

#### QFL0342 - Reatividade dos Compostos Orgânicos

## Aula 8. Substituição Nucleofílica Aromática (S<sub>N</sub>Ar)

Cassius V. Stevani



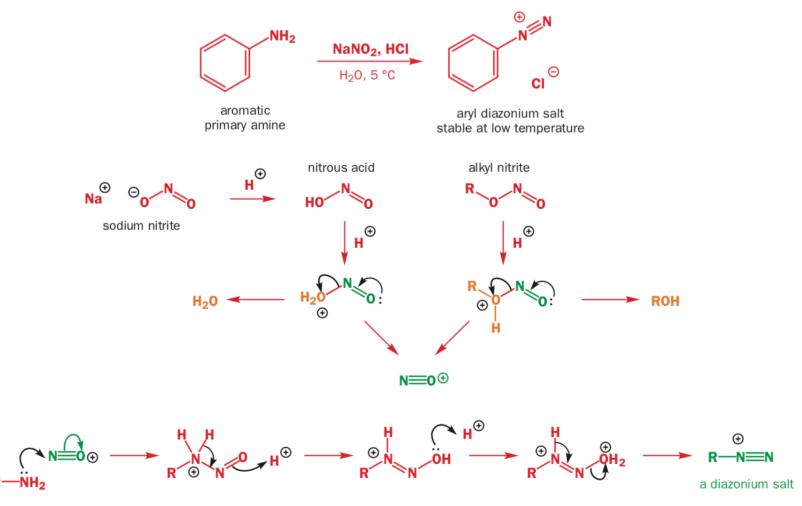
### Literatura

Leitura recomendada. Clayden, Greeves, Warren, Wothers, 2ª edição, cap. 22



#### Reação de Sandmeyer

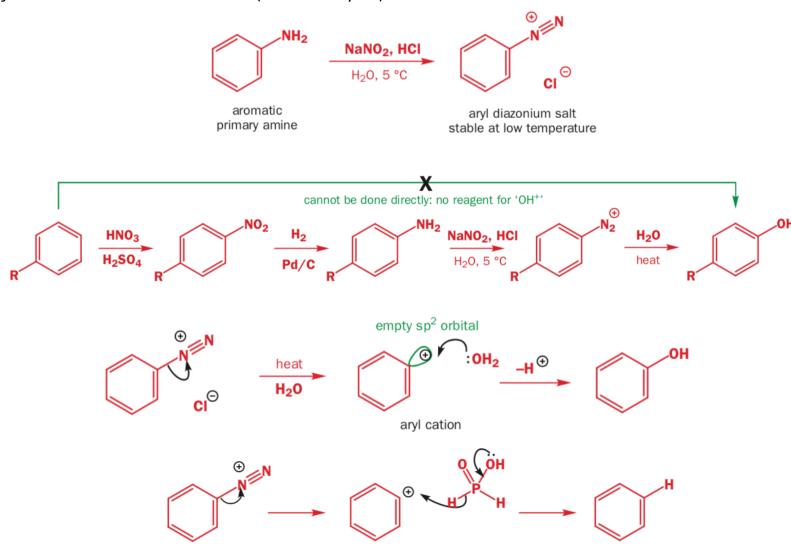
Reação via sal de diazonium (Sandmever).





#### Reação de Sandmeyer

Reação via sal de diazonium (Sandmeyer).





#### Reação de Sandmeyer

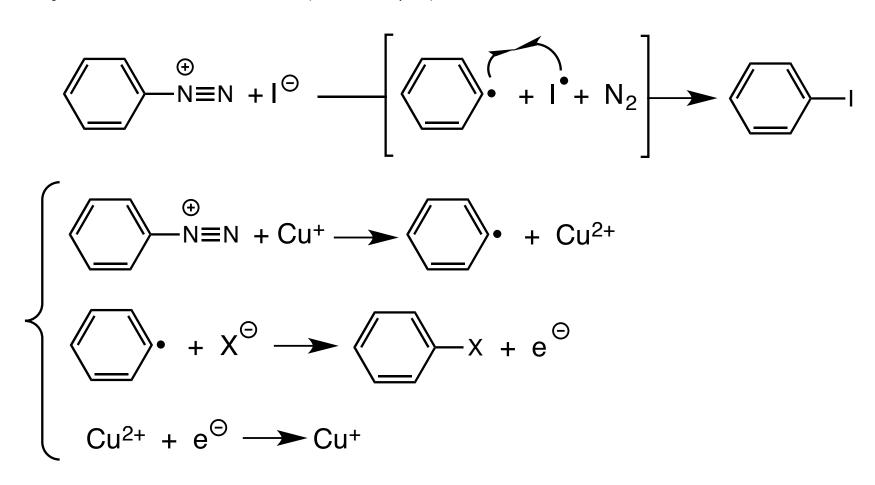
Reação via sal de diazonium (Sandmeyer).

NH<sub>2</sub> NaNO<sub>2</sub>, HCl 
$$H_2O$$
, 5 °C  $Cl^{\odot}$   $KI$ , H<sub>2</sub>O  $I$  75% yield  $I$ 



#### Reação de Sandmeyer

• Reação via sal de diazonium (Sandmeyer).





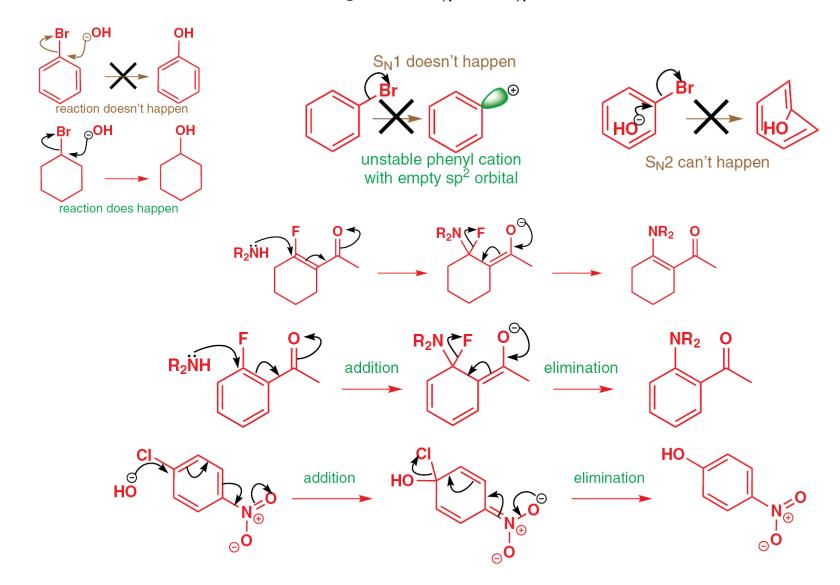
#### Reação de Sandmeyer

• Reação via sal de diazonium (Sandmeyer).



#### Mecanismo de Adição-Eliminação

• Derivados de benzeno não reagem via  $S_N 1$  ou  $S_N 2$ .





#### Mecanismo de Adição-Eliminação

• Usualmente, o mecanismo de eliminação acontece com: a) bons nucleófilos contendo oxigênio ( $HO^-$ ,  $RO^-$ ), nitrogênio ( $N_3^-$ ,  $NH_2^-$ ), enxofre ( $RS^-$ ) e  $^-$ CN, b) com haletos como grupo de partida e c) com grupo carbonila, nitro ou ciano em *orto* ou *para* ao grupo abandonador.

Br 
$$HNO_3$$
  $H_2SO_4$   $H_2SO_4$   $H_2N-NH_2$   $H_2N-NH_2$   $H_2SO_4$   $H_2SO_4$ 

Desta forma, há estabilização do intermediário

delocalization of the negative charge in the intermediate



#### Mecanismo de Adição-Eliminação

• Usualmente, o mecanismo de eliminação acontece com: a) bons nucleófilos contendo oxigênio ( $HO^-$ ,  $RO^-$ ), nitrogênio ( $N_3^-$ ,  $NH_2^-$ ), enxofre ( $RS^-$ ) e  $^-$ CN, b) com haletos como grupo de partida e c) com grupo carbonila, nitro ou ciano em *orto* ou *para* ao grupo abandonador.



#### Mecanismo de Adição-Eliminação

 A reação é mais rápida, quanto mais eletronegativo o grupo abandonador. A etapa lenta é a adição, não a eliminação.

reactivity of 2-halo-1-nitrobenzenes in nucleophilic aromatic substitution



This reaction is never used:

use instead CI, Br, or I (I is best)

This reaction is rarely used:



#### Mecanismo de Adição-Eliminação

• O grupo estabilizador, por efeito mesomérico sacador, também é importante.