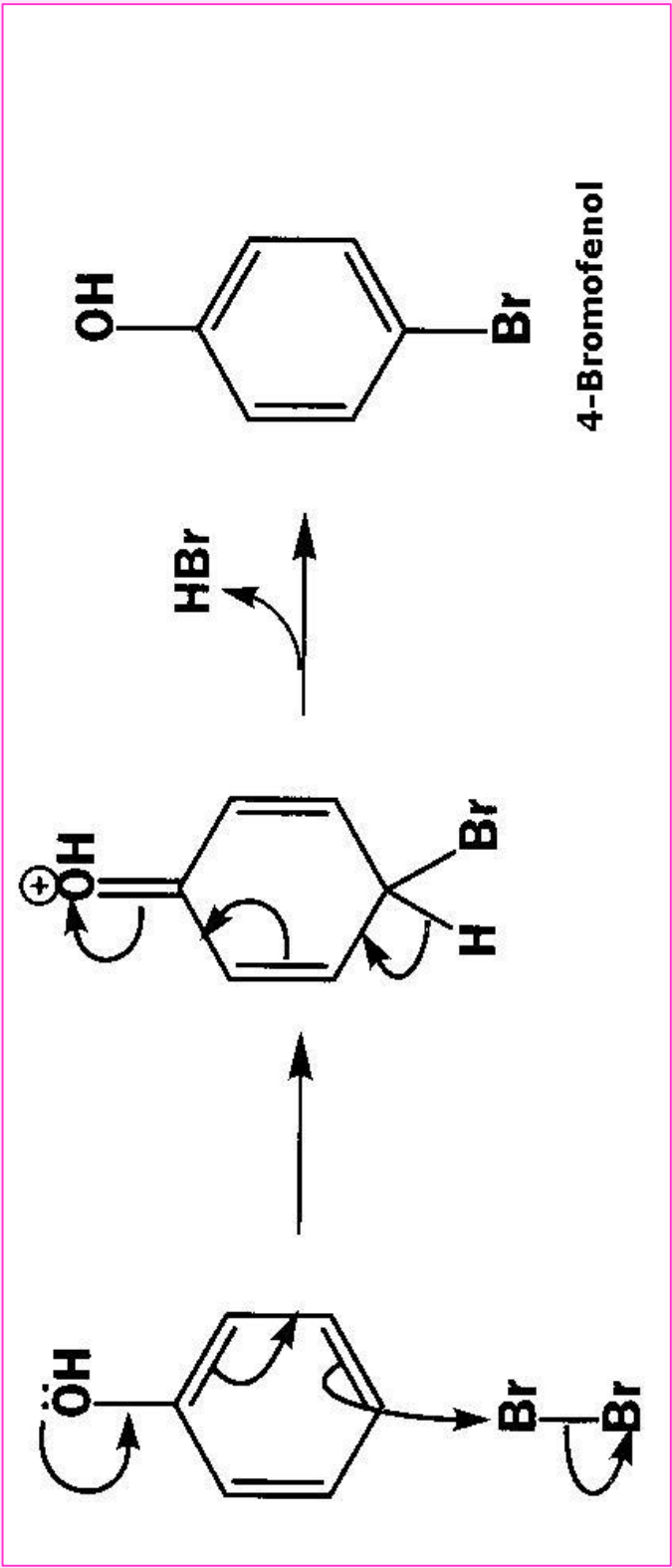
Halogenação

A ordem de reatividade é: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

A reação com F_2 é bastante exotérmica e não é usada sinteticamente. Pode ser feito com reagentes nos quais o F é ligado a grupo eletronegativo (?): CF_3OF ; CF_3CO_2F ; $HOSO_2F$.

O iodo reage somente com Ar-H bem reativos (anilina e o fenolato). Para introduzir o iodo em compostos menos reativos usa-se normalmente (I-Cl)/ácido de Lewis ($ZnCl_2$). Outra maneira para sintetizar flouretos e iodetos é via a reação de Sandmeyer.

O Cl_2 e Br_2 reagem somente com compostos reativos, ex: fenol, anilina, um problema é a poli-halogenação:



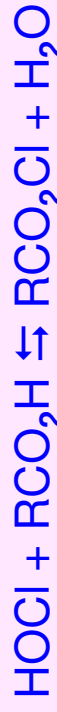
Para outros Ar-H menos reativos, os dois halogênios precisam de catálise por ácidos de Lewis (AlCl_3 , FeCl_3), neste caso: $v = k [\text{Ar-H}][\text{Cl}_2][\text{Catalisador}]$.

Outros agentes de halogenação incluem:

- HOX em meio ácido. Os E^+ são $[\text{H}_2\text{ClO}]^+$ e ClO_2 , formado por:



-Hipohaleto de ácidos carboxílicos, sendo o carboxilato é o LG:

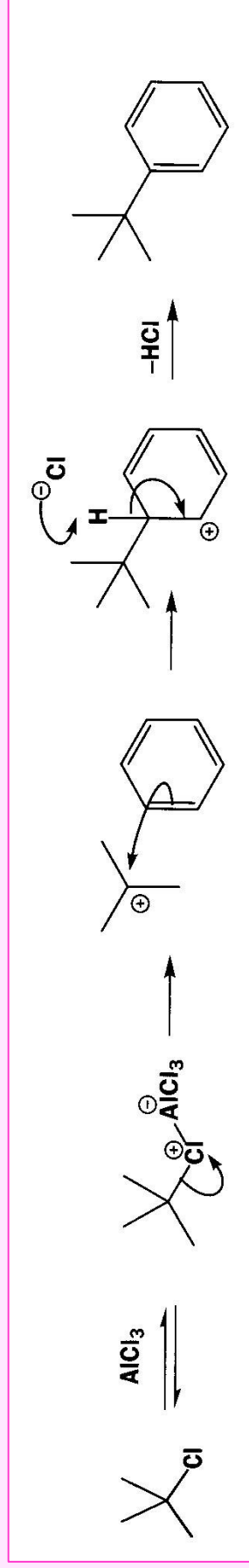
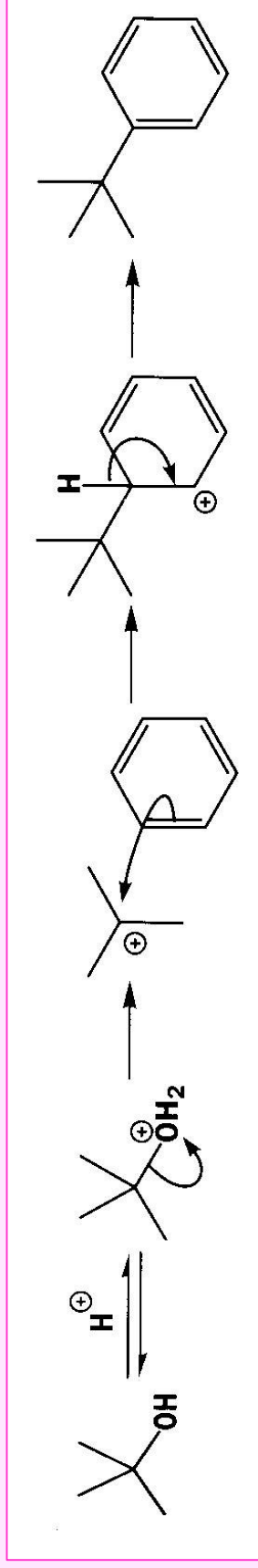


Reações de Troca H/D ou H/T

Nestas reações segue-se a introdução, ou a saída de isótopo de H do anel aromático (Experimentalmente, como fazer isto para H/T?). O complexo- σ formado é estável em meio ácido, sua formação foi demonstrada por RMN de ^{13}C . A reação é sensível a natureza de substrato, $k_{\text{tolueno}}/k_{\text{Bz}} = 300$; tem $|\rho|$ grande -8,6 para troca H/D em $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-CF}_3\text{CO}_2\text{H-H}_2\text{O}$; $\log k$ correlaciona com σ^+ (?), e tem EIC alto, $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 9$ para a troca H/D em 1,3,5-trimetóxi-benzeno.

Alquilação e Acilação pela Reação de Friedel-Crafts

As reações de alquilação podem ser realizadas usando diversos reagentes que produzem o E^+ , Ex: ROH/H^+ ; alceno/ H^+ ; RX/ácido de Lewis (quantidade catalítica):

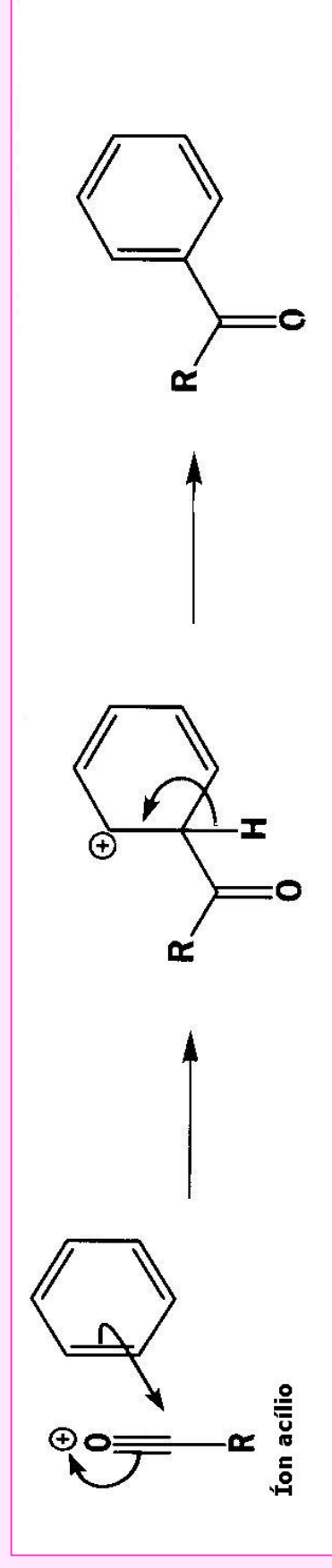
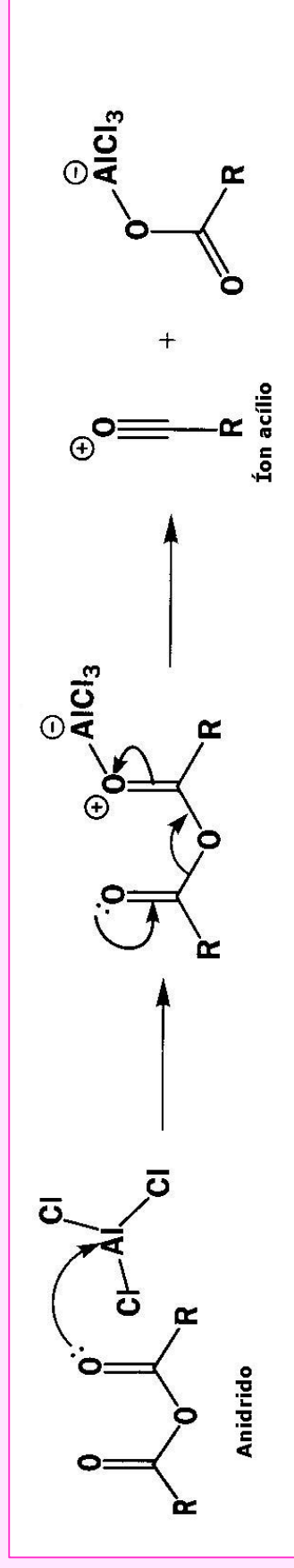
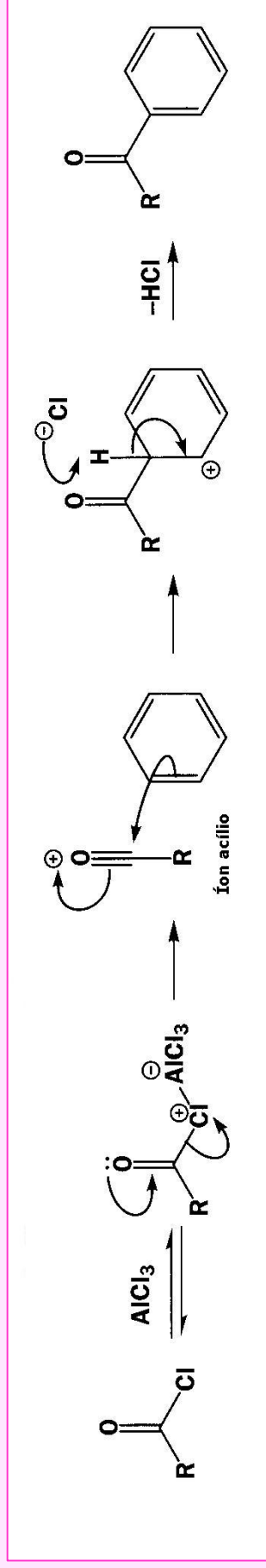


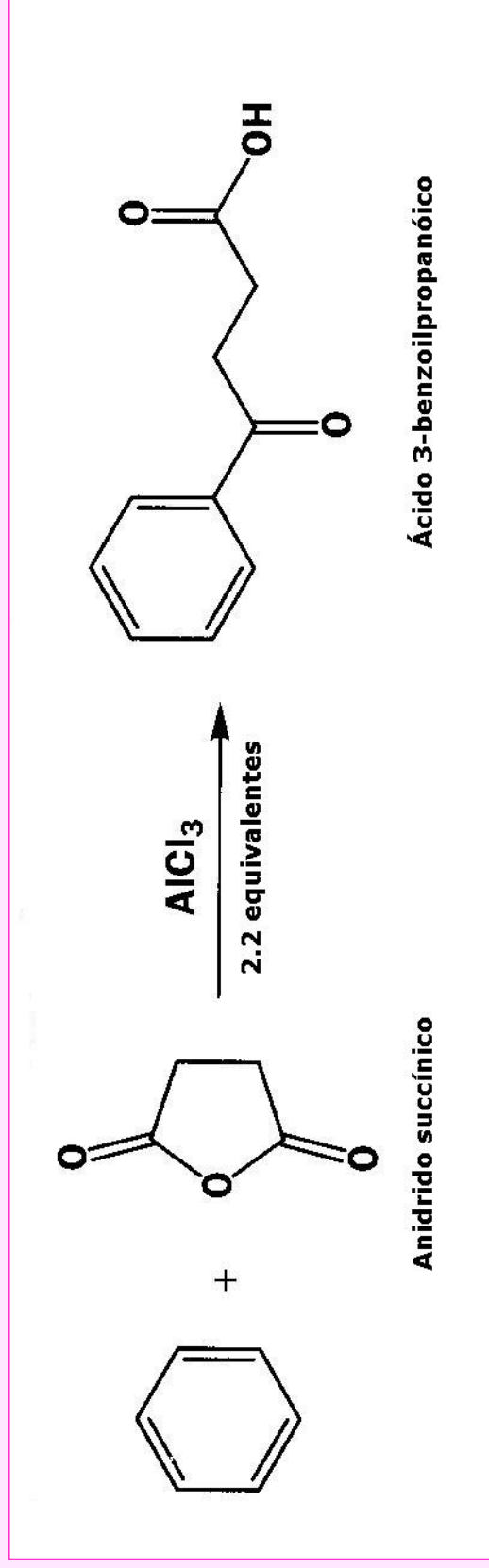
Os dois problemas da reação de alquilação são:

(i) Poli-alkilação pois o R-Bz formado é mais reativo que o Bz na $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$?
 Bz + $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ / $\text{FeBr}_3 \rightarrow$ isopropilBz 25% + 1,4-di-isopropilBz (15%)

(ii) Formação de produtos de rearranjo do c.c. Assim, o produto principal de Bz + $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{-Br}$ / AlCl_3 é isopropilbenzeno e não n-propilbenzeno.

A acilação (RCOX ou RCOOCOR) ocorre de acordo com os esquemas:





As reações de acilação são livres dos problemas encontrados na alquilação:
 Poli-acilação não ocorre (?) e não há rearranjo no íon acílio (?).

Como preparar n-butilbenzeno com bom rendimento?

Um problema com acilação é a complexação do catalisador pelo produto.

Assim: usa-se [catalisador] > [Ar-H].

Outros Aspectos de S_{EAr}

1- Eletrófilos de um Carbono

A acilação de Ar-H produz cetonas. Para produzir aldeídos devemos empregar HCOCl , este é instável $\rightarrow \text{HCl} + \text{CO}$. Na presença de CuCl , os Ar-H reagem com mistura de HCl e CO , sob pressão, produzindo aldeídos (Reação de Gatterman-Koch). Esta é um exemplo de uma série de reações envolvendo E^+ de um carbono., ver a Tabela.

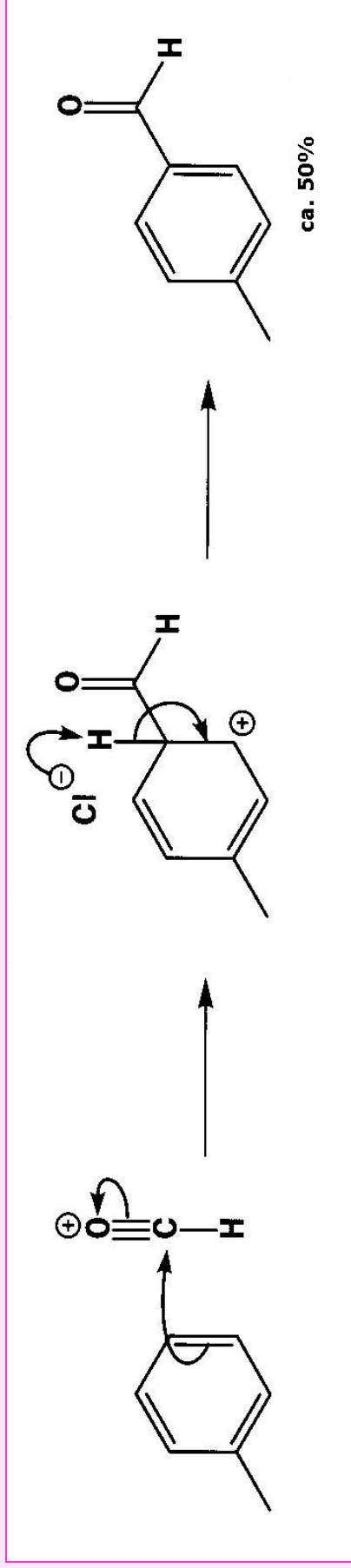
Reações de S_EAr de E^+ de Um Carbono

Reação	Substrato	Reagentes	E^+	Intermediário	Produto
Gatterman-Koch	Ar-H	CO/HCl/CuCl	$H-C\equiv O^+$		Ar-CHO
Gatterman	Fenóis	$Zn(CN)_2$, HCl	$H-C\equiv NH^+$	ArCH=NH	ArCHO
Hoesch	Fenóis	RCN/HCL/Zn ²⁺	$R-C\equiv NH^+$	ArCR=NH	ArCOR
Cloro-metilação	Ar-H	$CH_2=O$ / HCl	$H_2C=OH^+$	ArCH ₂ OH	ArCH ₂ Cl
Kolbe-Schmidt	Fenóis	NaOH / CO ₂	CO ₂	Ar-CO ₂ Na	Ar-CO ₂ H
Reimer-Tiemann	Fenóis	CHCl ₃ / NaOH	CCl ₂	Ar-CHCl ₂	Ar-CHO

Gatterman-Koch:

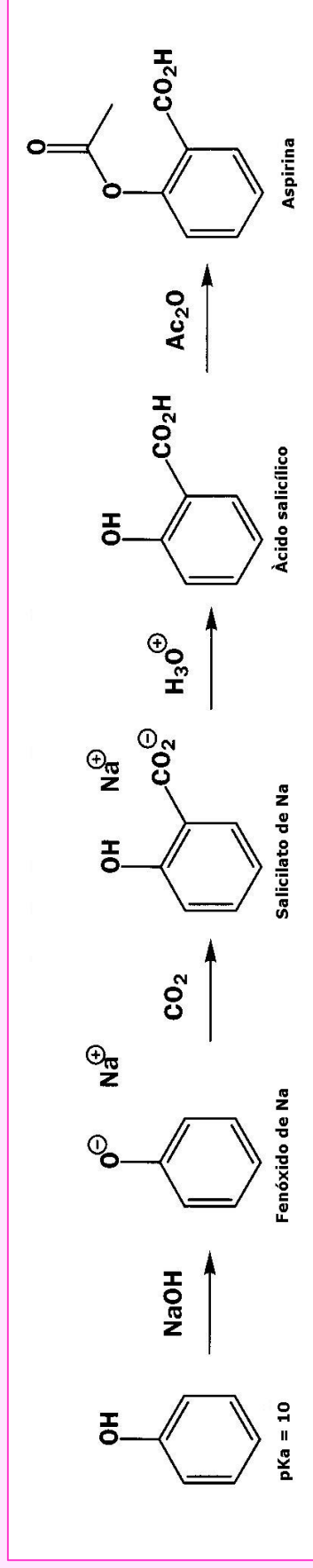


Monóxido de carbono

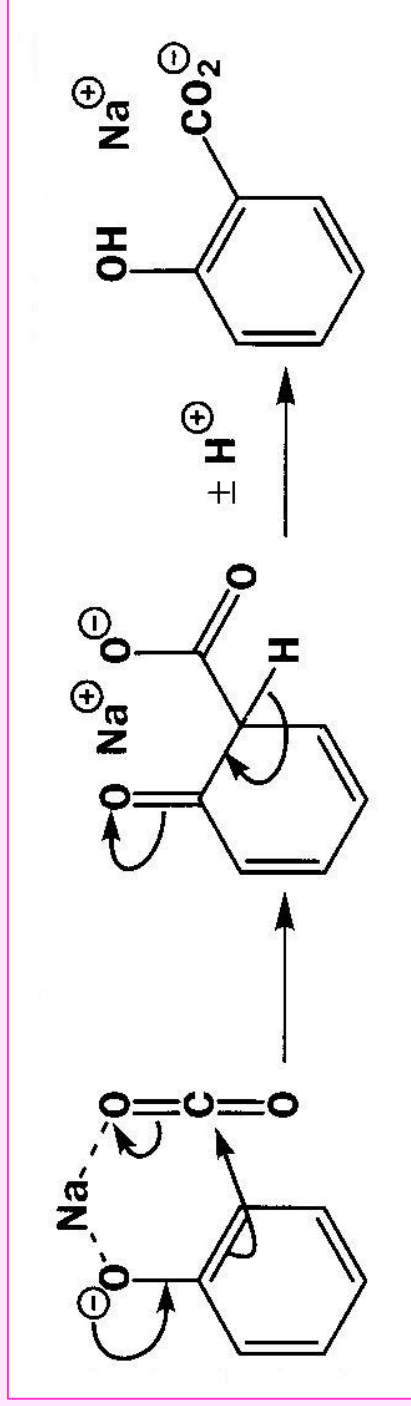


Kolbe-Schmidt:

Sendo bem mais reativo que o fenol nas reações de S_{EAr} , o íon fenóxido reage com E^+ fracos (CO_2), numa reação usada na produção de AAS.



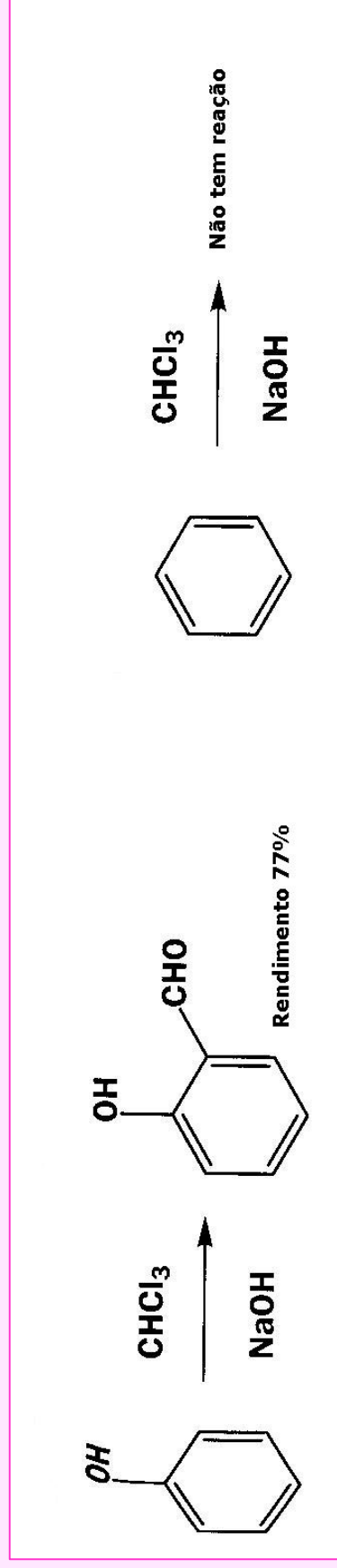
A produção de concentração bem maior de orto é devido a coordenação pelo Na^+ .

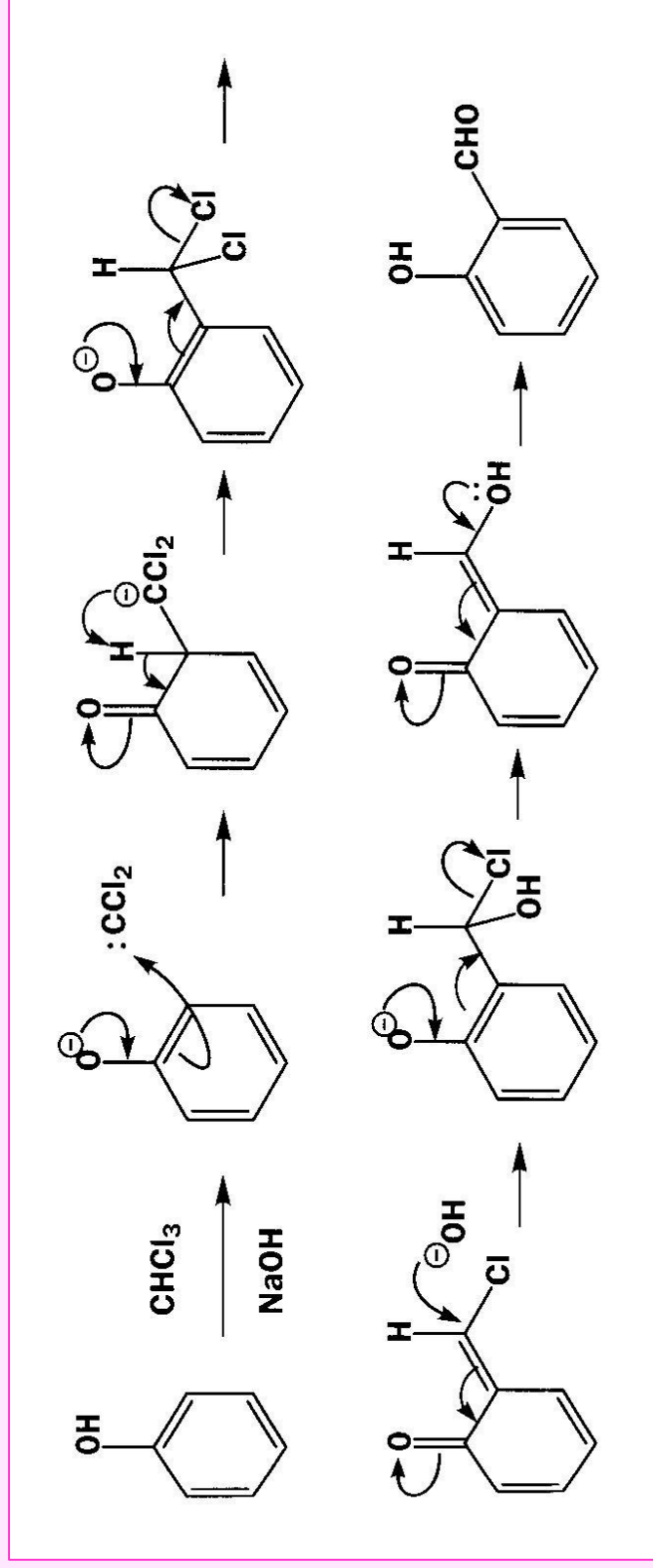


Gatterman/ Hoesch

É possível usar HCN protonado ($\text{HC}\equiv\text{NH}^+$) ou RCN protonado ($\text{RC}\equiv\text{NH}^+$) como eletrófilos para produzir aldeídos ou cetonas, via a hidrólise das íminas intermediárias.

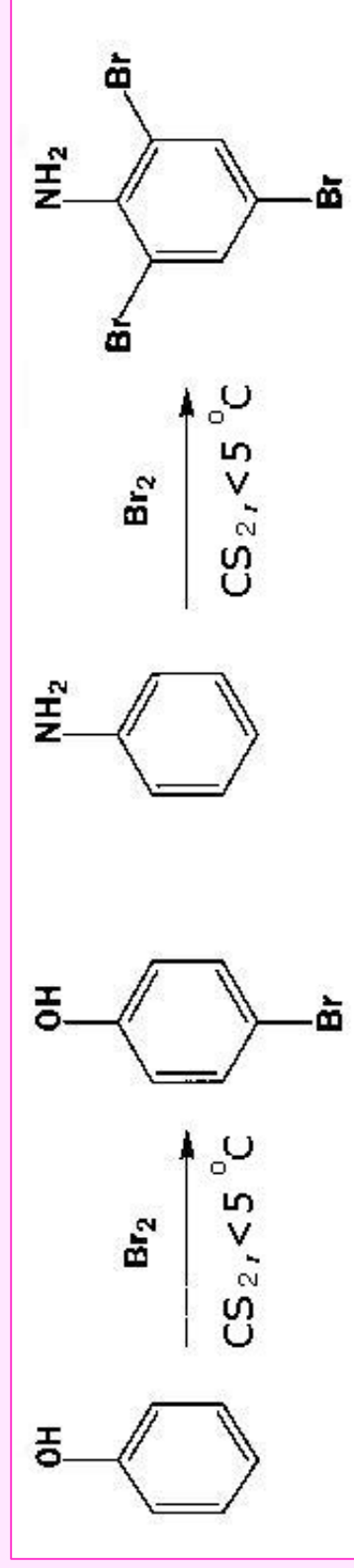
Reimer-Tiemann



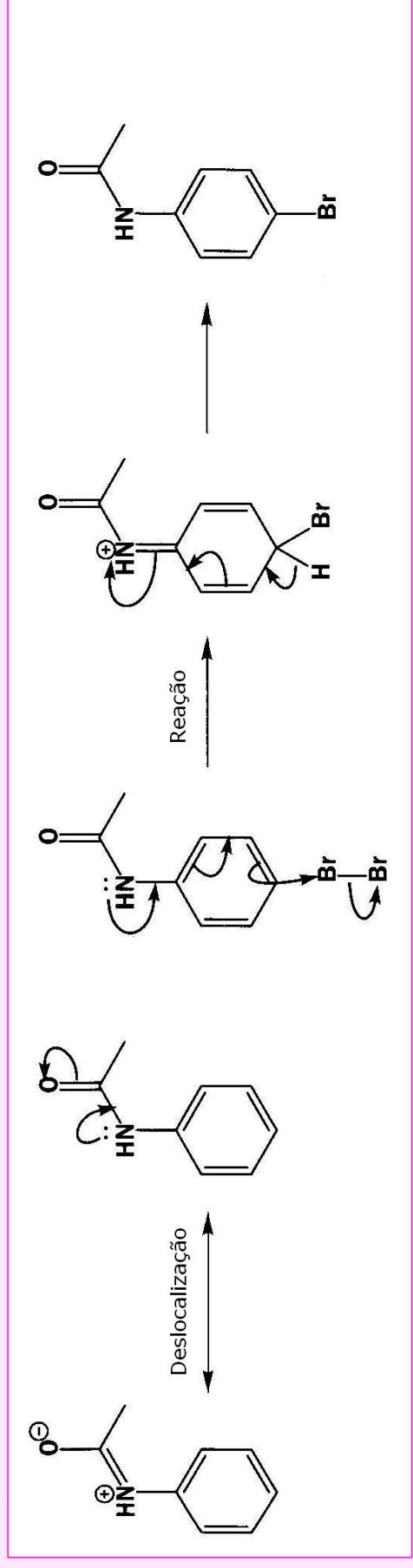
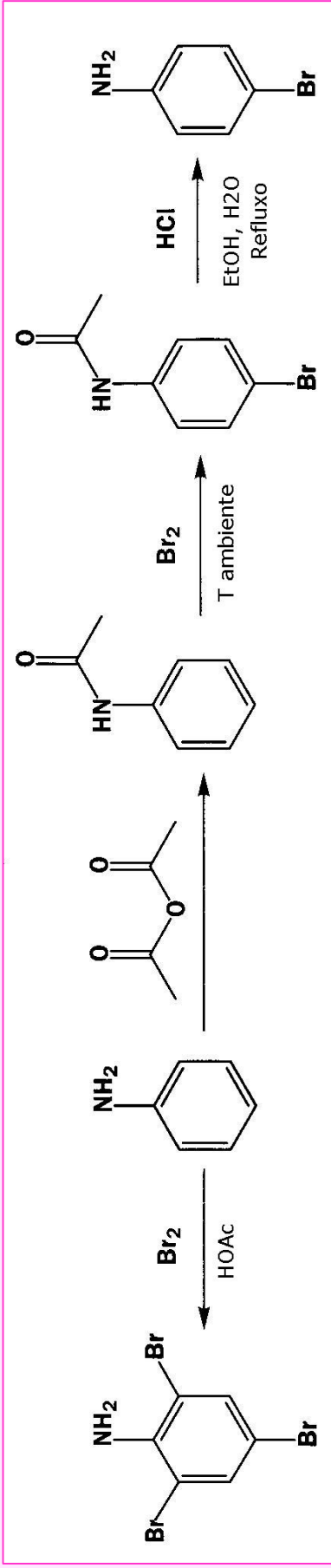


2- Problemas nas Reações de Anilinas

Nas reações das anilinas temos 2 problemas: Em condições ácidas o grupo $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$ (?); Sendo bem reativas, ocorre poli-substituição, por ex:

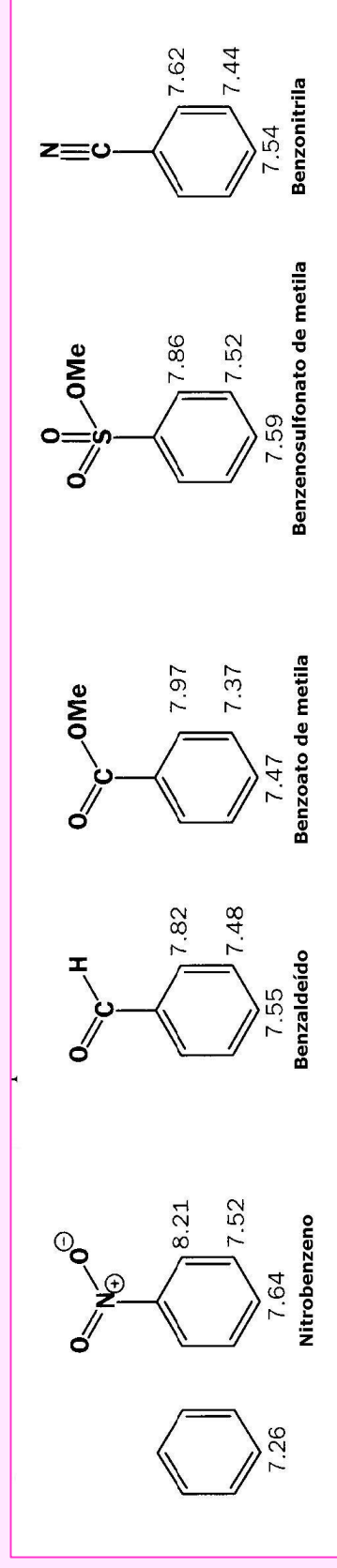
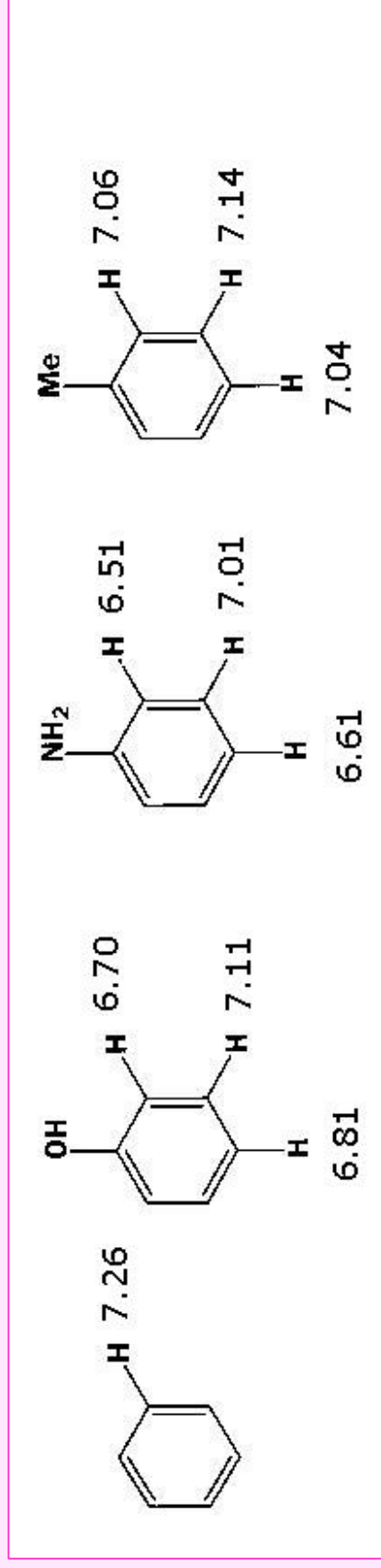


Solução para o problema de reatividade de anilina



3- Efeito do Grupo Presente sobre uma Segunda Reação

Como usar os seguintes dados de RMN de ^1H para explicar os efeitos dos substituintes sobre: (i) A reatividade em relação ao Bz; (ii) A orientação nas reações de $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$?



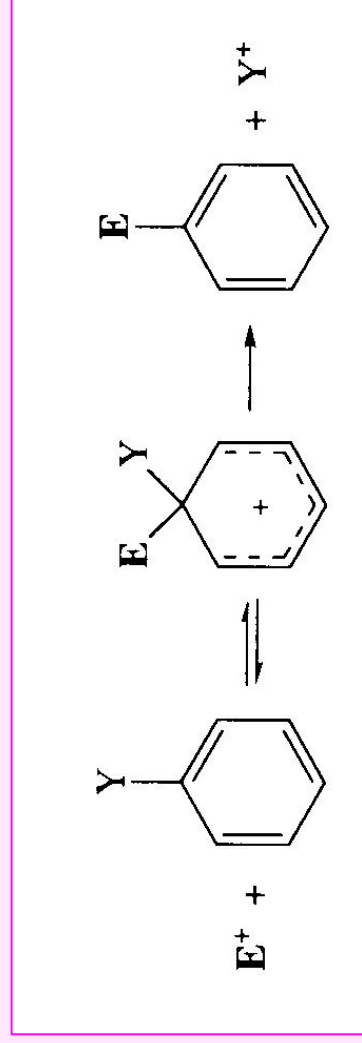
No G-Bz, O grupo presente pode ser classificado de acordo com a reatividade de G-Bz em relação ao Bz (ativante ou desativante) e em relação a orientação (o e p dirigente ou m dirigente).

Resumo dos Efeitos de (G) Sobre a Reatividade e Orientação em G-Bz
(R = Efeito de Ressonância; I = Efeito Indutivo)

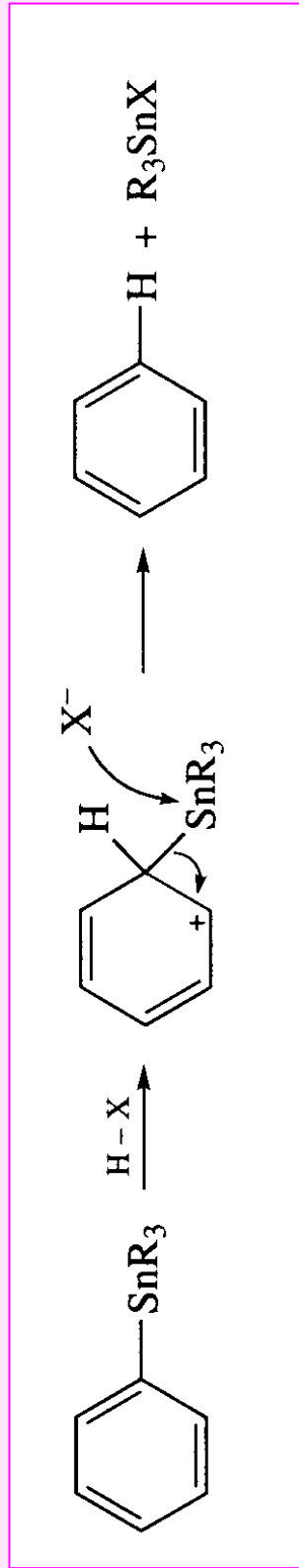
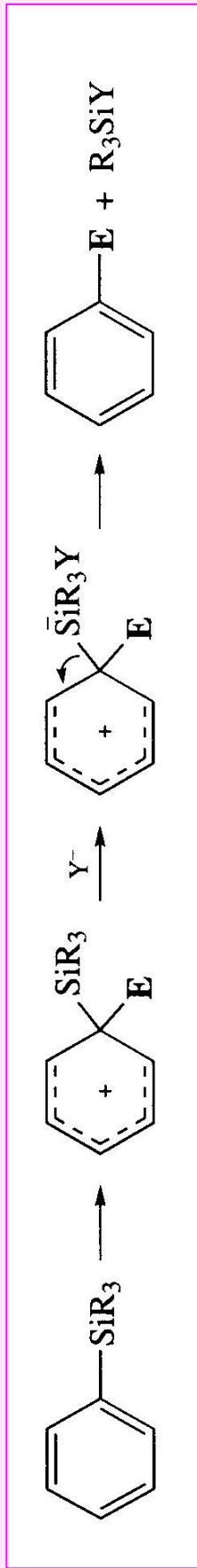
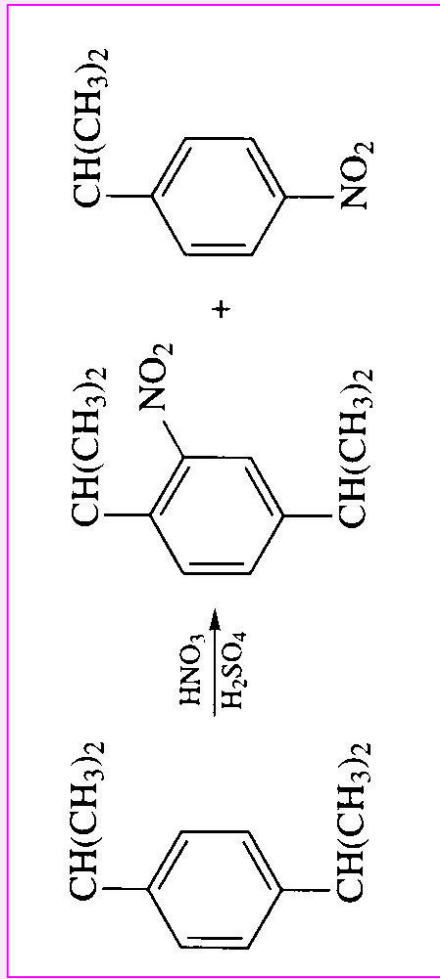
Grupo	Efeito eletrônico	Efeito sobre a reatividade do G-Bz	Orientação
-NR ₂ ; -OR	+R >> - I	Bastante reativo	Somente (o) e (p)
Grupos alquila	+I	Reativo	(o), (p), pouco (m)
Halogênios	+R ≈ - I	Desativantes	Mais (p) que (o)
-CF ₃ ; -N ⁺ R ₃	- I	Desativantes	(m)
-NO ₂ ; -CN; -COR; -SO ₃ R	-R ; -I	Muito Desativantes	(m)

4- Substituições *Ipsso*.

Espera-se na reação de S_EAr de G-Bz que o E^+ substitui um próton. Entretanto, as vezes E^+ substitui o *próprio* grupo G, se este pode acomodar bem uma carga positiva. Esta reação é conhecida como substituição na posição *ipso*.

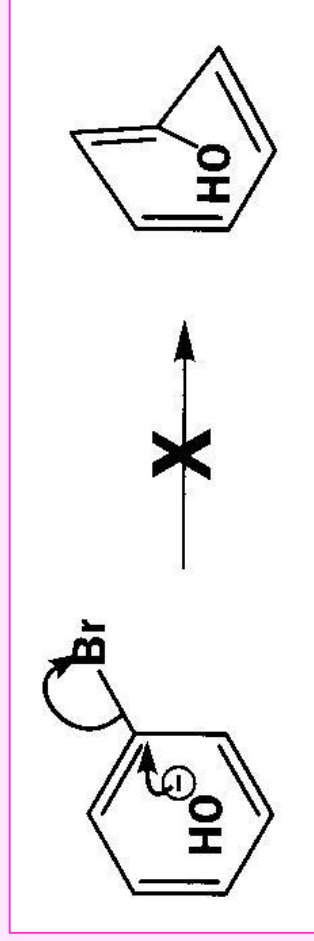
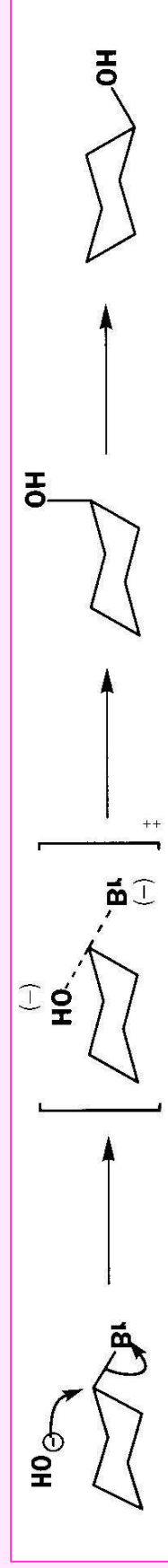
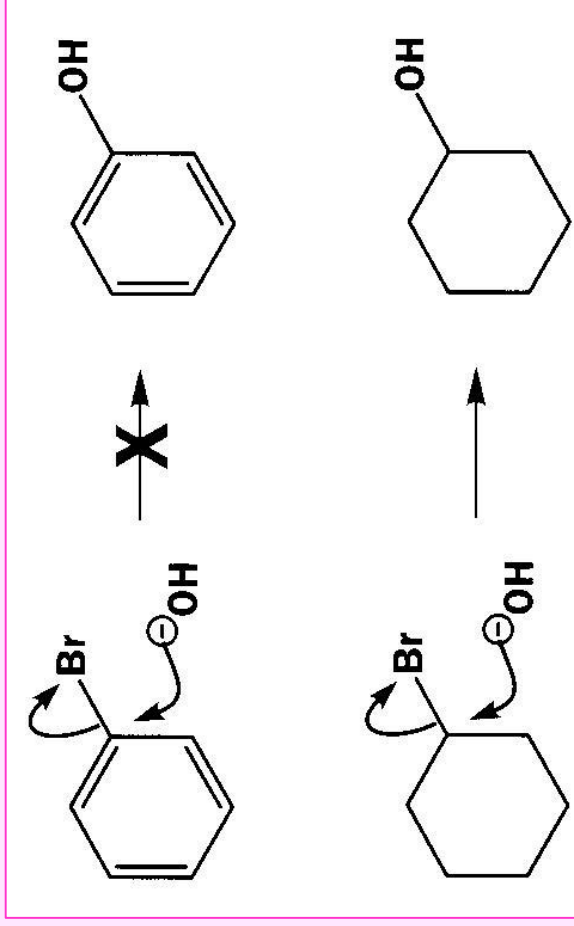


Entre estas são os grupos alquila ramificados; alguns halogênios; os grupos R_3Si- e R_3Sn- . Nas duas últimas, a reação é fácil porque a polarização das ligações é dada como: $C^\delta-Si^{\delta+}$ e $C^\delta-Sn^{\delta+}$.

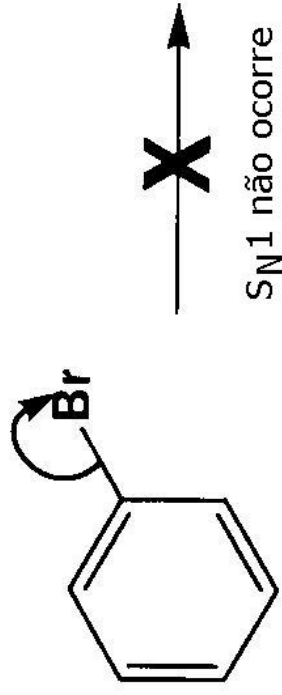


2- S_NAr em Sistemas Aromáticos

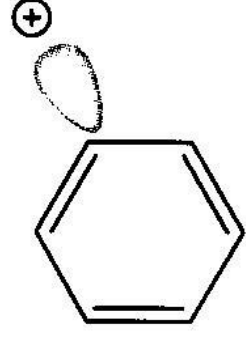
Porque a S_N ocorre com facilidade com bromociclo-hexano, mas não com bromoBz?



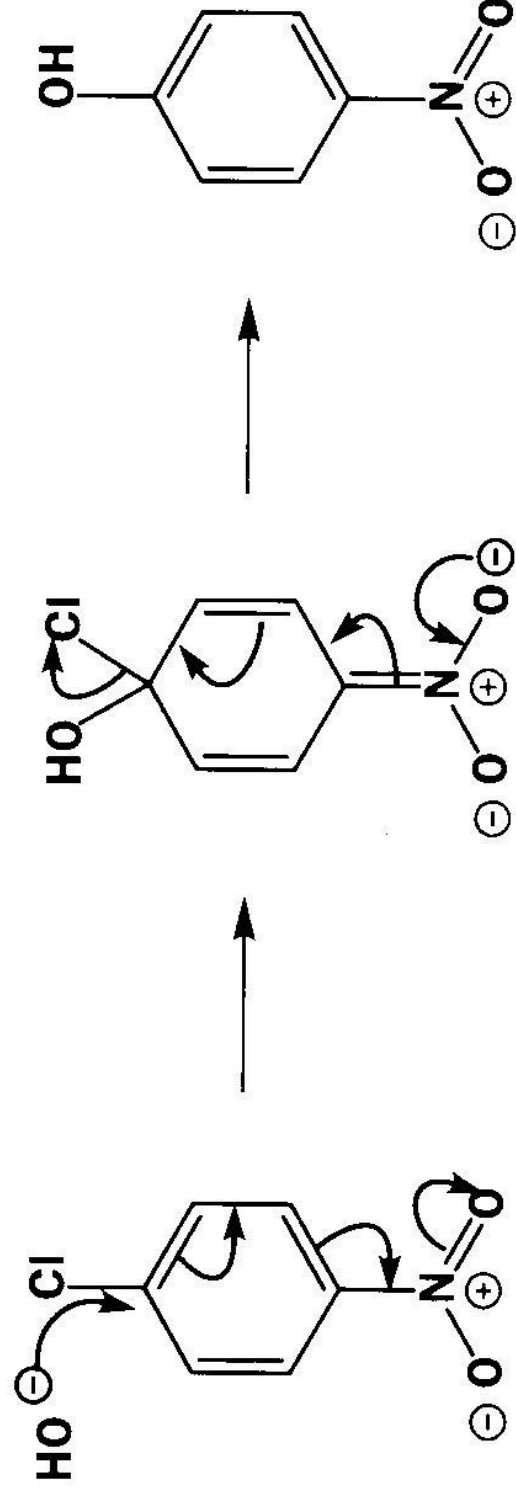
Se S_N2 não ocorre no carbono sp^2 , S_N1 ocorre?



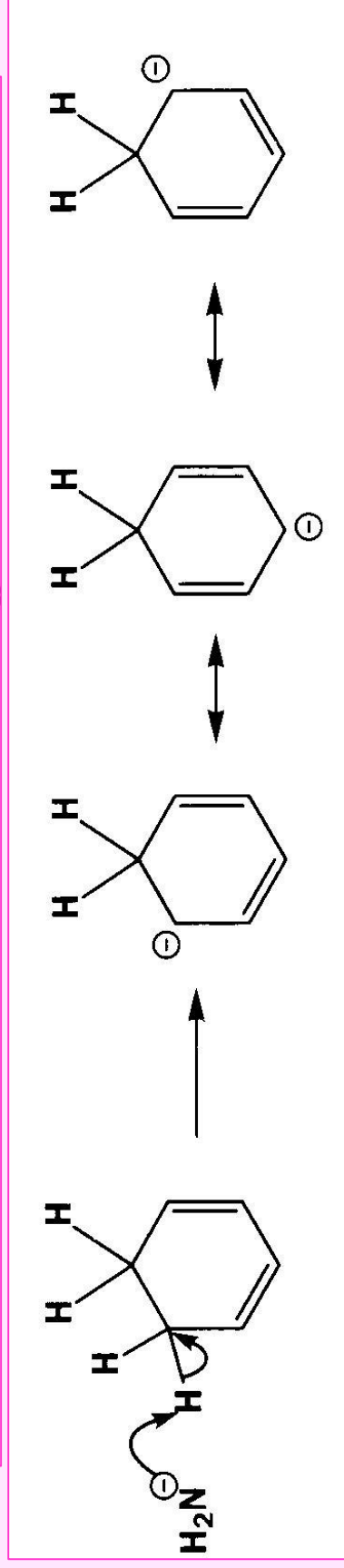
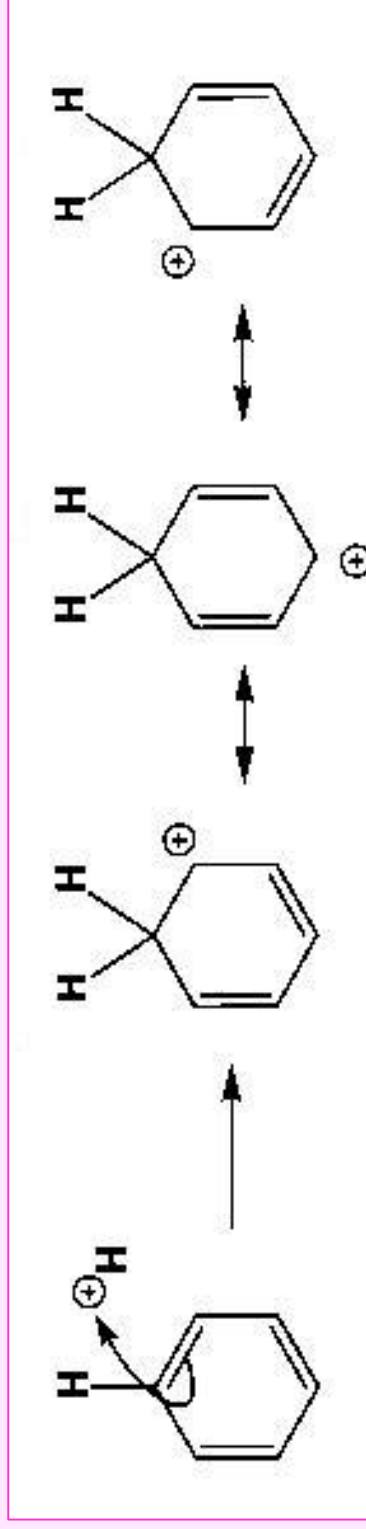
Instável,
Orbital sp^2 vazio



É possível uma substituição S_NAr via Adição-Elaboração? Quais são as vantagens e evidências para o seguinte mecanismo:



Semelhanças entre os mecanismos de substituição aromática: Adição-Elim.



Discutir os seguintes resultados em termos do mecanismo acima:

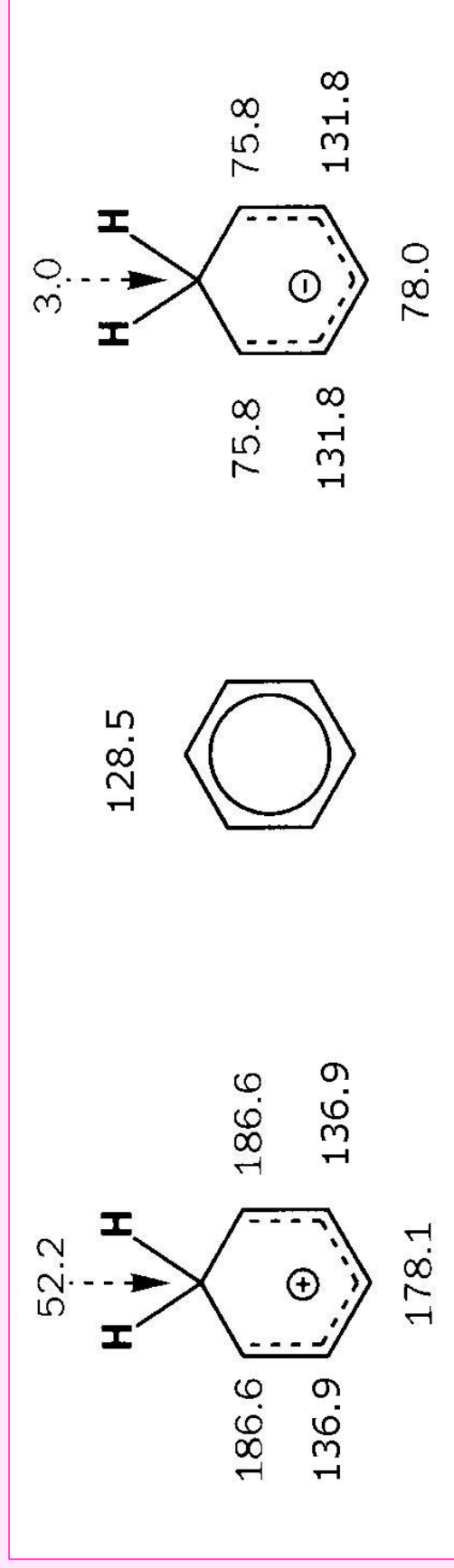
- Para S_N2 e/ou S_N1 a ordem de reatividade dos haletos é: $I^- > Br^- >$

$Cl^- > F^-$; para $S_{Nu}Ar$ a ordem é:

O-nitrofluorobenzeno $>>$ o-nitroclorobenzeno \sim o-nitrobromobenzeno $>$ o-nitroiodobenzeno

- A dependência de (k) sobre a natureza de LG é pequena. Assim, para a reação anterior, a diferença entre (k) para G: Cl, SOPh, SO₂Ph, OPhNO₂ é um fator de 5.

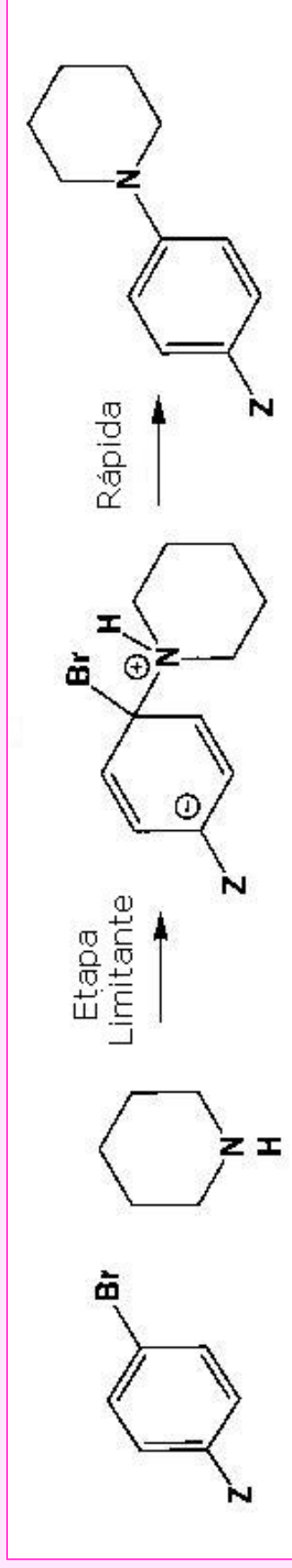
-O intermediário formado (complexo-σ ou de Meisenheimer) normalmente é colorido e é razoavelmente estável. Sua natureza foi mostrada por RMN de ¹³C. A seguir comparação entre os deslocamentos químicos do Bz e dos íons de S_EAr; S_{Nu}Ar.



-RO⁻; PhO⁻; SH⁻; F⁻; RNH₂ reagem por este mecanismo, a velocidade aumenta por dessolvatação do Nu, em solventes apróticos polares; pelo uso de éteres coroa, e catálise de transferência de fase.

Além do grupo nitro, outros grupos são "ativantes" para S_NAr .

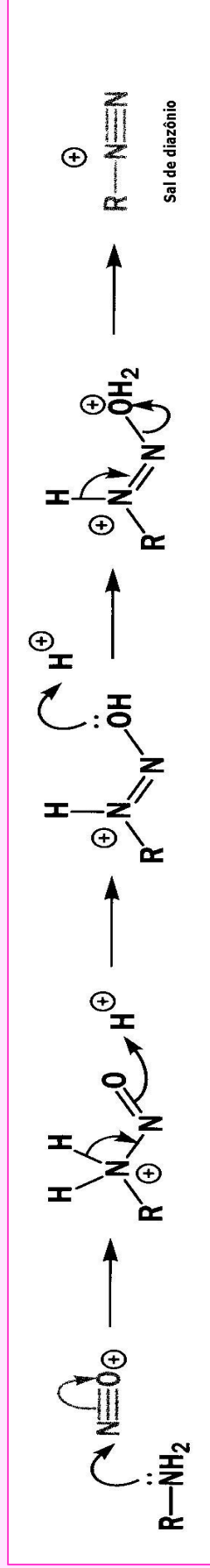
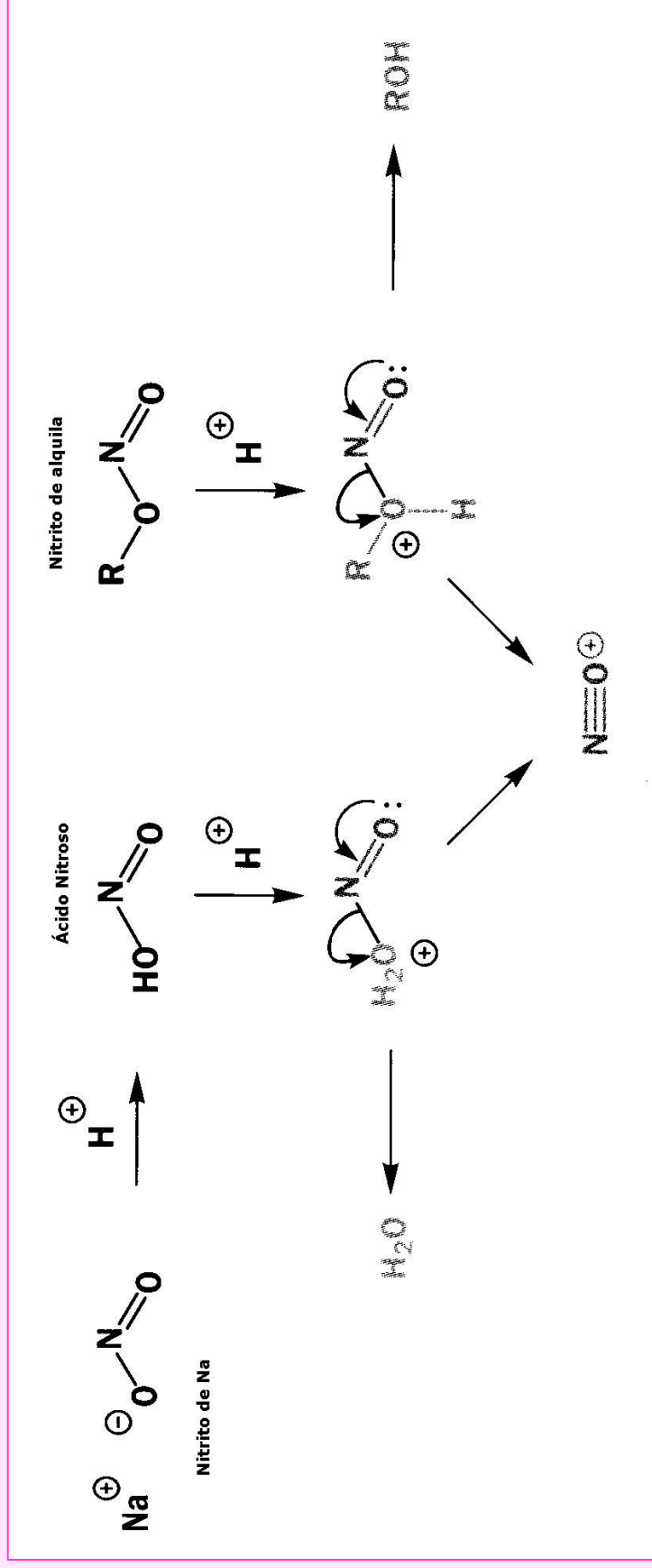
Explicar a seguinte ordem de reatividade para a reação :



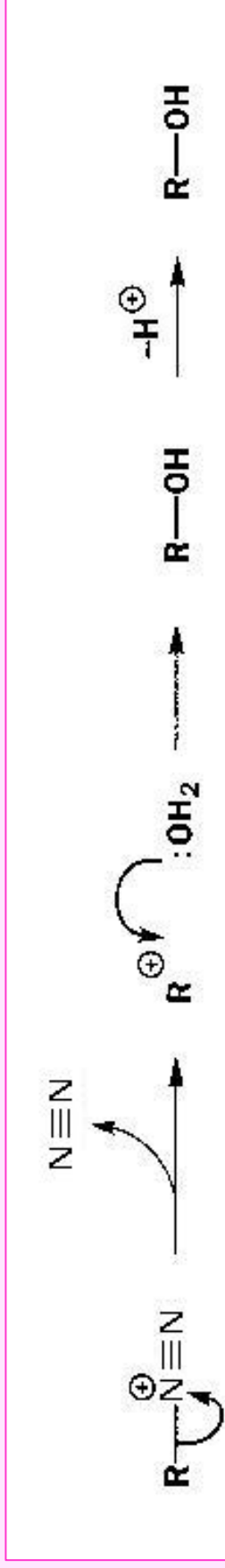
Grupo:	CH_3CO	CN	$CH_3SO_2^-$	NO_2
K_{rel} :	0,013	0,031	0,053	1

S_NAr pelo Mecanismo *S_N1* – Sais de Diazônio

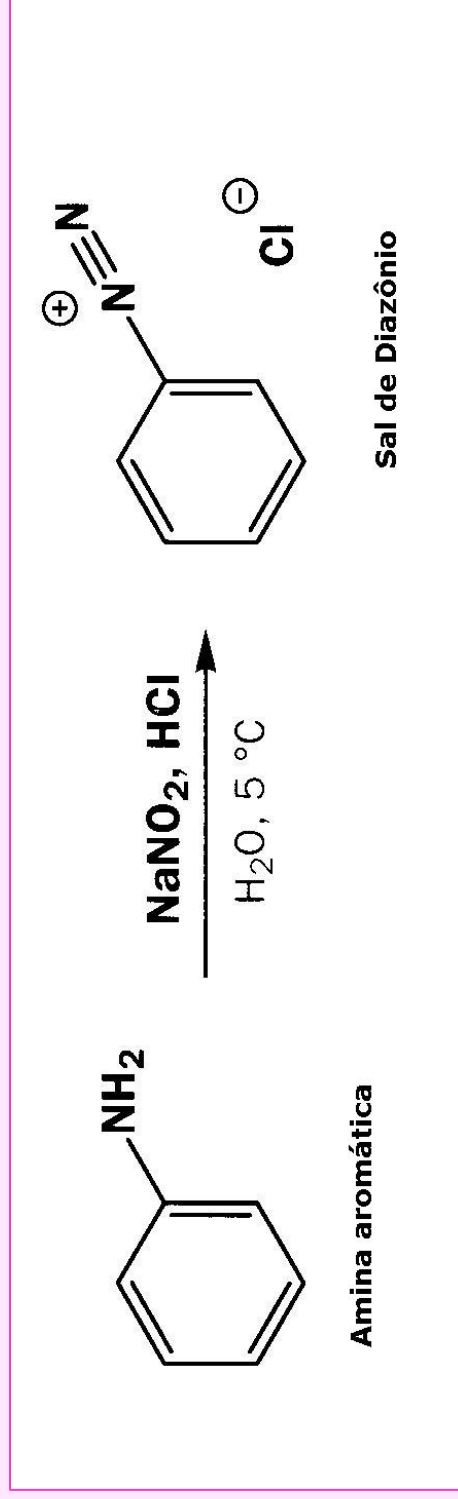
O tratamento de aminas primárias com HONO (de NaNO₂ e ácido mineral) produz sais de diazônio.



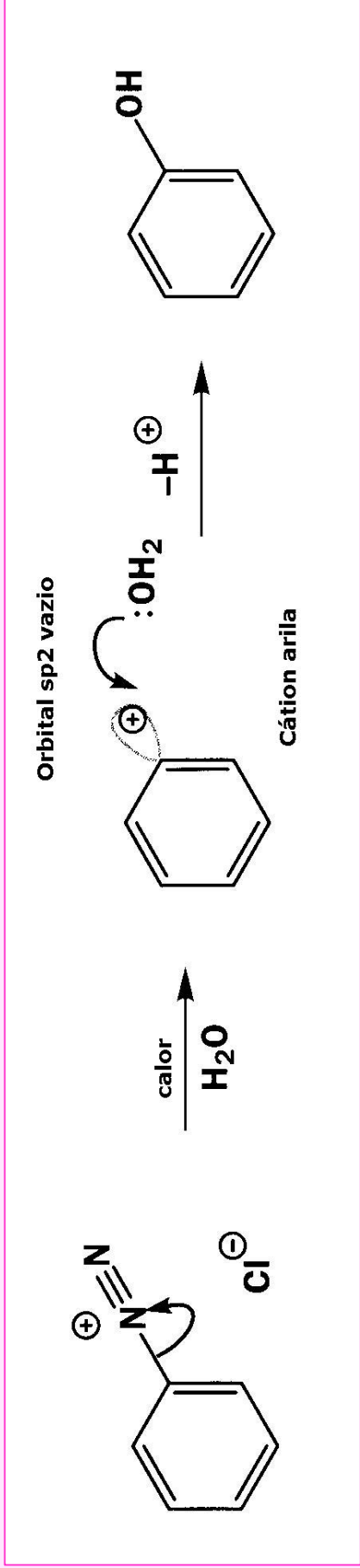
Sais de diazônio alifáticos tem pouca utilidade sintética, devido a fácil decomposição



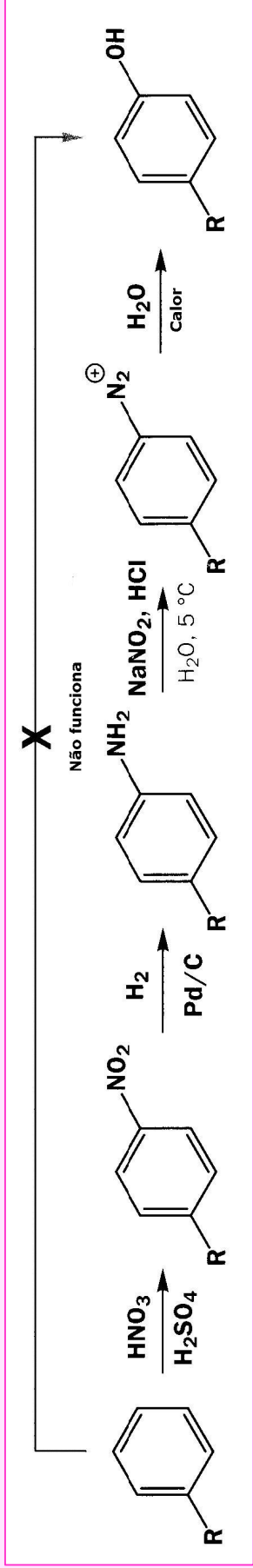
Somente os aromáticos são estáveis a baixa temperatura .



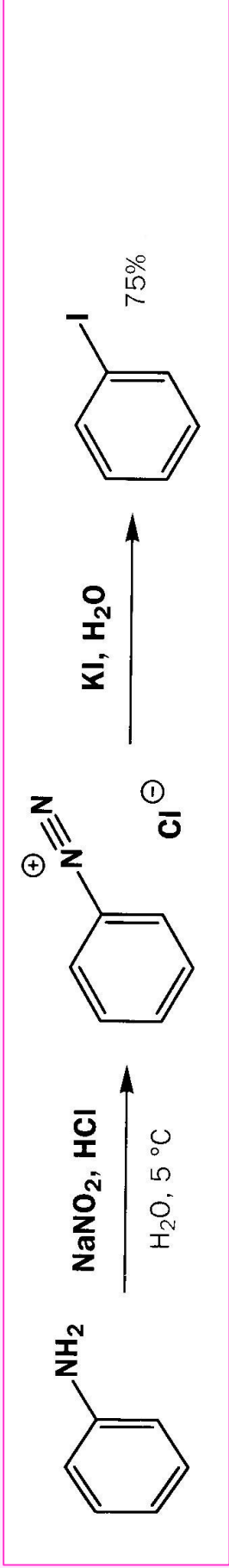
Este pode sofrer reações de $\text{S}_{\text{N}}1$ Ar pelo mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$.



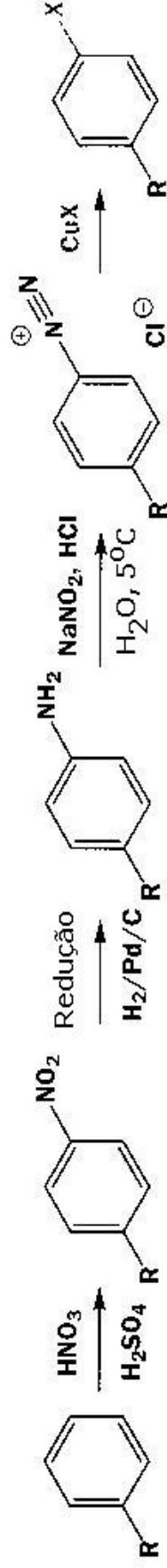
A formação do intermediário Ar⁺ em matrix sólido foi demonstrada (Técnica?)



Esta reação é a base da síntese de Sandmeyer usada, por exemplo para preparar haloBz (F e I), e Bz-CN

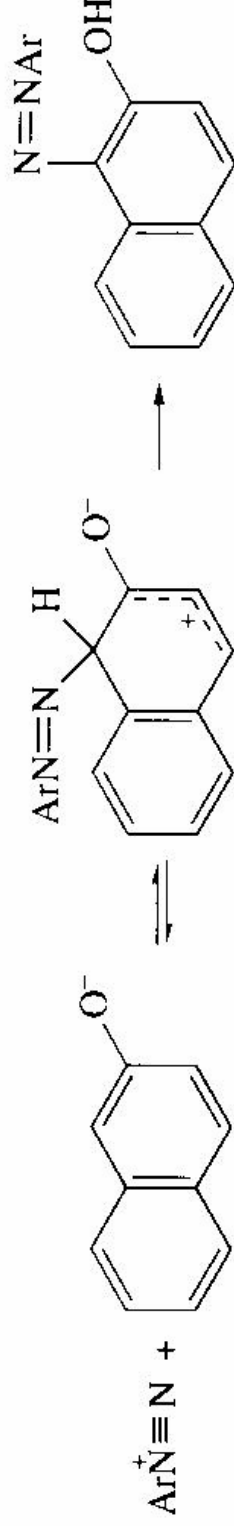


A sequência geral da reação é dada por:

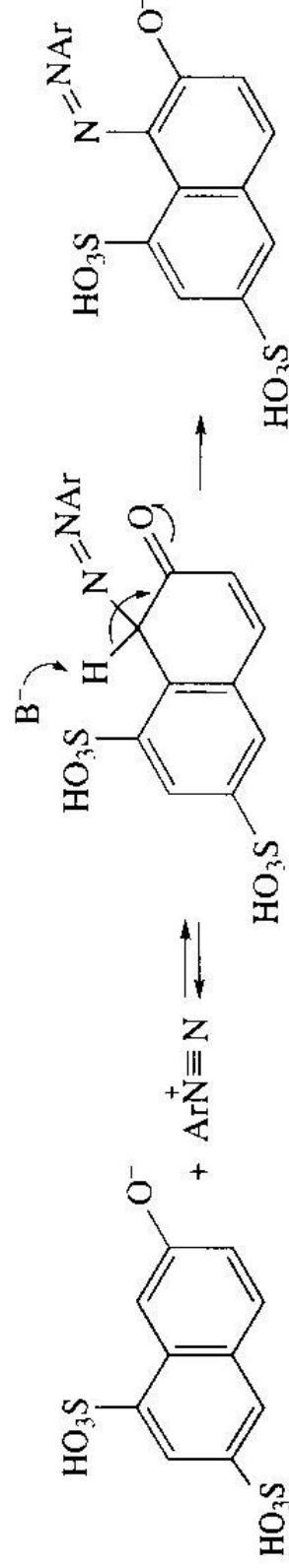


Acoplamento com sais de diazônio

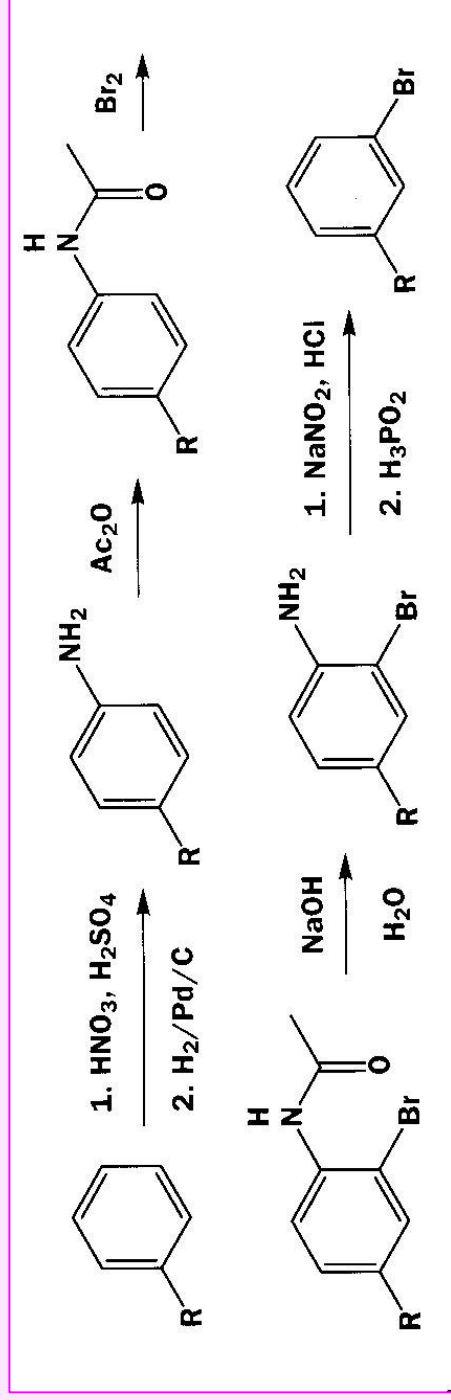
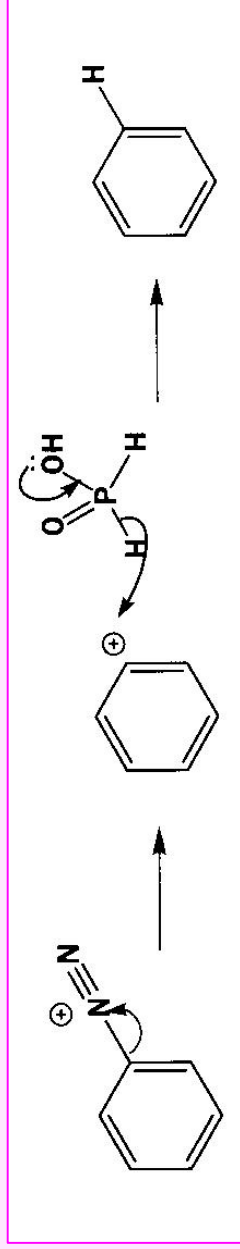
Sais de diazônio são eletrófilos fracos (?) e acoplam somente com compostos aromáticos ativados, fenóis e anilinas.



A reação a seguir é sujeita a catálise pelo íon acetato. Qual é o tipo de catálise envolvida? A reação deve mostrar E1C? (Este é o comportamento geral para reações de acoplamento com sais de diazônio)

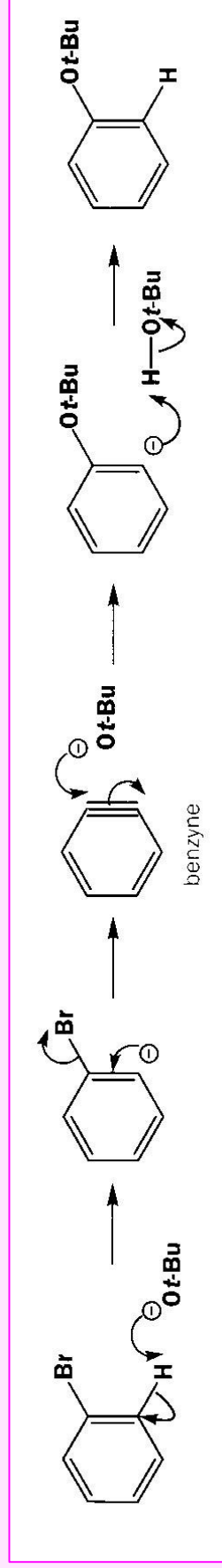
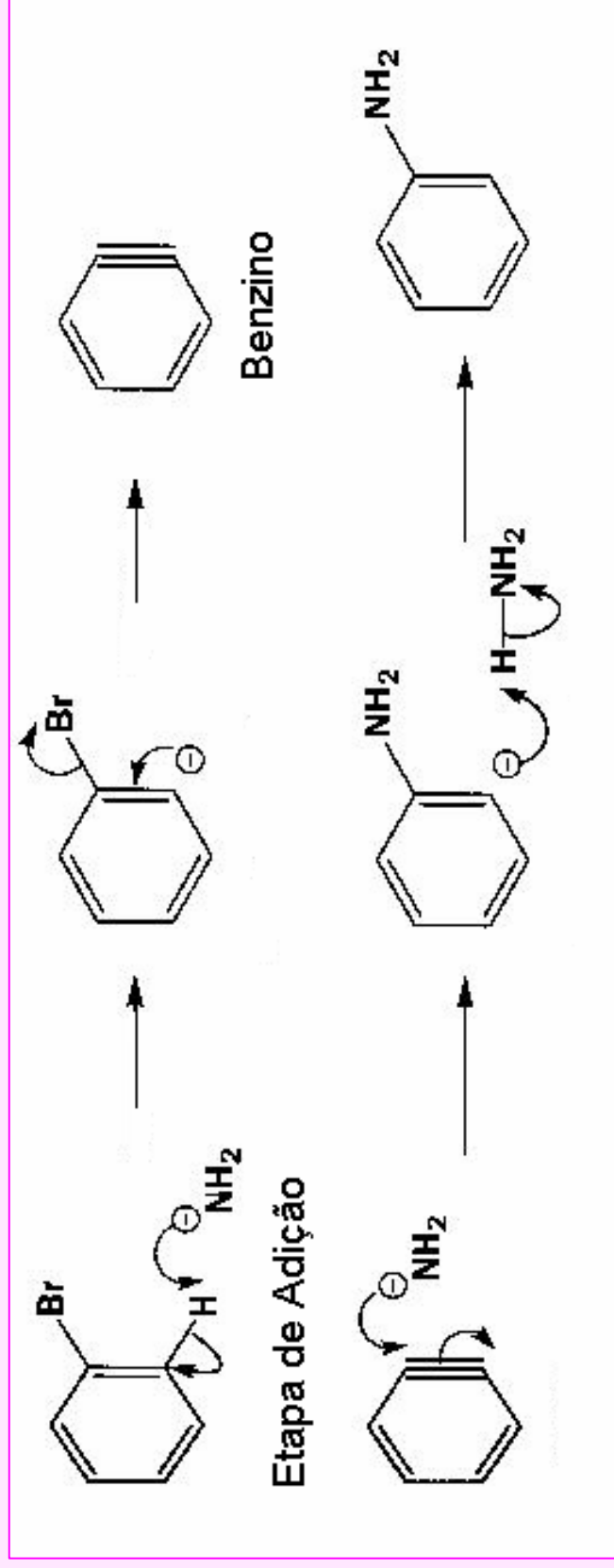


Aplicação sintética de Sais de Diazônio: Bloqueio de posições no anel aromático

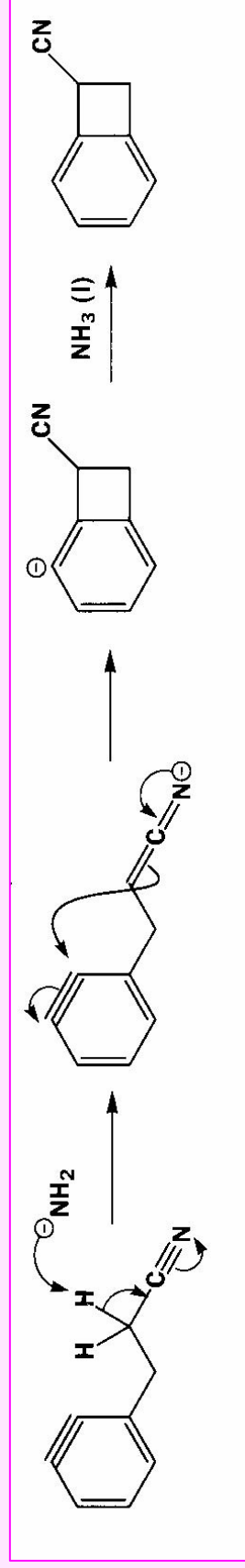
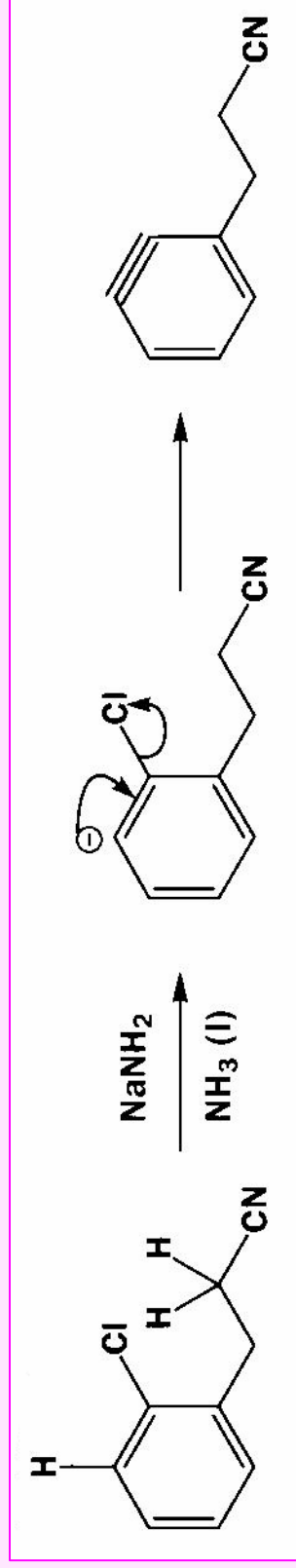


3- S_NAr pelo Mecanismo de Eliminação-Adição: Mecanismo Benzino

O seguinte mecanismo (eliminação/adiação) foi sugerido para explicar a reação (fácil) de bases fortes ($\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$; carbânions) com halobenzenos (compostos não ativados para S_NAr):

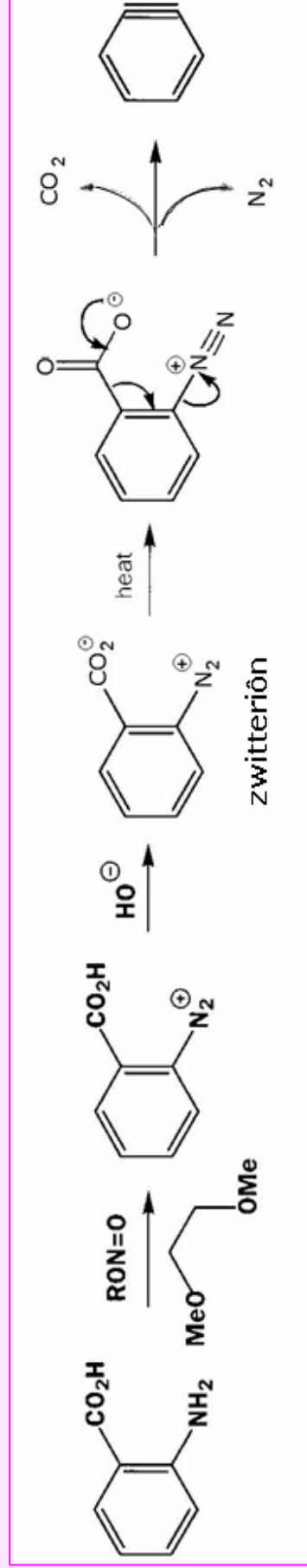


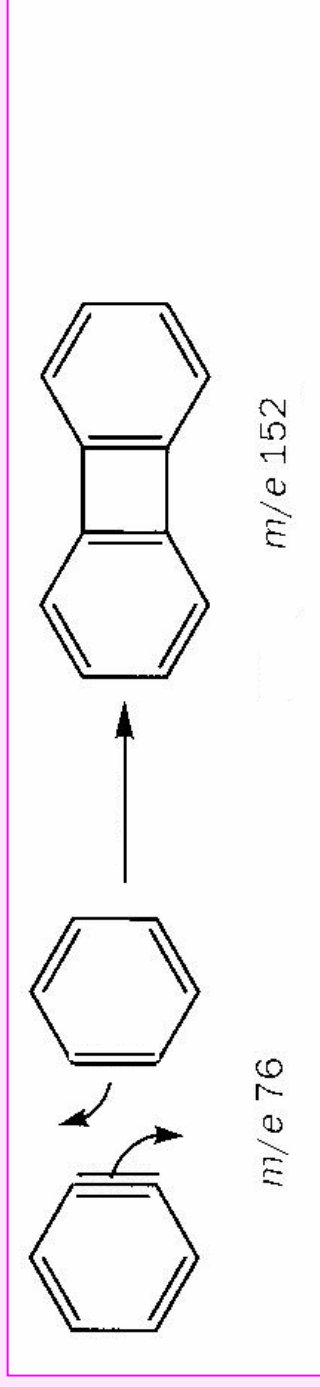
A reação pode ser também intra-molecular



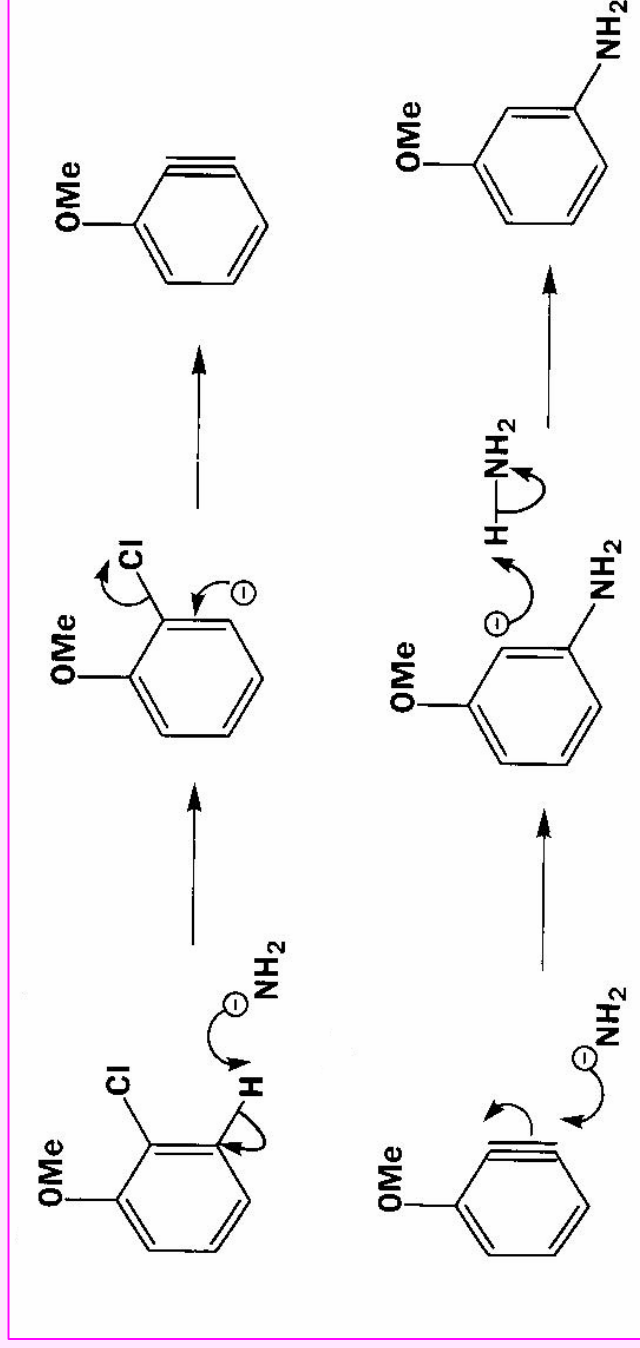
Evidências para o mecanismo:

i- Formação de dímeros de benzino em reações de decomposição





ii- Formação de produtos com substituição em posição diferente da do grupo de partida:



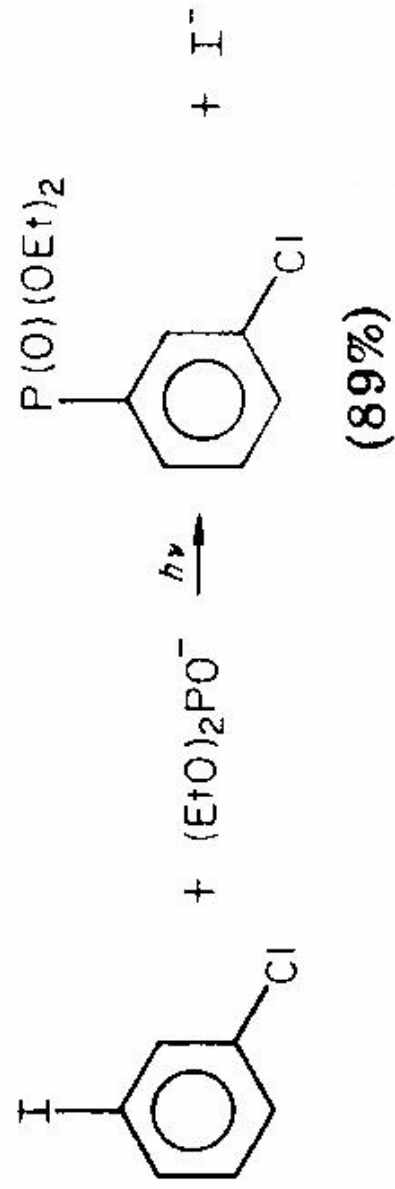
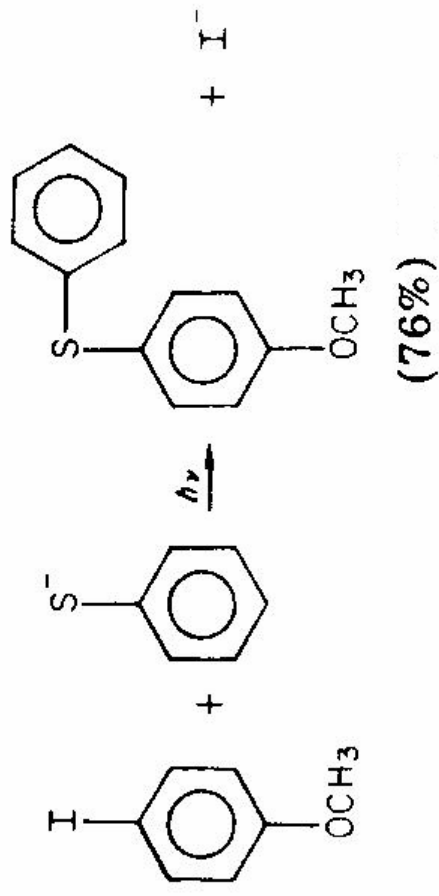
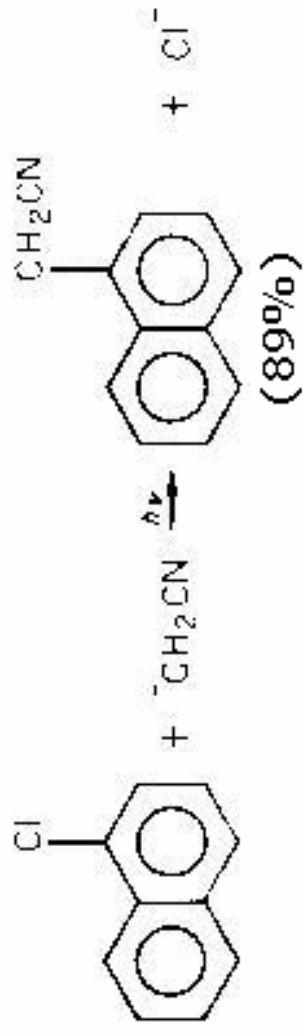
Porque não ocorre adição em orto?

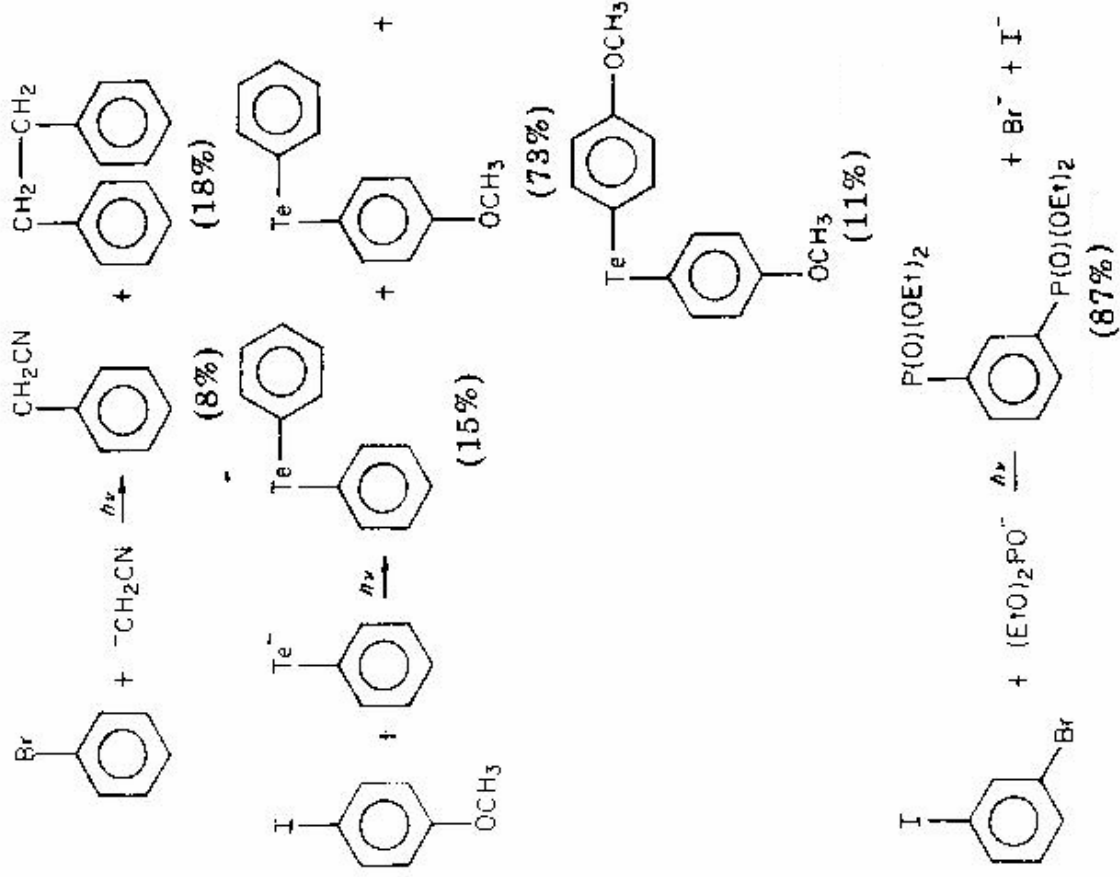
4- Substituição Nucleofílica pelo Mecanismo Radicalar: $S_{RN}1$

A importância deste mecanismo é que leva a reações de S_N em anéis aromáticos não ativados, halo-benzenos, halo-anisóis, etc. A Reação é radicalar, em cadeia estacionária, iniciado pela transferência de (e^-) (elétron solvatado; fotoquímica; eletroquímica), seguida por decomposição do ânion radical, reação com o Nu, e transferência de (e^-) para iniciar uma nova cadeia:

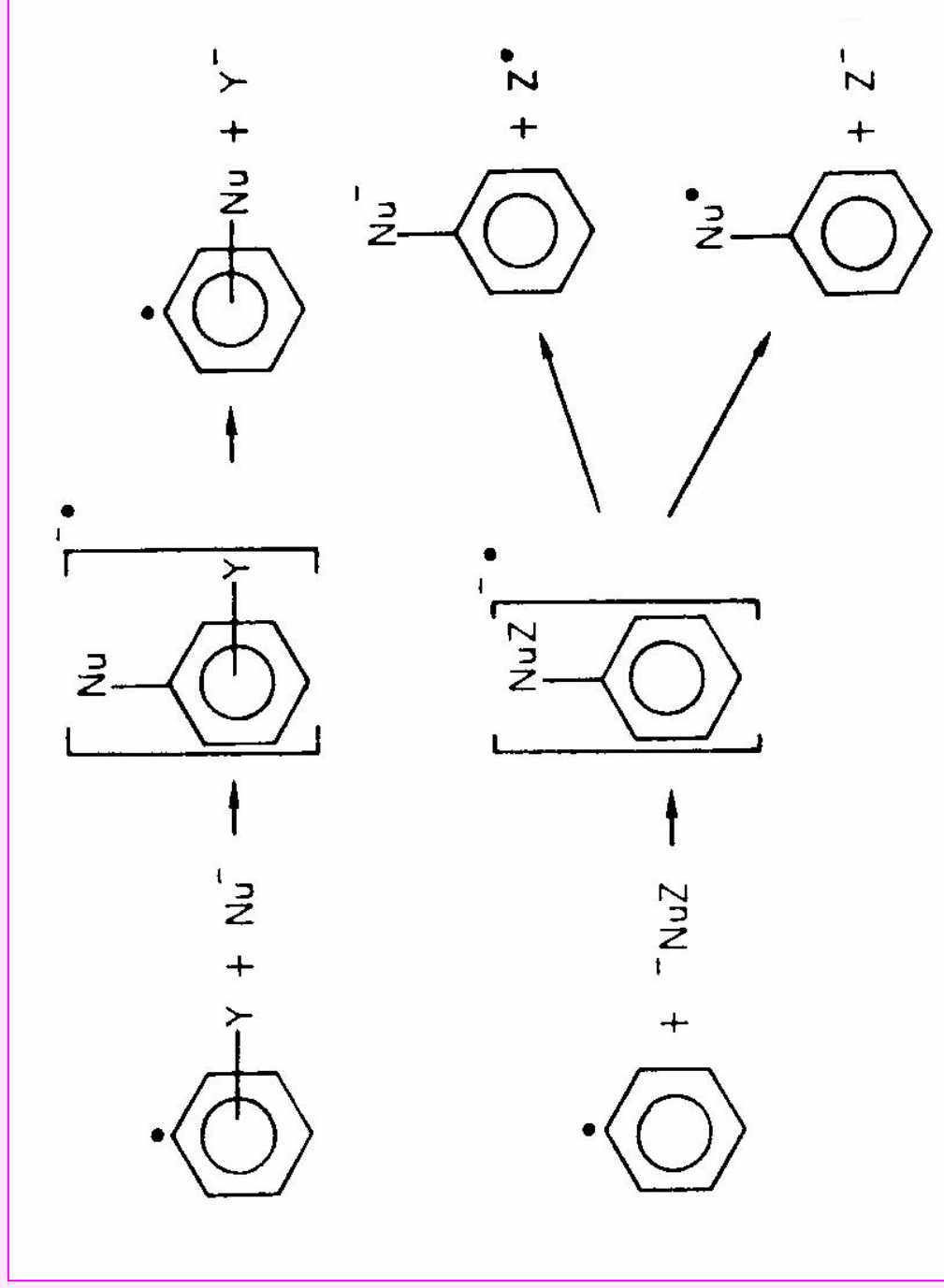








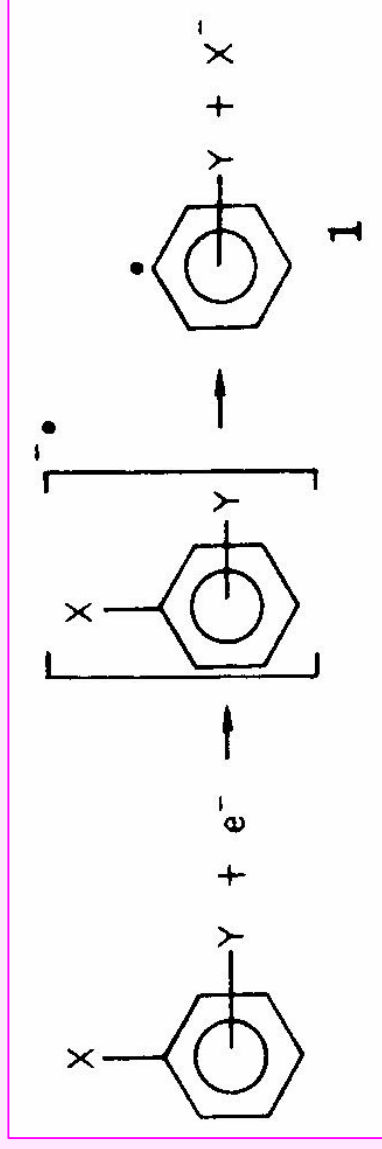
O resultado da síntese depende das constantes de velocidade da reação principal de transferência de elétron $(ArNu)\cdot \rightarrow (ArX)\cdot$ e as seguintes reações de fragmentação do ânion radical:



Aromáticos com dois LG

Quando o composto aromático tem dois grupos abandonadores (halogênios, etc) ocorrem as seguintes reações:

- Aceitação de (e^-) seguida por saída do LG



Reação do radical formado com o Nu, dando ânion-radical, este pode sofrer as reações de transferência de (e^-) dando produto de $S_{Nu}Ar$, ou fragmentação dando novo radical; este leva a produto di-substituído pelo Nu. A composição dos produtos depende da razão das constantes de velocidade.

Ex: as reações de 4-Cl-iodobenzeno, 4-Br-iodobenzeno com PHS^- em NH_3 líquida leva a substituição dos dois halogênios ($k_f \gg k_t$ [PhXY]), enquanto que a mesma reação com 4-fluoroiodobenzeno produz monosubstituição ($k_f \ll k_t$ [PhXY])

